溶融塩電析法による Zr を含む Ni アルミナイド表面層の形成とその耐サイクル酸化性

福本 倫久¹ 猿田 知子^{1,*} 原 基¹ 成田 敏夫²

¹秋田大学工学資源学部材料工学科

²北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 1 (2007), pp. 41-46
Special Issue on Formation and Failure Characteristics of Protective Scales
on High-Temperature Materials and Coatings for Energy Conversion and
Environmental Equipment
© 2007 The Japan Institute of Metals

Formation of Ni Aluminide Surface Layer Containing Zr by Molten-Salt Electrodeposition and Cyclic-Oxidation Resistance

Michihisa Fukumoto¹, Tomoko Saruta^{1,*}, Motoi Hara¹ and Toshio Narita²

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

²Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

The formation of a Ni aluminide coating layer containing Zr on a Ni substrate was attempted by the electrodeposition of Zr and Al. The cyclic oxidation resistance of the Ni covered with the coating was then evaluated. Zr and Al were deposited by molten salt electrolysis. For the sample treated with the Al deposition, a layer consisting of Ni_2Al_3 was uniformly formed. On the other hand, for the sample treated with the Zr deposition, followed by the Al deposition, a layer consisting of Ni_2Al_3 and a Ni aluminide layer containing Zr on the Ni_2Al_3 layer were formed. Furthermore, when the Zr electrodeposition conditions were changed, the concentration of Zr in the Ni aluminide layer containing Zr, formed on the surface, changed. The cyclic oxidation test showed that for the sample with the Al deposition, the mass reduction due to scale exfoliation took place, whereas for the sample treated with a small deposit of Zr, followed by Al deposition, no mass reduction was observed. For this sample, after the cyclic oxidation test, a scale consisting of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ adhering to the substrate was formed. Consequently, it was found that the cyclic oxidation resistance of the Ni was improved by a small of Zr, followed by Al deposition.

(Received June 2, 2006; Accepted October 23, 2006)

Keywords: electrodeposition, molten salt, zirconium, aluminum, cyclic oxidation, nickel aluminide, coating

1. 緒 言

発電用ガスタービンにおいては、熱効率の向上を目的に燃焼ガスのタービン入口温度の上昇が図られている。現在、タービンプレード遮熱コーティング (TBC) のボンドコートには MCrAlY 溶射膜が使用されているが、タービン入口温度の高温化は MCrAlY 溶射膜中における Al の下地合金中への拡散を促進させるため、溶射膜中の Al 濃度が低下し、長時間の耐酸化性の維持が困難になることが懸念されている。このため、タービン入口温度の高温化に対応した新しいボンドコートの開発が求められている。高温環境下においても高寿命を実現する新規なボンドコートとして拡散バリア型ボンドコートが提案され¹⁾、現在この開発に向けて精力的に研究が行われている。

拡散バリア型ボンドコートは、拡散バリア層とアルミナの形成、維持に寄与する Al リザーバー層により構成される。こ

のうち Al リザーバー層には、融点が高く、アルミナ皮膜が長時間安定に形成される材料が適する。著者らは、このような材料として Ni アルミナイドに注目し、この化合物をめっき法により成膜して Al リザーバー層とすることを検討している。めっき法は、現行の溶射法、将来のボンドコート作製プロセスと期待される EB-PVD 法に比べ低コストプロセスであるという特徴がある。

めっき法による Ni アルミナイド膜のコーティングは、Ni 上への Al の電析とこれらの合金化により行う。Al の電析は水溶液を媒体として行うことができないため、水を含まない溶融塩を媒体として電析を行う必要がある。著者らは、これまで、溶融塩を媒体にした Al の電析により Ni^{2+} 、 TiAl^{3+} 、 Nb^{4+} およびステンレス鋼⁵⁾ 表面に Al 濃度の高いアルミナイド層を形成することに成功してきた。

本研究では、Ni を基材として、その表面に溶融塩を媒体とした Al の電析により Ni アルミナイド膜の作製を試みた。しかし、Ni アルミナイドはアルミナ皮膜の形成により高い耐酸化性を維持するが、熱サイクルを受ける環境ではアルミナ皮膜の剥離が起り、耐酸化性が低下することが知ら

* 秋田大学学生 (Undergraduate Student, Akita University)

れている⁶⁾。このようなアルミナ皮膜の耐剥離性の向上には Zr などの活性金属の少量添加が有効であることが報告されている⁷⁾。そこで、Ni アルミナ膜を形成する過程で Zr の電析を行い、Zr を少量含む Ni アルミナ膜の作製を試みた。Zr は、水溶液を媒体として電析しないことから、Al と同様、熔融塩を媒体として電析を行った。少量の Zr を含む Ni アルミナ膜を被覆した試料については、耐サイクル酸化性を 1423 K の大気中で評価した。

2. 実験方法

カソード基板試料には厚さ 1 mm の金属 Ni 板を約 10 mm × 10 mm の面積に切断したものを使用した。試料表面はエメリー紙 800 番まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄することにより調整した。Ni 試料の上端部には内径 $\phi 1$ mm の穴を開け、リード線として直径 $\phi 0.5$ mm の白金線をつないだものを試料極とした。この場合、白金線が熔融塩と接する部分に被覆材の被覆は行わなかった。また、Ni 試料にも被覆材を被覆せず、試料全体が熔融塩と接するようにした。対極のアノード電極には、直径 $\phi 6$ mm、長さ約 50 mm の黒鉛棒を使用した。電解浴には、Zr の電析および Al の電析においては 3.5 mol% の ZrF_4 および AlF_3 をそれぞれ添加した等モル組成の NaCl-KCl 混合塩を使用した。 NaCl 、 KCl 、 ZrF_4 および AlF_3 には市販の特級試薬を使用し、 NaCl および KCl については混合する前に 543 K で 86.4 ks の真空乾燥処理を行った。

Fig. 1 に電解セルの概略図を示す。セル容器には内径 $\phi 35$ mm、高さ 158 mm のアルミナ製のつぼを使用した。このセルをさらに外径 $\phi 63$ mm、高さ 300 mm の石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。照合電極、熱電対用保護管を設置したセル容器中に混合塩を入れ、これを昇温した。塩が熔融し、浴温度が 1023 K に達した後、実験直前に基板の試料極ならびに対極を浴中に浸漬した。電気化学測定に際しては、混合塩の昇温前に、高純度 Ar ガスをセル中に導入し、セル中を Ar 雰囲気にした。混合塩の昇温中ならびに電析実験中には Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径 $\phi 6$ mm、長さ 500 mm のムライト管(梯ニッカトリー、NC 保護管)の中に NaCl-KCl-AgCl (45 : 45 : 10 mol%) 混合塩を入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。

カソード分極曲線の測定は、基板試料の純 Ni を試料極とし、電位掃引法により行った。測定温度は 1023 K とし、掃引速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。電析実験は、カソード分極曲線より明らかになった Zr イオンおよび Al イオンの還元電位に定電位分極することにより行った。

電析実験後、電解浴から試料を取り出し、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後、試料表面、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)により観察、分析した。さらに電析物の同定を、X 線回折法により行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

電析処理後の試料の耐サイクル酸化性を評価するため、電

Fig. 1 Electrolytic cell for electrodeposition experiment.

析処理した Ni 試料と未処理の Ni 試料について大気中、1423 K で 1 サイクル、3.6 ks のサイクル酸化試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 カソード分極挙動

Fig. 2 に、1023 K の NaCl-KCl 熔融塩中とこれに 1~5 mol% の ZrF_4 および 3.5 mol% AlF_3 を添加した熔融塩中における純 Ni 試料のカソード分極曲線を示す。 ZrF_4 および AlF_3 を添加していない塩中においては、 -2 V 付近までは電位を低下させてもほとんどカソード電流は流れなかった。 -2 V 以下の電位域では Na^+ あるいは K^+ の還元反応と推定されるカソード電流の上昇が観察される。一方、 ZrF_4 を添加した塩では、 -1.2 V 付近からカソード電流の上昇が認められ、 ZrF_4 の添加量を増加させることによって分極電位の低下に伴うカソード電流の上昇が増大した。したがって、 ZrF_4 を添加した浴中では、 -1.2 V 以下の電位域において ZrF_4 が関与したカソード還元反応が起こっているものと考えられる。また、 AlF_3 を添加した塩では、 -1.2 V 付近からカソード電流の上昇が認められた。したがって、 AlF_3 を添加した浴中では、 -1.2 V 以下の電位域において AlF_3 が関与したカソード還元反応が起こっているものと考えられる。

3.2 コーティング層の形態および組成

Fig. 3 に $\text{NaCl-KCl-3.5 mol\% ZrF}_4$ 熔融塩中、 -1.7 V に

Fig. 2 Cathodic polarization curves of Ni measured at 1023 K in the NaCl-KCl melts without and with 1, 3.5 and 5 mol% ZrF₄ (a) and those without and with 3.5 mol% AlF₃ (b).

Fig. 3 Cross-sectional micrograph and concentration profiles of Ni and Zr across Ni specimen with Zr deposit.

1.8 ks の Zr の電析を行ったときの試料断面の SEM 写真(反射電子線像)とライン分析結果を示す. 合金表面には約 5 μm 厚さの電析層が下地と密着性がよく生成しているのが認められる. 電析層は Ni と Zr から成り, 基板 Ni 側から Ni₇Zr₂, Ni₁₀Zr₇, NiZr₂ の順に生成した. このような Ni と Zr より構成される金属間化合物層の生成は, 本溶融塩を媒体として Zr が電析され, 電析された Zr と下地 Ni が相互拡散を起こしたことによると考えられる.

Fig. 4 Cross-sectional micrograph and concentration profiles of Ni and Al across Ni specimen with Al deposit.

Fig. 4 に, NaCl-KCl-3.5 mol% AlF₃ 溶融塩中, $-1.4 V$ に 3.6 ks の Al の電析を行ったときの試料断面の SEM 写真(反射電子線像)とライン分析結果を示す. Ni 表面には約 33 μm 厚さの電析層が下地と密着性がよく生成しているのが認められる. 電析層は Ni と Al から成り, Al が約 60 at% 含まれている. X 線回折の結果, この層は Ni₂Al₃ により構成されていることが確認された. この層は, 1023 K で液体状に電析した Al が下地 Ni 中に拡散することによって生成したものと考えられる.

Fig. 5 に, NiCl-KCl-3.5 mol% ZrF₄ 溶融塩中, $-1.35 V$ に 0.06 ks, $-1.7 V$ に 0.06 および 0.18 ks の Zr 電析を行い, さらに Fig. 4 と同じ条件で Al の電析を行ったときの試料断面の SEM 写真とライン分析結果を示す. Zr の電析を $-1.35 V$ で 0.06 ks 行った試料では, Ni₂Al₃ 層が生成し, この層の最表面には Zr を約 8 at% 含む Ni アルミナイド層が生成した. Zr の電析電位を $-1.7 V$ として 0.06 ks 電析した試料も, Ni₂Al₃ 層が生成し, この層の最表面に Zr を約 11 at% 含む Ni アルミナイド層が生成した. さらに, 電析時間を 0.18 ks と長くすると最表面には Zr を約 20 at% 含む Ni アルミナイド層が生成した.

以上のように, Zr の電析条件によらず Zr 電析後 Al 電析を行うことにより Ni アルミナイド表面層の最表面部に Zr を含む層が生成することがわかった. これは, Al 電析時における Ni アルミナイド層の成長が Al の内方拡散により進

Fig. 5 Cross-sectional micrographs and concentration profiles of Ni, Al and Zr across Ni specimens with Zr and Al deposits.

行していることを示唆している。

3.3 コーティング試料の耐サイクル酸化性

Fig. 6 に, Fig. 4 および 5 に示した電析処理を施した試料の 1423 K, 大気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す. 比較のために, 未処理試料の結果も合わせて示す. 未処理試料では, 時間の経過とともに酸化増量が大きく増加した. Al のみの処理 (Fig. 4) では, 20 サイクル付近までは酸化増量が小さいが, 20 サイクル以降酸化増量が增大し, 60 サイクル付近からスケールの剥離にともなう質量減少が観察された. また, Zr を -1.7 V で 0.18 ks 電析し, Al を電析した試料 (Fig. 5(c)) では, 3 サイクル以降にスケールの生成と剥離により大きな質量減少を示した. また, Zr を -1.7 V で 0.06 ks 電析し, Al を電析した試料 (Fig. 5(b)) では, Al のみの電析処理を行った試料と同様の挙動を示し, 60 サイクル付近からスケールの剥離による質量減少が観察された. 一方, Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析し, Al を電析した試料 (Fig. 5(a)) においては, 酸化増量の増加が最も小さく, 測定範囲である 75 サイクル以内では質量減少が観察されなかった. これより, Ni アルミナ表面部に Zr を含み, その含有量が少ない場合に良好な耐サイクル酸化性を示すことがわかった.

Fig. 7 に, Al のみを電析した試料 (Fig. 4), 最も高い耐サイクル酸化性を示した Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析し, Al を電析した試料 (Fig. 5(a)) および Zr を -1.7 V で 0.06 ks 電析し, Al を電析した試料 (Fig. 5(b)) のサイクル酸化後の表面近傍断面と各構成元素の特性 X 線像を示す. Al のみを電析した試料においては, 厚いスケールが生成していた. スケール構成元素は主に Ni であるが, スケール中央部には Al が多く含まれている薄い層が観察される. 一方, Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析した試料では, Al より成る薄いス

Fig. 6 Mass change-cycle number curves of Ni with and without Al and Zr deposits during cyclic oxidation at 1423 K in air.

ケールが下地と密着性よく生成した. 合金中に内部酸化物は生成しなかった. 試料表面に生成したスケールを X 線回折により同定した結果, α - Al_2O_3 であることがわかった. Zr を -1.7 V で 0.06 ks 電析した試料においては, スケールは厚く, 主に Ni により構成されていることがわかる. また, スケール中に Al が多く含まれる箇所が観察される.

Fig. 8 に, Fig. 7 に示した Al のみを電析した試料および Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析し, Al を電析した試料のスケール直下の下地 Ni におけるライン分析結果を示す. 両試料とも試験前に生成した Ni アルミナ層は完全に消失していることがわかる. Al のみ電析した試料では, スケール直下での Al 濃度は 1 at% 以下の低い値を示した. 一方, Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析した試料では, Al 濃度が約 5 at% となっており, Al のみを電析した試料に比べ高い値を

Fig. 7 Cross-sectional micrographs and characteristic X-ray images (Ni, Al, O and Zr) of Ni with Al deposit and Ni with Zr and Al deposits after cyclic oxidation at 1423 K in air.

Fig. 8 Cross-sectional micrographs and concentration profiles of Ni, Al, O and Zr across Ni with Al deposit and Ni with Zr and Al deposits after cyclic oxidation at 1423 K in air.

示した。これは、Al のみを電析した試料では、 Al_2O_3 スケールの生成と剥離の繰返しによりコーティング層中での Al の消費が多かったのに対し、Zr を電析した試料ではスケールの剥離が抑制されることにより Al の消費が抑えられたためと考えられる。以上の結果より、Ni アルミナイド層の表面部に Zr を含み、その濃度の低い試料では、耐剥離性の高い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ より成るスケールが生成し、高い耐サイクル酸化性を示すことが明らかになった。

$\beta\text{-NiAl}$ および $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ などの Ni アルミナイド上に生成する Al_2O_3 皮膜の耐剥離性が悪いこと⁶⁾やこの耐剥離性が少量の Zr 添加により向上する機構^{8,9)}については、これまで幾つかの報告で検討されている。Ni アルミナイド上に生成する Al_2O_3 皮膜の耐剥離性が悪い理由については、次のように考えられている⁶⁾。

Ni アルミナイドを高温で酸化すると Al の選択的酸化により Al_2O_3 スケールが生成し、その結果、スケール/合金界面の合金部分では Al 欠乏層が形成し、相対的に Ni 濃度が増加する。このため、下地合金中のスケール界面部とバルク部で Ni と Al の濃度差が生じ、これによって Al がバルク部からスケール界面へ、また Ni がスケール界面部からバルク部へ拡散する。この場合、Al と Ni の拡散速度の差により消滅しきれなかった空孔がスケール/合金界面に集積してボイドを形成する。このようなボイドの形成は、スケールの密着性を減少させ、スケールの剥離を導くと考えられている。

このようなスケールの剥離を抑制するためには、Zr の少量添加が有効であることが明らかにされているが、この理由については次の機構が考えられている。黒川ら⁸⁾は、Zr を添加することによって Ni アルミナイド中での Al の拡散が促進されるために、スケール/合金界面に生成するボイドの形成が抑制されると報告している。一方、Kahn ら⁹⁾は、Zr を添加すると Ni アルミナイド上に生成する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に ZrO_2 が生成するとし、この ZrO_2 の生成により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の内方拡散が促進し、スケール/合金界面で生成するボイドが消滅すると報告している。本研究結果からは、 Al_2O_3 皮膜の耐剥離性向上に及ぼす Zr の効果の機構を言及することはできないが、これについては今後の課題として取り組む予定である。

4. 結 言

熔融塩電析法により金属 Ni 上に Zr を含む Ni アルミナイド層の形成を試み、この層で被覆された Ni の耐サイクル酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) Zr を電析後、Al を電析することによって最表面には Zr を含む Ni アルミナイド層が生成した。Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析した試料では、Zr 濃度が約 $8\text{ at\%}$ の Zr を含む Ni アルミナイド層が生成した。Zr 電析における電析電位の低下および電析時間の増加は、Ni アルミナイド層表面部の Zr 濃度を増加させた。

(2) Zr を -1.35 V で 0.06 ks 電析した試料では、高い耐サイクル酸化性を示した。この場合、下地との密着性の高い Al_2O_3 皮膜が生成していた。

本研究の一部は、文部科学省研究費・特別推進研究(課題番号：16001004)により行われたものである。関係各位に深く感謝します。

文 献

- 1) T. Narita, M. Shoji, Y. Hisamatsu, D. Yoshida, M. Fukumoto and S. Hayashi: *High Temperature Corrosion and Protection 2000*, (ISIJ, 2000) pp. 351-357.
- 2) M. Fukumoto, M. Hara, Y. Sato, T. Kidachi and T. Nagataki: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 684-689.
- 3) M. Fukumoto, M. Hara and T. Nagataki: *Zairyo-to-Kankyo* **51**(2002) 510-515.
- 4) M. Fukumoto, T. Nagataki and M. Hara: *Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan* **16**(2003) 7-13.
- 5) M. Fukumoto, M. Hara and T. Fujimori: *Journal of the Surface Finishing Society of Japan* **54**(2003) 798-805.
- 6) J. L. Smialek: *Metall. Trans. A* **9A**(1978) 309-320.
- 7) T. T. Chang, Y. C. Pan and T. H. Chuang: *J. Alloy. Comp.* **243**(1996) 126-132.
- 8) K. Kurokawa, S. Kawata, A. Yamauchi, S. Watanabe and T. Narita: Report of 123rd committee on high temperature metals and alloys, Japan Soc. For Promotion of Science **46**(2005) 311-316.
- 9) A. S. Kahn, C. E. Lowell and C. A. Barrett: *J. Electrochem. Soc.* **127**(1980) 670-678.