溶射 EQ コーティングの組織安定性および機械的特性

川岸京子¹ 佐藤彰洋^{1,2} 松本一秀¹ 小林敏治¹
原田広史¹ 青木祥宏² 荒井幹也²

¹独立行政法人物質・材料研究機構

²石川島播磨重工業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 226–232

© 2007 The Japan Institute of Metals

Stability and Mechanical Property of Sprayed EQ Coating

Kyoko Kawagishi¹, Akihiro Sato^{1,2}, Kazuhide Matsumoto¹, Toshiharu Kobayashi¹,
Hiroshi Harada¹, Yasuhiro Aoki² and Mikiya Arai²

¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Tanashi 188-8555

EQ coating, which is a new and stable bond coat system, suppresses the diffusion of alloying elements between the substrate and coating and the formation of secondary reaction zone (SRZ). In this study, high velocity flame sprayed (HVOF) EQ coatings designed for 2nd generation Ni-base superalloy were deposited on 4th and 5th generation Ni-base superalloys. The stability of microstructure at the interface and creep property of the coating system were investigated. Less than 50 μm -thick of the inter-diffusion zone and no SRZ were observed in EQ coating system after 300 h heat treatment at 1100°C, in contrast to beyond 90 μm -thick of diffusion zone and 140 μm -thick of SRZ in the conventional CoNiCrAlY coating system. Creep strength of Al-diffusion and CoNiCrAlY coated 4th generation superalloys showed decrease in thin creep specimens, but EQ coated 4th generation superalloy showed equivalent creep strength for bare material.

(Received October 26, 2006; Accepted December 11, 2006)

Keywords: superalloy, coating, thermal equilibrium, secondary reaction zone, interdiffusion, creep property

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンにおける高出力、高効率化を目的として、高温での強度や耐酸化性に優れた Ni 基超合金が求められている。Re, W, Mo 等の強化元素を多く含む先進 Ni 基超合金は優れた高温強度を示す一方、耐酸化性においてはそれらを含まない合金に比べて劣化する傾向にある。また高効率を追求するガスタービンやジェットエンジンでのガス温度は従来に比べてより高温になる傾向にあり、実用化においては耐酸化コーティングが必須となる。しかし Re などの高融点金属を多く含む第 3 世代以降の単結晶超合金に、Pt-Al や MCrAlY (M = Ni, Co など) などの耐酸化コーティングを適用すると、高温におけるコーティングと基材間での元素の相互拡散に起因して二次反応層 (Secondary Reaction Zone, SRZ) が生成し、基材の強度低下およびコーティングの耐酸化性劣化を生じる¹⁾。この SRZ の生成を防ぐために、いくつかの技術が提案されている²⁻⁶⁾が、いずれも内部拡散を本質的に防ぐものではなく、高温下での長時間使用においては最終的に劣化を避けられない。またプロセスの複雑化も工業的に問題となると考えられる。

筆者らは基材と熱力学的に平衡する γ' などの安定相をコーティング材に使用することで、基材とコーティング層の

界面での SRZ 層の生成を抑制する、“平衡相コーティング” (以下、“EQ コーティング”と称する)を開発した⁷⁾。これまでの研究では、Ni 基超合金を構成する γ' 相をコーティング材として用いることで、基材との界面での拡散層と SRZ の生成を抑制できること^{8,9)}、また耐酸化性を向上できること¹⁰⁾がわかった。また、 γ' よりさらに耐酸化特性を期待できる β 相をコーティング材とした EQ コーティングシステムの開発について検討した^{11,12)}。

本研究では、設計した γ' -EQ コーティングを溶射によって施工し、基材界面の組織の安定性と機械的強度を評価して実用性を検討する。また本来合金ごとに設計する EQ コーティングを、異なる合金上に施工することによって起こる、界面の反応を観察し、コーティングの汎用性についても評価する。

2. 実 験 方 法

本研究では、第 2 世代 Ni 基超合金用に設計した EQ コーティング組成を溶射コーティング材 TMBC-1 の組成として用いた。基材には第 4 世代 Ni 基超合金 TMS-138, TMS-138A, 第 5 世代 Ni 基超合金 TMS-196 を用いた。Table 1 に基材およびコーティング材の組成を示す。第 2 世代合金の γ' 相組成を持ち、Re を含まないコーティング材を第 4,

第 5 世代に施工することで、耐酸化性の向上とコストの削減が期待できる。比較のために各基材の γ' 相の組成も Table 1 に示す。本実験では、コーティング材と基材は平衡状態からややずれているため、界面での相互拡散が予想される。しかし各元素の化学ポテンシャルは従来の MCrAlY コーティングに比べて基材に近いものであるため、SRZ 生成は抑えられると期待し、検証を行った。Table 2 に、統合型熱力学計算ソフト Thermo-Calc (Thermo-Calc Software 社、スウェーデン) を用いて計算した、各合金およびコーティング中の合金元素の化学ポテンシャルを表示する。

設計したコーティング組成に基づいて、溶射用粉末 TMBC-1 を作製した。これを用いて高速フレーム溶射 (High Velocity Frame Spray, HVOF spray) により厚さ約 100 μm のコーティングを施した。また比較材として Sulzer Metco 社製 CoNiCrAlY コーティング Amdry9954 を同様に施工した。

EQ コーティングによる SRZ 抑制効果を確認するため、各試料について大気中 1100°C で 300 h の拡散熱処理を行った。各拡散対の断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) により観察し、エネルギー分散型 X 線分析法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) により組成分析を行った。

EQ コーティングの高温強度に与える影響を評価するために、クリープ試験を行った。まず単結晶 TMS-138 を用いて、平行部厚さ 1 から 4 mm、幅 3 mm の平板クリープ試験片を作製した。試験片の引張り軸は $\langle 001 \rangle$ 方位から 10° 以内となるようにした。作製したクリープ試験片の平行部表面に、HVOF による EQ コーティング、Amdry9954 コーティング、Al 拡散浸透処理および Pt-Al コーティングをそれぞれ施し、クリープ試験を行った。クリープ試験条件は 1100°C / 137 MPa とし、破断までクリープ挙動を調べた。

Al 拡散浸透処理および Pt-Al コーティングの方法は以下

の通りである。一次時効熱処理に相当する熱サイクルでハロゲン化アルミニウムを試験片表面において還元させ、基材中にアルミニウムを浸透させる処理 (Al 拡散浸透処理) を施し、試験片全ての面に β -NiAl 層を形成させた。また一部の試験片は、Al 拡散浸透処理前に Pt めっきをすることで、Pt-Al コーティングを施した。いずれのコーティング材も二次時効熱処理を施した後、クリープ試験に供した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138A に Amdry9954 および EQ コーティングを HVOF 溶射した試料の断面組織を示す。溶射直後の組織は Fig. 1(a) Amdry9954, Fig. 1(b) TMBC-1 とも相違はなかった。1100°C において 300 h 加熱した後の断面観察では、Fig. 1(c) Amdry9954 コーティング直下で約 90 μm の拡散層 (Primary Diffusion Zone, PDZ) と約 140 μm の SRZ が生成していた。ここで、PDZ とは粒状の μ 相、 σ 相などの TCP と炭化物を含む、コーティングと基材間の拡散層とし、SRZ とは拡散に派生して PDZ の下に生じる、 γ' マトリックス中に柱状の P 相あるいは γ 相が析出した層として定義する¹⁾。Fig. 1(d) TMBC-1 では Amdry9954 に比べて非常に薄い約 40 μm の拡散層が生成したのみで、SRZ は確認されなかった。この試料 Fig. 1(d) TMBC-1/TMS-138A の界面付近における EDX による組成線分析の結果を、Fig. 2 に示す。この図から、界面において Al はほとんど拡散していないことがわかる。コーティング層中で部分的に Al 濃度が高くなる点は、HVOF 溶射プロセスにおいてコーティング中に含有されていた酸素により Al が酸化され、 Al_2O_3 粒子として析出している部分を検出している。TMS-138A と TMBC-1 中の Al 濃度がそれぞれ 5.7 mass% および 8.1 mass% と大きく異なるにも関わらずこのように拡散が抑制されている理由は、両層中の Al の化学ポテンシャルの差が小さいためである。Co と Cr は、TMBC-1 中の化学ポテンシャルが基材中より高いことから、界面で化学ポテンシャルが連続するように Co と Cr の再分配が起こり、基材側で高濃度に偏析している。基材側では、界面でのポテンシャルがコーティング側と等しくなるように基材内部から界面に向かって Co と Cr の濃度が高くなる、いわゆるアップヒル拡散 (up-hill diffusion) 現象を示している。また、Ru はコーティングに含まれていないことから、基材からコーティングに向かって拡散している。Mo は基材中とコーティング中での化学ポテンシャルの差が Co よりも大きいにも関わらず、ほとんど拡散していなかつ

Table 1 Nominal compositions of substrates and coatings.
(Ni bal., mass%)

	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	Ru	Y
TMS-138	5.9	2.9	2.9	5.9	5.9	5.9	0.1	4.9	2.0	
TMS-138A	5.8	3.2	2.8	5.6	5.7	5.6	0.1	5.8	3.6	
TMS-196	5.6	4.6	2.4	5.0	5.6	5.6	0.1	6.4	5.0	
TMS-138 γ'	4.3	1.5	1.6	5.5	8.3	8.5	0.1	1.8	1.5	
TMS-138A γ'	4.3	1.6	1.5	5.3	8.1	8.2	0.2	2.1	2.8	
TMS-196 γ'	4.2	2.4	1.3	4.8	7.7	8.1	0.1	2.3	3.9	
TMBC-1	6.2	4.0	1.0	4.5	8.1	9.9	0.4		0.1	
Amdry9954	38.5	21.0			8.0				0.5	

Table 2 Chemical potentials of alloying elements calculated by Thermo-calc.

	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	Ru
	(J/mol)									
TMS-138	-8.02E+04	-9.80E+04	-8.60E+04	-9.18E+04	-9.06E+04	-1.93E+05	-1.97E+05	-2.56E+05	-9.65E+04	-9.67E+04
TMS-138A	-8.04E+04	-9.85E+04	-8.57E+04	-9.31E+04	-9.14E+04	-1.93E+05	-1.96E+05	-2.55E+05	-9.58E+04	-9.06E+04
TMS-196	-8.12E+04	-9.95E+04	-8.17E+04	-9.56E+04	-9.18E+04	-1.91E+05	-1.94E+05	-2.53E+05	-9.57E+04	-8.80E+04
TMBC-1	-8.45E+04	-9.74E+04	-7.02E+04	-9.19E+04	-8.30E+04	-1.82E+05	-1.81E+05	-2.32E+05		
Amdry9954	-9.49E+04	-8.48E+04	-6.86E+04			-1.65E+05

Fig. 1 Cross section of (a) Amdry9954/TMS-138A and (b) TMBC-1/TMS-138A as coat and (c) Amdry9954/TMS-138A and (d) TMBC-1/TMS-138A after 300 h heat treatment at 1100°C.

Fig. 2 Concentration profiles of Al, Co, Cr, Mo and Ru at the interface of TMBC-1/TMS-138A after 300 h heat treatment at 1100°C.

た. また Ni, W, Ta, Hf, Re も同様に拡散曲線を示さず, 各層中ではほぼ一定濃度であった. これらの結果から, Al の化学ポテンシャルの差を基材とコーティングで小さくすることで拡散を抑制すれば, Co や Cr が拡散しても SRZ は生成しないこと, また Re などの拡散の遅い元素の化学ポテンシ

ルの差は 300 h の拡散においては無視できることがわかった.

第 5 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-196 について, 従来の CoNiCrAlY コーティング Amdry9954 と EQ コーティング TMBC-1 を施工した結果を Fig. 3 に示す. Fig. 1 に示した TMS-138A の場合と同様に, コーティング直後の試料では Fig. 3(a) Amdry9954, Fig. 3(b) TMBC-1 の組織に相違はない. 1100°C において 300 h 加熱すると, Fig. 3(c) Amdry9954 コーティング直下で約 65 μm の PDZ と約 80 μm の SRZ が生成していた. TMS-138A の場合に比べて拡散変質層の厚さが小さくなったのは, TMS-196 が高い Cr 含有量を持ち, このため Al と Cr の化学ポテンシャルが TMS-138A より大きく, Amdry9954 のそれとの差が小さくなっているためである. これに対して, Fig. 3(d) TMBC-1 では約 50 μm の拡散層が生成し, SRZ は確認されなかった. よって, 高い Ru 含有量を持つ第 5 世代 Ni 基超合金においても, EQ コーティングの SRZ 抑制効果が確認されたと言う事ができる.

Fig. 4 に, 1100°C において 300 h 加熱後に (a) Amdry9954 と (b) TMBC-1 の表面に生成した酸化膜の断面組織を示す. 両コーティングとも, Al_2O_3 保護性酸化膜層と NiAl_2O_4 スピネル層の 2 層を生成しており, 酸化膜厚はほぼ等しく約 8 μm であった. このことから両コーティングの耐酸化性はほ

Fig. 3 Cross section of (a) Amdry9954/TMS-196 and (b) TMBC-1/TMS-196 as coat and (c) Amdry9954/TMS-196 and (d) TMBC-1/TMS-196 after 300 h heat treatment at 1100°C.

Fig. 4 Cross section of oxides formed on (a) Amdry9954/TMS-138A and (b) TMBC-1/TMS-138A oxidized at 1100°C after 300 h.

ば同等であると推定される。また酸化膜直下でコーティング表面に割れが観察されているが、この挙動も両コーティングに等しく見られた。図では酸化膜のコーティング表面からはく離が見られるが、これが観察用試料作成時に起こったものであるか、あるいは酸化膜の密着性が不足しているためであるかは、今後詳細に検討する必要がある。

Fig. 5 に、第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138 を基材とする Al 拡散コーティングと EQ コーティングの比較を示す。Fig. 5(a) Al 拡散コーティングでは、拡散処理後から

コーティング中に大量の析出物が分散し、基材との界面では約 15 μm の析出物層や約 25 μm の SRZ が観察される。1100°C における 300 h の熱処理後は Fig. 5(c) に示すように析出物の粗大化、kirkendall void の生成とともに、非常に厚い PDZ と SRZ が生じた。これに対して、Fig. 5(d) HVOF 溶射 TMBC-1 コーティングでは、約 25 μm の拡散層が見られるのみで、TMS-138A、TMS-196 の場合と同様に、SRZ は観察されなかった。

以上の結果から、第 2 世代 Ni 基超合金用に設計した EQ

Fig. 5 Cross section of (a) aluminized TMS-138 and (b) HVOF TMBC-1/TMS-138 as coat and (c) aluminized TMS-138 and (d) HVOF TMBC-1/TMS-138 after 300 h heat treatment at 1100°C.

コーティングを第4世代、第5世代Ni基超合金上にHVOF施工しても、SRZ生成を抑制することができるとわかった。拡散層を最小化するためには、各合金それぞれに対して平衡 γ' 相の組成を求め、これと等しい組成のコーティング材を設計する必要があるが、この場合生産コストの増加と、耐酸化性のばらつきが生じる恐れがある。しかし本実験で明らかになったように、拡散が速くSRZ生成に大きく寄与するAlの化学ポテンシャルの、基材とコーティング間の差が従来のコーティングに比べて十分小さく設計すれば、全ての元素組成を平衡組成と完全に一致させなくとも、SRZ生成を抑制することができる。よって各元素の化学ポテンシャルを基材とちかくなるよう制御しかつ耐酸化性を向上させたEQコーティングは、使用する合金基材を限定することなく、各世代のNi基超合金に対して使用できることがわかった。

ここまで記したように、EQコーティングは従来用いられてきたMCrAlYコーティングやAl拡散コーティングに比べてSRZの生成を抑制できるという点で有利であることが証明された。そこで高温強度特性に与える影響を評価するために、クリープ試験を行った。基材TMS-138のペアカ、Al拡散コーティング、Pt-Alコーティング、HVOF Amdry9954コーティングおよびHVOF TMBC-1コーティングについて、厚さ1から4mmの平板試験片を用いた試験結果を、試験片厚さに対するLarson-Miller Parameterとして

Fig. 6 Larson-Miller Parameter distribution with various thickness of creep specimens for bare and coated TMS-138.

Fig. 6に示す。各条件で数回の試験を行い、図では結果の分散をLarson-Miller Parameterの高低差で表した。ペアカのクリープ強度は試験片厚さに関わらずほぼ一定であった。Al拡散コーティング、Pt-AlコーティングおよびAmdry9954コーティングは試験片が薄くなるに従いクリープ強度が低下している。これらのコーティングでは、クリープ試験中にSRZが生成する。試験片厚さが薄くなるにつれて全体の厚さに対するSRZの厚さの割合が増加し、強度を受け

Fig. 7 Cross section of ruptured specimens of (a) Pt-aluminized TMS-138 and (b) HVOF TMBC-1/TMS-138 after creep test at 1100°C/ 137 MPa.

持つ部分の有効断面積が減少し見かけの応力が増加して、強度が低下していると推定される。佐藤ら¹³⁾は、コーティング材における付着層、PDZ、SRZ は荷重を受け持たず、クリープ寿命は荷重を受け持つ基材部分の有効断面積が減少することで低減することを明らかにしている。Fig. 7 に Pt-Al コーティングと TMBC-1 コーティングの破断後試験片の断面観察結果を示す。試験開始時の試験片厚さはともに 1 mm である。Fig. 7(a) Pt-Al コーティングは SRZ 内に多くのクラックを発生し、破断時間は 104 h であった。この図から、SRZ が基材に比べて低い強度を有していることが確認できる。これらの結果に対して、Fig. 6 における EQ コーティング TMBC-1 が示した 1 mm 厚試験片のクリープ強度は、ベース材とほぼ等しいものであった。Fig. 7(b) TMBC-1 コーティングでは、クラックは試料全体に分散して発生し、特にコーティング直下での強度の劣化を示す因子はない。また破断時間は 396 h と、Pt-Al コーティングの 4 倍近い寿命を示した。以上の実験から、溶射 EQ コーティングと基材界面の拡散層はクリープ強度に影響を与えず、さらに SRZ を抑制することにより強度の低減を防ぐことができることが確認された。

以上のように、熱力学的平衡組成を用いた EQ コーティング技術によって、高温強度を低下させない耐酸化コーティングを、先進 Ni 基超合金に対して汎用的に適用できることが明らかとなった。Re を多く含む第 3 世代以降の Ni 基超合金では、従来のコーティング技術では SRZ の生成は避けられず、冷却効率向上やエンジン軽量化を目的として高圧タービン翼の薄肉化が進むと予想される現在、この問題は無視できないものとなっている。本実験で確かめられた EQ コーティングの特性は、第 4、第 5 世代 Ni 基超合金の SRZ を抑制

し、Pt などの貴金属を用いない低コストコーティングという点で世界初のものである。またタービン翼補修プロセスにおいても、この技術は大きな有利性を持っている。コーティング補修ではコーティングとコーティング下の拡散層を全て除去した後に再コーティングするため、通常 1 回しか再コーティングできない。また拡散層が厚い場合はほとんど補修が不可能となる。しかし SRZ を抑制する EQ コーティングでは、拡散層を除去する必要がないため何回でも再コーティングすることができ、エアラインのエンジンメンテナンスのコストパフォーマンス向上に多大な貢献をすることができる。ジェットエンジンの長寿命化において、本研究で示した技術は先進 Ni 基超合金の実用化とともに、非常に期待できる革新的なものであると言う事ができる。

4. 結 言

EQ コーティングの原理に基づいて、Re を含まず、従来の MCrAlY コーティングと同等の耐酸化性を持つコーティング材を開発した。HVOF 溶射により第 4 世代 Ni 基単結晶超合金および第 5 世代 Ni 基単結晶超合金上に施工した EQ コーティングは、1100°C、300 h の熱処理によっても SRZ を生成せず、拡散層を 50 μm 以下に抑えることに成功し、合金を限定せずに効果を発揮することがわかった。また開発 EQ コーティングは薄肉試験片で強度の低下を起こさず、ベース材と同等の強度を示した。これは Al 拡散コーティングや MCrAlY コーティングで生成される SRZ が EQ コーティングでは生成されないため、有効断面積が減少しないことによる。今後、耐酸化性の詳細な検討とさらなる向上のために、組成の最適化を行う。

本研究は、物質・材料研究機構「新世紀耐熱プロジェクト」の一環として行われました。また研究の一部は文部科学省科学研究費補助金により行ったものです。関係各位に深く感謝いたします。

また本研究でのクリープ試験は、経済産業省の民間航空機基盤技術プログラムによる「環境適応型小型航空機用エンジン研究開発」の一環として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から助成を受けて実施したものです。本試験の実施に当たり、ご協力をいただいた NEDO および多くの関係各位のご厚誼に対し、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. S. Walston, J. C. Schaeffer and W. H. Murphy: *Superalloy 1996*, (Minerals, Metals and Materials Soc., 1996) pp. 9-18.
- 2) I. E. Locci, R. A. Mackay, A. Grag and F. J. Ritzert: NASA/TM-2004-212920, March (2004).
- 3) Y. Matsuoka, Y. Aoki, K. Matsumoto, A. Sato, T. Suzuki, K. Chikugo and K. Murakami: *Superalloys 2004*, (Minerals, Metals and Materials Soc., 2004) pp. 637-642.
- 4) T. Narita, S. Hayashi, H. Yukawa, M. Noguchi and M. Miyasaka: U. S. Patent 6830827 (2004).
- 5) I. T. Spitzberg, R. Darolia, M. R. Jackson, J. C. Zhao and J. C. Schaeffer: U. S. Patent 6306524 (2001).
- 6) R. G. Wing: U. S. Patent 6080246 (2000).
- 7) H. Harada, A. Sato and K. Kawagishi: Japanese Patent Pending, Tokugan 2005-092542 (2005).
- 8) A. Sato, H. Harada and K. Kawagishi: *Metall. Mater. Trans. A* **37A** (2006) 790-791.
- 9) A. Sato, H. Harada and K. Kawagishi: *J. Japan Inst. Metals* **70** (2006) 192-195.
- 10) J. Ang, A. Sato, K. Kawagishi and H. Harada: *Mater. Trans.* **47** (2006) 291-294.
- 11) K. Kawagishi, A. Sato and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **70** (2006) 188-191.
- 12) K. Kawagishi, A. Sato, T. Kobayashi and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **70** (2006) 690-693.
- 13) A. Sato, Y. Aoki, M. Arai and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals*, submitted.