アルミ拡散コーティングを施した単結晶 Ni 基超合金のクリープ強度に及ぼす有害拡散層および熱処理の影響

島林 俊介^{1,*1} 筧 幸次¹ 村上 秀之² 上原 慎矢^{1,*2}

¹首都大学東京大学院理工学研究科機械工学専攻

²独立行政法人物質・材料研究機構コーティンググループ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 8 (2010), pp. 508-514

© 2010 The Japan Institute of Metals

Effects of Detrimental Diffusion Zone and Heat Treatment on Creep Strength of Aluminized Nickel-Based Single Crystal Superalloys

Shunsuke Shimabayashi^{1,*1}, Koji Kakehi¹, Hideyuki Murakami² and Shinya Uehara^{1,*2}

¹Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397

²Coating Materials Group, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

The detrimental effect of the diffusion zones between coating and the substrate had been investigated by performing creep tests on aluminized Ni-based single crystal superalloys. In present study, creep test-pieces that had two kinds of sub-surface crystallographic orientations, $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, were aluminized by the pack-cementation process at 1000°C for 5 h. To exclude the influence of the coating heat treatment on the creep strength of the bulk material, a set of specimens without coating was heat treated in vacuum at 1000°C for 5 h, which was equivalent to the condition during aluminizing process, for comparisons the creep rupture test was carried out at 900°C and 392 MPa. The cross-sectional microstructures of the as-aluminized and creep rupture specimens were observed by SEM using the backscattered electron image mode (BSE) and TEM. Analysis indicated that creep strength of the aluminized samples was decreased by the formation of the inter-diffusion zone (IDZ) and the substrate diffusion zone (SDZ); both of them reduced the load bearing thickness, thus resulting an increase in the effective stress. Furthermore, it was found that the disappearance of the secondary precipitate during coating treatment also decreased the creep strength. The IDZ, which formed at the coating/substrate interface grew more rapidly on the $\{110\}$ plane than that on the $\{100\}$ plane because of the preferential growth of the Topologically-Close Paced (TCP) phase. Ru addition on the substrate could enhance the creep strength and the SDZ formation between the IDZ/substrate interface.

(Received February 15, 2010; Accepted May 7, 2010)

Keywords: nickel-based superalloy, single crystal, aluminize coating, heat treatment, creep, crystallographic orientation

1. 緒 言

現在、航空機用ジェットエンジンや発電用ガスタービンのタービン翼において、特に過酷な環境下にて用いられるものに対し耐酸化コーティング(ボンドコート)と遮熱コーティング(トップコート)を組み合わせた、遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)システムが施されている。しかし、Re を多く含む単結晶超合金に耐酸化コーティングであるアルミナイズを施した場合、コーティング層と基材の界面に Ni と Al の相互拡散により生じる多結晶組織である相互拡散層(IDZ: Inter-diffusion Zone)が形成される。さらにその下

に γ' 相内に γ 相と針状の TCP (Topologically Close-Paced) 相が析出した多結晶組織である SRZ (Secondary Reaction Zone) や、再結晶を伴わないものの多くの針状の TCP 相が析出する SDZ (Substrate Diffusion Zone) が形成されることが報告されている^{1,2)} (Fig. 1)。これらの析出相は基材の単結晶構造を崩壊させることに加え非常に脆弱な多結晶組織であることから、高温環境下において荷重を負担できず有効断面積の減少を引き起こし、応力破断寿命を低下させると考えられている¹⁻³⁾。そして基材の厚さが薄いほど有効断面積の減少率が大きくなるため、寿命低下率が大きくなることが報告されている⁴⁾。これら合金の機械的特性の低下につながる析出相を有害拡散層と呼ぶ。有害拡散層の形成は温度、時間、コーティング前における基材表面の残留応力(表面処理)および合金組成に依存すると報告されている^{1-3,5)}。さらに、Re を含んだ第2世代単結晶超合金 TMS-82 + 及び第3世代単結晶超合金 TMS-75 にそれぞれ CoNiCrAlY 合金の減圧プラズマ溶射或いはアルミ拡散浸透処理により耐酸化コーティ

*1 首都大学東京大学院生 (Graduate Student, Tokyo Metropolitan University)

*2 首都大学東京大学院生、現在：(株)ブリヂストン (Graduate Student, Tokyo Metropolitan University, Present address: Bridgestone Corp.)

Fig. 1 Schematic illustration of typical microstructure under coating layer of Ni-based single crystal.

ングを施した場合, SRZ や TCP 相の析出が結晶方位 $\langle 110 \rangle$ に選択的に発生することが報告されている³⁾. しかしながら結晶方位を考慮し, 耐酸化コーティングを行うことによるクリープ特性の変化について調べた研究はほとんど行われていない. 加えて, 単結晶 Ni 基超合金の基材中に Ru が添加された場合, 有害拡散層の形成に及ぼす影響に関しては報告例が少なく, 不明な点が多く存在する. 一方で, アルミ拡散コーティングの際に与えられる熱処理温度は基材合金の二段目の時効熱処理温度を超えており, これは基材のミクロ組織を変化させ, クリープ強度に影響を与えられと考えられるが, コーティング熱処理が基材ミクロ組織に与える影響を調べた研究例もまた少ない.

そこで本研究では Ru 添加された, またされていない 2 種類の単結晶 Ni 基超合金を用い, $\{110\}$ および $\{100\}$ を平行部側面に持ちアルミナイズ処理およびアルミナイズと同等の熱処理を施した試験片を作製した. それらの試験片を用い, $900^\circ\text{C}/392\text{ MPa}$ にて $\langle 001 \rangle$ 方向のクリープ試験を行い合金のクリープ特性に及ぼすコーティング熱処理, 基材への Ru 添加および結晶方位の影響について調べることを目的とした.

2. 実験方法

供試材として Ru を含まない第 3 世代単結晶 Ni 基超合金 NKH-304, それをベースとし 3 mass% Ru を Ni と置換した第 4 世代単結晶 Ni 基超合金 NKH-510 を用いた. Table 1, Table 2 に供試材の化学組成および熱処理履歴を示す. クリープ試験片は, 背面 X 線ラウエ法を用いて方位解析を行った単結晶鍛造丸棒より, ワイヤカット放電加工機を用いて $\langle 001 \rangle$ 方位を長手方向に有するよう切り出した. 試験片平行部寸法は $2.7\text{ mm} \times 3.0\text{ mm} \times 19.6\text{ mm}$ とした. また試験片表面はエメリー研磨紙を用いて #P1200 まで機械研磨を行った. 以後, この時点で作製された Table 2 に示された熱処理のみを施された試験片を標準熱処理材と呼ぶ. また標準熱処理材の試験片平行部は $\{110\}$ を有している. これは, $\{110\}$ は面内に主すべり面である $\{111\}$ の法線を含んでいるため, すべり面に沿って TEM 試料を切り出すことができるためで

Table 1 Nominal chemical composition of alloys (mass%).

Alloy	Co	Cr	W	Al	Ta	Ti	Re	Hf	Ru	Ni
NKH-304	11.0	6.0	6.0	5.4	6.8	1.4	4.8	0.12	—	bal.
NKH-510	11.0	6.0	6.0	5.4	6.8	1.4	4.8	0.12	3.0	bal.

Table 2 Standard heat treatment of alloys.

Alloy				
NKH-304	Solution	$1310^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$	$1320^\circ\text{C} \times 12\text{ h}$	$1325^\circ\text{C} \times 12\text{ h}$
	Aging	$1180^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ AC	$871^\circ\text{C} \times 20\text{ h}$ AC	
NKH-510	Solution	$1310^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$	$1320^\circ\text{C} \times 12\text{ h}$	
	Aging	$1160^\circ\text{C} \times 4\text{ h}$ AC	$871^\circ\text{C} \times 20\text{ h}$ AC	

AC: Air Cooling

ある.

以上のように作製したクリープ試験片にアルミ拡散コーティングを行った. 24.5 mass% Al, 24.5 mass% Cr, 49 mass% Al_2O_3 , 2 mass% NH_4Cl を混ぜ合わせたコーティング粉末の入った耐熱容器に試験片を埋め込み真空炉内に設置し, Ar 雰囲気に置換した後, $1000^\circ\text{C}/5\text{ h}$ のアルミ拡散浸透処理を行った. 以後この試験片をコーティング材と呼ぶ. 同時にコーティング粉末と接触しないよう石英管内に基材合金を真空封入し, 同等の熱処理を与えた同等熱処理材 (以下ベア材) も作製した. その際クリープ試験片の平行部側面は, ベア材においては標準熱処理材と同様に $\{110\}$, コーティング材においては $\{100\}$, $\{110\}$ とした.

コーティング材, ベア材, 標準熱処理材を用い, クリープ破断試験を試験温度 900°C , 負荷応力 392 MPa, 応力負荷方位を $\langle 001 \rangle$ にて行った. 負荷荷重はコーティング前の試験片断面積から算出した.

コーティング熱処理が合金基材組織に及ぼす影響を調べるため, 標準熱処理材とベア材の基材ミクロ組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した. またクリープ試験による基材/コーティング界面の組織変化を調べるため, クリープ試験前後の界面組織について走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた反射電子像 (BSE) 観察を行った.

3. 実験結果

3.1 クリープ破断試験

Fig. 2 に試験温度 900°C , 負荷荷重 392 MPa で行った NKH-304, NKH-510 のクリープ破断試験結果を示す. 合金のクリープ破断寿命は標準熱処理材, ベア材, 平行部表面が $\{100\}$ であるコーティング材, 平行部表面が $\{110\}$ であるコーティング材の順に短くなり, これは NKH-304, NKH-510 の両合金とも同様の傾向を示した. したがって, コーティング処理によって合金のクリープ破断寿命が低下していることが分かる. これは Sato や Kawagishi の実験においても同様な結果を示している^{4,6)}. Table 3 に両合金の各条件におけるクリープ破断寿命をまとめた. 合金種ごとに同様の処理

Fig.2 Comparison of creep curves for various specimen conditions at 900°C under 392 MPa. (a) NKH-304 and (b) NKH-510.

を施した試験片のクリープ破断寿命を比較してみると、いずれの場合においても NKH-510 において優れた特性を示していた。

3.2 ミクロ組織観察

Fig. 3(a)～(d)に NKH-304, NKH-510 のクリープ試験前における基材の TEM ミクロ組織を示す. いずれの合金においても, 標準熱処理材では γ マトリックス中にて二次析出 γ' 相が析出していた (Fig. 3(a), (b)). 一方, ベア材では γ マトリックス中において二次析出 γ' 相の存在は確認できなかった (Fig. 3(c), (d)).

Fig. 4 に NKH-304 および NKH-510 におけるアルミ拡散コーティング直後の基材/コーティング界面の断面ミクロ組織を示す. いずれの合金, 方位においても基材とコーティング層の間に Ni の外方拡散と Al の内方拡散によって生じる IDZ (相互拡散層) が形成されており, SRZ の形成は見られなかった。

Fig. 5 にクリープ破断試験後の基材/コーティング界面の断面ミクロ組織を示す. 両合金において IDZ の成長が顕著に示され, 再結晶組織である SRZ は形成されていなかった. NKH-510 では IDZ/基材間に針状の TCP 相が基材に向かい成長した領域である SDZ の形成が確認できた. これは

Table 3 Creep rupture lives (hour) of NKH-304 and NKH-510 at 900°C under 392 MPa.				
Alloys	Standard heat treated	Bare	Coated {100}	Coated {100}
NKH-304	750	462	341	252
NKH-510	849	770	641	539

Fig. 3 TEM bright field images of the standard heat treated specimens of (a) NKH-304, (b) NKH-510, and the bare specimens of (c) NKH-304, (d) NKH-510.

Fig. 4 SEM micrographs of the aluminized NKH-304 and NKH-510 showing the interfaces between the coated layer and the substrates. The surface orientation of the specimen is (a), (c) $\langle 100 \rangle$ and (b), (d) $\langle 110 \rangle$.

Edmond らの 1100°C 等温酸化試験においても同様の結果が示されている⁷⁾。また、平行部表面の結晶面によってその析出挙動は異なり、 $\{100\}$ では基材表面に対して斜めに、 $\{110\}$ では垂直にそれぞれ成長していた。Fig. 6(a)に両合金のアルミ拡散コーティング直後における IDZ の厚さ、Fig. 6(b)に両合金のクリープ破断試験後における IDZ の厚さ、Fig. 6(c)に SDZ の厚さを NKH-510 について示した。アルミナイズ直後の組織において、IDZ はいずれの合金においても $\{110\}$ にて大きく成長していることが分かる。また合金ごとに比較すると、両方位とも NKH-510 にて IDZ の成長は抑制されていた。またクリープ破断試験後の組織においては IDZ, SDZ とともに $\{110\}$ にて優先的な成長の様子が観られた。これら有害拡散層の形成により生じる有効断面積の減少率および上昇実効応力を Table 4 に示す。両合金ともに $\{110\}$ において大きな有効断面積の減少、実効応力の上昇を示した。

4. 考 察

4.1 コーティング熱処理の影響

NKH-304 および NKH-510 の 2 合金に関して標準熱処理材、ベア材、コーティング材のクリープ破断試験を行ったところ、クリープ破断寿命に差が生じた。コーティング材は標準熱処理材と比べクリープ破断寿命が低下することが以前に

も報告されているが⁴⁾、本研究においてはアルミ拡散コーティングを行わずに同等の熱履歴のみを与えた試験片についてもクリープ試験を行い、結果として標準熱処理材と比べクリープ破断寿命の低下が見られた。これはアルミ拡散コーティングにより生じるクリープ破断寿命の低下は、単に有害拡散層形成による有効断面積の減少のみに起因するのではなく、そのとき与えた熱履歴に基づく合金基材組織の変化にもまた影響されていることを示唆している。Fig. 3 に示したように、いずれの合金においてもコーティング処理と同等の熱処理を与えることによって二次析出 γ' 粒子が消滅していた。したがって、二次析出 γ' 粒子の有無がクリープ強度に変化をもたらしたと考えられる。今回行った中温度域において主として働くクリープ変形メカニズムは $a/2\langle 110 \rangle$ 転位によるマトリックス内の運動と γ/γ' 界面における上昇運動であり⁸⁾、 γ' 相は転位運動の障害物となると考えられる。また二次析出 γ' 粒子が γ マトリックス中に存在することで立方体形状の γ' 粒子どうしの間隔が非常に小さくなり、 $a/2\langle 110 \rangle$ 転位の運動は大幅に制限されると考えられる。したがってベア材は、コーティングと同等の熱処理を与えたため二次析出 γ' 粒子が消滅し、標準熱処理材に比べクリープ破断寿命が低下したと考えられる。

4.2 Ru 添加の影響

結晶方位にかかわらず NKH-510 では SDZ の形成が観察

Fig. 5 SEM micrographs of crept coating specimen of NKH-304 and NKH-510 showing the interface between coating and substrate. The surface orientation of the specimen is (a), (c) $\langle 100 \rangle$ and (b), (d) $\langle 110 \rangle$.

された。一方 NKH-304 において基材中の TCP 相の析出はわずかながらに確認できたものの、IDZ から基材中に向かった SDZ の成長は見られなかった。したがって、合金基材中における Ru の存在が SDZ 形成に寄与していると考えられる。合金中の Ru の有無による SRZ 形成挙動の変化に関しては既に報告されているが⁹⁾、本稿では SDZ 形成に対する影響に関して注目する。本来 Ru は Ni 基超合金基材の組織安定性を向上させるために添加された元素である¹⁰⁾。Ru は主に γ マトリックス内の Re や W などの固溶強化元素の固溶限を拡げ γ マトリックス内に留めておく作用をもたらす^{11,12)}。それゆえ合金基材中の組織安定性が向上し TCP 相の析出が抑制されクリープ強度が向上する^{13,14)}。これが Ru を含む NKH-510 がコーティング材、バア材、標準熱処理材全ての条件において NKH-304 と比べ優れたクリープ破断寿命を示した要因であると考えられる。したがって、Ru が γ マトリックス内から欠乏することで γ マトリックスにおける添加元素の固溶限が狭まり、TCP 相が析出したため SDZ が形成されたのではないかと考えられる。NKH-510 に生じた IDZ の基材近傍において元素分析を行ったところ、Ru と Al による金属間化合物 β -RuAl が形成されていた。さらに Ru は Ni と同様に超合金基材からコーティング層に向かい外方拡散することが報告されている¹⁵⁾。つまり IDZ/基材界面近

傍にて形成された β -RuAl は、外方拡散した Ru が Al-rich 領域に到達したときに形成されたと考えられる。この β -RuAl の形成によってコーティング層近傍の γ マトリックス内における Ru 濃度は低下し、それに伴い基材中に存在していた Re や W といった強化元素は、過飽和となり TCP 相を析出させたと考えられる (Fig. 7)。

4.3 結晶方位異方性

結晶二次方位が異なるコーティング材のクリープ破断寿命を比較した場合、いずれの合金においても $\{110\}$ を試験片平行部に持つ試験片にて破断寿命が低下した。また IDZ, SDZ に関しては $\{110\}$ にて大きく成長した様子が観察された。したがって、結晶方位による有害拡散層の成長量の違いが、クリープ破断寿命の結晶方位異方性を生じさせたと考えられる。これらの有害析出層はいずれも TCP 相により構成されていることから、TCP 相の析出挙動に影響を受けると考えられる。TCP 相の析出挙動に関しては、Rae らにより基材結晶方位に対して $\{111\}$ 上に優先的に析出することが報告されている¹³⁾。Fig. 8 に $\{110\}$, $\{100\}$ を表面とした試験片における結晶方位関係を示す。結晶面に $\{110\}$ を有する試験片において $\{111\}$ 上に TCP 相が析出した場合、Fig. 8(a) のように試験片表面に対して平行もしくは垂直に基材内部に向かい

Fig. 6 IDZ thickness of (a) as-aluminized specimens, (b) crept specimens. (c) SDZ thickness of crept NKH-510.

Table 4 Change of effective cross-section and stress based on IDZ and SDZ formation of both alloys.

NKH-304		Coated {100}	Coated {110}
IDZ depth		23.3 (μm)	32.9 (μm)
Effective cross-section change		-3.3%	-4.7%
Effective stress change		3.4%	4.9%
NKH-510		Coated {100}	Coated {110}
IDZ+SDZ depth		21.6 (μm)	33.1 (μm)
Effective cross-section change		-3.1%	-4.7%
Effective stress change		3.2%	4.9%

成長していく。これに対し、{100}を持った試験片の場合、{111}は Fig. 8(b)で示したように表面に対して傾斜して成長していく。したがって、両表面結晶方位において形成された TCP 相が同程度の成長レベルであった場合、{110}における拡散層の基材方向への浸透距離は{100}と比べ大きくなると考えられる。

5. 結 言

本研究では第3世代単結晶 Ni 基超合金 NKH-304, 第4世代単結晶 Ni 基超合金 NKH-510 にアルミ拡散コーティングを施した場合、有害拡散層の形成に及ぼす結晶方位, Ru

Fig. 7 Schematic illustrations of the SDZ formation process. (a) Outward diffusion of Ru from the substrate to IDZ. (b) SDZ formation with the precipitation of TCP phase in the γ/γ' substrate.

Fig. 8 Schematic illustrations of the orientation dependence of TCP precipitation. Surface normal orientations are (a) <110> and (b) <100>.

添加の影響および基材組織に及ぼす熱処理の影響について調査し、クリープ破断試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) アルミ拡散コーティング処理は合金のクリープ破断寿命の低下を招いた。これはコーティング/基材界面に生じる有害拡散層の形成に伴う有効断面積の減少、およびコーティング熱処理に伴う二次析出 γ' 粒子の消滅に起因する。

(2) 合金基材への Ru 添加によって基材のクリープ強度が向上した。また IDZ/基材界面近傍において生じる Ru の外方拡散が、基材の高温組織安定性を局所的に低下させ SDZ の形成を促した。

(3) 合金基材表面に{110}を有する試験片にアルミ拡散コーティングを施した場合、IDZ と SDZ が優先的に成長した。これは有害拡散層に含まれる TCP 相の{111}に沿った析出挙動によるものであると考えられる。

本研究の試料作製にあたり多大な協力をいただいた御物質・材料研究機構コーティンググループ(芝浦工業大学大学院生)の安井義人氏, 笠井一輝氏, また合金をご提供いただいた日立製作所および関西電力㈱ 橋詰良吉氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. Kuroda and H. Murakami: *Kinzoku* **75** (2005) 741.
- 2) H. Murakami, T. Sakai, M. Shibata, A. Yamaguchi and S. Kuroda: *Materials for Advanced Power Engineering 2006, Proceedings*, 53 Part I, (2006) pp. 541-548.
- 3) H. Murakami and T. Sakai: *Scr. Mater.* **59** (2008) 428-431.
- 4) A. Sato, Y. Aoki, M. Arai and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **71** (2007) 320-325.
- 5) W. S. Walston, J. C. Schaeffer, W. H. Murphy: *Superalloys 1996*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 1996) pp. 9-18.
- 6) K. Kawagishi, H. Harada, A. Sato and A. Matsumoto: *Superalloys 2008*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2008) pp. 761-768.
- 7) I. M. Edmonds, H. E. Evans and C. N. Jones: *Superalloys 2008*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2008) pp. 661-670.
- 8) G. R. Leverant, B. H. Kear and J. M. Oblak: *Metall. Trans.* **4** (1973) 355-362.
- 9) A. Suzuki, C. M. F. Rae, M. Yoshida, Y. Matsubara and H. Murakami: *Superalloys 2008*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2008) pp. 777-786.
- 10) A. Sato, H. Harada, T. Yokokawa, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Imai: *Scr. Mater.* **54** (2006) 1679-1684.
- 11) H. Murakami, T. Honma, Y. Koizumi and H. Harada: *Superalloys 2000*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2000) pp. 747-756.
- 12) T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, T. Kobayashi, Y. Koizumi and H. Harada: *Scr. Mater.* **49** (2003) 1041-1046.
- 13) A. C. Yeh, C. M. F. Rae and S. Tin: *Superalloys 2004*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2004) pp. 677-685.
- 14) A. C. Yeh and S. Tin: *Scr. Mater.* **52** (2005) 519-524.
- 15) A. C. Yeh, A. Sato, T. Kobayashi and H. Harada: *Mater. Sci. Eng. A* **490** (2008) 445-451.