アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の加熱履歴に伴う微細組織変化

笠井 一輝^{1,2,*} 村上 秀之² 野田 和彦¹

¹芝浦工業大学大学院地域環境システム専攻

²独立行政法人物質・材料研究機構先進高温材料ユニット

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 6 (2012), pp. 402–406

© 2012 The Japan Institute of Metals

Effect of Thermal History on Microstructural Changes in Aluminized Nickel-Based Single-Crystal Superalloy

Kazuki Kasai^{1,2,*}, Hideyuki Murakami² and Kazuhiko Noda¹

¹Division of Regional Environment Systems, Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135–8548

²High Temperature Materials Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305–0047

The effect of thermal history on microstructural changes in the aluminized and Pt-aluminized Ni-based single-crystal superalloy was investigated. The substrate superalloys were firstly electro-polished in order to get rid of the surface residual strain. Then the electrodeposition of Pt followed by vacuum annealing was conducted for some of the substrates, and the aluminized and Pt-aluminized specimens were prepared by the conventional aluminizing process.

It was found that in the case of the aluminized specimens, voids were formed in the vicinity of substrate/coating interfaces, by thermal cyclic heating, whereas secondary diffusion zones (SDZ) were formed by isothermal heating. These differences in microstructural changes of the aluminized specimens can be explained by the diffusion kinetics between the coating layer and the substrate during heating/cooling processes. In the case of the Pt-aluminized specimen, on the other hand, secondary reaction zone (SRZ) formation was observed by both the thermal cyclic and isothermal treatments. These results can be explained by the poly-crystallization of the substrate surface by the annealing process that could promote the interdiffusion, resulting in the formation of SRZ.

(Received December 2, 2011; Accepted March 12, 2012; Published June 1, 2012)

Keywords: aluminize, platinum-aluminize, secondary reaction zone, secondary diffusion zone, nickel-based superalloy

1. 緒 言

現在、地球環境保護の観点から炭酸ガスの排出量削減が強く求められており、結果ジェットエンジンの高効率化が進められている。エンジンの高効率化のためにはタービンの運転温度の上昇が有効である。ジェットエンジンや火力発電のガスタービン入口温度は、最新のもので 1773～1873 K にも達している。このような過酷な環境に対応するため、タービンブレードには高い高温特性を持つ Ni 基単結晶超合金の上に熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) が施されている¹⁻³⁾。この TBC は遮熱特性を受け持つトップコート、耐酸化性を高めるボンドコートからなる。このボンドコートに現在利用されているものとして、アルミナイズやその改良形である Pt-アルミナイズが挙げられ、耐酸化特性の向上に寄与している³⁻⁶⁾。

しかしながら、これらコーティングを施したタービンブレードが高温環境にさらされ続けた際に、基材とコーティング層との元素の相互拡散などが原因となって組織変化が生じることが知られている⁷⁾。この一例として二次反応層 (Secondary Reaction Zone: SRZ) の形成が挙げられる。SRZ は、相互拡散層 (Inter-Diffusion Zone: IDZ) と単結晶基材に対して高傾角の粒界で囲まれ、微細な TCP (Topologically Close Packed) 相と呼ばれる析出物が観察される領域⁸⁾と定義されている。すなわち、単結晶の基材の一部が多結晶化し、その内部に TCP 相が析出しているものととらえることができる。この SRZ の生成は、Ni 基超合金の持つ γ/γ' の二相組織を破壊し、Ni 基単結晶超合金の持つ機械的特性やクリープ特性を著しく劣化させることが知られている。そのため、この SRZ の生成過程に関する研究が盛んに行われている⁹⁻¹⁴⁾。

他方、基材である Ni 基超合金は、一方向凝固法や単結晶凝固法によって作製されているため異方性を持った組織であり、この異方性が組織変化に影響を及ぼすことは十分に考えられる。また、基材加工時の残留応力が高温使用時に表面近

* 芝浦工業大学大学院生 (Graduate Student, Shibaura Institute of Technology)

傍での多結晶化と SRZ 形成を促進する¹⁵⁾。一方、電解研磨処理等によって表面の残留ひずみを除去した場合、界面近傍の基材にボイドが形成し、またクリープ条件下では基材の多結晶化は伴わないが、TCP といった有害相が析出する二次拡散層 (Secondary Diffusion Zone: SDZ) と呼ばれる層が形成したという報告¹⁶⁾があることから、界面近傍の組織変化にはコーティングの種類や基材の組成以外にも、数多くの要因が影響することが明らかとなってきた¹⁶⁻¹⁹⁾。さらに、長時間高温下で使用される発電用タービンと加熱・冷却が繰り返されるジェットエンジンのタービンとは加熱履歴が大きく異なることは明白であり、この加熱履歴の違いが組織変化に影響を与えることは十分に考えられる。

以上を背景として本研究では、アルミナイズ、Pt-アルミナイズを施した第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138 を対象として、コーティング/基材界面近傍の組織変化に及ぼす加熱履歴の影響について調査することを目的とした。特に、加工ひずみがない電解研磨を施した面へアルミナイズ、Pt-アルミナイズを施した場合の組織変化に着目した。

2. 実験方法

基材には、Ru を含む第 4 世代型 Ni 基単結晶超合金の一種である TMS-138 を使用した¹⁾。その合金組成を Table 1 に示す。

X 線反射ラウエ法を用いて精密な結晶方位の同定を行った後、(100)を試料面として放電加工法により試料を切り出した。この試料の全側面を機械研磨した後、電解研磨を施し、表面の加工ひずみを除去した。

以上のような表面処理を施した試料に、アルミナイズもしくは Pt-アルミナイズ処理を行った。Pt-アルミナイズ試料は上記の表面処理を施した試料の一部に電解脱脂、HCl 浸漬を施し、Pt めっきの密着性を向上させるため、Ni を約 0.1 μm 被覆する Ni ストライクめっきを施した。その後、Pt を電気めっき法によって 8 μm 被覆し、Ar 雰囲気中で 1358 K・1 h の時効処理を施した。この試料と表面処理ままの基材にアルミナイズ処理を施し、Pt-アルミナイズ、アルミナイズ試料を作製した。アルミナイズ処理は Al (粒度 45~106 μm) 24.5 mass%, Cr (粒度 45 μm) 24.5 mass%, Al₂O₃ (粒度 15~63 μm) 49 mass%, NH₄Cl 2 mass% 混合粉の入った耐熱容器に試料を埋め込み、真空炉中にセットした。ロータリーポンプを用いて炉内を 1×10⁻¹ Pa 近くまで真空引きし、Ar を入れて大気圧に戻す作業を 3 回繰り返した後に、Ar を 200 mL/min 流しながら 1273 K まで 1 h 加熱し、5 h 等温保持することにより施した。

加熱履歴がアルミナイズ材の組織変化へ及ぼす影響について検討するため、サイクル加熱試験および等温加熱試験を行

った。サイクル加熱試験は大気炉を用い、1373 K まで昇温し 1 h 保持、20 min 空冷を 1 サイクルとしたプロセスを 100 サイクルまで行った。一方、等温加熱は 1373 K、大気下で加熱保持を 100 h まで行い、それぞれの断面における微細組織変化を観察した。各試料の微細組織変化解析には、SEM, EDX, EBSD を用いた。

3. 実験結果

Fig. 1 にそれぞれアルミナイズ、Pt-アルミナイズ処理後の試料の断面微細組織について示す。Fig. 1(a)に示すように、アルミナイズを施した試料において約 95 μm の厚さを持つ β-NiAl からなるコーティング層が形成された。また、コーティング/基材界面に数 μm の相互拡散層 (IDZ) が確認された。一方の Pt-アルミナイズ試料では表面から約 70~90 μm の領域に明るいコントラストで観察される層、その下部約 70~80 μm の領域で比較的暗いコントラストで観察される層、さらにその下部に 3~5 μm の厚さの相互拡散層が形成されている (Fig. 1(b))。これらの層はそれぞれ表面から順に Pt 濃度の高い bcc 構造の (Ni, Pt)Al 層、β-NiAl 層、IDZ, fcc 構造の基材といった構成であることを EBSD により確認している。本実験では、(Ni, Pt)Al 層、NiAl 層を合わせて Pt-アルミナイズ試料におけるコーティング層とした。

これら試料に加熱試験を施すことで界面近傍に組織変化が生じるが、この組織変化過程は加熱条件の違いにより全く異なっている。Fig. 2 にアルミナイズ試料にそれぞれ 1373 K でサイクル加熱を 100 サイクルまで施した試料と等温で 100 時間加熱した後の試料断面を示す。Fig. 2(a)より界面近傍の基材に多量のボイドが形成したことが確認できる一方、等温加熱 100 時間後では針状の析出物が確認された (Fig. 2(b))。これは二次拡散層 (Secondary Diffusion Zone: SDZ) と呼ばれる領域であり、相互拡散により形成されるが、SRZ と異なり基材の多結晶化を伴わない領域である。この SDZ 中の析出物は (100) 面上において界面から 45° 方向に交差するように形成しており、基材の (111) 面上に沿って析出していることが予想される。

一方、Pt-アルミナイズを施した試料においては、アルミナイズ試料とは全く異なる組織変化が確認された。Fig. 3 に Pt-アルミナイズにそれぞれサイクル加熱、等温加熱を施し

Fig. 1 Cross-sectional BSE images of the as-coated specimens: (a) aluminized, (b) Pt-aluminized.

Table 1 Nominal composition of TMS-138.

	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	Ru	Ni
at%	6.7	3.6	1.9	2.1	13.8	2.1	0.04	1.7	1.2	Bal.
mass%	5.8	3.2	2.8	5.9	5.9	5.6	0.1	5.0	2.1	Bal.

Fig. 2 Cross-sectional BSE images of aluminized specimens: (a) after 100 heat cycles, (b) after 100 h-isothermal heating.

Fig. 3 Cross-sectional BSE images of Pt-aluminized specimens: (a) after 100 heat cycles, (b) after 100 h isothermal heating.

Fig. 4 Thicknesses of the affected layer where drastic micro-structure changes of substrate were observed in the case of aluminized and Pt-aluminized specimens after exposed for 100 heat cycles or 100 h isothermal heating.

た試料の断面 BSE 像を示す。いずれの加熱条件においても、界面近傍の基材において SRZ の形成が確認され、アルミナイズ試料で見られたボイドや SDZ の形成は確認されなかった。

以上のように、アルミナイズの種類、加熱履歴によって組織変化過程が異なることが確認された。Fig. 4 にこれらの組織変化が生じた領域の平均形成厚さを示す。平均厚さは、アルミナイズのサイクル加熱試料に形成されたボイドの層が最も薄く 25 μm 前後であり、続いてアルミナイズの等温加熱

試料に形成された SDZ の約 85 μm、そして Pt-アルミナイズ試料における SRZ 形成が最も厚く約 145 μm である。

4. 考 察

過去の著者らの研究において、サイクル加熱試験を施したアルミナイズ試料の表面に大きなひずみを導入した場合は SRZ が形成され、表面にそのようなひずみが存在しない場合ではボイドが形成されることを報告した¹⁹⁾。他方、本研究において、等温加熱を施したアルミナイズ試料では SDZ が形成し、Pt-アルミナイズ試料では基材表面処理時のひずみが導入されていないにもかかわらず SRZ が形成した。以下、これら組織変化の相違が観察された理由について考察する。

アルミナイズ試料にサイクル加熱を付加した場合、ボイドが形成、成長した。このボイドの形成過程については以下のように考えられる。本実験において、基材である Ni 基超合金は fcc 構造を基本とした γ/γ' 二相整合組織を有しており、これは bcc 構造を基本とする β 相のアルミナイズコーティング層と比べ線膨張係数が大きいと考えられる。Ni-Al 2 元系合金の標準大気状態における線膨張係数 (α) は、 γ -Ni、 γ' -Ni₃Al がそれぞれ $13.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と $12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、 β -NiAl の線膨張係数 $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と比べ大きいことが報告されている²⁰⁾。このため、加熱・冷却時にこの線膨張係数の違いによって基材/コーティング界面近傍で界面方向の応力が生じることが考えられる。このときに予想される応力と組織変化について Fig. 5 に模式的に示す。すなわちサイ

クル加熱の冷却過程において、線膨張係数の大きい基材側で引張応力が発生し、この緩和のために微小ボイドのサイトが基材/コーティング層界面近傍に形成されると考えられる。他方、その後の加熱時には、冷却時とは異なり、界面近傍の基材側には圧縮、コーティング側には引張の応力が発生することが考えられ、この時、応力緩和のために圧縮側から引張側へ、すなわち基材からコーティングへの外方拡散が内方拡散に優先することが予想される。そのために、冷却時に生じた微小なボイドの成長が促進されると考えられる。さらに NiAl の組成が Ni-rich の場合、拡散係数は $Ni > Al$ となることが報告されており²¹⁾、相互拡散層近傍のコーティング層では Ni-rich になっていることから基材中の Ni の外方拡散がコーティング層中の Al の内方拡散より優先的に生じることもボイド成長の要因であると考えられる¹⁹⁾。

一方、等温加熱を施した試料では SDZ が形成された。等温加熱においては、基材からの外方拡散が優先的である点はサイクル加熱と同様であるが、冷却というプロセスが生じない点が大きく異なる。このために、サイクル加熱において生じると考えられる微小ボイドは形成しないまま拡散が進行する。この場合、基材中の添加元素のうち拡散速度の速い Ni の外方拡散が支配的となり、基材中の拡散速度の遅い Mo, Re 等が濃化し、結果として析出物を形成するという過程が予想される。この SDZ 形成の模式図を Fig. 6 に示す。また、本実験に使用した基材である TMS-138 は第 4 世代型と呼ばれるが、これは Ni 基超合金の組織安定性向上を目的として Ru が添加されている¹⁾。この Ru は γ 相に主に固溶する Re や W など強化元素の固溶限を拡大する作用を持つが、この Ru が加熱中に外方に拡散し、結果添加元素の固溶限が狭まり、有害層析出が促進され SDZ が形成された可能性も考えられる¹⁶⁾。

このように、アルミナイズ試料における界面近傍の組織変化には、コーティング/基材界面に線膨張係数の差により生

じる応力と、それに伴う拡散が大きく関わっていることが予想される。

他方、Pt-アルミナイズコーティングを施した試料においては、加熱条件にかかわらず SRZ の形成が観察された。SRZ はコーティング施工前の表面に導入されたひずみにより形成が促進されることが報告されている¹⁷⁻¹⁹⁾。実際、アルミナイズコーティングにおいてもコーティング前にプラスト処理等で大きな表面ひずみを導入すると、処理中の高温によって基材表面の多結晶化が起こり、この多結晶部の粒界を通じて Al の内方拡散が促進され、SRZ が形成される。また、SRZ 形成部では形成していない領域と比べて Al 濃度が高くなることが確認されている¹⁹⁾。しかしながら、本研究において基材表面は電解研磨を施して残留ひずみを除去しているため、表面残留ひずみの影響は考えられない。

Pt-アルミナイズコーティングの場合、アルミナイズ処理の前に基材表面に Pt を被覆し、その後時効処理を行い Pt の拡散層を形成させている点が基材に直接被覆したアルミナイズ試料と大きく異なる。この Pt 拡散層が SRZ 形成に働いた可能性について考察する。Pt めっき材に時効処理を施し、長時間加熱試験にかけた場合では、SRZ の形成は確認されない²²⁾。また、TCP 相中に Pt は存在せず、SRZ 層中にも濃化していないことを確認している。さらに、Ni-Al-Pt 多元系状態図から、Ni 基合金中に Pt を単純添加することで合金中の γ 相の相比が増加することが考えられる²³⁾。TCP 相は添加元素の固溶限の低い γ' 相に形成し、固溶限の大きい γ 相中には形成しない⁹⁾。このことから、Pt の存在が SRZ の形成を促進したとは考えにくい。

しかしながら、Pt 拡散層の形成により、基材表面には大きな組織変化が生じる。アルミナイズ施工前の基材表面の断面 BSE 像および EBSD による結晶方位図を Fig. 7 に示す。(a)において、画面上部が基材表面であり、その下部の明るい白色の部分 Pt の濃化した領域である。また、(b)においては normal direction、すなわち紙面に垂直な方向の結晶

Fig. 5 Schematic illustration of the void formation process.

Fig. 6 Schematic illustration of the SDZ formation process.

Fig. 7 (a) cross-sectional BSE image and (b) corresponding EBSD orientation mapping of Pt-aluminized specimen before aluminizing.

方位のマッピングを示している。基材は単結晶であるが、表面近傍の Pt 拡散領域においては多数の結晶がランダムに配向していることが確認できる。これは、Pt 拡散層が多結晶領域であることを示している。このように表面が多結晶化した理由として、Pt を電気めっき法によって被覆する際、めっき層に残留応力が生じたこと、またその後の時効処理により Pt の拡散とめっき時に生じた応力が多結晶化を引き起こしたことが予想される。この多結晶領域である Pt 拡散層がアルミナイズ処理時に相互拡散、特に Al の内方拡散を促進し、再結晶を伴う組織である SRZ を形成、成長させたことが考えられる。さらに、Pt は Al の活量を低下させ、Al の拡散を促進させることが知られている²²⁾。実際、Fig. 1 に示されるように Pt-アルミナイズでは初期のコーティング厚さが 150 μm 程度であり、アルミナイズ試料のコーティング厚さ約 95 μm と比較して厚く形成されている。このため、コーティングから基材への Al の浸透量がさらに増加し、SRZ の形成を促進したことも考えられる。

このように、Pt そのものではなく、Pt 拡散層の形成による表面の多結晶化および基材への Al の拡散浸透量の増大が SRZ 形成の大きな要因であると予想される。

また本研究では、Fig. 4 に示すように組織変化の形成厚さに大きな差が見られ、SRZ > SDZ > ボイドの順に厚く形成された。SRZ が最も厚く形成されたのは、先述したように Pt 存在下ではコーティング層の厚さは 1.5 倍近くになっており、Al の浸透量がアルミナイズ試料と比較して大きいこと、また、多結晶化した領域を通じて粒界拡散が進行し、組織変化が促進されたことが原因であると考えられる。ボイドが最も形成領域が狭かったことについては、一度形成したボイドがその後の拡散を抑制したことが原因であると予想される。

以上のように本実験ではアルミナイズ、Pt-アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金のサイクル加熱および等温加熱に伴う組織変化について調査した。基材/コーティング界面にはコーティングの違い、加熱履歴の差により SRZ、ボイド、SDZ といった全く異なる組織が形成することを明らかにした。また、これら組織変化の相違に関して考察した。しかしながら、本研究における組織変化過程についての説明は推測による点が多く、これらを支持するためにはより詳細な検討が必要である。また、この SRZ の形成過程は基材の合金組成、アルミナイズ処理条件等によっても大きく変化する可能性がある⁹⁾。よって、繰り返し加熱におけるアルミナイズ処理前の基材表面の残留応力の定量化や、基材、コーティング部の線膨脹係数の実測等を今後進める予定である。

5. 結 言

本実験では、アルミナイズ、Pt-アルミナイズを施した第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138 に対して、コーティン

グ/基材界面近傍の組織変化における加熱履歴の影響について調査した。その結果について以下にまとめる。

(1) アルミナイズを施した試料において、サイクル加熱を施した場合はボイドが、等温加熱の場合は SDZ がそれぞれ形成された。これは、加熱時あるいはサイクル加熱の冷却時にコーティング/基材界面に生じる応力の影響であると予想される。

(2) Pt-アルミナイズ試料においては加熱履歴にかかわらず SRZ が形成された。これは Pt めっき後の時効処理過程においてめっき内の残留応力が緩和されたことに伴い生じる基材表面近傍の Pt 拡散層の多結晶化が Al の内方拡散を促したためであると考えられる。

(3) これら組織変化領域はボイドが最も薄く、次いで SDZ、SRZ の順に厚く形成された。

文 献

- 1) H. Murakami: *Kinzoku* **76**(2006) 1012-1016.
- 2) S. Kuroda and H. Murakami: *Kinzoku* **75**(2005) 741-745.
- 3) A. Sato, Y. Matsunaga, H. Yoshizawa, K. Takahashi and N. Mori: *Ishikawajima-Harima Gihou* **47**(2007) 1-6.
- 4) J. H. Sun, H. C. Jang and E. Chang: *Surf. Coat. Technol.* **64**(1994) 195-203.
- 5) G. R. Krishna, D. K. Das, V. Singh and S. V. Joshi: *Mater. Sci. Eng. A* **251**(1998) 40-47.
- 6) A. Suzuki, Y. Wu, A. Yamaguchi, H. Murakami and C. M. F. Rae: *Oxid. MET* **68**(2007) 53-64.
- 7) S. Hayashi and T. Narita: *Materia Japan* **46**(2007) 225-228.
- 8) A. Suzuki, C. M. F. Rae, M. Yoshida, Y. Matsubara and H. Murakami: *Superalloys 2008*, (Proceedings of the Eleventh International Symposium on Superalloys, sponsored by TMS), (The Minerals, Metals and Materials Society, 2008) pp. 777-786.
- 9) C. M. F. Rae, M. S. Hook and R. C. Reed: *Mater. Sci. Eng. A* **396**(2005) 231-239.
- 10) A. Sato, Y. Aoki, M. Arai and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **71**(2007) 320-325.
- 11) D. K. Das, B. Gleeson, K. S. Murphy, S. Ma and T. M. Pollock: *Mater. Sci. Technol.* **25**(2009) 300-308.
- 12) D. K. Das, K. S. Murphy, S. Ma and T. M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **39**(2008) 1647-1657.
- 13) S. Wöllmer, S. Zaefferer, M. Göken, T. Mack and U. Glatzel: *Surf. Coat. Technol.* **167**(2003) 83-96.
- 14) D. K. Das, B. Gleeson, K. S. Murphy, S. Ma and T. M. Pollock: *Mater. Sci. Technol.* **25**(2009) 300-308.
- 15) M. Okazaki, I. Ohtera and Y. Harada: *Metall. Mater. Trans. A* **35**(2004) 535-542.
- 16) S. Shimabayashi, K. Kakehi, H. Murakami and S. Uehara: *J. Japan Inst. Metals* **74**(2010) 508-514.
- 17) H. Murakami and T. Sakai: *Scr. Mater.* **59**(2008) 428-431.
- 18) T. Sakai, M. Shibata, H. Murakami and S. Kuroda: *Mater. Trans.* **47**(2006) 1665-1670.
- 19) K. Kasai, H. Murakami, S. Kuroda and H. Imai: *Mater. Trans.* **52**(2011) 1768-1772.
- 20) Y. Wang, Z.-K. Liu and L.-Q. Chen: *Acta Mater.* **52**(2004) 2665-2671.
- 21) S. Shankar and L. L. Seigle: *Metall. Trans. A* **9**(1978) 1467-1476.
- 22) Y. Yasui, H. Murakami, M. Yoshida, A. Sato, A. Tateno, S. Kuroda and H. Imai: *J. Japan Inst. Metals* **73**(2009) 913-918.
- 23) S. Hayashi, S. I. Ford, D. J. Young, D. J. Sordellet, M. F. Besser and B. Gleeson: *Acta Mater.* **53**(2005) 3319-3328.