真空熱処理における NiCrAlY コーティングと Nb 基材間の相互拡散層の形成

齋藤 繁¹ 高島 敏行¹ 見山 克己¹ 成田 敏夫^{2,*} Linruo Zhao³

¹北海道科学大学大学院工学研究科

²北海道大学

³カナダ国立研究機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 9 (2014), pp. 359–363

© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Formation of Inter-Diffusion Layer between NiCrAlY Coating and Nb Substrate during Vacuum Heat-Treatment

Shigeru Saito¹, Toshiyuki Takashima¹, Katsumi Miyama¹, Toshio Narita^{2,*} and Linruo Zhao³

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University of Science, Sapporo 006–8585

²Hokkaido University, Sapporo 060–0808

³National Research Council of Canada, Ottawa K1A0R6

The formation of the inter-diffusion zone (IDZ) between NiCrAlY coating and Nb substrate during vacuum heat treatment was investigated. A NiCrAlY coating was applied on Nb substrate by cathode arc deposition. Vacuum heat treatments were carried out at 800°C, 900°C and 1000°C for 2 h. SEM, EPMA, EDS and XRD were performed to analyze the microstructure of the IDZ and the results were interpreted using the 1002°C isothermal ternary Nb–Ni–Cr phase diagram. It was found that at 800°C the IDZ has a single NbNi₃ layer; at 900°C the IDZ consists of an outer NbNi₃ layer, a thin intermediate NbCr₂(HT) layer and an inner Nb₇Ni₆ layer; at 1000°C the IDZ has three well-developed layers: an outer NbNi₃ layer, an intermediate NbCr₂(HT) layer and an inner Nb₇Ni₆ layer. A small amount of Cr exists in both NbNi₃ and Nb₇Ni₆ phases as solid solution, and a large amount of Ni in NbCr₂(HT) phase as solid solution. [doi:10.2320/jinstmet.J2014017]

(Received March 12, 2014; Accepted June 10, 2014; Published September 1, 2014)

Keywords: inter-diffusion zone, vacuum heat treatment, nickel-chromium-aluminum-yttrium, NbNi₃ phase, Nb₇Ni₆ phase, NbCr₂(HT) phase, cathode arc deposition

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンのタービン動翼材には Ni 基単結晶超合金が使用されており、高温の燃焼ガスから Ni 基単結晶超合金を保護するため、高温耐食コーティングが用いられている。高温耐食コーティングにおいて、MCrAlY コーティングは耐酸化性に優れ、遮熱コーティング(TBC: Thermal barrier coating)のボンドコートとして適用されている¹⁾。また、ガスタービンやジェットエンジンの熱効率向上を目的に、燃焼ガス温度は年々上昇する傾向にあり、Ni 基単結晶超合金には遮熱コーティングが施されるとともに、空気あるいは水蒸気による内部冷却で基材の温度上昇を抑制している。しかし、遮熱コーティングや冷却構造を採用しても、Ni 基超合金の融点(約 1350°C)を超えると予想される²⁾。さらに、Ni 基単結晶超合金にアルミナイブコーティングを施した場合、高温環境下では基材とコーティング層界面に Ni と Al の相互拡散により相互拡散層(IDZ: Inter-

diffusion zone)が形成される。さらに、その下には二次反応層(SRZ: Secondary reaction zone)が形成されるため、タービン動翼材の有効断面積が減少し、耐クリープ特性に大きな影響を及ぼすことが報告されている³⁾。したがって、熱効率の大幅な向上を実現するには動翼材の冷却そのものを不要とし、Ni 基超合金を超える耐熱性を備えた新たな超高温材料の開発が不可欠である。

Nb は融点が 2477°C であり、密度(8570 kg/m³)が Ni のそれに近いこと、Ni 基超合金に替わる次世代の超高温材料として注目されており、Nb 基合金の開発が現在進められている⁴⁻⁶⁾。しかし、Nb は耐酸化性が極めて乏しいため、Nb 基合金の実用化には耐酸化性に優れたコーティングの開発が必須である。

陰極アーク蒸着(CAD: Cathode arc deposition)法は物理蒸着(PVD: Physical vapor deposition)法の一つであり、TiAlN のような硬質のトライボコーティングを作製するために使用されている^{7,8)}。マグネトロンスパッタリング法や電子ビーム蒸着法と比較して、陰極アーク蒸着法はアーク放電によってコーティング材となる陰極材料から高エネルギーのイオンを得ることができ、イオン化して形成されたプラズマを利用

* 北海道大学名誉教授(Emeritus Professor, Hokkaido University)

Table 1 Deposition conditions of cathode arc deposition technique.

Vacuum chamber pressure before coating deposition, P/Pa	$\sim 1.3 \times 10^{-3}$
Cathode current, I_{ca}/A	90
Ar working pressure during coating deposition, P_{Ar}/Pa	0.8
Substrate bias voltage, V_b/V	-100
Substrate temperature, $T/^\circ\text{C}$	30~50
Coating deposition time, t/h	2

し基材上にコーティングする。

そこで本研究では、陰極アーク蒸着法を用いて純 Nb 基材上に NiCrAlY コーティングを施した後、800~1000°C で 2 h の真空熱処理実験を行った。著者らは、Nb 基合金とコーティング層との共存性および高温組織安定性を検討するため、その基礎となる Nb を含有する状態図の実験的検討を進めている⁹⁾。本報では、各真空熱処理温度の初期において NiCrAlY コーティングと純 Nb 基材間に形成する相互拡散層の温度依存性を把握し、相互拡散層の相構造および組成について検討する。

2. 実験方法

金属試料は、 $\phi 15$ mm の純 Nb (純度 99.9 mass%) 丸棒から 2 mm の厚さに切り出し、片面を #1200 までエメリー研磨紙にて研磨した。この金属試料の片面に陰極アーク蒸着法を用いて、NiCrAlY コーティング層を形成させた。陰極材料として用いた NiCrAlY 合金 (Amdry962, Sulzer) の化学組成は Ni-22 mass%Cr-10 mass%Al-1.0 mass%Y であり、粉末冶金法により作製された。本実験で用いた主な陰極アーク蒸着法における各種条件を Table 1 に示す。なお、蒸着時間を 30 min とした予備実験の結果ではコーティング厚さが 1~2 μm であったため、蒸着時間を 2 h とした。コーティング層は、いずれの試料においてもほぼ均一な厚さ (約 10 μm) が得られた。NiCrAlY コーティングした Nb 基材は片面にのみコーティングされており、大気中で熱処理を施した際に激しく酸化され粉化したため、真空中 (10^{-2} Pa) で熱処理を施した。真空熱処理温度は 800, 900 および 1000°C、保持時間は 2 h とし、その後炉冷した。

NiCrAlY コーティングと Nb 基材界面近傍の断面組織観察と各元素の定量分析には、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS: Energy dispersion X-ray spectrometer) を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscope, Philips), そして元素マッピングは電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA: Electron probe micro-analyzer, JEOL) を用いて行った。また、各相の同定には X 線回折 (XRD: X-ray diffraction, Rigaku) を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、陰極アーク蒸着法を用いて NiCrAlY コーティングした Nb 基材の表面および断面組織写真を示す。(a) は NiCrAlY コーティング層の表面組織であり、(b) は NiCrAlY コーティングと Nb 基材界面近傍の断面組織である。表面組

Fig. 1 Surface (a) and cross-sectional (b) microstructure images of the as-deposited NiCrAlY coating on Nb substrate using cathode arc deposition technique.

織では、サイズの異なる粒状の相が分散し凹凸の形状を有していることがわかる。また、断面組織では約 10 μm の厚さでコーティング層が確認でき、灰色および濃灰色からなる二相構造を有している。EDS による定量分析の結果より、コーティング層の平均組成は Ni-24.1 at%Cr-14.2 at%Al-0.5 at%Y であり、灰色相が Ni-30.4 at%Cr-8.7 at%Al-0.3 at%Y および濃灰色相が Ni-18.9 at%Cr-19.2 at%Al-0.6 at%Y の組成を有する。

Fig. 2 は、各真空熱処理後における NiCrAlY コーティングと Nb 基材間の断面組織および各元素のマッピング結果を示す。なお、各元素のマッピングではパラメータの色調が赤色系で高強度を表す。断面組織写真より、NiCrAlY コーティングと Nb 基材界面近傍にはいずれの熱処理温度においてもコントラストの異なる相互拡散層の形成が確認できる。各元素のマッピング結果より、相互拡散層にはいずれの熱処理温度においても Nb と Ni が分布し、Cr は 900°C および 1000°C において相互拡散層内に分布していることが確認できる。Y はいずれの熱処理温度においてもコーティング層表面側に分布しており、相互拡散層の形成には関与していないものと考えられる。また、定量分析で得られたコーティング層の組成は組織写真中に四角で取り囲んだ領域の平均値を示している。コーティング層の平均組成は 800°C で Ni-24.9 at%Cr-14.8 at%Al-1.1 at%Nb-0.4 at%Y, 900°C で Ni-26.0 at%Cr-18.2 at%Al-1.6 at%Nb-0.5 at%Y および 1000°C で Ni-21.8 at%Cr-18.3 at%Al-4.3 at%Nb-0.3 at%Y の組成を有する。コーティング層の組織は、いずれの真空熱処理温度においても灰色および濃灰色からなる二相構造を有しており、Kitajima らによる 1150°C の Ni-Cr-Al 系状態図¹⁰⁾より、灰色相が γ -Ni 相、一方、濃灰色相が α -Cr 相であると推定される。

Fig. 3 は、各真空熱処理後における NiCrAlY コーティン

Fig. 2 Cross-sectional microstructures and X-ray image photographs of NiCrAlY coating on Nb substrate after vacuum heat treatments. (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1000°C.

Fig. 3 Cross-sectional microstructures of the NiCrAlY coating on Nb substrate after vacuum heat treatments at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1000°C. The average compositions of the various inter-diffusion layer are indicated on the 1002°C isothermal ternary Ni-Nb-Cr phase diagram.¹¹⁾

グと Nb 基材間の断面組織写真および Du らによる 1002°C の Ni-Nb-Cr 系状態図¹¹⁾を示す。なお、Du らによる 1002°C の Ni-Nb-Cr 系状態図において、NbCr₂ 相は高温相として NbCr₂(HT)、低温相として NbCr₂(LT) が Ni 量に依存して現れることを報告しているが、これら二相共存領域は非常に狭くタイライン組成に関する具体的な数値は示されていない。

一方、Venkatraman による Nb-Cr 二元系状態図¹²⁾では NbCr₂(HT) 相が C14 型、NbCr₂(LT) が C15 型の結晶構造をそれぞれ有することが報告されているが、NbCr₂(HT) と NbCr₂(LT) の相境界線は破線で示されている。

Fig. 3 に示した状態図中の黒色印は、1000°C で 2 h の真空熱処理後において NiCrAlY コーティングと Nb 基材間に

形成する相互拡散層の組成を示しており、定量分析で得られた各真空熱処理後の相互拡散層を構成する各相の組成をまとめて Table 2 に示す。これらの結果より、1000℃で2hの真空熱処理後では、コーティング層側のCrを含有するNbNi₃層はγ相とNbNi₃相の二相共存領域内に、Nb基材側のCrを含有するNb₇Ni₆層はNb₇Ni₆相の相境界線上に、さらにこれらの層間のNiを含有するNbCr₂(HT)層はNbNi₃相とNbCr₂(HT)相の二相共存領域内にそれぞれプロットされている。また、各真空熱処理後のNiCrAlYコーティングとNb基材間に形成する相互拡散層には以下のような傾向が見られる。すなわち、

① 800℃で2hの真空熱処理後では相互拡散層が単層構造を有しており、2.2 at%Crを含むNbNi₃相(21.0 at%Nb, 76.8 at%Ni)が層状に形成している。

② 900℃で2hの真空熱処理後では相互拡散層が三層構造を有しており、コーティング層側に2.2 at%Crを含むNbNi₃相(21.9 at%Nb, 75.9 at%Ni)、Nb基材側に2.5 at%Crを含むNb₇Ni₆相(53.9 at%Nb, 43.6 at%Ni)が層状に形成している。また、これらの層間には60.5 at%Niを含むNbCr₂(HT)相(28.2 at%Nb, 11.3 at%Cr)が不連続層として存在している。

③ 1000℃で2hの真空熱処理後では相互拡散層が三層構造を有しており、コーティング層側から順に2.4 at%Crを含むNbNi₃相(21.2 at%Nb, 76.4 at%Ni)、48.8 at%Niを含むNbCr₂(HT)相(29.6 at%Nb, 21.6 at%Cr)および3.2 at%Crを含むNb₇Ni₆相(48.5 at%Nb, 48.3 at%Ni)が層状に形成している。

Fig. 4 は、1000℃で2hの真空熱処理で形成した相互拡

Table 2 Compositions (at%) of the each phase in the inter-diffusion layer obtained from vacuum heat treatments at 800, 900 and 1000 °C.

Heat treatment temperature, T/°C	NbNi ₃ phase			NbCr ₂ (HT) phase			Nb ₇ Ni ₆ phase		
	Nb	Ni	Cr	Nb	Ni	Cr	Nb	Ni	Cr
800	21.0	76.8	2.2						
900	21.9	75.9	2.2	28.2	60.5	11.3	53.9	43.6	2.5
1000	21.2	76.4	2.4	29.6	48.8	21.6	48.5	48.3	3.2

散層のX線回折結果を示し、Nb基材上のNiCrAlYコーティングを研磨で除去した試料表面に対して行った。X線回折の結果より、X線回折パターンには相互拡散層としてNb₃Ni相、NbCr₂相およびNb₇Ni₆相の三相、さらに純Nbのピークがそれぞれ検出された。しかし、同定されていない不明なピークも認められ、さらにNb₃Ni相およびNb₇Ni₆相にはCr、一方、NbCr₂(HT)相にはNiが含有しており、これら三元系化合物を同定することができなかった。

Fig. 5 は、各真空熱処理後におけるNiCrAlYコーティングとNb基材間の微構造変化と相互拡散層の形成挙動をまとめた模式図を示す。Nb基材上に施したコーティング層はNi-Cr-Al系のγ-Ni相からなっているが、真空熱処理後ではいずれの温度においてもγ-Ni相とα-Cr相の二相構造を有しており、コーティング層の平均組成は真空熱処理温度によって大きな差異は見られない。800℃で2hの真空熱処理後では、コーティング層からNb基材へのNiの内方拡散およびNb基材からコーティング層へのNbの外方拡散によってNbNi₃層が形成される。同様に、900℃で2hの真空熱処理後では、Niの内方拡散およびNbの外方拡散によってコーティング層側にNbNi₃層、Nb基材側にNb₇Ni₆層が形成され、さらにNb基材へのCrの内方拡散によってNbNi₃層中にNbCr₂(HT)層が形成される。1000℃で2hの真空熱

Fig. 4 XRD patterns of the phases in the inter-diffusion layer formed during vacuum heat treatment at 1000°C for 2 h.

Fig. 5 Schematics of the microstructural changes in the NiCrAlY coating layer and the formation of the inter-diffusion layer between the coating and Nb substrate during vacuum heat treatments: (a) as-coated, (b) 800°C, (c) 900°C and (d) 1000°C.

処理後では相互拡散層が三層構造を有しており、コーティング層側に NbNi₃ 層, Nb 基材側に Nb₇Ni₆ 層, これら層間に NbCr₂(HT)層が形成される。

Okamoto による Ni-Cr 二元系状態図¹³⁾では, Cr 固溶体相への Ni 固溶量は 800°C で約 3 at%Ni であるのに対して, 1000°C で約 7 at%Ni を示しており, Cr 固溶体相への Ni 固溶量は温度上昇に伴い増大する。また, Du らによる 1002°C の Ni-Nb-Cr 系状態図において NbCr₂(HT)相は NbNi₃ 相および Nb₇Ni₆ 相との三相共存領域が示されており, NbCr₂(HT)相と共役関係を有する NbNi₃ 相および Nb₇Ni₆ 相中の Cr 固溶量は非常に小さい。900°C および 1000°C の真空熱処理では, コーティング層からの Cr の内方拡散に伴いコーティング層側に形成する NbNi₃ 層中の Cr 濃度が増大する。したがって, NbNi₃ 層と Nb₇Ni₆ 層間には Ni-Nb-Cr 系状態図において三相共存領域の三角形が示すように Ni を約 5 at% 固溶する NbCr₂(LT)層ではなく, Ni を多く含む NbCr₂(HT)層が形成されたと考えられる。

4. 結 言

本研究では, 800~1000°C で 2 h の真空熱処理において NiCrAlY コーティングと純 Nb 基材間に形成する相互拡散層について検討した。得られた結果は, 以下のように要約される。

(1) 800°C で 2 h の真空熱処理後では相互拡散層が単層構造を有しており, 2.2 at%Cr を含む NbNi₃ 相が層状に形成した。

(2) 900°C で 2 h の真空熱処理後では相互拡散層が三層構造を有しており, NiCrAlY コーティング層側に 2.2 at%Cr を含む NbNi₃ 相, Nb 基材側に 2.5 at%Cr を含む Nb₇Ni₆ 相が層状に形成し, これらの層間には 60.5 at%Ni を含む

NbCr₂(HT)相が不連続層として存在した。

(3) 1000°C で 2 h の真空熱処理後では相互拡散層が三層構造を有しており, NiCrAlY コーティング層側から 2.4 at%Cr を含む NbNi₃ 相, 48.8 at%Ni を含む NbCr₂(HT)相および 3.2 at%Cr を含む Nb₇Ni₆ 相が層状に形成した。

本研究を遂行するにあたり, 試料の作製および真空熱処理実験を実施していただいたカナダ国立研究機構 (NRC: National Research Council of Canada) の Dr. Linruo Zhao に謝意を表します。

文 献

- 1) B. Gleeson: Journal of Propulsion and Power **22**(2006) 375-383.
- 2) M. Hetmanczyk, L. Sawadzba and B. Mendala: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **24** (2007) 372-381.
- 3) A. Sato, Y. Aoki, M. Arai and H. Harada: J. Japan Inst. Metals **71**(2007) 320-325.
- 4) J. Doychak and M. G. Hebsu: Oxid. Met. **36**(1991) 113-141.
- 5) M. Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka and S. Hanada: Mater. Trans. **45**(2004) 493-501.
- 6) S. Miura, Y. Murasato, Y. Sekito, Y. Tsutsumi, K. Ohkubo, Y. Kimura, Y. Mishima and T. Mohri: Mater. Sci. Eng. A **510-511** (2009) 317-321.
- 7) S. PalDey, S. C. Deevi and T. L. Alford: Intermetallics **12**(2004) 985-991.
- 8) A. N. Kale, K. Ravindranath, D. C. Kothari and P. M. Raole: Surf. Coat. Technol. **145**(2001) 60-70.
- 9) S. Saito, T. Takashima, K. Miyama, T. Narita, T. Nagata, I. Masuda and K. Kajiwaru: J. Japan Inst. Met. Mater. **77**(2013) 424-429.
- 10) Y. Kitajima, S. Hayashi and T. Narita: Mater. Sci. Forum **522-523**(2006) 103-110.
- 11) Y. Du, S. Liu, Y. A. Chang and Y. Yang: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **29**(2005) 140-148.
- 12) M. Venkatraman and J. P. Neumann: Bulletin of Alloy Phase Diagrams **7**(1986) 462-466.
- 13) H. Okamoto: *Phase Diagrams for Binary Alloys*, 2, (ASM Int., 2010) p. 285.