

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560860

研究課題名(和文) 溶融塩電析と自己組織化を利用したNb基耐熱合金への高耐酸化コーティングの創製

研究課題名(英文) Creative Preparation of High-oxidation Resistant Coating on Nb-base Heat-resistant Alloys using Molten-salt Electrodeposition and Self-systematization

研究代表者

原 基 (HARA, Motoi)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50156494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：Nb-WおよびNb-W-Mo合金上にNi電析後、溶融塩を媒体としたAl電析を行うことでNiアルミナイド/Ni 2層コーティングを作製した。Ni層が薄い試料では、酸化初期に激しい酸化を起こした。一方、Ni層が厚い試料では、高い耐酸化性を示した。Ni層が厚い試料では、酸化過程においてNi層と基材合金の拡散によりNi-Nb合金から成る中間層が形成された。これらの層は、表面層の高Al化の維持に寄与し、また層間の剥離を抑えてコーティングの耐酸化性向上に寄与した。

研究成果の概要(英文)：Coatings of Ni aluminide/Ni bilayer on Nb-W and Nb-W-Mo alloys were prepared by the electrodeposition of Al using a molten salt electrolyte after the Ni electrodeposition. The coating specimen with a thin Ni layer showed a vigorous oxidation during the initial period. On the contrary, the coating specimen with a thick Ni layer showed a high oxidation resistance. For the coating specimen with a thick Ni layer, intermediate layers consisting of Ni-Nb alloys were formed by the diffusion of the Ni layer and the alloy substrate during the oxidation test. These intermediate layers contributed the maintenance of a high concentration of Al in the surface layer and the suppression of spallation of the layers, leading to the improvement in the oxidation resistance of the coating.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：コーティング 耐酸化性 電析 溶融塩 ニッケルアルミナイド ニオブ基合金 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

火力発電におけるエネルギー変換効率の向上が求められている中で、ガスタービンの高温稼働による熱効率の向上はきわめて重要な課題となっている。ガスタービンの高温稼働のためには、タービン翼を構成する材料を現行の Ni 基超合金から高融点で高温強度の高い Nb 基および Mo 基合金に変えていく必要がある。しかし、これらの合金は高温での耐酸化性に致命的欠陥があり、これらの合金に耐酸化性を付与するコーティングの開発が求められている。

報告者は、水溶液を媒体とした Ni 電析とその後の熔融塩を媒体とした Al 電析により、耐酸化性の高い  $Ni_2Al_3$  を表面層、Ni を内層とする 2 層型コーティングの作製に成功している。さらに、このコーティングを Nb に対して施し、高温環境で酸化試験を行うと内層 Ni と基材 Nb が相互拡散を起こして  $Ni_3Nb$  から成る中間層が形成されることを明らかにしている。また、この層の形成により  $Ni_2Al_3$  表面層から基材への Al の内方拡散が抑制され、表面層の耐酸化性が長時間維持されることを確認している。

### 2. 研究の目的

Ni 基超合金の耐用温度 (1050 ) を越える耐熱合金として期待される Nb-W および Nb-W-Mo 合金に対し耐酸化性を付与する耐酸化コーティングを簡便な電析法により作製することを目指す。耐酸化コーティング材にはきわめて耐酸化性の高い Ni アルミナイド (Ni と Al から成る化合物) に着目し、これを水溶液中での Ni 電析と熔融塩を媒体とした Al 電析により作製を試みる。とくに、Ni 電析膜を厚くすることにより、表面層を Ni アルミナイド層、内層を Ni 層とする 2 層型コーティングの作製を試みる。内層として Ni 層が存在する場合には、高温酸化過程で Ni 層と基材 Nb の相互拡散が起こり Ni-Nb 化合物から成る中間層の形成が予想されることから、この層が耐酸化性発現に及ぼす役割について検討する。

### 3. 研究の方法

Ni-10mass%W 合金と Ni-10mass%W-5mass%Mo 合金を基材合金とした。両合金はアーク溶解法により作製した。作製した合金を厚さ 1.5 mm に切断して電析用の基板試料とした。試料表面は、エメリー紙 800 番まで研磨し、その後アセトン中で超音波洗浄することにより調整した。Ni アルミナイド/Ni 2 層コーティングの作製は、基板試料上に水溶液を媒体とした Ni 電析と熔融塩を媒体とした Al 電析により行った。その際、Ni の電析時間を変えることで中間層である Ni 層の厚さを変化させた。水溶液を媒体とした Ni 電析は、ワット浴 (323 K) を用いて、定電流電解 (200 A/m<sup>2</sup>) により行った。電析時間は、3.6 ~ 12.6 ks に変化させた。熔融塩を媒体と

した Al 電析は、等モル組成の NaCl-KCl 混合塩に 3.5 mol% の  $AlF_3$  を添加した電解浴 (1023 K) 中、-1.4 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (10mol%)) に 3.6 ks 定電位分極することにより行った。以上の電析処理により作製した試料について、熱天秤を用いて 1273 K の大気中において 259.2 ks の高温酸化試験を行った。酸化試験後の試料断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、電子線プローブ微小分析装置 (EPMA) により分析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Ni アルミナイド/Ni 2 層コーティングの形態

図 1 に、Nb-10mass%W 合金基板上に Ni 電析を 3.6 から 12.6 ks まで時間を変えて行った後、Al 電析を行ったときの試料断面の反射電子線像とライン分析の結果を示す。4 つの試料すべてにおいて、試料全体に均一なコーティング層が形成した。コーティング層は、表面層として  $Ni_2Al_3$  から成る層、中間層として Ni 層の形成が認められた。中間層の Ni 層は、Ni 電析時間に比例して厚くなった。Ni-10mass%W-5mass%Mo 合金基材に対しても Nb-10mass%W 合金基材と同様の電析処理を施したが、形成されたコーティング層の断面形態は図 1 と同じだった。

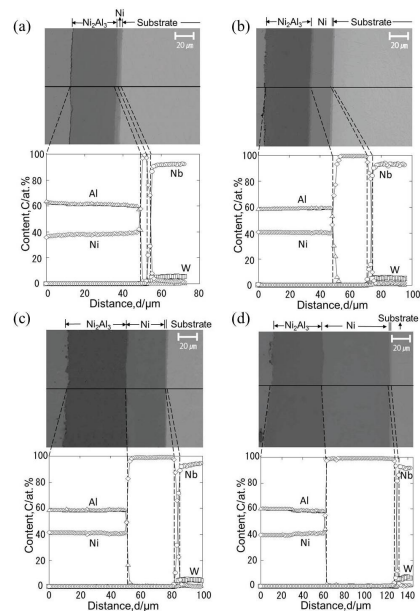


図 1 Ni 電析後、Al 電析した試料の断面写真とライン分析結果

Ni 電析時間：(a) 3.6 ks，(b) 7.2 ks，(c) 10.8 ks，(d) 12.6 ks

#### (2) 高温酸化挙動

図 2 (a) および (b) に、Nb-10mass%W 合金基材および Nb-10mass%W-5mass%Mo 合金基材にコーティング処理を施した試料の高温酸化試験 (大気下、1273 K) における酸化増量曲線を示す。どちらの基材合金においても、Ni 電析時間 3.6 ks の試料については、酸化試験初期から激しい酸化反応により試

料質量が急激に増加した。一方, Ni 電析時間が 7.2 ks よりも長い試料では, 酸化時間が長くなっても酸化増量はほとんど増えず, 高い耐酸化性を示した。

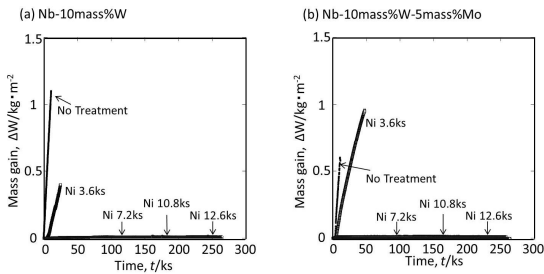


図2 3.6 ~ 12.6 ks の Ni 電析後, Al 電析した Nb-10mass%W 合金 (a) と Nb-10mass%W-5mass%Mo 合金 (b) の 1273 K, 大気中での酸化増量曲線

### (3) 酸化試験後のコーティング形態とスケール形態

図 3 に, Nb-10mass%W 合金基板上に Ni 電析を 3.6 ks 行った後, Al 電析を行った試料の高温酸化試験 3.6 ks 後の断面写真とライン分析結果を示す。図 2 に示したように, この試料では酸化初期に激しい酸化を起こした。図 3 は, コーティングが残存していた部分を観察, 分析したものである。表面層は, 酸化試験前と変わらず,  $Ni_2Al_3$  により構成された。 $Ni_2Al_3$  層上には  $Al_2O_3$  から成るスケールが生成した。 $Ni_2Al_3$  と基材合金界面には, Ni-Nb-W 合金から成る非常に薄い層の形成が認められ, この合金層と  $Ni_2Al_3$  層界面において部分的に剥離が観察された。また,  $Ni_2Al_3$  層中に  $Ni_2Al_3$  層/基材合金界面に垂直にクラックが観察された。このような剥離やクラックは, 酸化試験前後の温度の上昇と降下により  $Ni_2Al_3$  層と Nb-W 合金の熱膨張係数の差に起因した熱応力によって発生したと推察される。この試料では, コーティングが大きく剥離した箇所では基材合金が酸化されたため, 大きな質量増加が観察されたものと考えられる。

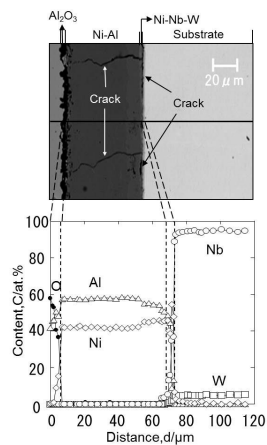


図3 3.6 ks の Ni 電析後, Al 電析した Nb-10mass%W 合金の 3.6 ks 酸化試験後の断面とライン分析結果

図 4 に, Nb-10mass%W 合金基板上に Ni 電析を 7.2 ks (a) および 12.6 ks (b) 行った後, Al 電析を行った試料の高温酸化試験 259.2 ks 後の断面写真とライン分析結果を示す。図 2 に示したように, これらの試料は高い耐酸化性を示した。Ni 電析 7.2 ks の試料 (a) では, 酸化試験前に表面層を構成していた  $Ni_2Al_3$  相は, Al 濃度が減少して NiAl 相に変化した。この NiAl 層上には,  $Al_2O_3$  から成るスケールの形成が認められた。高温酸化試験前に中間層を構成していた Ni 層は表面層の  $Ni_2Al_3$  層および基材合金の Nb-10mass%W 合金と相互拡散を起こし, 幾つかの反応中間層を形成した。反応中間層は表面側から NiAl と  $Ni_3Al$  の混合層,  $Nb_7Ni_6$  層,  $Nb_7Ni_6$  と Nb (Ni 固溶) の混合層と分析された。断面写真において, クラックが発生している箇所が観察されるが, このクラックは NiAl と  $Ni_3Al$  の混合層と  $Nb_7Ni_6$  層の界面で発生していた。一方, Ni 電析時間 12.6 ks の試料 (b) では, 表面層は Ni 電析 7.2 ks の試料と同様に NiAl により構成されている。反応中間層は表面側から  $Ni_3Al$  層,  $Ni_3Al$  と Ni (Al 固溶) の混合層, Ni (Nb 固溶) 層,  $Ni_3Nb$  と  $Nb_7Ni_6$  の混合層,  $Nb_7Ni_6$  と Nb (Ni 固溶) の混合層から構成された。Ni の電析時間が 7.2 ks ならびに 12.6 ks の試料とも, 中間層の  $Nb_7Ni_6$  層および  $Ni_3Nb$  と  $Nb_7Ni_6$  の混合層より内側に Al がほとんど含まれないことから, これらの層が Al の拡散障壁層として作用したことが推察される。Ni の電析時間が 7.2 ks の試料と 12.6 ks の試料を比べると, Ni の電析時間 12.6 ks の試料の方が表面層 (NiAl 層) から基材合金にかけて反応中間層の化学組成が傾斜的になっていることが認められた。これに対応して層中の Al 濃度は徐々に変化した。

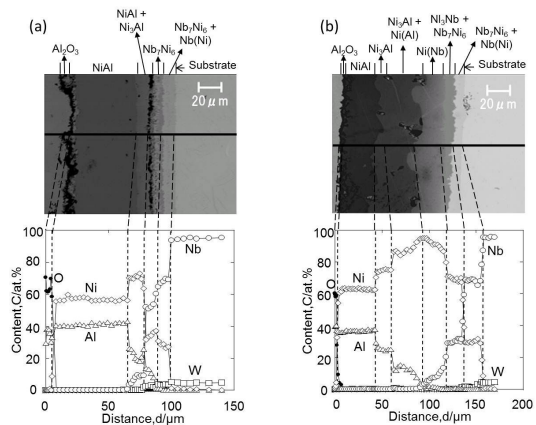


図4 7.2 ks (a) および 12.6 ks (b) の Ni 電析後, Al 電析した Nb-10mass%W 合金の 259.2 ks 酸化試験後の断面とライン分析結果

図 5 に, Nb-10mass%W-5mass%Mo 合金基板上に Ni 電析を 12.6 ks 行った後, Al 電析を行った試料の高温酸化試験 259.6 ks 後の断面写真とライン分析結果を示す。図 2 に示すように, この試料は高い耐酸化性を示し



た。高温酸化試験前に表面層を構成していた  $Ni_2Al_3$  は、Al 濃度が減少して  $NiAl$  に変化していた。この  $NiAl$  層上には  $Al_2O_3$  から成るスケールが生成していた。酸化試験前に中間層だった  $Ni$  層と  $Ni_2Al_3$  表面層との相互拡散および基材合金との相互拡散により、幾つかの中間反応層の形成が認められる。この中間反応層は、表面側から  $NiAl$  と  $Ni_3Al$  の混合層、 $Ni_3Al$  と  $Ni$  (Al 固溶) の混合層、 $Ni_3Al$  と  $NbNi_3$  の混合層、 $NbNi_3$  と  $Nb_7Ni_6$  の混合層、 $Nb_7Ni_6$  と  $Nb$  (Ni 固溶) の混合層で構成された。図 4 (b) に示した、 $Nb$ -10mass%W 合金基板上に  $Ni$  電析を 12.6 ks 行った試料と同様に、反応中間層の化学組成が傾斜的に変化をしており、これに対応して Al 濃度が徐々に変化していることが認められた。さらに、 $NbNi_3$  と  $Nb_7Ni_6$  の混合層の内側では Al が認められず、この試料においても  $NbNi_3$  と  $Nb_7Ni_6$  の混合層が Al の拡散障壁層として作用していることが推察された。

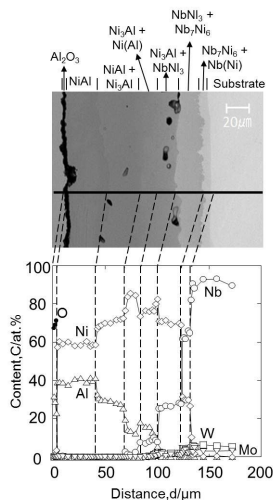


図 5 12.6 ks の  $Ni$  電析後、 $Al$  電析した  $Nb$ -10mass%W-5mass%Mo 合金の 259.2 ks 酸化試験後の断面とライン分析結果

#### (4) 酸化挙動に及ぼす $Ni$ 層厚さの効果

これまでの結果より、 $Nb$ -10mass%W 合金ならびに  $Nb$ -10mass%W-5mass%Mo 合金基材試料とも中間層として  $Ni$  層を厚く形成させることで耐酸化性が向上することが確認された。この理由について 2 つのことが考えられる。1 つは、反応中間層として  $Nb_7Ni_6$  層および  $Ni_3Nb$  と  $Nb_7Ni_6$  から成る層が形成され、これらの層が  $NiAl$  表面層から基材合金への  $Al$  の拡散を抑制する拡散障壁層として作用したことである。この作用で、表面層の  $NiAl$  が安定に維持され、高い耐酸化性が維持されたと考えられる。もう 1 つの理由は、 $Ni$  中間層を厚く形成させることにより、 $NiAl$  表面層と基材合金の間に傾斜的組成の層を多く形成させることができ、これによって表面層と基材間に生じる熱応力を緩和して層界面でのクラックの発生を抑えたと考えら

れる。図 6 に、1300 K における  $Nb$ - $Ni$ - $Al$  三元系状態図中に、 $Nb$ -10mass%W 合金に対し  $Ni$  電析を 7.2 ks 行った試料 (図 4(a)) と  $Ni$  電析を 12.6 ks 行った試料 (図 4(b)) の酸化試験後におけるコーティング層の組成パスを示す。実線で示した、 $Ni$  電析を 7.2 ks 行った試料 (図 4(a)) では、状態図の内側を化学組成の異なる 3 つの物質で変化していることがわかる。一方、点線で示した、 $Ni$  電析を 12.6 ks 行った試料 (図 4(b)) では、状態図の外側を化学組成の近い 5 つの物質で変化していることがわかる。図 4 (a), (b) の断面写真を比較すると、 $Ni$  電析を 7.2 ks 行った試料 (図 4(a)) では、化学組成の大きく異なる  $Ni$  アルミナイド層 ( $NiAl$  と  $Ni_3Al$  の混合層) と  $Nb_7Ni_6$  層の界面でクラックの発生が観察された。これは、2 つ層の熱膨張係数の違いに起因する熱応力の発生によるものと考えられる。一方、 $Ni$  電析を 12.6 ks 行った試料 (図 4(b)) では、傾斜的組成の中間層が多く形成されたために、層間の熱膨張係数の差が小さく、発生する熱応力も小さくなり、層間での剥離が抑えられたと考えられる。

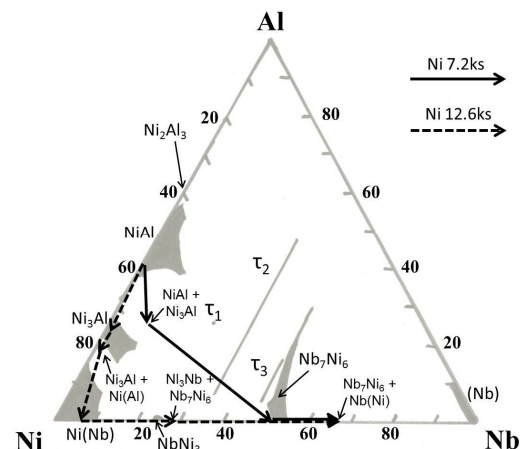


図 6 7.2 ks および 12.6 ks の  $Ni$  電析後、 $Al$  電析した  $Nb$ -10mass%W 合金の 259.2 ks 酸化試験後のコーティング層の組成パス

#### (5) 研究成果のまとめ

$Nb$ -W 合金および  $Nb$ -W-Mo 合金基材に水溶液を媒体とした  $Ni$  電析と溶融塩を媒体とした  $Al$  電析により  $Ni$  アルミナイドから成るコーティングを被覆することができた。この方法は、現在使用されている溶射法に比べ簡便できわめて安価であるという優位性がある。また、 $Ni$  電析時間を長くすることで中間層として  $Ni$  層が形成され、 $Ni$  の電析時間を長くするほど  $Ni$  層厚さを厚くすることができた。

中間層の  $Ni$  層が薄い試料 ( $Ni$  電析時間 3.6 ks) では、酸化初期から激しい酸化が確認された。一方、 $Ni$  層を厚く形成した試料 ( $Ni$  電析時間 7.2 ks 以上) では、長時間の酸化においても高い耐酸化性を示した。

高い耐酸化性を示した試料では、表面層と基材合金の間に Ni-Nb 系合金から成る層が形成され、表面層から基材合金への Al の拡散が抑制された。これにより表面層として Al 濃度の高い NiAl 層が維持され、NiAl 層上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から成る保護スケールの生成が維持された。

中間層の Ni 層を厚くすることで、高温酸化過程で傾斜的組成の反応中間層を多く形成させることができた。

以上の結果より、電析法（水溶液、熔融塩）で作製された Ni アルミナイド/Ni<sub>2</sub> 層コーティングは、Nb 系耐熱合金に対し優れた耐酸化コーティングになり得ることが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕(計 1 件)

N. Sato, M. Fuji, N. Kohirumaki, M. Fukumoto and M. Hara, International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion 2014 (Hakodate, Japan)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

原 基 (HARA, Motoi)

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号：50156494

##### (2) 研究分担者

福本倫久 (FUKUMOTO, Michihisa)

秋田大学・工学資源学研究科・講師

研究者番号：20343064