

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月7日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760565

研究課題名（和文） 耐熱 Ti-Al 合金の次世代航空機エンジン応用のための新規コーティング技術開発

研究課題名（英文） Development of New Coating Technique for Heat-Resistant Ti-Al Alloys for Next Generation Aeroengines

研究代表者

川岸 京子（KAWAGISHI KYOKO）

独立行政法人物質・材料研究機構・先進高温材料ユニット・主任研究員

研究者番号：40354295

研究成果の概要（和文）：

γ -TiAl は低比重であり高温での強度や耐クリープ特性が高いことから、先進ガスタービンやジェットエンジンの構造材料として期待されている。しかしこの材料は耐酸化性がやや劣ることから、使用温度は約 750℃以下となると考えられている。本研究では耐酸化コーティングを施すことによってこの問題の解決を試みる。高強度 Ti-Al-Ag の耐酸化性を評価し、EQ コーティングの理論を用いてコーティング材の探索を行った。

研究成果の概要（英文）：

γ -TiAl is hopeful as structural material of advanced gas turbines and jet engines, because of its low density and mechanical properties at high temperature. However, oxidation resistance is relatively poor and so the material temperature should be below 750°C. In this study, oxidation-resistant coating was developed for this material to solve this problem. Oxidation resistance of high-strength Ti-Al-Ag was evaluated and the coating compositions were investigated using EQ coating theory.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学、構造・機能材料

キーワード： 熱・エネルギー材料、耐酸化コーティング

1. 研究開始当初の背景

γ -TiAl は低比重であり高温での強度や耐クリープ特性が高いことから、先進発電ガスタービンやジェットエンジンの構造材料として近年ますます期待が高まっている。しかしこの材料は耐酸化性がやや劣ることから、使用温度は約 750°C以下となると考えられている。これまで、この問題を解決するために従来 Ni 基超合金でも用いられている MCrAlY(M=Fe, Ni, Co)型コーティングや Al 拡散コーティングを用いた耐酸化性向上が試みられているが、MCrAlY の場合基材との化学的、物理的適合性が劣り、また Al 拡散コーティングではコーティング層となる $TiAl_3$ 及び $TiAl_2$ 相の脆性により強度が不十分であるため、実用化において障害となる点が多い。また、Ti-Al-Cr や Ti-Al-Ag など、保護的酸化膜である Al_2O_3 を生成する合金の開発も同時に行われている。Ti-Al-Cr 合金では保護的 Al_2O_3 を表面に生成させるためにおよそ 10at% の Cr を必要とするが、この組成では合金中で Laves 相を生成し、延性に劣る原因となる。これに比べて Ti-Al-Ag 合金は、脆性が少なく γ -TiAl より延性に優れている。しかし Ag の添加は α_2 - Ti_3Al の生成を抑制するため、 α_2/γ のラメラ構造を阻害し、構造材料として必要な高温強度が低下する。そこで最近、これらの材料をコーティングとして用いることが検討されている。だが耐酸化性の向上、高温強度の向上、基材との界面での相互拡散による基材劣化といった問題を克服する必要がある。

2. 研究の目的

航空機エンジンの低圧タービン翼材料としての応用をめざし、熱力学的平衡相を用いる EQ コーティング技術を利用して、高強度耐熱 Ti-Al 合金の耐酸化コーティング材探索を行う。

3. 研究の方法

本研究では、高強度 Ti-Al-X の耐酸化性を評価すると共に、コーティング材の探索を行う。耐酸化コーティングでは耐酸化性のみでなく基材との界面の組織安定性も重要であ

る。コーティング材と基材中の合金元素の化学ポテンシャルの差から、高温での長時間保持中に相互拡散が起こり、これにより基材のラメラ構造が消失または第 3 相が析出し、強度が低下することがわかっている。そこで材料探索には EQ コーティングの理論を用いる。これは、基材と平衡する安定相では合金元素の化学ポテンシャルが基材と等しいために、基材とコーティング界面での元素の拡散を完全に防ぐことができるという理論に基づく提案である。例えば、Ni 基超合金はマトリックスである γ 相中に γ' 相が規則的に析出した 2 相組織を有し、この 2 相は熱力学的に平衡状態にある。図 1 に示す擬二元系状態図では、タイライン AB 上の合金は全て組成 A の γ 相、組成 B の γ' 相で構成され、合金元素の化学ポテンシャルは等しい。よって、

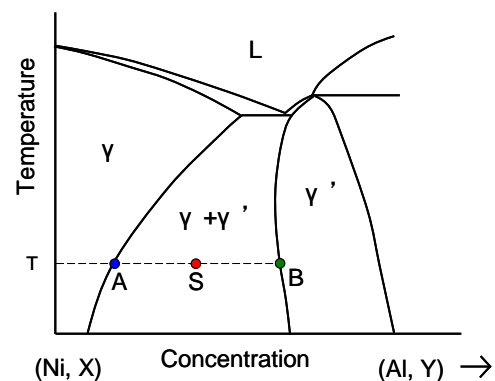


図 1 (Ni,X)-(Al,Y)系擬二元系状態図

タイライン AB 上の合金をコーティング材として用いれば、やはりタイライン上の基材 S とは相互拡散を起こさないということがわかる。研究代表者らはこの理論を用いて先進 Ni 基超合金に適した耐酸化コーティングを開発し、溶射施工したコーティングシステムにおいて有害相の生成と拡散層の進展を抑制できることを発表している。この技術を用いて、新たな TiAl 系コーティング材料の開発を行うことを本研究の目的とする。

4. 研究成果

典型的な γ -TiAl 合金として Ti-48Al、K55、Ti-52Al-2Ag の 3 種を試料として選定し、真空溶解炉を用いて鋳造した。以下に組成を示す。

表1 合金組成 (at%)

	Ti	Al	Cr	Nb	W	Ag
Ti-48Al	52.0	48.0				
Ti-52Al-2Ag	46.0	52.0				2.0
K55	48.6	46.2	2.0	3.0	0.2	

熱処理後の組織はいずれも α_2/γ ラメラ構造を示していた。図2に典型的な γ -TiAl の α_2/γ ラメラ構造を示す。

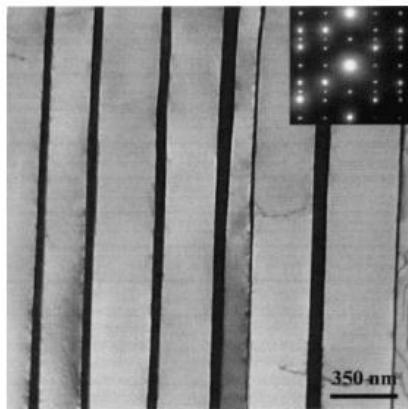


図2 γ -TiAl の α_2/γ ラメラ構造 (M. Karadge et al., Met. Mat. Trans. A, 2003, Vol. 34A, pp. 2129-2138.)

これらの合金の耐酸化性を、750°C及び800°Cにおいて大気中で調べた。その結果、Agを含むTi-52Al-2Agは安定な Al_2O_3 層を表面に形成し、良好な耐酸化性を示した。

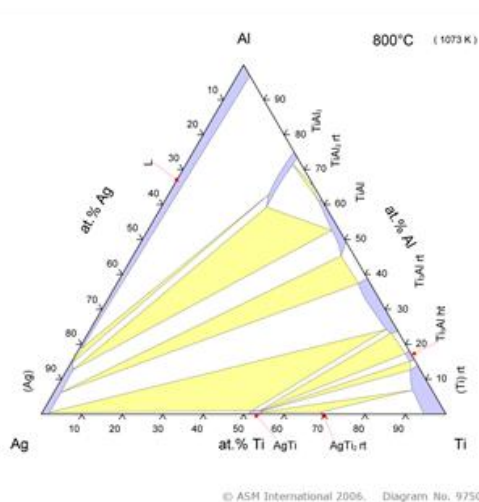


図3 800°CにおけるTi-Al-Ag三元系状態図 (H. L. Lukas, VCH, Vol. 3, 1990, pp. 82-87.)

そこで、Ti-Al-Ag三元系に着目し、コーティングに適した平衡相の探索を行った。800°CにおけるTi-Al-Ag三元系状態図を図3に示す。 γ -TiAlと α_2 -Ti₃AlはAg固溶体と三相平衡することがわかる。その部分を拡大し模式的に図4に示す。A-B-Cの平衡三角形内部では、 γ -TiAlと α_2 -Ti₃AlはAg固溶体

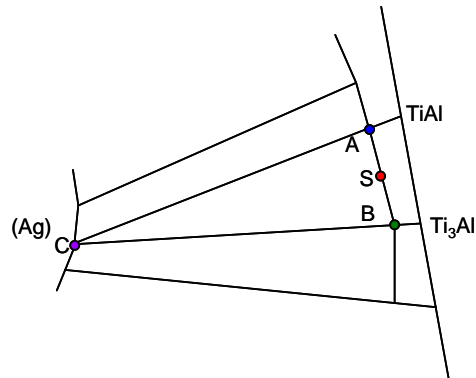


図4 三相平衡模式図

と三相平衡しており、Ti、Al、Ag各元素の活量が等しい。そこで、平衡する各相の組成分析を行った。その結果得られた、800°Cにおける γ -TiAl (A)、 α_2 -Ti₃Al (B)、Ag固溶体 (C) の組成を以下の表に示す。

表2 平衡相組成 (at%, 800°C)

	Ti	Al	Ag
A	51.0	46.0	3.0
B	59.5	38.0	2.5
C	2.0	6.0	92.0

点Aと点Bのタイライン上の合金と、平衡三角形内の合金は熱力学的に平衡するので、三角形内の全ての組成はコーティングの候補材となる。また三角形内のAl活量は一定であるため、理論的には Al_2O_3 の生成ポテンシャルも等しいと考えられる。そこで、三角形内で最もAl濃度の高い、点Aつまり γ -TiAl単相をコーティング材として用いれば、良好な耐酸化性が得られると結論した。これに対し、合金組成はタイラインAB上の組成であればコーティングと熱力学的に平衡するため、長時間の加熱においても基材/コーティング界面で相互拡散は起こらず、コーティング膜厚及び基材の機械的強度は保たれる。そこでタイラインAB上の組成、Ti-45Al-3.5Agを γ -TiAl合金として選定した。

選定した基材Ti-45Al-3.5Ag、コーティング材Ti-46Al-3Agを用いて拡散対を作製し、拡散実験を行った。図5に拡散対モデルを示す。800°C、100hの拡散試験後に断面観察を

行った結果、界面での合金元素の相互拡散は十分抑制されていることがわかった。

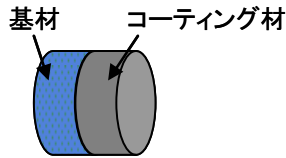


図5 基材/コーティング材バルク拡散対

コーティング施工技術の確立を目的として、開発済みのEQコーティング材BC-1 (Ni基合金用)を用いて溶射プロセスの検討を行った。第4世代Ni基単結晶超合金TMS-138Aを基材とし、ボンドコートとしてBC-1を溶射した。プロセスは高速フレイム溶射 (High Velocity Oxygen Fuel Spray, HVOF Spray) 及び減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spray, LPPS)を用いた。さらに表面にトップコートとして安定化ジルコニアを電子ビーム蒸着 (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD)を用いて施工し、図6に示す遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating, TBC) システムを作製した。

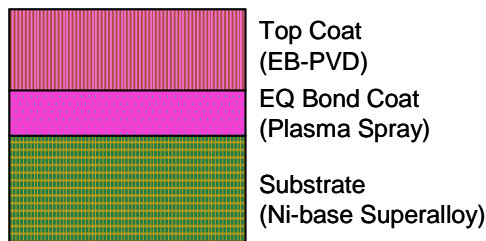


図6 TBCシステム

1135°Cにおいて1h加熱、室温で1h冷却を繰り返す熱サイクル試験を行った結果、図7に示すように、コーティングの剥離を生じるTBC剥離寿命はHVOFコーティングに比べてLPPSコーティングの方が5倍以上長く、優れた密着性を持ったボンドコートを施工する

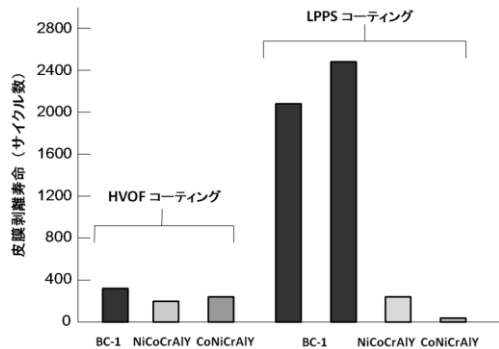


図7 TBC寿命試験結果

ことができたことがわかった。これは溶射組織内に含まれる溶存酸素濃度がLPPSコーティングでは非常に低く、耐酸化性が向上したためと考えられる。よって、EQコーティングの施工にはLPPSプロセスが最適であると結論した。

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)

[雑誌論文] (計1件)

- ① J. J. Liang, K. Matsumoto, K. Kawagishi, H. Harada, "Morphological evolution of thermal barrier coatings with equilibrium (EQ) and NiCoCrAlY bond coats during thermal cycling", Surface & Coatings Technology, 査読有り, Vol. 207, pp. 413-420, 2012.

[学会発表] (計1件)

- ① K. Kawagishi, K. Matsumoto, J. Liang, R. Wu and H. Harada, "Thermal cyclic life of EB-PVD TBC system", Thermal Barrier Coatings III, Irsee, Germany, August 7-12, 2011.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川岸 京子 (KAWAGISHI KYOKO)
独立行政法人物質・材料研究機構先進高温材料ユニット・主任研究員
研究者番号：40354295

(2) 研究分担者

なし

(2) 研究分担者

なし