

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420695

研究課題名(和文) 溶融塩電析と自己組織化による拡散障壁能を有する耐酸化コーティングの創製

研究課題名(英文) preparation of oxidation-resistant coating having diffusion barrier by molten salt electrodeposition and self-organization

研究代表者

原 基 (HARA, Motoi)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50156494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Ni, Hf, NiおよびAlの4段階電析により、Ni-Cr-Al合金上にNiアルミニド/Ni-Hf合金2層コーティングを作製した。2層コーティング試料の1373 Kでの耐サイクル酸化性をNiアルミニド単層コーティング試料と比較して調べた。2層コーティング試料の酸化速度は単層コーティング試料に比べ小さかった。サイクル酸化過程における2層コーティング試料のNiアルミニド層中のAl濃度の減少は、単層コーティング試料のそれに比べ小さかった。これは、Ni-Hf合金層のAl拡散障壁効果による。2層コーティングに生成したアルミナスケールは釘づけ形態を示し、これよりスケールの密着性は高くなった。

研究成果の概要(英文)：A bilayer coating consisting of Ni-aluminide and Ni-Hf alloy layers was prepared on Ni-Cr-Al alloy in four electrodeposition steps of Ni, Hf, Ni and Al. The cyclic oxidation resistance of the bilayer coating sample at 1373 K was examined with that of a single Ni-aluminide coating sample. The oxidation rate of the bilayer coating sample was lower than that of the single coating sample. A decrease in Al concentration in the Ni-aluminide layer for the bilayer coating sample during the cyclic oxidation was smaller than that for the single coating sample. This seems to result from a barrier effect of the Ni-Hf alloy layer against Al diffusion. An alumina scale formed on the bilayer coating showed a pegging morphology. This morphology led to improvement of the adherence of the scale.

研究分野：材料工学

キーワード：コーティング 耐酸化性 電析 溶融塩 ニッケルアルミニド 拡散障壁 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

-NiAl に代表される Ni アルミナイドは、保護的な Al₂O₃ スケールの形成のため、耐酸化コーティング材料として期待されている。しかし、Ni アルミナイドが 1200 K 以上の高温環境でコーティング材料として使用される場合、Ni アルミナイドと基材合金の間の Al 濃度の差により Ni アルミナイドから基材合金へ Al が拡散し、Ni アルミナイド中の Al 濃度が低下して Ni アルミナイド上に形成されるスケールの保護性が低下することが懸念される。報告者は、Ni₇Hf₂ が Al の拡散の障壁相になることに着目し、純 Ni 基材と Ni アルミナイド層の間に Ni₇Hf₂ から成る層の挿入を試みた。その結果、Ni アルミナイド層から基材 Ni への Al の拡散が抑制され、Ni アルミナイド層の耐酸化性が維持されることを見出した。この結果により、Ni アルミナイドと Al の拡散障壁相である Ni₇Hf₂ から成るコーティングが耐熱合金の耐酸化コーティングになり得ることが予想された。

2. 研究の目的

耐熱材料として使用される Ni-Cr-Al 合金を基材試料とし、簡便なコーティング法である電析法により Ni アルミナイド層を表面層、Ni₇Hf₂ 層を拡散障壁層とする 2 層コーティングの作製を試みる。さらに、作製したコーティング試料について 1373 K の大気中、熱サイクル下で酸化試験を行い、Ni アルミナイド/Ni₇Hf₂ 2 層コーティングのサイクル酸化挙動を調べると共に、2 層型コーティングが Ni 基合金の耐酸化性の向上に対し有効に作用することを明らかにする。

3. 研究の方法

基材試料には Ni-20mass%Cr-2mass%Al 合金を用いた。Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金・コーティングの作製は、Ni 電析、Hf 電析、Ni 電析、Al 電析の 4 段階の電析により行った。前半の Ni 電析と Hf 電析により Ni-Hf 合金層を作製し、後半の Ni 電析と Al 電析により Ni アルミナイド層を作製した。Ni の電析はワット水溶液を用い、20 mA/cm² の定電流電解により行った。電析時間は、Ni-Hf 合金の作製において 1.8 ks、Ni アルミナイドの作製において 7.2 ks とした。Hf および Al の電析は、3.5mol%HfF₄ および 3.5mol%AlF₃ を添加した NaCl-KCl 熔融塩 (1023 K) を媒体にして定電位電解 (3.6 ks) により行った。電析電位は、Hf および Al 電析においてそれぞれ -1.8 V および -1.4 V (vs. Ag/Ag⁺ (10mol%)) とした。コーティング試料のサイクル酸化試験は、1373 K の大気中において昇温、3.6 ks 保持、冷却を 1 サイクルとして計 200 サイクル行った。酸化試験前後の試料断面を走査電子顕微鏡 (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-Hf 合金コーティングの形態

図 1 (a) および (b) に、Ni-20mass%Cr-2mass%Al 合金上に Ni アルミナイド単層および Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングを施した試料の断面の反射電子線像ならびにライン分析の結果を示す。Ni アルミナイド単層コーティング試料 (a) では、基材上に厚さ約 60 μm の Ni₂Al₃ 相から成る表面層と厚さ約 20 μm の Ni から成る中間層が形成された。一方、Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティング試料 (b) では、単層コーティング試料と同様の Ni₂Al₃ 相から成る表面層とその内側に Ni から成る層が形成された。Ni 層の内側には厚さ約 10 μm の Ni-Hf 合金層が形成された。ライン分析結果より、この合金における Hf 濃度は約 20 at% であり、この合金が Ni₇Hf₂ 相により構成されることが推察された。

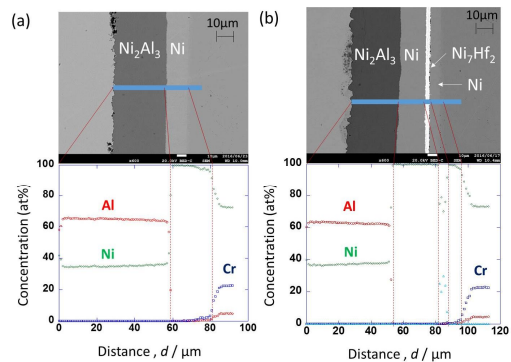


図 1 Ni アルミナイド単層(a)と Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層(b)コーティング試料の断面写真とライン分析結果

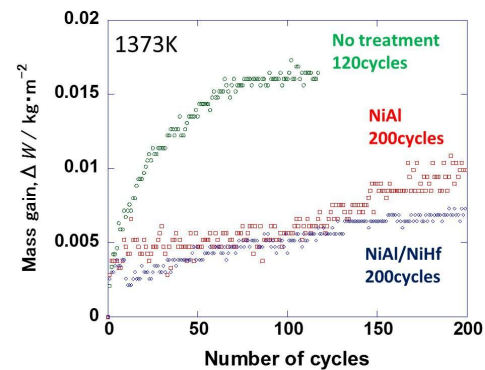


図 2 単層および 2 層コーティング試料のサイクル酸化試験の結果

(2) コーティング試料のサイクル酸化挙動

図 2 に、Ni アルミナイド単層および Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティング試料の 1373 K、大気中でのサイクル酸化試験の結果を示す。図中には、比較のために、未処理合金試料の結果も合わせて示す。未処理合金試料に比べるとコーティング試料の質量増加速度は小さく、耐サイクル酸化性の向上

にコーティングの効果が顕著であることがわかる。コーティング試料を比較すると、100 サイクル以降で2層コーティング試料の質量増加速度が小さい。これより、2層コーティングが単層コーティングに比べ高い耐サイクル酸化性を付与することがわかった。

(3) 酸化試験後のコーティングおよびスケール形態

図3に、Ni-20mass%Cr-2mass%Al合金上にNiアルミナイド単層コーティングを施した試料の3および200サイクル酸化試験後の試料断面の反射電子線像とライン分析結果を示す。Niアルミナイド表面層中のAl濃度は、3サイクル酸化試験後に酸化試験前の60 at%から40 at%に低下し、200サイクル後には20 at%に低下した。また両サイクルとも基材合金中へのAlの拡散が認められた。両サイクルともコーティング上に形成されたスケールはAl₂O₃により構成された。

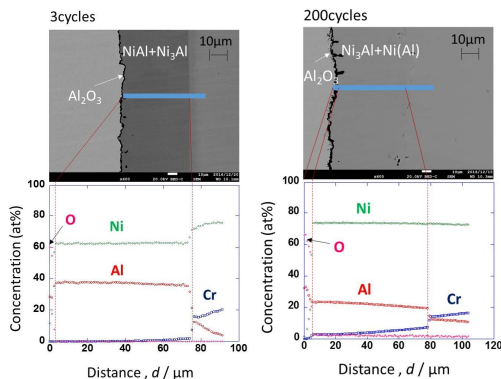


図3 単層コーティング試料の3サイクルおよび200サイクル酸化試験後の断面とライン分析結果

図4に、Niアルミナイド/Ni-Hf合金2層コーティングを施した試料の10および100サイクル酸化試験後の試料断面の反射電子線像とライン分析結果を示す。10サイクル酸化試験後では、Niアルミナイド層のAl濃度は約40 at%に減少した。Niアルミナイド層上にはAl₂O₃皮膜の形成が認められた。Niアルミナイド層の内側には厚さ約10 μmのNi-Hf合金層が観察された。Ni-Hf合金層中のHf濃度は約20 at%であり、この層はNi₇Hf₂相により構成されると推察される。Ni-Hf合金層の内側へはAlの拡散はほとんど認められない。これよりNi-Hf合金がAlの拡散障壁層になっていると考えられる。100サイクル酸化試験後では、Ni-Hf合金層が分解された様相を呈している。Niアルミナイド層中のAl濃度は表面部で約40 at%、内方部でも約30 at%を維持していた。Al₂O₃スケールは局部的にNiアルミナイド層中に深く侵入した形態(釘づけ形態)となった。侵入したスケール中にはHfO₂から成る粒子が認められた。このようなスケール形態は熱サイクル環境でのスケールの密着性を向上さ

せたと考えられる。

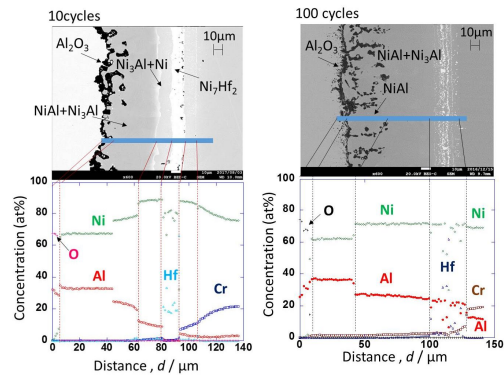


図4 2層コーティング試料の10サイクルおよび100サイクル酸化試験後の断面とライン分析結果

(4) サイクル酸化に伴うNiアルミナイド層中のAl濃度の低減抑制に及ぼすNi-Hf合金層の効果

図5に、Niアルミナイド単層およびNiアルミナイド/Ni-Hf合金2層コーティング試料のNiアルミナイド層表面部(スケール直下から20 μm深さの箇所)におけるAl濃度をサイクル酸化におけるサイクル数に対して示す。両試料ともサイクル数とともにAl濃度は低下するが、単層コーティング試料に比べ2層コーティング試料のAl濃度は高かった。これは、2層コーティング試料ではNi-Hf合金層がAlの基材への拡散を抑制したこと、およびNi-Hf合金層からNiアルミナイド層に溶解したHfがAl₂O₃スケールの釘づけ形態を導き、Al₂O₃スケールの剥離を抑制したことによると考えられる。

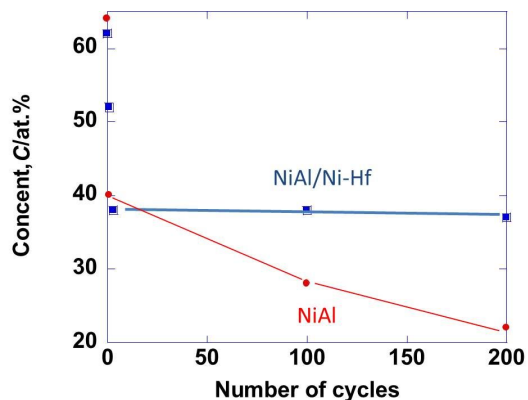


図5 単層および2層コーティング試料のNiアルミナイド層表面部のAl濃度のサイクル数による変化

(5) Ni-Hf合金層の耐サイクル酸化性に及ぼす効果

図6に、Niアルミナイド/Ni-Hf合金2層コーティング試料の耐サイクル酸化性向上に及ぼすNi-Hf合金層の効果を模式的に示す。2層コーティング試料では、Niアルミナイド層から基材金属へのAlの拡散が抑制された。さらに、酸化過程においてNi-Hf合金の分解

に伴い、Hf が表面側に拡散し、 Al_2O_3 皮膜の釘づけ形態を導いたと考えられる。Ni-Hf 合金層のこのような効果により、Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティング試料では、耐サイクル酸化性が向上したと考えられる。Al の拡散障壁層を耐酸化コーティングに利用する試みは国内外で行われているが、拡散障壁層が拡散抑制に寄与するのみならず拡散障壁層成分が耐酸化層 (Ni アルミナイド層) 中に添加されスケールの耐剥離性に寄与することを見出した報告はなく、これを見出したことは本研究の大きな成果である。しかし、1373 K という高温では拡散障壁層である Ni-Hf 合金が完全に分解するため、本 2 層コーティングはより低温で使用される Fe 基耐熱合金に使用されることが適当と考えられる。今後、本 2 層コーティングを Fe 基耐熱合金に施した場合の耐酸化性を調べる予定である。

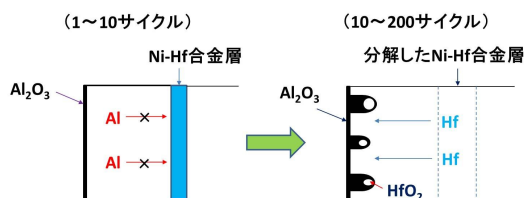


図 6 Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティング試料の耐サイクル酸化性向上に及ぼす Ni-Hf 合金層の効果

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

佐藤菜花, 水野 周, 福本倫久, 原 基 :
Co 上への Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングの作製と耐サイクル酸化性, 日本金属学会秋季講演大会, 大阪大学, 2016 年, 9 月.

内田祥汰, 佐藤菜花, 福本倫久, 原 基 :
Ni 基合金への Ni アルミナイド/Ni-Hf 合金 2 層コーティングの作製と耐サイクル酸化性, 日本金属学会秋季講演大会, 北海道大学, 2017 年, 9 月.

S. Uchida, N. Sato, M. Fukumoto and M. Hara: Preparation of Ni-Aluminide/Ni-Hf Alloy Coating on Ni-20mass%Cr-2mass%Al Alloy by Electrodeposition and Cyclic Oxidation Resistance, International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion, Matsue(Japan), 2018. (to be published)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 基(MARA, Motoi)

秋田大学理工学研究科・教授

研究者番号：5 0 1 5 6 4 9 4

(2) 研究分担者

福本 倫久 (FUKUMOTO, Michihisa)

秋田大学理工学研究科・准教授

研究者番号：2 0 3 4 3 0 6 4

(3) 研究協力者

佐藤 菜花(SATO, Naka)