

Ni 基超合金に対する Al 拡散処理に関する研究

北 山 誠 二*・松 木 宣 道**

Studies of Al Diffusion Processing to Ni Base Super Alloy

Seiji Kitayama and Norimiti Matsuki

This study investigated the influence of the case added with Si and Cr into Al powder on the growth behaviour of processed layer and on the composition and the thickness of processed layer in the Al diffusion processing using the pack method for Ni base super alloy. Results obtained are outlined as follows :

- (1) The growth behaviour of processed layer formed on the Ni base super alloy is conformed with the parabolic law in both processings with Al-Si and Al-Cr, and the processing temperature and the thickness of processed layer show Arrhenius type temperature dependency in both processings with Al-Si and Al-Cr. The activation energy required to form the processed layer was also about 225 kJ/mol in both processings .
- (2) In the Al-Si processing, Ni-Al is formed by combining the base material with Al deposited on the surface. When increased Si quantity, the formation rate of NiAl layer is lowered. In the Al-Cr processing, a processed layer having the inclusion of Al and Cr on the surface of base material is formed, and Al is dispersed more quickly into the base material than Cr by the difference of diffusion coefficient and consequently a Cr concentrated layer is formed on the surface of processed layer.

1 緒言

近年, ガスタービン機関はCO₂やNO_xの排出を規制するために, 新しいシステムの開発や機関の高効率化が進められている⁽¹⁾. ガスタービンの熱効率を高めるためには主に燃焼温度の高温化によるため, 耐熱材料はより過酷な条件で使用する傾向にある. このため耐熱合金で高温強度と耐酸化性の両特性をもつことは困難になってきている. 従って, 強度は基材で持たせ, 耐酸化性は基材にコーティングを施し防ぐことが考えられている⁽²⁾.

* 機械工学科 ** 現在 東芝エンジニアリング(株)

高温部材へのコーティングに関しては工業的に低コストで作業が容易で、また良好な表面が得られるAlコーティングが用いられる⁽³⁾。しかし、Alコーティングは高応力、高温下で用いられるため機械的、化学的な劣化を生じる。特にコーティング表面では形成するプロテクトスケールである Al_2O_3 は酸化や熱衝撃によって剥離を起こし易い⁽⁴⁾。また、処理層/基材の界面ではコーティングしたAlが基材中に二次拡散して、コーティング層の耐酸化性を低下させる⁽⁵⁾。この劣化を抑える対策として、AlコーティングにSiやCrなどの第二元素を添加することによって、高温環境においても安定な特性を有する拡散層を得ようとする方法が考えられる。また、最近では超合金上へセラミックスをコーティングするTBC (Thermal barrier Coating) の研究も行われているが、一般に熱衝撃性が不良で、コーティング層の密着性を改善するための努力が行われている⁽⁶⁾。基材上に遮熱コーティングを施す前に、基材表面に耐酸化性に優れた層を形成することができれば熱衝撃による遮熱層の剥離を抑制する事が期待できる。

そこで、本研究ではNi基超合金に耐酸化性被覆としてSiやCrを添加したAl-SiおよびAl-Cr拡散処理を施し、拡散処理層の形成挙動やSiやCrの添加による処理層の組成や構造におよぼす影響について検討した。

2 実験方法

供試材はガスタービンの動翼に用いられているNimonic263およびMar-M247である。これらの化学組成を表-1に示す。試験片は直径20mm、厚さ5mmの円板状に切断加工後、エメリーペーパーで#1000まで研磨し、有機溶剤中で超音波洗浄したものを使用した。

表-1 供試材の化学組成

Element (mass%)	Cr	Co	Mo	W	C	Si	Al	Ti	Ni
Nimonic263	20.03	19.63	5.97	---	0.06	0.16	0.38	2.16	Bal.
Mar-M247	8.21	10.01	0.67	9.97	0.15	0.01	5.55	1.02	Bal.

拡散処理はパック法によって行った。このプロセスは図-1に示すようなSUS304鋼製のレトルトにパック粉末と試料を充填し、Ar気流中で所定の処理時間保持した。

パック粉末はAl-SiおよびAl-Cr処理用として拡散材のAlとSiの混合粉末(#200) およびAlとCrの混合粉末(#200)。また、活性剤として NH_4Cl 、焼結防止剤として Al_2O_3 を混合したものを用いた。本研究では各処理層の形成メカニズムを明らかにするため、粉末比をAl-Si処理ではAl/Siを80/20の粉末30mass%、Al-Cr処理ではAl/Crを10/90の粉末40mass%

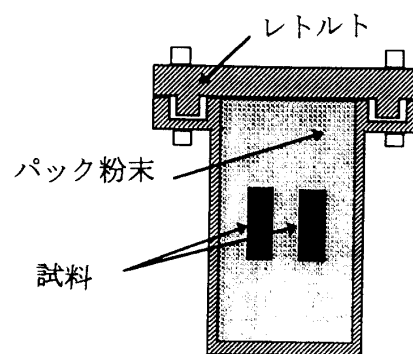


図-1 パック処理用レトルト

として、種々の処理温度および処理時間について処理を行った。処理後の試料は切断して処理層の断面組織を観察すると共にEPMAによって合金組成の分布を調べた。また形成された化合物はX

線回折によって同定した．なお使用したパック組成と処理条件を表-2に示す．

表-2 パック組成と処理条件

Specimen	Powder composition (%)						Treatment condition	
	Ratio	Al	Si	Cr	NH ₄ Cl	Al ₂ O ₃	Temperature (K)	Time (hr)
Nimonic263	90Al/10Si	27.0	3.0	--	3	Bal.	1273	6
	80Al/20Si	24.0	6.0	--				
	70Al/30Si	21.0	9.0	--				
Mar-M247	10Al/90Cr	4.0	--	36.0	3	Bal.	1273	6
	20Al/80Cr	8.0	--	32.0				
	30Al/70Cr	12.0	--	28.0				

3 実験結果および考察

3-1 Al-SiおよびAl-Crコーティングにより形成される処理層

図-2にAlコーティングを施したNimonic263およびMar-M247の処理層断面のSEMによる観察の結果をの一例を示す．図中より, Al-Siコーティングの場合はNimonic263やMar-M247上に形成された処理層は共に単一層で構成されており, 層中には析出物はいずれも観察されない．また, EPMAの分析結果からNimonic263中のSiは表面から20~40 μm 付近に5%程存在しているが, Mar-M247の場合には極表面に存在する程度で層中にSiは認められなかった．また, 表面に析出し, 拡散したAlはAlNiの化合物として100~150 μm の厚さで合金層を形成している．

一方, Al-Crコーティングの場合は両合金ともに拡散層は二層から成っている．EPMA分析の結果, 表面近くの一層はCr rich層である．第二層の部分にはCrやMo, Wが濃化していることが判った．これは, 処理層形成の際にコーティング/基材界面に基材中に固溶限を超えた元素が濃化したものと考えられる⁽⁶⁾．

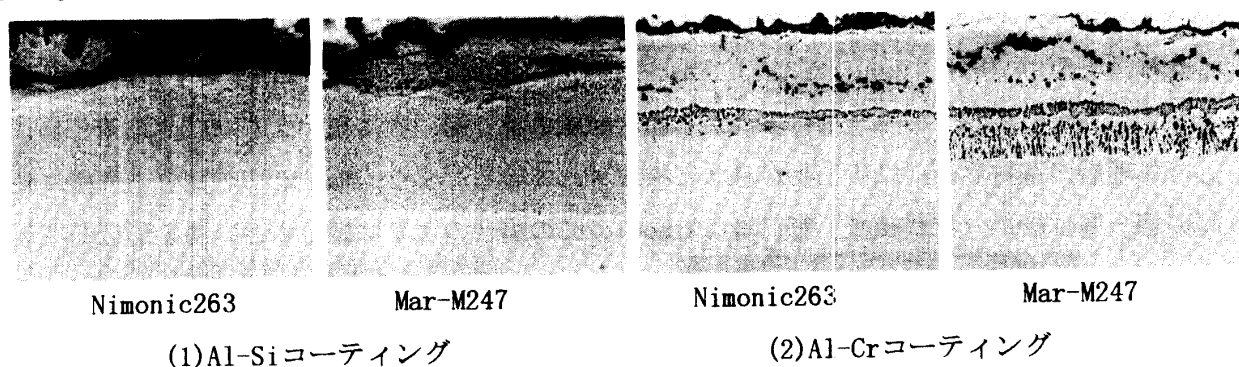


図-2 Al-SiおよびAl-Crコーティングを施した各試料の断面組織

3-2 処理層厚さにおよぼす処理温度および処理時間の影響

図-3(a), (b)にNimonic263およびMar-M247上に形成された処理層の厚さと処理時間の関係を示す．図から明らかなように両合金とも形成する処理層の厚さは処理時間の平方根に比例して厚さは増加する傾向が認められる．

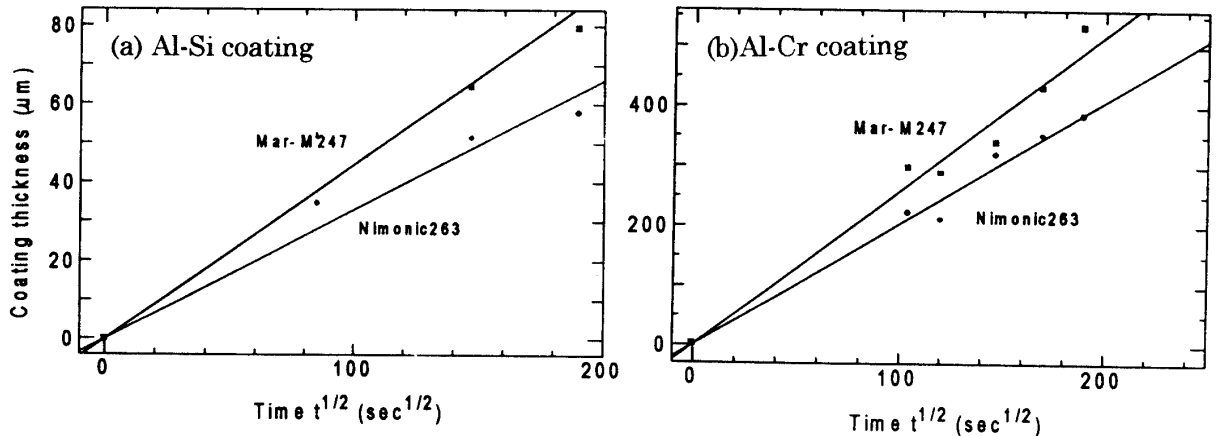


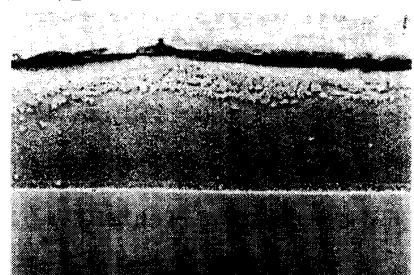
図-3 各コーティングにおける処理層厚さと処理時間の関係

3-3 処理層組成におよぼすAl/SiおよびAl/Cr比の影響

Nimonic263およびMar-M247上にAl-Siコーティングを施した場合, 両合金ともにNiAlの処理層を形成する. 図-4(a), (b)にNimonic263上のAl-Si処理層のSi添加量を変化させたときの断面組織を示す. 図中より, Siの添加量が少ない場合は, 処理層の表面付近に粗い大きな化合物が多く存在する. また, Siの添加量を増加すると処理層は微細な化合物が均一に分布した組織となることが明らかになった. なお, Mar-M247の場合にはSiは処理層の表面に微量存在しているが, Siの添加量を増加しても処理層の組織に変化は認められなかった.



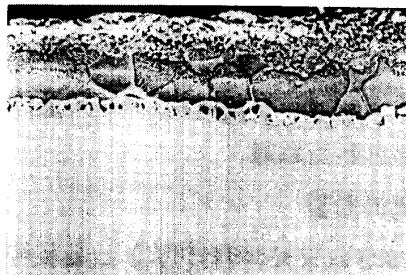
(a) 3 mass%Si添加の場合



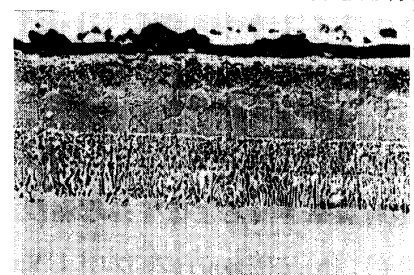
(b) 9 mass%Si添加の場合

図-4 Nimonic263上にAl-Siコーティングした場合の断面組織

次に, 図-5(a), (b)にNimonic263およびMar-M247上のAl-Cr処理層のSEMによって観察した結果を示す. Nimonic263上の処理層は表面から粒状組織の第一層, 次に粗い大きな粒界の第二層, そして処理層/基材界面には析出物が層状に構成されている. また, Mar-M247の場合も同様に処理層の第一層は細かい粒状組織, 第二層はNimonic263の場合のよりは幾分小さい層を形成している.



(a) Nimonic263



(b) Mar-M247

図-5 Nimonic263およびMar-M247上のAl-Cr処理層の断面組織

しかし、第三層処理層/基材界面付近の第三層には針状組織が厚く観察される。

図-6 に Nimonic263 および Mar-M247 に Al-Cr コーティングを施した場合の Cr 量を変化させた時の処理層の深さ方向について合金組成を EPMA で分析した結果を示す。図中より、Al/Cr 比 10/90 ではクロマイド層を形成し、Al/Cr 比を 20/80 および 30/70 に変化させると処理層表面には Cr 拡散層を形成し、処理層内部に Al 濃化層を形成が認められた。

一方、Nimonic263 上の Al-Cr コーティングは Al/Cr 比 40/60 ではアルミナイド層を形成し、Mar-M247 の Al-Cr 処理層は Al/Cr 比 30/70 でアルミナイド層の形成が認められた。

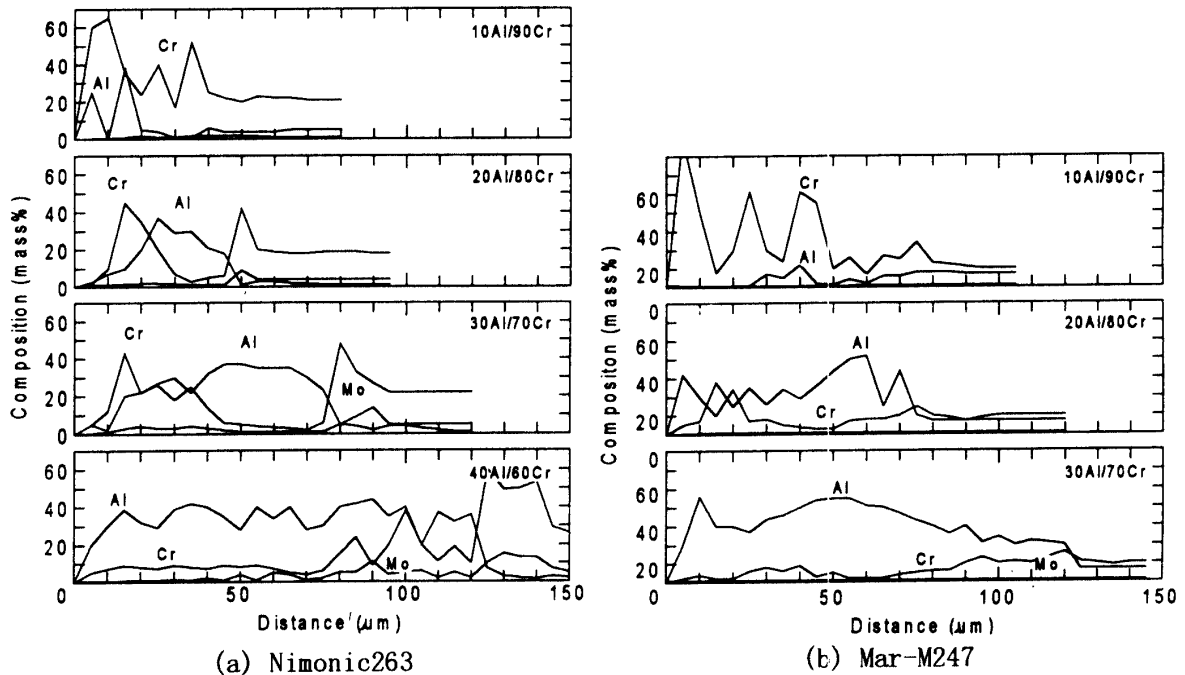


図-6 Al-Cr コーティング層断面の EPMA による分析結果

3-4 処理層厚さに及ぼす Al/Si や Al/Cr 粉末比の影響。

図-7 には Nimonic263 や Mar-M247 上の Al-Si や Al-Cr 処理層厚さとパック粉末中の Si や Cr の添加量の関係を示す。両合金ともパック粉末中の Si や Cr 量を増加させると処理層厚さは減少する。

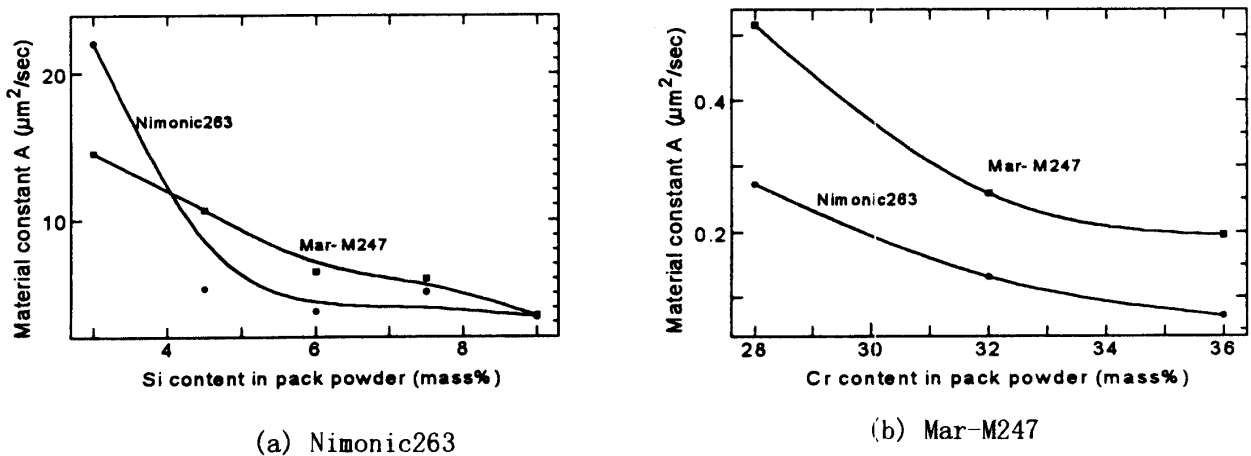


図-7 Nimonic263 と Mar-M247 の Al-Si, Al-Cr 処理層厚さとパック粉末中の Si, Cr の添加量の関係

3-4 Al-SiおよびAl-Crコーティング層の成長挙動

Ni基上のAl-SiやAl-Crコーティングによる処理層の厚さは図-3に示すように放物線則に従って成長すると考えられる。この成長挙動は従来のアルミナイズ処理の成長速度則と同様、コーティング厚さ W は処理時間に対して式(2)の放物線則で表現できる⁽⁷⁾。

$$W=kt^{1/2} \quad (1)$$

(1) 式の k は放物線則を律する速度定数である。図-3の処理層厚さと処理時間の平方根の値の関係から速度定数を求めた。その結果、Al-SiコーティングではNimonic263 ($k=2.026$) < Mar-M247 ($k=2.804$)の順に高い値を示し、またAl-CrコーティングではNimonic263 ($k=0.3501$) < Mar-M247 ($k=0.418$)の順に高い値を示す。図-7は各処理温度での速度定数 k^2 の対数値を求め、処理温度の逆数に対してプロットしたものである。この図より明らかなようにAl-SiやAl-Cr処理層の成長過程は式(2)に示すArrhenius型の温度依存性を示す。

$$k^2=A\exp(-Q/RT) \quad (2)$$

上式の A は材料定数、 Q :活性化エネルギー、 R :ガス定数である⁽⁷⁾。

この図の各直線の傾きから、Alコーティングにおいて処理層の形成に要する見かけの活性化エネルギーを求めた。その結果、活性化エネルギーは両コーティングともに約225kJ/molであった。この値はNi中のAl, SiおよびCrの活性化エネルギー 268kJ/molおよび258kJ/molの値に近い値である。従って、処理層中のAl, CrおよびSiの含有量は拡散よりはレトルト内の化学反応で基材の表面へ析出する拡散元素の量が影響すると考えられる⁽⁸⁾。

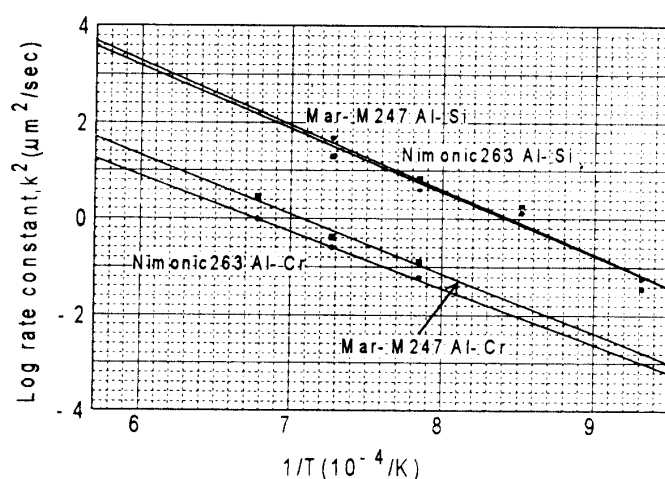


図-8 反応速度定数の温度依存性

4 結言

本研究はNi基超合金に対するパック法によるAl拡散処理において、Al粉末中にSiおよびCrを添加した場合の処理層の成長挙動や処理層組成や厚さにおよぼす影響について検討した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) Ni基超合金上に形成する処理層の成長挙動はAl-Si, Al-Cr処理とも放物線則に従い、処理温度と処理層の厚さはAl-SiおよびAl-Cr処理層ともArrhenius型の温度依存性を示す。また、処理層の形成に要する活性化エネルギーは両者とも約225kJ/molであった。
- (2) Al-Si処理では基材と表面に析出したAlと化合しNiAlを形成する。Si量を増加するとNiAl層の形成速度を低下させる。
- (3) Al-Cr処理では基材の表面にAl, Crが混在する処理層が形成され、拡散係数の差によりAl

はCrよりも速く基材内へ拡散し、結果的に処理層の表面にCrの濃化層を形成する。

参考文献

- (1) L.Southall,G.McQuirran: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power,118,(1996),57
- (2) C.Duret,R.Pichoir: Protective Coatings for High Temperature Materials: Chemical Vapor Deposition and Pack Cementation Processes,Coatings for High Temperature Applications, Edited by E.Lang,Joint Reserch Center,Petten Establishment, The Netherlands,(1983),48 Time(Hr) Powder composition
- (3) W.F.Gale,T.C.Totemeier,and J.E.King: Metall. Trans.A,26A,(1995),949. Treatment condition 234
- (4) S.J.Grisaffe : Captor 12 Coatings and Protection, The Superalloys,John Wily and Sons.Ins, New York, (1972),341.
- (5) R.A.Rapp : Pack Cementation Aliminide Coatings on Superalloys:Codeposition of Cr and Reactive Elements(RE),Chromium and Reactive Element(RE)-Modofied Aliminide Diffusion Coatings on Super alloys:environmental Testing, Ohio State University, Technical Report1,2, AD-A258 027, (1992).
- (6) Akira Kawasaki,Ryuzo Watanabe,Masaaahiro Yuki,Yasumasa Nakanishi and Hisaichi-Onabe: Trans. JIM,37,(1996),778.
- (7) S.R.Levine,R.M.Caves: J Electro Chem Soc Solid-State Science and Technology,121,(1974),1051.
- (8) 帆足純, 吉本三則, 勝田実, 吉田宏 : 鉄と鋼, 56, (1970), 1880.

(平成9年12月5日受理)