

学位論文題名

Microstructural Study of
Re-based Diffusion Barrier in Ni-based Alloy

(Ni 基超合金中の Re 基拡散障壁の微細組織学的研究)

学位論文内容の要旨

超高温タービン材料として Ni 基超合金が使用されているが、燃焼ガス温度の高温化のためのキー技術は熱遮熱コーティングである。これは数十ミクロンレベルの多層膜構造からなるが、高熱効率を目標として使用温度を上昇させると、相互拡散による組織変化と母材劣化が大きな問題であり、これを解決するための革新的拡散障壁 (バリア) の研究が盛んに行われている。しかし、そのマイクロ・ナノレベルの評価法および物性等の研究は緒についたばかりであり、その工学的意義は大きい。本研究は熱遮熱コーティング技術の中核をなす拡散バリアを微細組織学の観点から検討し、数十ミクロン以下の多層構造、特に Re 基拡散バリアの性状、物性、使用状況での安定性を明らかにするものである。本論文は 8 章で構成され、各章の概要は以下の通りである。

第一章は序論で、タービン用耐熱材料に関する研究の背景と、その材料開発の課題などから TBC 構造、特に拡散バリアの重要性を述べた。

第二章では現在までの研究で得られた拡散バリアの知見をまとめた。本研究での拡散バリアはメッキ法により作成されるため、その方法と特徴について詳述した。また、本研究の目的を明確に示した。

第三章は拡散バリアを中心として基板から外層までのマクロ構造を述べた。特に、高精度の観察を可能とするために、従来の断面試料作成法では避けられなかった表面加工層をイオンビームで除去する手法 (クロスカットポリッシャー) を適用し、FE-SEM や EBSD による組織解析を行った結果、いくつかの新しい知見をえた。拡散バリアと基板、接合層との界面は平坦ではなくジグザグに入り組んでおり、結合性は高いと判断された。形成したバリア層は Cr、Re に富み Ni が減少するが、Al は少ないという特徴があり、層内での組成はほぼ均一であった。また、バリア層中には析出物と付随したポアが出来る。組成分析の結果、この析出物は Al_2O_3 であると推定した。この成因はメッキ時に混入した酸素と基板からの Al の拡散であると推定した。また、従来から諸説があった拡散バリアの結晶構造について、EBSD による解析の結果、 σ 相が最も妥当であった。いっぽう、バリア層界面に近い基材には結晶方位のずれ、多結晶化、 γ' 析出の粗大化が生じた。これは成膜時の熱応力による回復現象や局部的組成変化による γ' 析出の安定性が関わると推論した。

第四章は拡散バリアを中心として基板から外層までのマイクロ・ナノ構造を述べた。特に、材料特性の異なる多層構造の薄膜試料作成を可能とするため、イオンビームスライス法を適用し、HRTEM、SADF、EDS、CEBD によるナノ構造解析をはじめを行い、いくつかの新知見を得た。まず、バリア層は粗大な多結晶で、ポイド中には Al_2O_3 が析出していることが明らかとなった。HRTEM と

結晶モデルの解析からバリア層の結晶構造は規則性を有する σ 相であり、かつ格子定数も求められた。バリア側の基板には高密度の転位があり、熱応力の緩和に寄与していると思われる。いっぽう、外層には γ/γ' 構造が発達したことから、内部からAlが拡散することが示された。

第五章はメッキ処理からCrパックスメンテーションによる拡散バリアの形成について、多層構造の断面観察からその過程を検討した。Re-Ni層はメッキ状態で非晶質であり、クラックも存在する。熱処理中の外層の成長は拡散律速と認められるのに対して、バリア層は拡散律速には従わない。これはバリア層の形成初期にはクラックを通じたチャンネル拡散が優勢であるが、連続層の完成に伴い拡散が抑制されることが実証された。また、この過程で、基板側は多結晶化し、バリア層中の組成は基板に対するNiの固溶限に沿って変化することが明らかになった。

第六章はバリア層を形成した後にAlリザーバーを積層した試料に、真空アニールや酸化環境を模擬した場合のバリア層の安定性を微細組織の観点から検討した。真空アニールの場合、Crは昇華して濃度が著しく減少するため、バリア層の両側に γ' 相の形成を促進した。酸化アニールの場合、バリア層のReは γ 相に固溶するため層厚は減少し、また、隣接する基板には γ' 相が形成された。各層の組成と高温の状態図の検討から、バリア層が γ' または β 相と隣接した場合、相互拡散が抑制されることによりバリア層の熱的安定性が高くなることがわかった。

第七章、第八章は総括的議論と結論である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 教 授 鷗 飼 重 治
副 査 教 授 黒 川 一 哉
副 査 教 授 渡 辺 精 一
副 査 助 教 授 橋 本 直 幸

学 位 論 文 題 名

Microstructural Study of Re-based Diffusion Barrier in Ni-based Alloy

(Ni 基超合金中の Re 基拡散障壁の微細組織学的研究)

本論文は、超高温タービン材料として使用されている Ni 基超合金の熱遮熱コーティングの微細構造に関する基礎的研究である。高熱効率化の要求から使用温度を上昇させると、相互拡散による材料の組織変化と劣化が大きな問題となるため、この解決のために革新的拡散障壁 (バリア) の研究が最近盛んに行われている。そのマイクロ・ナノレベルの評価や物性の研究は開始されたばかりであり、その成果は工学的にも期待は大きい。本論文は、このような必要性に基づき、熱遮熱コーティング技術の中核をなす拡散バリアの挙動について微細組織学の観点から検討し、特に Re 基拡散バリアの性状、物性、使用状況での安定性を明らかにしたものである。その主要な成果は次のように纏められる。

メッキ・熱処理法によるバリア層の形成過程を微細組織から検討している。メッキ状態で Re-Ni 層は非晶質であり、また水分等の残留物を含んでいる。Cr 拡散処理によるバリア層の成長は初期には拡散律速ではないが、後期には拡散律速になる。この特異的挙動は微細構造の変化によるものであり、熱処理の初期にはメッキ層に垂直なクラックが生じるが、時間の経過とともにそれらが埋まり連続的な膜になることを明らかにした。

バリア層に平行なクラックが生じる場合がある。これは基板に比べてバリア層の熱膨張係数が小さいために、冷却時の熱応力が原因とするとしている。このクラック形成は Cr 濃度が高くなるに従って顕著になるため、低 Cr ならば抑制できることを示した。また、バリア層の組成は Ni の固溶限に従い変化することを、疑 3 元系状態図に基いて説明した。

マイクロ構造の観察によると、バリア層の組成はほぼ均一だが、Al 酸化物の析出を伴うボイドが形成することを示し、これは残留ガス成分と拡散した Al の反応によると推定した。また、電子後方散乱法による測定から、バリア層の結晶構造が正方晶の σ 相であり、さらに、これに接する基板と外層の一部が多結晶化していることを初めて明らかにした。多結晶化は冷却時の熱応力により説明した。

マイクロ構造 (内部構造) の観察から、バリア層は多結晶であり、正方晶で規則構造の σ 相と同一し、格子定数等をはじめて決定した。また、基板とバリア層との界面近傍には高密度の転位があり、部分的に多結晶化していることを示した。この原因は同様に冷却時の熱応力が原因するとした。

σ 相の電子線回折強度を計算した結果、Re-W, Cr-Mo, Ni-Co が元素ペアとして置換することにより結晶格子を作っているという重要な知見を得た。これを考慮した疑 3 元状態図中の σ 相領域と測定した組成が一致したことから、組成を適切に選択すると σ 層の物性を変化できるため、クラックの発生などを防止できる可能性があるとしている。

いくつかの極端な条件を設定し、バリア層の熱的安定性を検討した結果、高 Al 側界面では安定だが、低 Al 側界面では不安定であるという重要な知見を得た。従って、バリア層の安定化のためには接する層の Al 濃度を高く保てばよい、という重要な知見を得た。

これを要するに、著者は、Ni 基超合金の Re 基拡散バリアの微細組織学的研究を行い、その結晶学的性質をはじめて明らかにし、欠陥を少なくするための条件や、さらには、実使用環境でのバリア層の安定性についても重要な指針を得た。これは、超高温ガスタービンなど未来型エネルギーシステムの材料開発において重要な知見であり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。