

学 位 論 文 題 名

実験状態図によるバリアコーティングの
高温組織安定性に関する研究

学位論文内容の要旨

ガスタービンやジェットエンジンの熱効率向上は、 CO_2 排出量削減のための実効的対策の一つであるため、熱効率向上を目的に、燃焼ガスのタービン入口温度は年々上昇している。特に、タービン入口温度の上昇は動翼材として用いられる Ni 基超合金と、遮熱性および高温耐酸化性を有する遮熱コーティング間の相互拡散を助長する。ボンドコート層中の Al の内方拡散は保護的な Al_2O_3 スケールを形成するための Al 濃度を減少させ、コーティングの耐酸化性を低下させる。一方、Ni 基超合金側では $\gamma+\gamma'$ 二相組織の崩壊や TCP 相と総称される化合物相の析出による基材の強度低下、さらにはボンドコート層と Ni 基超合金の間に形成される二次反応層 (Secondary Reaction Zone) により、動翼材の有効断面積が減少し、耐クリープ特性に大きな影響を及ぼすことが報告されている。これら相互拡散を抑止するため、Ir、 $\alpha-Al_2O_3$ 、AlN、AlON、 α -Cr、Re 等のバリア層を挿入した研究が行われているが、基材とコーティング間に挟まれたバリア層は時間の経過とともに分解・消失するため、現在までに実用化されていない。

本研究は、Ni 基超合金に適用するバリアコーティングの高温組織安定性を明らかにするため、その基礎となる Re を含有する合金系の実験状態図と関連付けて Ni 基超合金 / バリア層 / Al リザーバ層 / Al_2O_3 皮膜からなるコーティングシステムを理解することを目的としている。すなわち、(1)Re-Cr-Ni および Ni-Al-Re 系における 1150 °C の等温状態図を明らかにし、(2)Ni-Al-Re-Cr 系 σ 相と Ni-Al 系の各相 (γ 、 γ' 、 β) とのタイライン組成について調査し、さらに (3) 拡散対実験、酸化試験、熱処理実験によりバリアコーティングの高温組織安定性について検討した。

本論文は全 7 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒論であり、Ni 基超合金および種々のコーティングの概要とその研究動向について述べるとともに、本研究の工学的背景および目的について述べている。

第 2 章においては、実験方法としてアルゴンアーク溶解法および放電プラズマ焼結法により作製した Re を含有する合金系の組成、熱処理実験、さらに熱処理後に急冷した試料の評価をそれぞれ示している。

第 3 章においては、Re-Cr-Ni 系の状態図について、特に Re と Cr を含有する γ 相とバリア層の基本組成である σ 相とのタイライン組成を詳細に調査した。その結果、 γ 相、 α 相および δ 相とタイラインを結ぶ σ 相の組成、さらに (γ 、 σ 、 α) および (γ 、 σ 、 δ) 三相共存領域と各相の相境界線を明らかにした。また、 σ 相中の Ni 固溶量は 19.8~23.4at% であり、 γ 相とタイラインを結ぶ σ 相の Cr 濃度は Ni 固溶量の増加に伴い、23.8at% から 60.3at% まで増大することを明らかにした。

第 4 章においては、Ni-Al-Re 系の状態図について、特に δ 相と Ni-Al 系の各相 (γ 、 γ' 、 β) との

タイライン組成から、 γ 相、 γ' 相およびその二相領域に関する Re の固溶挙動、さらには β 相および Ni_2Al_3 相への Re の固溶限を詳細に調査した。その結果、 γ 、 γ' 、 β (~49at%Al) 相に含有する Re 濃度は、 γ (10.3at%Al) 相の 3.3at%Re から γ (15.9at%Al) 相の 2.2at%Re、 γ' 相の 1.3at%Re、 β (49at%Al) 相の 0.1at%Re へ Al 濃度の増大とともに減少した。一方、Ni-Al 系の各相 (γ 、 γ' 、 β) とのタイラインを結ぶ δ 相の Al 濃度は、Al 濃度の増大とともに 0.1at%Al から 1.8at%Al に増大することを見出した。

第 5 章においては、1150 °C における Ni-Al-Re-Cr 系の σ 相と γ 、 γ' および β 相のタイライン組成を詳細に調査した。その結果、56.7at%Re-25.0at%Cr-18.1at%Ni-0.2at%Al の組成を有する σ 相は 2.9at%Re と 9.0at%Cr を含む γ (14.6at%Al) 相、58.3at%Re-25.0at%Cr-16.6at%Ni-0.1at%Al の組成を有する σ 相は 1.2at%Re と 4.2at%Cr を含む γ' (21.0at%Al) 相、45.8at%Re-39.3at%Cr-14.2at%Ni-0.3at%Al の組成を有する σ 相は 0.4at%Re と 5.0at%Cr を含む β (29.5at%Al) 相とそれぞれ二相タイラインを示した。また、 β 相中の Al 濃度が 48.7at% から 56.0at% に増大するとき、共存する相は σ 相から Re_4Al_{11} 相に変化することから、Al リザーバ層として Al-rich β (56.0at%Al) 相を採用すると、 σ 相は分解し、 Re_4Al_{11} 相に変化することを見出した。

第 6 章においては、Ni 基超合金および Re-Cr-Ni(-W) 系 σ 相に適した Al リザーバ層の組成、組合せを提案することを目的に、Ni 基超合金上に形成した σ 相と Ni-Al 系合金の拡散対実験、Ni 基超合金にバリアコーティングを施した試料の酸化試験、1150 °C における Ni-Al-Re-Cr-W 系合金の熱処理実験から総合的に検討した。その結果、拡散対実験では σ 相が両サイドを γ' 相あるいは β 相に挟まれた構造を有するとき、 σ 相と γ' 相および σ 相と β 相との間にはそれぞれタイライン組成が存在した。酸化試験では、 σ 相が Ni 基超合金側への Al の内方拡散と Ni 基超合金からの合金元素の外方拡散を抑制し、Ni 基超合金の組織安定性に対しても有効に機能し、さらに Al リザーバ層の Al 濃度が維持されることにより、耐酸化性が良好であることを示した。熱処理実験では、 γ' (23.4at%Al) と β (32.8at%Al) の二相組織を有する σ 相中の Al 固溶量は 1.1at% であり、一方、 β (52.2at%Al) 相では σ 相中の Al 固溶量が 12.6at% に増大することを見出した。バリアコーティングの高温組織安定性の観点から、Ni 基超合金および最適な Al リザーバ層は $\gamma' + \beta$ の二相組織を有し、その Al 濃度はおよそ 30at% であることを結論づけている。

第 7 章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	黒 川 一 哉
副 査	教 授	大 貫 惣 明
副 査	准教授	大 笹 憲 一
副 査	准教授	三 浦 誠 司
副 査	教 授	鵜 飼 重 治

学 位 論 文 題 名

実験状態図によるバリアコーティングの 高温組織安定性に関する研究

ガスタービンやジェットエンジンの熱効率向上は、 CO_2 排出量削減のための実効的対策の一つであるため、燃焼ガスのタービン入口温度は年々上昇している。タービン入口温度の上昇は、動翼材として用いられる Ni 基超合金と遮熱性および高温耐酸化性を有する遮熱コーティング間の相互拡散を助長する。ボンドコート層中からの Al の内方拡散は保護的な Al_2O_3 スケールを形成するのに必要な Al 濃度を減少させ、コーティングの耐酸化性を低下させる。一方、Ni 基超合金側には $\gamma+\gamma'$ 二相組織の崩壊や TCP 相と総称される化合物相の析出による基材の強度低下をもたらす。さらにはボンドコート層と Ni 基超合金の間に形成される二次反応層 (SRZ: Secondary Reaction Zone) による耐クリープ特性に大きな影響を及ぼす。このような相互拡散を抑止するため、Ir、 $\alpha-Al_2O_3$ 、AlN、AlON、 $\alpha-Cr$ 、Re 等のバリア層を挿入した研究が行われているが、基材とコーティング間に挟まれたバリア層は時間の経過とともに分解・消失するため、現在までに実用化されていない。

本研究では、Ni 基超合金に適用する高温組織安定なバリアコーティングの創製のため、その基礎となる Re を含有する合金系の実験状態図を作成し、それに基づいて Ni 基超合金/Re 合金系バリア層/Al リザーバ層からなる新しいコーティングシステムを提案した。具体的には、(1)Re-Cr-Ni および Ni-Al-Re 系における 1150 °C の等温状態図を明らかにし、(2)Ni-Al-Re-Cr 系 σ 相と Ni-Al 系の各相 (γ 、 γ' 、 β) とのタイライン組成について調査し、さらに (3) 拡散対実験、酸化試験、熱処理実験により高温組織安定なバリアコーティングの創製に指針を与えた。

本論文は全 7 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒論であり、Ni 基超合金および種々のコーティングの概要とその研究動向について述べるとともに、本研究の工学的背景および目的について述べた。

第 2 章では、本研究の実験方法について述べた。アルゴンアーク溶解法および放電プラズマ焼結法により作製した Re を含有する合金系の組成、熱処理実験、さらに熱処理後に急冷した試料の評価方法について示した。

第 3 章においては、Re-Cr-Ni 系の状態図について、特に Re と Cr を含有する γ 相とバリア層の

基本組成である σ 相とのタイライン組成を詳細に調査した。その結果、 γ 相、 α 相および δ 相とタイラインを結ぶ σ 相の組成、さらに (γ , σ , α) および (γ , σ , δ) 三相共存領域と各相の相境界線を明らかにした。また、 σ 相中の Ni 固溶量は 19.8~23.4at% であり、 γ 相とタイラインを結ぶ σ 相の Cr 濃度は Ni 固溶量の増加に伴い、23.8at% から 60.3at% まで増大することを明らかにした。

第 4 章においては、Ni-Al-Re 系の状態図について、特に δ 相と Ni-Al 系の各相 (γ , γ' , β) とのタイライン組成から、 γ 相、 γ' 相およびその二相領域に関する Re の固溶挙動、さらには β 相および Ni_2Al_3 相への Re の固溶限を詳細に調査した。その結果、 γ 、 γ' 、 β (~49at%Al) 相に含有する Re 濃度は、 γ (10.3at%Al) 相の 3.3at%Re から γ (15.9at%Al) 相の 2.2at%Re、 γ' 相の 1.3at%Re、 β (49at%Al) 相の 0.1at%Re へ Al 濃度の増大とともに減少した。一方、Ni-Al 系の各相 (γ , γ' , β) とのタイラインを結ぶ δ 相の Al 濃度は、Al 濃度の増大とともに 0.1at%Al から 1.8at%Al に増大することを見出した。

第 5 章においては、1150 °C における Ni-Al-Re-Cr 系の σ 相と γ , γ' および β 相のタイライン組成を詳細に調査した。その結果、56.7at%Re-25.0at%Cr-18.1at%Ni-0.2at%Al の組成を有する σ 相は 2.9at%Re と 9.0at%Cr を含む γ (14.6at%Al) 相、58.3at%Re-25.0at%Cr-16.6at%Ni-0.1at%Al の組成を有する σ 相は 1.2at%Re と 4.2at%Cr を含む γ' (21.0at%Al) 相、45.8at%Re-39.3at%Cr-14.2at%Ni-0.3at%Al の組成を有する σ 相は 0.4at%Re と 5.0at%Cr を含む β (29.5at%Al) 相とそれぞれ二相タイラインを示した。また、 β 相中の Al 濃度が 48.7at% から 56.0at% に増大するとき、共存する相は σ 相から Re_4Al_{11} 相に変化することから、Al リザーバ層として Al-rich β (56.0at%Al) 相を採用すると、 σ 相は分解し、 Re_4Al_{11} 相に変化することを見出した。

第 6 章においては、Ni 基超合金および Re-Cr-Ni(-W) 系 σ 相に適した Al リザーバ層の組成、組合せを提案することを目的に、Ni 基超合金上に形成した σ 相と Ni-Al 系合金の拡散対実験、Ni 基超合金にバリアコーティングを施した試料の酸化試験、1150 °C における Ni-Al-Re-Cr-W 系合金の熱処理実験から総合的に検討した。拡散対実験では、バリア層である σ 相が両サイドを γ' 相あるいは β 相に挟まれた構造を有するとき、 σ 相と γ' 相および σ 相と β 相との間にはそれぞれタイライン組成が存在することを示した。酸化試験では、 σ 相が Ni 基超合金側への Al の内方拡散と Ni 基超合金からの合金元素の外方拡散を抑制し、Ni 基超合金の組織安定性に対しても有効に機能し、さらに Al リザーバ層の Al 濃度が維持されることにより、耐酸化性が良好になることを示した。熱処理実験では、 γ' (23.4at%Al) と β (32.8at%Al) の二相組織を有する σ 相中の Al 固溶量は 1.1at% であり、一方、 β (52.2at%Al) 相では σ 相中の Al 固溶量が 12.6at% に増大することを見出した。バリアコーティングの高温組織安定性の観点から、 σ 相との組み合わせで最適な Al リザーバ層は $\gamma' + \beta$ の二相組織を有し、その Al 濃度はおよそ 30at% であることを見出した。

第 7 章は、本論文の総括である。

これを要するに、著者は実験状態図に基づいて Ni 基超合金/拡散バリア層/Al リザーバ層系材料システムにおける拡散バリア層としての σ 相の高温組織安定性を明らかにし、将来のジェットエンジンやガスタービンの燃焼ガス温度の上昇に対応可能なコーティングシステムを開発した。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あるものと認める。