

219 反応拡散解析に基づくコーティング設計システム開発のための基礎研究

(株) 東芝 重電技術研究所 伊 藤 義 康
田 村 雅 貴
大阪大学 溶接工学研究所 高 橋 康 夫

1 緒 言

近年、実用化段階に入った改良型コンバインドサイクル・プラントでは、ガスタービン入口温度が1300℃に達し、動静翼を始めとした高温部品にとっては極めて過酷な使用環境下にある。そのため、高温強度に優れた結晶制御合金翼の採用と、MCrAlY合金を主体とした高温耐食コーティング技術は不可欠である。^{1), 2), 3)} 従来より、耐熱材料に関しては結晶制御合金に至まで比較的系統的な研究が進められてきたが、耐環境性コーティング技術に関しては必ずしも十分とは言えない。^{4), 5)} そのため、コーティング技術に関して定量的に設計するという概念を早急に構築する必要があると考えられる。^{4), 5)} また、コーティング・プロセスに関しては、界面での拡散現象の制御も重要と考えられる。最近では機器の高温化により、コーティング材料自体の酸化と腐食以外に、コーティングと基材との界面での元素拡散による脆化層の形成が顕著となる傾向にあり、コーティング部⁶⁾の重要な劣化要因であることが報告されている。

2 実 験

供試材料は基材としてTable 1に示す3種類の超合金を選択した。いずれも、代表的なガスタービンの動翼材料である。また、コーティング材料に関しては、市販のMCrAlY合金の中からTable 1に示す耐食性に優れたCoCrAlY合金粉末を選択し、実験に供した。

試験片は板厚5mmとし、減圧プラズマ溶射装置

(Plasma Technik A-2000V VPS System)を用い、基材表面のプラストによる粗面化処理後に、予熱温度823Kに加熱して移行アークによるクリーニング処理を施した後、電圧66V、電流750A、Ar雰囲気6.5kPa、溶射距離275mmの条件で、0.3mm厚さのCoCrAlY合金コーティングを施した。CM247LC、CMSX-2に関しては、高温強度の最も高い(100)方向と平行方向の面にコーティングを施した。減圧プラズマ溶射後に、20×10×5mmのコーティング試験片を切り出し、熱処理実験に供した。

3、CoCrAlY/CMSX-2界面の拡散生成相

Fig. 1には、1353K、4hの熱処理を施した場合の、界面の断面組織観察結果を示す。拡散層は2層形成されており、基本的にはCoCrAlY/CM247LC、CoCrAlY/IN738LC界面

Table 1 Chemical composition of material used

Substrates	Chemical composition (mass %)									
	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Nb	Ta	Hf
IN738LC*1	Bel.	15.8	2.46	1.78	8.11	3.45	3.60	0.92	1.92	—
CM247LC*2	Bel.	8.04	9.38	0.51	9.31	5.63	0.72	0.01	3.27	1.56
CMSX-2*3	Bel.	7.73	7.89	0.59	4.56	5.66	1.03	<0.01	6.07	<75ppm

Heat treatment: #1 1333K×2h Ar gas cooled, 1118K×2h Ar gas cooled
#2 1503K×2h Ar gas cooled, 1353K×4h Ar gas cooled, 1143K×2h Ar gas cooled
#3 1588K×3h Ar gas cooled, 1353K×4h Ar gas cooled, 1143K×2h Ar gas cooled

Coating powder	Chemical composition (mass %)							Powder size
	Co	Cr	Al	Y	Si	O ₂	N ₂	
CoCrAlY	Bel.	28.88	5.84	0.35	1.74	0.035	0.008	~400Mesh

においても同様な拡散挙動が認められた。CoCrAlY層側には16μmの拡散層が観察される。この拡散層領域においてはIN738LC、CM247LC基材の実験結果と同様に、CoCrAlY層中のCoAl金属間化合物相(図中B部)の消滅が認められる。これはCoCrAlY層からCMSX-2基材へのCoの拡散によるものと考えられる。一方、CMSX-2基材からCoCrAlY層へのNiの拡散も同時に生じており、EDX分析からはCoAl金属間化合物相の消滅層には、新たにNiAlの微小な析出物の生成も認められる。

CMSX-2基材側には、18μm程度の拡散層が観察された。IN738LC基材の場合と比べて、写真上の白い塊状の析出物(図中E部)と、黒く細長い析出物(D部)の析出量が多い。これはIN738LCと比べると、CMSX-2に含まれる

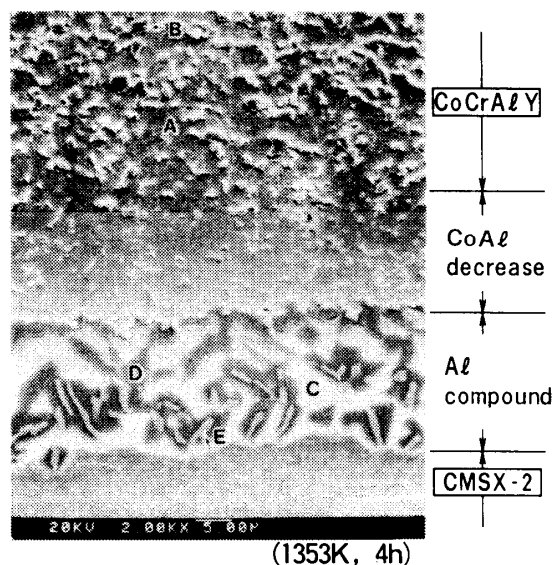
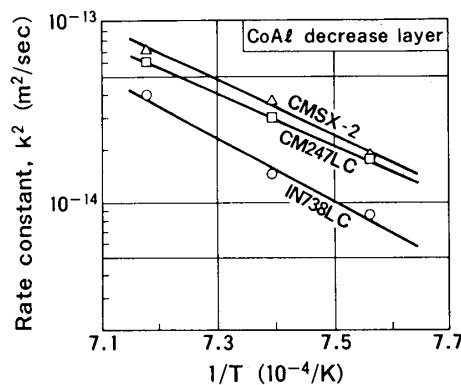
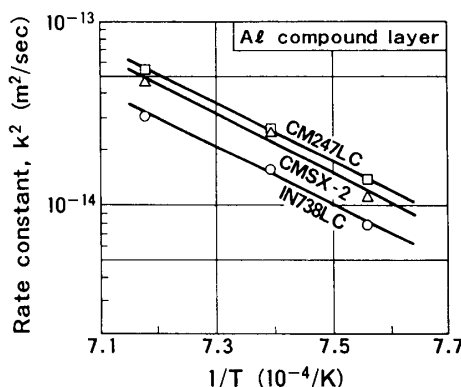


Fig. 1 Microstructure of diffusion zone between plasma sprayed CoCrAlY and CMSX-2



(a) Aluminum decrease layer



(b) Aluminum compound layer

Fig. 2 Temperature dependence of diffusion rate constants on a parabolic time law

Al, W, Ta 量が多く、これらが析出したためと考えられる。また、EPMA分析、EDX分析から、D部の析出物はAl量比の多い(Ni, Co)Al であると考えられる。また、E部の析出物は、D部(Ni, Co)Al 析出物の中に再析出したように観察され、EDX分析からは非炭化物のW, Taが検出された。さらに、EDX分析からはCoAl金属間化合物消滅層と(Ni, Co)Al 析出層の間の微小析出物からTa, Tiが検出された。

4 界面の拡散層成長挙動の解析

実験の結果、CoAl消滅層、(Ni, Co)Al 析出層共に、放物線則⁷⁾にしたがって成長することが確認された。

$$w = k \cdot A^{1/2} \quad (k : \text{速度定数}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

実験結果を(1)式に当てはめ k^2 を求め、処理温度の逆数に対しプロットした結果をFig. 2(a), (b)に示す。

次に減圧プラズマ溶射施工後に実施する拡散熱処理を対象に、皮膜と基材の界面で生じる拡散層成長挙動の予測を行う。解析には(1)式から導かれる次式を用いた。

$$w = \sum_{A=0}^{\Lambda} \left[\frac{k^2}{2w} \right] dA \quad \dots\dots\dots (2)$$

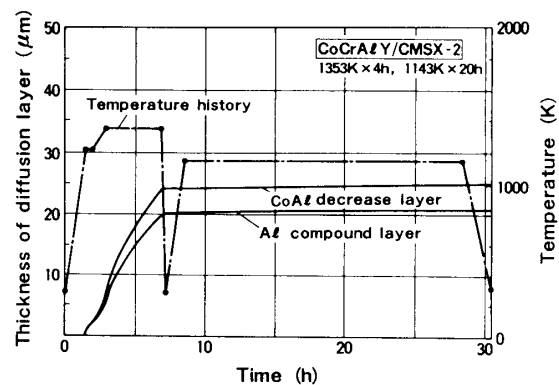


Fig. 3 Analysis results of diffusion distance between CoCrAlY coating and CMSX-2 during aging heat-treatment

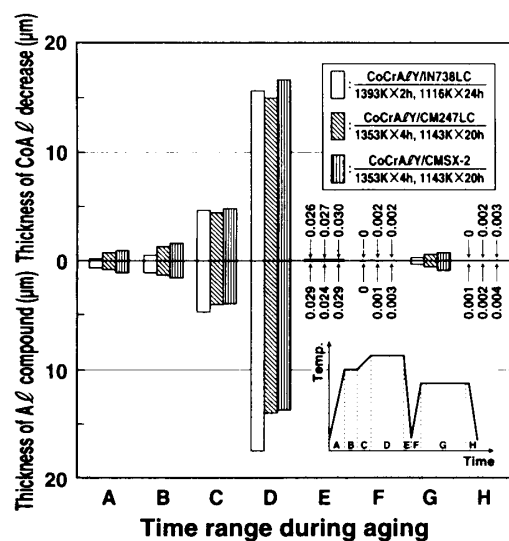


Fig. 4 Effect of time range during aging heat-treatment on diffusion distance

Fig. 3 にはコーティングを施した後に、拡散熱処理を行う時に界面で生じる拡散層の成長挙動を解析した結果である。図中には、拡散熱処理の温度履歴を併せて示す。図から明らかなように、拡散層のほとんどはいずれも1段階目の高温熱処理により形成され、2段階目の低温熱処理による拡散層の成長は、ほとんど無視出来る程度であることが分かる。また、1段階目の高温熱処理における昇温過程での拡散層の成長は、無視出来ない量であることが分かる。さらに熱処理後の反応拡散層厚さは、CoAl消滅層、(Ni, Co)Al 析出層共にいずれも20~25μm 程度である。

Fig. 4 には、図中に示すように拡散熱処理をA~Hの8領域に分けて、拡散層の成長がどのステップでどれだけ生じたかを示したものである。熱処理の一定温度保持での拡散層の成長に対して、昇温過程での拡散層の成長分は20~30%となることが分かる。

参考文献省略