

2013 年度 芝浦工業大学大学院

博 士 論 文

題目：『耐酸化コーティングを施したニッケル基単結晶超合金
の組織解析』

専 攻 理工学研究科
地域環境システム専攻

学籍番号 NA11103
ふりがな かさい かずき
氏 名 笠井 一輝

指導教員 野田 和彦

目 次

第 1 章 緒言

1.1	ジェットエンジン開発の動向と課題	1
1.2	Ni 基超合金	3
1.3	熱遮蔽コーティング (TBC) システム	9
1.4	ボンドコートの種類と特徴	11
1.4.1	ボンドコートの種類	11
1.4.2	アルミナイズ及び Pt-アルミナイズコーティング	12
1.4.3	Pt-diffusion コーティング	16
1.5	TBC システムの寿命	17
1.5.1	TBC システム劣化の要因	17
1.5.2	二次反応層 (SRZ)	18
1.5.3	最近の研究	20
1.6	本論文の目的及び構成	22

第 2 章 アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金に生じる組織変化

2.1	緒言	27
2.2	試料作製法及び加熱試験条件	27
2.3	実験結果	31
2.3.1	アルミナイズ後の試料断面組織	31
2.3.2	サイクル試験に伴う組織変化	33
2.3.3	等温加熱試験に伴う組織変化	36
2.4	考察	38
2.5	小括	50

第 3 章 基材表面の残留歪み量がアルミナイズ Ni 基超合金の組織変化に及ぼす影響

3.1	緒言	52
3.2	残留歪み量を調整した試料の作製及び加熱試験条件	52
3.3	実験結果	54
3.3.1	XRD による基材表面解析	54
3.3.2	EBSD による基材表面解析	56
3.3.3	アルミナイズ後の断面組織	59
3.3.4	サイクル試験に伴う組織変化	60

3.4	考察	62
3.5	小括	66

第 4 章 二次反応層の 3 次元解析

4.1	緒言	67
4.2	3D-EBSD についての解説	62
4.2.1	3D-EBSD の概要	62
4.2.2	Dual Beam SEM を用いた 3D-EBSD 試料作製	68
4.2.3	3D-EBSD による断面像取得	70
4.2.4	3D 像の作製	73
4.3	実験方法	74
4.4	実験結果	77
4.4.1	(100), (110)試料断面像	77
4.4.2	形成 3D 像	80
4.5	考察	84
4.6	小括	86

第 5 章 Ni 基超合金基材の組成がアルミナイズ後の組織変化に及ぼす影響

5.1	緒言	87
5.2	実験方法	87
5.3	実験結果	90
5.3.1	アルミナイズ後の試料断面組織	91
5.3.2	サイクル試験に伴う組織変化	94
5.4	考察	106
5.5	小括	106

第 6 章 界面近傍に生じる組織変化と耐酸化特性の相関

6.1	緒言	107
6.2	実験方法	107
6.3	実験結果	109
6.3.1	アルミナイズ後の試料断面	109
6.3.2	サイクル試験に伴う試料表面状態の変化	112
6.3.3	サイクル試験に伴う試料重量増減	113
6.4	考察	119

6.5 小括	120
--------	-----

第7章 異なるコーティングプロセスにおける組織変化

7.1 緒言	121
7.2 実験方法	121
7.3 実験結果	123
7.3.1 Pt-diffusion 試料, 時効処理後の試料断面組織	123
7.3.2 Pt-diffusion 試料, サイクル試験に伴う組織変化	128
7.3.3 Pt-アルミナイズ試料, アルミナイズ処理後の断面組織	131
7.3.4 Pt-アルミナイズ試料, サイクル試験, 等温加熱試験に伴う組織変化	134
7.4 考察	139
7.5 小括	141

第8章 総括

8.1 本実験の総括	143
------------	-----

謝辞

第1章 緒言

1.1 ジェットエンジン開発の動向と課題

現在世界のジェット旅客機市場は、1987年から2007年までの20年間で7000機から16000機と2倍以上に拡大し、今後更なる増加が予想されている^{1.1)}。このような状況において、ジェット機・ジェットエンジンの対環境性能の向上はこれまで以上に重要な解決すべき課題となっている^{1.1,1.2)}。その中でも、環境保護の観点からCO₂排出量の削減が求められており、このための有力な手法として熱機関の高効率化が挙げられる。実際、2011年に就航したボーイング社のB787型旅客機はそれまでの同クラスであるB767型機などと比較して約20%の燃費向上を果たしているが、これは炭素繊維複合材の使用などによる機体の軽量化だけでなく、新型エンジンであるTrent1000やGEnxエンジンの開発に伴う高効率化が大きく寄与している^{1.3-5)}。Fig.1.1にRolls-Royce社の航空エンジンの燃料消費効率(Specific Fuel Consumption: SFC)改善の経緯を示すが、この40年の間に約25%もの低燃費化・高効率化を果たしていることがわかる^{1.6)}。

このようなジェットエンジンの高効率化は多方面から様々に進められてきた。ジェットエンジンの模式図をFig.1.2に示す。この図において左が吸気側でありファン、コンプレッサーそして右側の燃焼器及びタービンとなっている。低温度から中温度領域であるファン及びコンプレッサーの一部では現在軽量であるTi合金が用いられ、エンジンの高効率化に貢献している。また、熱効率の改善による高効率化も行われている。カルノーサイクルによる熱効率^{1.7)} (1.1式) より温度 T_{high} の上昇が熱効率の向上に寄与すること、すなわち運転温度の上昇が高効率化に有効であることが示される。すなわち、 T_{high} に相当するエンジンのタービン入り口温度 (Turbine Inlet Temperature: TIT) の向上が重要であ

るといえる．この為，最も高温で過酷な環境に曝されるタービンブレード部材について，高温強度，耐高温酸化性の向上など改良が図られている．この高温度領域には現在耐熱合金であるNi基超合金が用いられている．

$$\eta = \frac{T^{high} - T^{low}}{T^{high}} \quad (1.1)$$

η : 熱効率， T^{high} : 高温減の温度， T^{low} : 低温域の温度

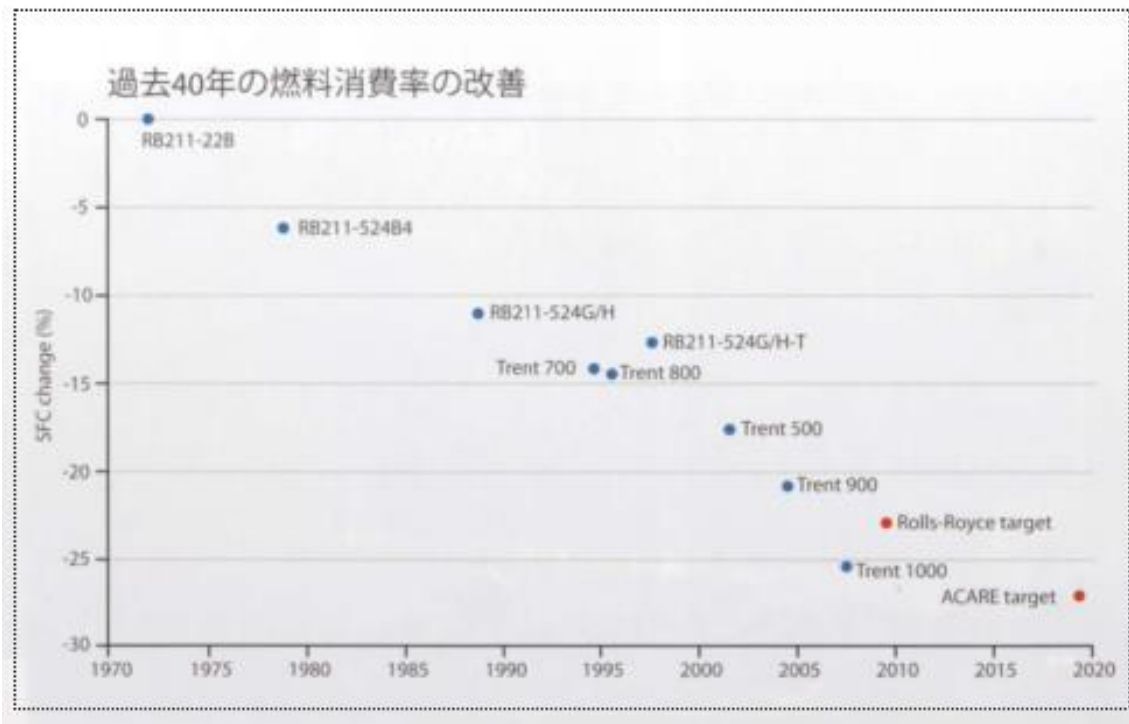


Fig.1.1 RR 社航空エンジンにおける燃料消費効率の変遷 1.6)

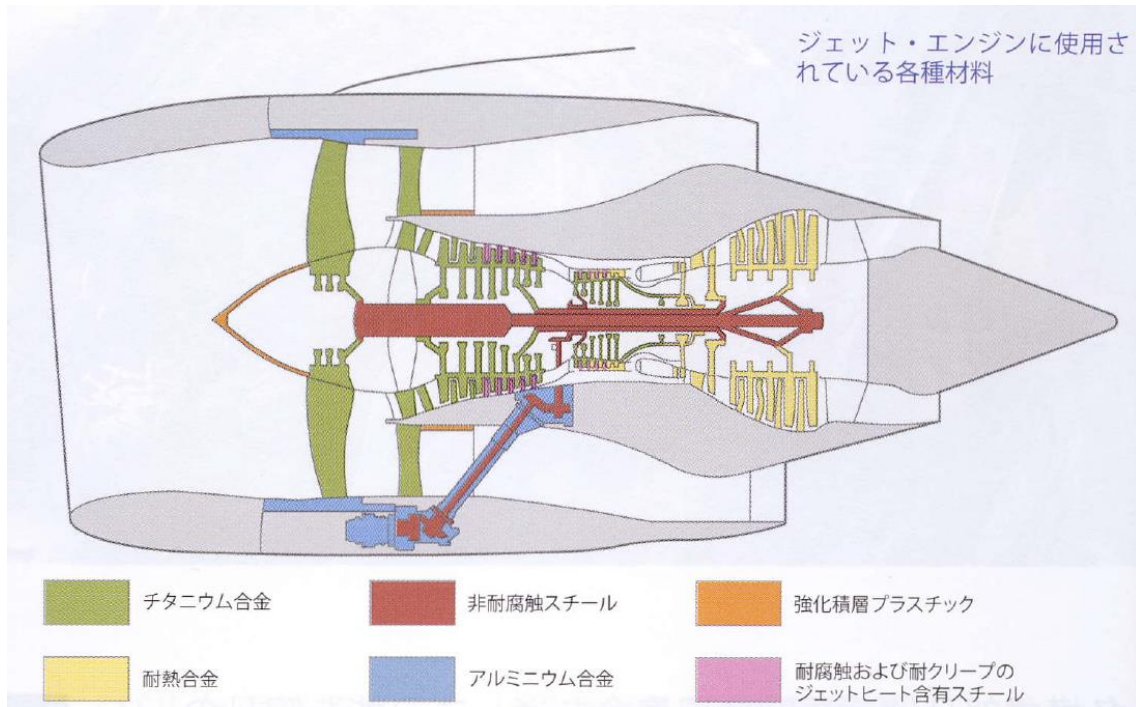


Fig.1.2 ジェットエンジンの断面模式図 1.6)

1.2. Ni 基超合金

Ni 基超合金は，耐熱合金の中でも高温強度，延性，耐酸化・耐食性，製造性などの総合的な特性に優れた材料である．このような特性によりタービン翼材，タービンディスク材などに広く用いられ，ジェットエンジンの高温化，高効率化に寄与してきた 1.8).

Ni 基超合金は Ni-Al2 元合金を基とし，そこに様々な添加元素を加えた合金である．その組織は fcc 構造をもつ Ni 母相 (γ 相) 中に $L1_2$ 規則相の金属間化合物 Ni_3Al (γ' 相)を 60-70vol%整合析出させた 2 相構造をとり，整合界面が転位の移動の障壁となる“整合界面導入効果”により高いクリープ強度を誇る 1.9,10). Fig. 1.3 に典型的なミクロ組織を示すが図中において格子状の部分 γ 相の母相であり，ブロック状の領域が γ' 相である 1.11). 整合析出した γ' 相は $\langle 001 \rangle$ 方位析出しており，この結果，Ni 基超合金の組織はその特性に異方性を持つ．

γ 相は Ni をベースとする固溶体であり，fcc 構造をとる Ni 母相中に Al 原子が不規則に配置されている．一方 γ' 相は $L1_2$ 規則構造であり，立方体の面心を Ni 原子が，各頂点を Al が占める構造である．実用 Ni 基超合金はこの 2 相構造に加え，高温腐食などの耐環境性能を向上する目的で Co, Cr, Mo, Ta, W などが添加されている^{1.10,12-13})．また，W, Re, Ta などの添加元素による固溶強化などにより，優れた高温強度を発揮する^{1.10})．Fig. 1.4 に γ 相， γ' 相の結晶構造を，Table 1.1 に Ni 基単結晶超合金に主に添加される元素とその効果を示す^{1.14})．

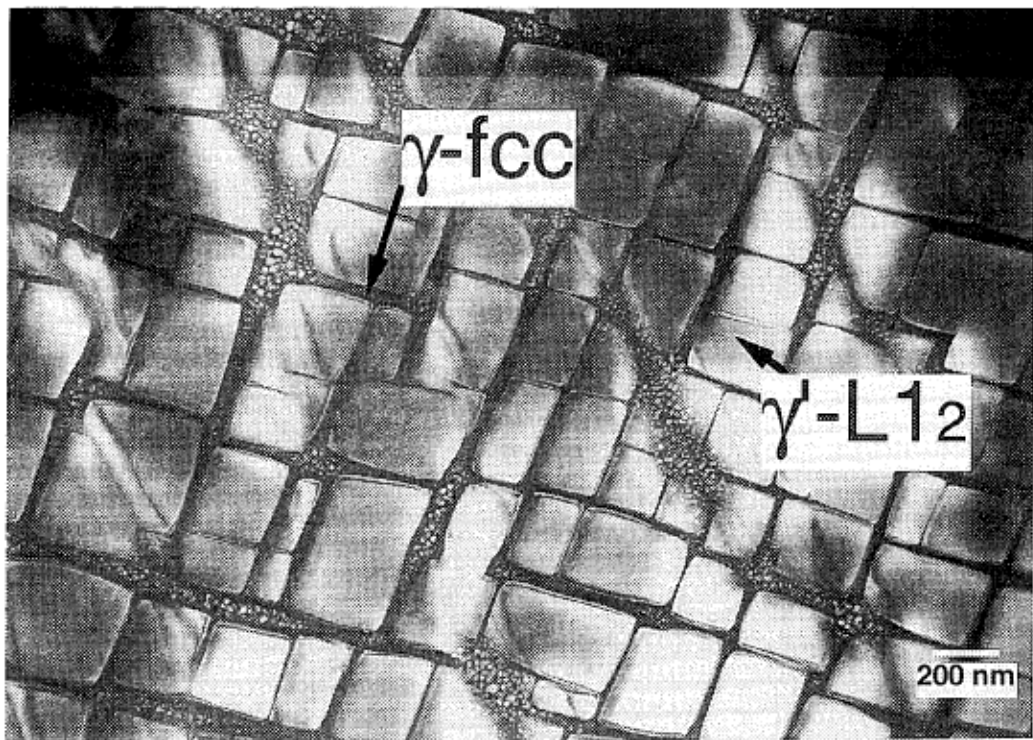


Fig.1.3 Ni 基単結晶超合金のマイクロ組織^{1.11)}

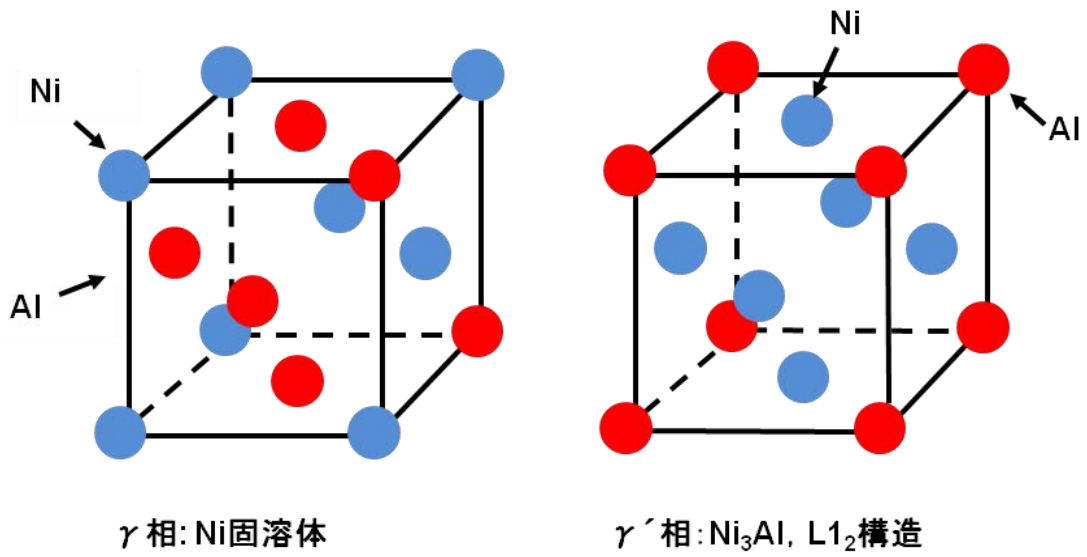


Fig.1.4 γ 相, γ' 相の結晶構造

Table 1.1 Ni 基超合金の添加元素とその効果 (1.14)

Element	partition to γ/γ'	Effects
Al	γ'	γ' 相形成, 耐酸化特性向上, γ' 相体積分率増加
Cr	γ	耐環境特性向上, 合金強化, TCP相増加
Co	γ	合金強化, 組織安定性向上, TCP相析出抑制
Mo	γ	合金強化, 密度増加
Ru	γ	クリープ強度増加, TCP相抑制
Ta	γ'	合金強化, 耐高温腐食特性向上, 铸造性向上
W	γ *	合金強化
Re	γ	固溶強化, ミスフィット増加
Pt	γ'	耐高温腐食特性向上
Ir	γ	耐高温腐食特性向上

*Re 存在下では γ と γ' にほぼ 1:1 に分配する

Ni 基超合金は 1940 年代に鍛造合金として開発されて以降，普通鑄造合金，一方向凝固合金，単結晶合金と発展し，単結晶合金においても初期の第 1 世代合金から，レニウム(Re)を 3wt%ほど含む第 2 世代合金，Re を 5wt%ほど含む第 3 世代合金，ルテニウム(Ru)など貴金属を 2-3wt%含む第 4 世代合金，貴金属を 5-6wt%ほど含む第 5 世代単結晶超合金へと開発が進み，その間に約 100°C の耐用温度上昇が得られている^{1.15-17)}。

Fig. 1.5 に Ni 基超合金の耐用温度の推移を示す．図中の CC は普通鑄造，DS は一方向凝固，SC は単結晶をそれぞれ表している．現在開発中の合金は耐用温度が 1100°C まで達し，またさらなる耐用温度の上昇を目標に研究が行われている^{1.16)}。

Table 1.2 代表的なタービン翼用 Ni 基単結晶超合金の組成(wt% 残 Ni)^{1,15)}

合金名	合金組成 (wt%)										備考
	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Re	Others	
PWA1480	5	10	-	4	5	1.5	12	-	-	-	1 st
CMSX-2	4.6	8	0.6	8	5.6	1	9	-	-	-	1 st
TMS-26	8.2	5.6	1.9	10.9	5.1	-	7.7	-	-	-	2 nd
PWA1484	10	5	2	6	5.6	-	9	-	3	-	2 nd
Rene'N5	8	7	2	5	6.2	-	7	0.2	3	-	2 nd
CMSX-4	9	6.5	0.6	6	5.6	1	6.5	0.1	3	-	2 nd
TMS-82+	7.8	4.9	1.9	8.7	5.3	0.5	4.4	0.1	2.4	-	2 nd
YH 61	1	7.1	0.8	8.8	5.1	-	8.9	0.25	1.4	0.8Nb, 0.07C, 0.02B	2 nd
Rene'N6	12.5	4.2	1.4	6	5.75	-	7.2	0.15	5.4	0.05C+0.004B+0.01Y	3 rd
CMSX-10	3	2	0.4	5	5.7	0.2	8	0.03	6	0.1Nb	3 rd
TMS-75	12	3	2	6	6	-	6	0.1	5	-	3 rd
MC-NG	<0.2	4	1	5	6	0.5	5	0.1	4	4Ru	4 th
MX4/PWA1497	16.5	2	2	6	5.55	-	8.25	0.15	5.95	0.03C, 0.004B, 3Ru	4 th
TMS-138	5.8	3.2	2.8	5.9	5.9	-	5.6	0.1	5	2Ru	4 th
TMS-162	5.8	2.9	3.9	5.8	5.8	-	5.6	0.1	4.9	5Ru	5 th
TMS-196	5.6	4.6	2.4	5	5.6	-	5.6	0.1	6.4	5Ru	5 th

高温部材としてNi基超合金がほぼ独占的に使用されるのは、合金素地の固溶強化に加えて析出物として特異な性質を有する γ' 相の高温での強化が十分期待されるためである。すなわち γ' 相は約800℃までは温度上昇に伴い強度が増大するという「強度の逆温度依存性」をもち、この効果が期待できる約1000℃以下でNi基合金は他の合金系よりも格段に優れた強度特性を発揮する。現在

では合金中の γ' 相の析出量(体積率)が65%前後を占める高強度Ni基合金が主流となっており, また将来の合金開発においても γ' 相と γ 相との整合性を高温長時間にわたって安定に持続させ, γ' 相の凝集粗大化を抑制できるような組成・組織制御が重要となる^{1.17)}.

このように, Ni基超合金は γ 相と γ' 相の整合組織を有しており, 高い高温強度を示す非常に優れた材料である. また, より優れた高温強度, 耐酸化特性を得るための材料設計が活発に行われている.

しかしながら, 現在, エンジンの高効率化のためにTITの向上が図られ, その温度は1600°Cを超え1700°Cに達しようとしている^{1.18-1.19)}. 実際, ジェットエンジンのタービンブレードに用いられるNi基単結晶超合金の耐用温度は研究開発中である最新のものでも1150°Cであり, TITの1600°Cという値はNi基超合金の耐用温度を大きく超えている^{1.20-21)}. このため, 過酷な環境下にあるタービンブレードには, 耐熱・耐酸化特性を向上させるための熱遮蔽コーティング(Thermal Barrier Coating: TBC)システムが必要不可欠となっている^{1.18,22)}.

1.3 熱遮蔽コーティング(TBC)システム

TBCはNi基超合金基材にボンドコートと呼ばれるAl含有量の多い合金層を被覆し, その表面を酸化させて熱成長酸化物(Thermally Grown Oxide: TGO)層を形成した上で, 最表面に熱伝導率の低い酸化物系セラミックス(一般には部分安定化ジルコニア: YSZ)をトップコートとして被覆する複層構造のコーティングシステムである^{1.23)}. このTBCの模式図をFig. 1.6に示す. TBCの適用によって最大200°C程度の熱遮蔽効果が得られるため, TIT向上が可能となっている. また, 燃焼温度を一定にした場合にはTBCの熱遮蔽効果により基材温度を低く保つことができるために部品の長寿命化を可能とすることが知られている^{1.24)}.

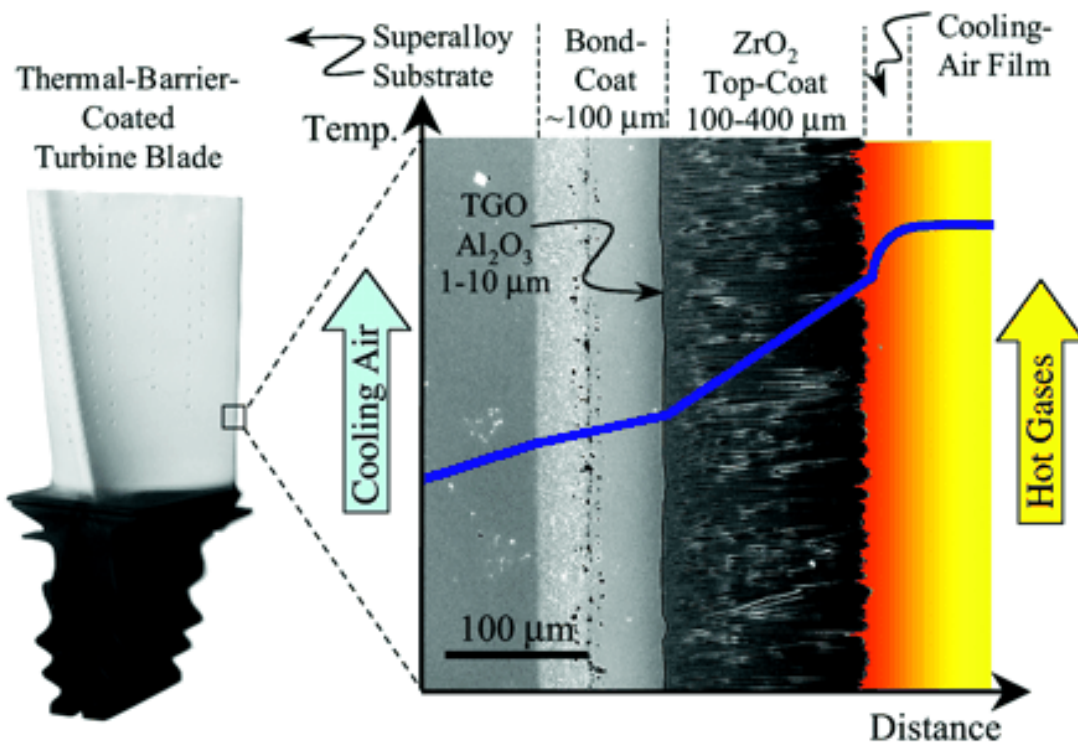


Fig.1.6 TBC を施したタービンブレードの模式図 (1.22)

トップコートはTBCシステムのうち熱遮蔽効果を担当する、セラミックにより作製されるコーティングであり、現在では6~8wt%Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂ (Yittria-Stabilized Zirconia: YSZ)が一般に用いられている。トップコートの製造プロセスは従来では大気プラズマ溶射法(APS)が主流であったが、現在では電子ビーム蒸着法(EB-PVD)も用いられている。APSによる成膜では、トップコートのYSZ皮膜は多孔質状組織となる^{1,25)}。この分散した多数の気孔が熱遮蔽特性、熱応力緩和を向上させる。一方、EB-PVDの場合では厚さ方向に成長した柱状組織を形成する。厚さ方向に規則正しく配向した結晶粒界が熱ひずみを受容するセ

グメンテーション機能を持つ。離着陸時の起動・停止や出力変動に伴い生じる熱サイクルは基材/TBC間に熱ひずみを発生させるが、セグメンテーション機能はこの熱ひずみを大きく緩和出来るため、EB-PVD法はジェットエンジン用コーティングシステムに最適である^{1.23-24,26)}。

ボンドコートは基材とトップコートの密着性を高めるだけでなく、基材の酸化・腐食を防ぐ働きが求められており、MCrAlY(M: Ni, Co等)合金やPt-Al合金など、基本的にAl含有量が多いものが用いられている。これは、 Al_2O_3 が $1000^{\circ}C$ 以上の高温域でも十分良好な耐酸化性を保証できるため、これを部材表面に安定的に形成することで耐酸化性を向上させているためである。このボンドコート上に形成される熱成長酸化物をTGOと呼ぶ。また、TGOの形成はTBC施工過程においてボンドコート/トップコート間の密着性を向上させ、結果として剥離寿命に大きく寄与する^{1.25)}。

基材とこのボンドコートの間には、拡散に伴う組織変化など高温での運転中に生じる様々な現象が存在する。これは多くの研究の対象となっており、本研究もまたこの部分に焦点を当てている。以下、このボンドコートについて詳細に記述する。

1.4 ボンドコートの種類と特徴

1.4.1 ボンドコートの種類

ボンドコートは被覆プロセスに応じてDiffusionコーティングとOverlayコーティングに大別される。Diffusionコーティングでは、被コーティング材料、即ち基材をAlまたはCr粉末などを含むパック剤に埋没させ、高温で処理することにより、AlまたはCrを含有するコーティング層を基材表面に形成させるというもので、その代表にアルミナイズコーティングが挙げられる。一方Overlayコーティングは、予め設定した組成のコーティング材料を基材上に種々の方法で堆積させ形成させる。この方法には溶射、

EB-PVDなどの方法が使用されている。しかし、いずれの手法も加熱冷却のサイクルによる部材表面の起伏が発生(rumpling現象)しトップコートの剥離原因となる他、TCP(Topologically Close Packed)相と呼ばれる有害相の析出により部材の熱機械特性が低下するなどの改善すべき問題が種々残されている(1.25-27)。

実際の施工現場では、MCrAlY(主にCoやNiなど任意の金属MにCr, Al, Yを混ぜた)合金のプラズマ溶射やAlを基材表面に拡散させるアルミナイズ処理、アルミナイズ前にPtを被覆したPt-アルミナイズが一般的に多く用いられている(1.18, 1.28-1.30)。以下、これらボンドコートの詳細、特にアルミナイズについて示す。

1.4.2 アルミナイズコーティング, Pt-アルミナイズコーティング

アルミナイズコーティングは拡散浸透処理法と呼ばれるコーティング手法の一種である。拡散浸透処理法は制御雰囲気中での高温加熱によりコーティング成分元素を基材合金中に拡散させる方法であり、アルミナイズコーティングにおいてはAlを基材中に拡散させコーティング層を形成する。アルミナイズコーティングを施したNi基単結晶超合金のSEM像をFig.1.7に示すが、拡散により形成されたコーティングは良好な密着性を得ていることが確認される。このコーティング層は β -NiAlの金属間化合物相を主相とするコーティングであり、作製プロセスが安価かつ簡便である点からジェットエンジン部材には粉末パック法(Pack Cementation)が一般的に用いられている。粉末パック法では粉末状のAlと共に NH_4Cl や NaCl などハロゲン化合物による促進剤、そして Al_2O_3 やカオリンなどの焼結防止剤から構成される混合粉末を被処理金属と共にレトルト内につめ(パック)、 H_2 あるいはAr雰囲気中で $700\sim 1150^\circ\text{C}$ 、数~十数h程度の加熱拡散処理を施す。高温状態においてAlがハロゲン化すると、ガスとなって基材表面に接近する。このハロゲン化金属と基材との化学反応によってコーティング層が形成されることから、このプロセスは化学蒸

着法(CVD)の一種ととらえることもできる^{1,17,31)}。アルミナイズプロセスの模式図をFig.1.8に示す。

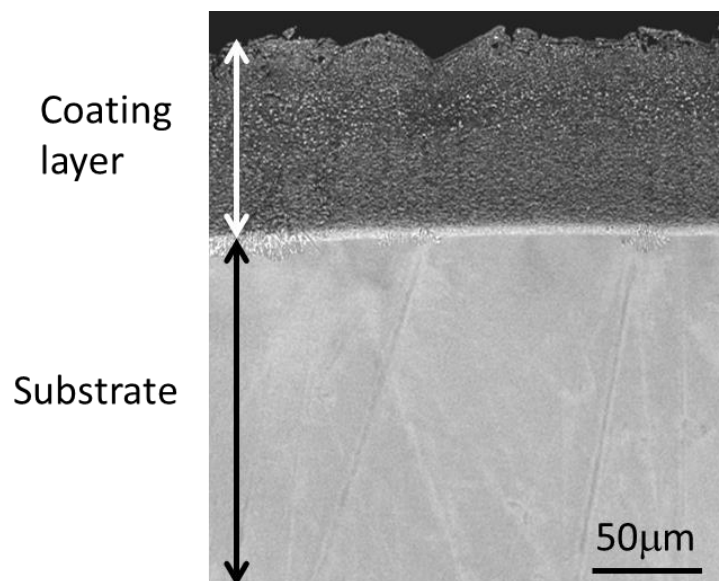


Fig.1.7 アルミナイズを施したNi基単結晶超合金のSEM像

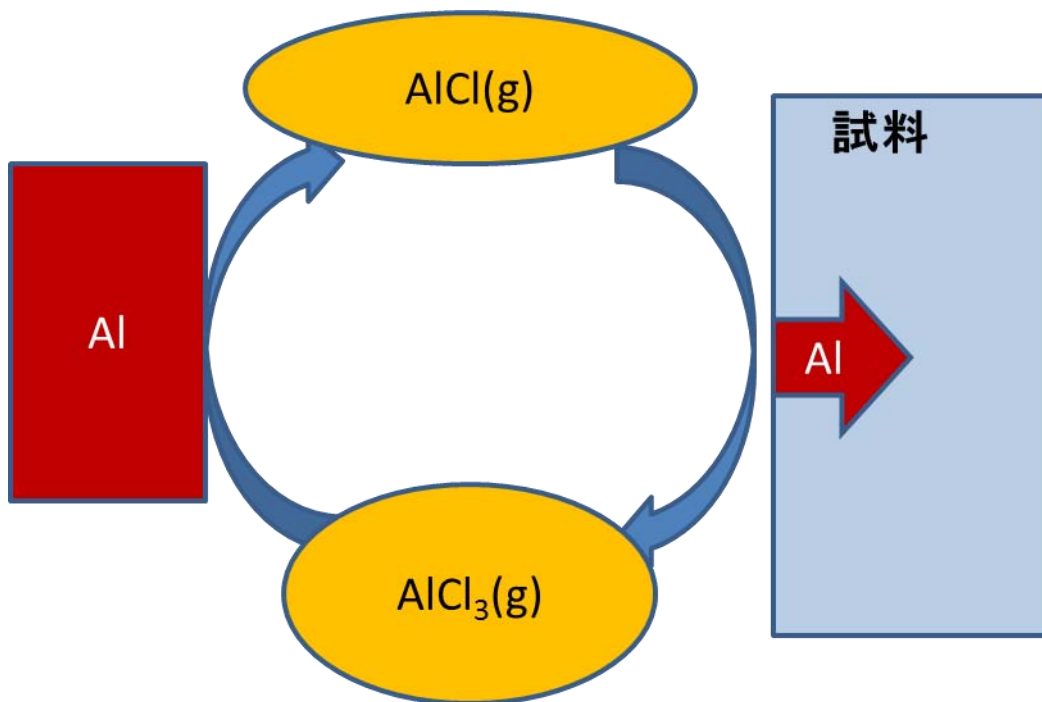


Fig.1.8 アルミナイズにおける反応の模式図

アルミナイズプロセスはそのAlの活量により2種類に大別できる。それぞれ高温低活性処理(High Temperature Low Activity), 低温高活性処理(Low Temperature High Activity: LTHA)と呼ぶ。HTLAの場合, このプロセスは900- 1150℃の高温下においてNiを主とする基材元素の外方拡散により進行し, 基材表面上にコーティングが形成される。Niが主に拡散する結果コーティングはNiリッチの β -NiAl層となる。作動時においては基材との相互拡散が非常に制限されるために β 相中のAlの濃度勾配は低くなるのが特徴である。

LTHAの場合においては, 処理は750-950℃で行われる。Alの内方拡散によってコーティング層が形成され, 最終的に δ 相の Ni_2Al_3 層, あるいは場合によっては β -NiAl層となる。コーティング中のAlの濃度勾配が高く作業中に基材との著しい相互拡散が発生するため, コーティング組織を完全に β 相とするために,

アルミナイズ処理後に1050-1100℃の温度域にて熱処理を施すことが一般的である^{1.14)}.

Pt-アルミナイズコーティングは、一般的に電気めっき法、あるいはスパッタリング法などで基材に7-8μm程度Ptを被覆させた後に時効処理を施し、さらにアルミナイズ処理を施すことにより作製される^{1.32)}。極めて優れた耐酸化特性と耐腐食特性を有するこのコーティングは、タービン翼に寿命向上を寄与させる観点から最も成功したコーティングの一つとして挙げられる。

アルミナイズ処理後のPt-アルミナイズコーティング試料断面BSE像をFig.1.9に示す。Pt-アルミナイズコーティングはコーティング最表面よりPt-Ni-Al濃化層、Ni-Al濃化層、コーティングと基材の界面近傍に形成する相互拡散層 (Inter Diffusion Zone : IDZ)の3層となっている。

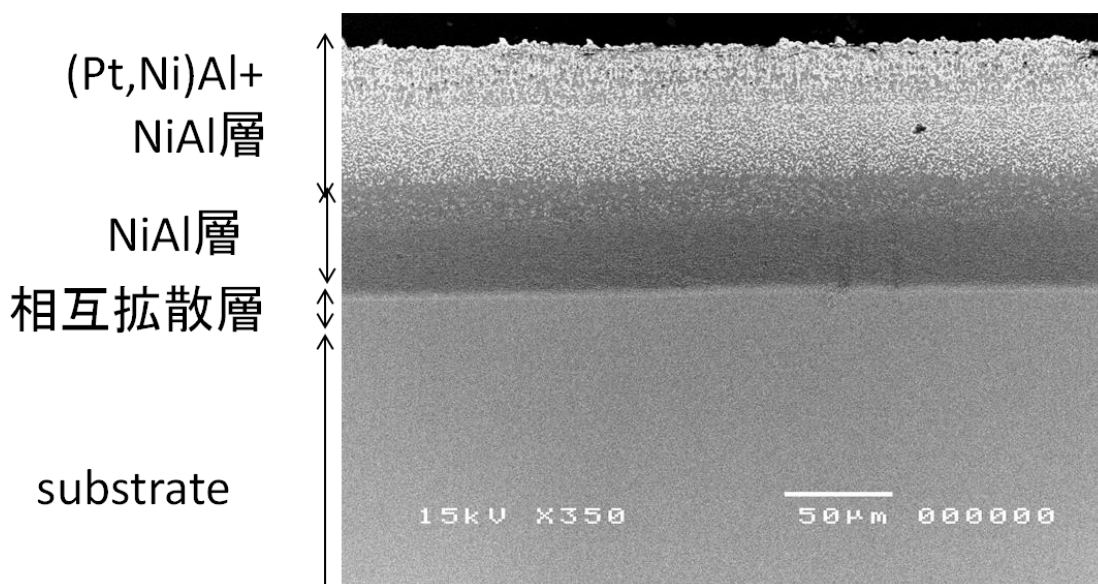


Fig.1.9 Pt-アルミナイズコーティングの断面BSE像

プロセスの条件次第により Pt-Ni-Al濃化層は β -(Pt,Ni)Al, または PtAl_2 で構成される. Pt-アルミナイズコーティングの耐酸化特性の向上要因としては,

- (1) PtはAlと高い親和性をもち, Alの表面近傍への拡散を促進
- (2) θ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相変態を促進し, 剥離後の酸化物層の再生成を促進
- (3) Alの活量係数を低下させ, アルミナイズ時に形成される β -(Pt,Ni)Al相の熱暴露による γ' への変態を抑制することによる, 熱暴露中の微細組織安定性を向上
- (4) TGO/トップコート間の密着性の向上
- (5) 酸化物層に沿ったボイドの形成を抑制
- (6) 密着性に悪影響を及ぼすSの酸化物層/コーティング界面での偏析を抑制

等の効果が報告されている. 1.14). しかしながら, 加熱冷却の熱サイクルに伴う表面の凹凸化 (rumpling) やコーティング/基材の相互拡散による有害層の形成などの問題も存在する. これら問題点によるTBCの劣化については1.5節にて詳細に記述する.

1.4.3 Pt-diffusion コーティング

Pt-diffusionコーティングは7~10 μm のPtをめっき法等によって基材に被覆した後に真空, あるいは不活性ガス雰囲気下で1100 $^{\circ}\text{C}$ -1150 $^{\circ}\text{C}$ の高温時効処理を施すことによって作製されるコーティングである. 基材と同じ γ/γ' の2相構造で構成されるために, rumplingやコーティング/基材間の相互拡散により形成される有害相の抑制などが期待されていること. それに加えて, コーティ

ングの薄膜化や製造コストの削減が実現可能であるこのコーティングは近年，ロールスロイス(RR)やChromalloyをはじめとした世界各国の企業や公的研究機関にて盛んに研究が行われている．(1.33-34)．

Pt-diffusionコーティングはこれまでに説明したコーティング手法と異なり，Alを被覆せずに基材中のAlを利用してAl₂O₃を形成する．これは，PtがAlの活量を下げするため，基材からコーティングへとAlの拡散が生じることによりAlを供給する．Ptの存在のため，コーティング中のAl濃度は基材中のAl濃度より高くなる．これを逆拡散(uphill diffusion)と呼ぶ．このuphill diffusionにより，コーティング層表面にAlを安定的に供給することができ，また良好なAl₂O₃層を形成することができる．しかし，Pt-diffusionコーティングは基材のAlを利用するコーティングであるため，その耐酸化性は基材組成の影響を大きく受けるという問題点も存在する．

1.5 TBCシステムの寿命

1.5.1 TBCシステム劣化の要因

TBCは遮熱特性，耐酸化特性に優れたコーティングであり，現在のタービンブレードに必須である．しかしながら，TBCは複数のコーティング層からなる複雑なシステムであり，そこに生じる劣化要因も多岐にわたる．TBCシステムの模式図とそこに生じる劣化機構についてFig. 1.10に示すが，特にFig. 1.10(b)に示すように，ボンドコート表面のTGO成長に伴うトップコートの剥離などTBCシステムが持つ問題に加え，基材・ボンドコート間における溶質元素の相互拡散に起因する基材中の有害相析出など，基材・コーティング間の相互作用で生じる問題も存在する(1.25-26)．

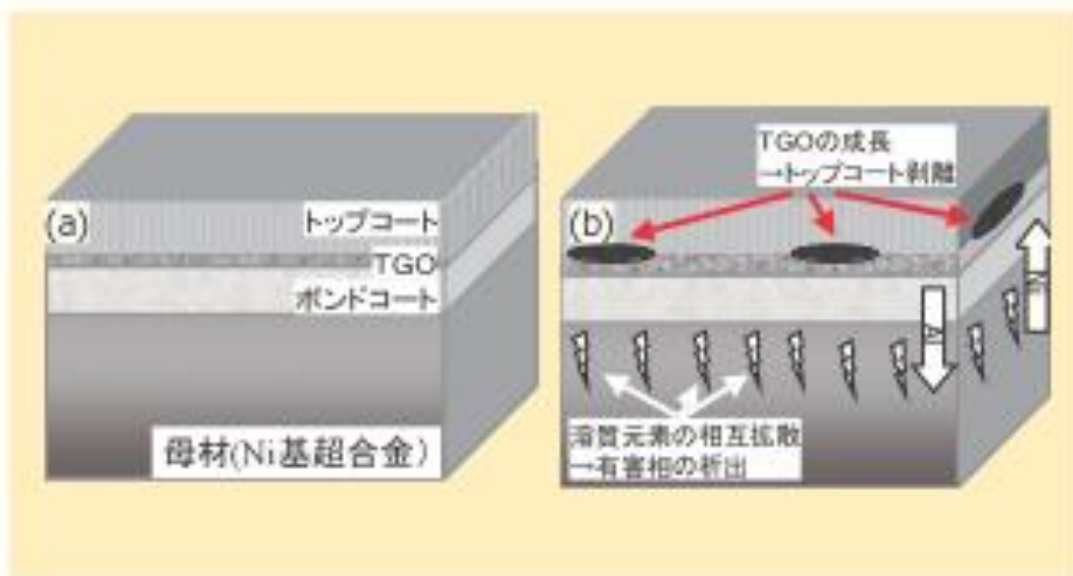


Fig.1.10 (a)TBCシステムの模式図と(b)その劣化機構^{1.27)}

先述の通り基材の組成は Ni rich であり,一方のボンドコートは耐酸化特性を担保するため Al rich である. この為, 高温下でコーティング-基材間に元素の相互拡散が生じる^{1.35)}. この結果として様々な組織変化や添加元素の濃化・析出が生じ, 基材の力学特性の低下やコーティング層の劣化が引き起こされることになる. このような組織変化により生じる有害層の一つとして, 二次反応層(Secondary Reaction Zone: SRZ)が挙げられる. このSRZについて次節に詳細を示す.

1.5.2 二次反応層(SRZ)

先述したとおり, 近年Ni基単結晶超合金の耐用温度上昇に伴い, Reといった高融点元素の添加量が増加している. しかし, この様な合金が高温環境にさらされ続けた際, 基材/コーティング間で相互拡散が生じ, 結果としてIDZ下部に有害相が析出した領域が

形成される．このような相互拡散により形成された有害層の一つがSRZである^{1.36)}．SRZはIDZと単結晶基材に囲まれ，微細なTCP相の析出が観察される領域と定義される，単結晶の基材の一部が再結晶に似た不連続析出により形成される中間層である^{1.14,37)}．Fig. 1.11にSRZの模式図を示す．一般的に，SRZは γ' のマトリックスと γ ，またTCP相の一種であるP相からなる．また，P相は基材方向に垂直に整列して形成される傾向がある．

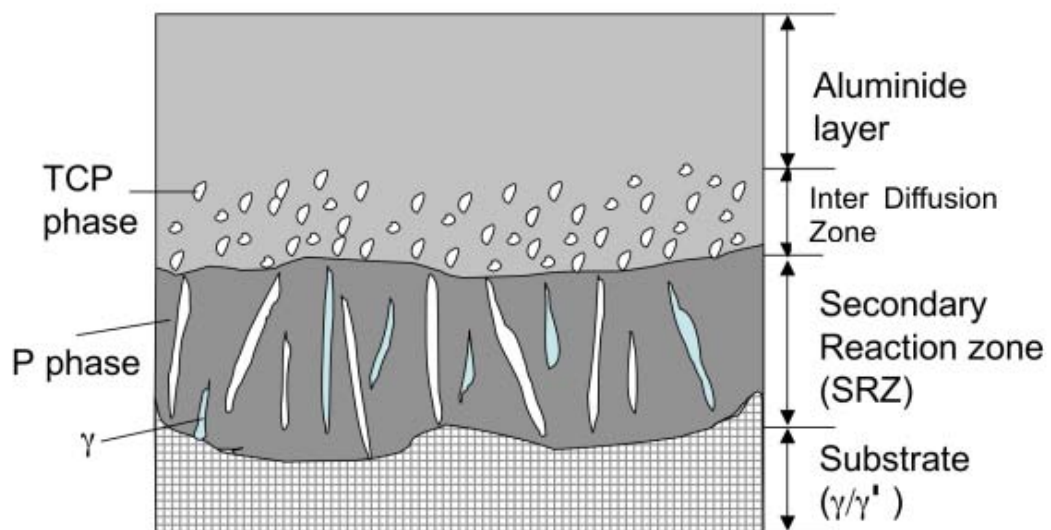


Fig.1.11 SRZ形成領域の模式図^{1.14)}

このSRZは基材の整合組織を破壊し，母材の機械強度を著しく低下させてしまう．特にクリープ強度に着目すると，SRZ形成領域はクリープ強度を全く担わないため，この層の形成はそのままクリープに対する有効断面積低下につながる^{1.38)}．今後のジェットエンジンにおけるタービン翼は冷却効率向上のため薄肉化が

進み, Reを多量に含む先進合金が適用される傾向があることから, SRZ形成の抑制は解決すべき重要課題となっており, SRZについて着目した研究が様々に進められている(1.26,38-42).

1.5.3 最近の研究

SRZについてのこれまでの研究を以下に示す. 先行研究より, このSRZは形成領域にTCP相と呼ばれる高融点の添加元素が濃化した相を持ち, これら添加元素の偏析部, デンドライト領域から形成しやすいこと(1.43), W, Reなどの添加量を増加させた高強度合金で生じること(1.44-45), 低量のMo,や高Wにより形成が促進されること(1.45), Ruは核生成速度及びSRZの成長厚さを増大させること(1.46)などが明らかとなっている. このように, 特に基材中の添加元素がSRZ形成に及ぼす影響について多くの研究がなされてきた. SRZは基材/コーティング間の相互拡散によって形成されるため, 基材組成の影響を強く受ける. 特に第4世代以降添加されたRuは基材のTCP析出を抑制する組織安定化を見込んで添加されたが, これはSRZの形成を促進してしまうという報告がある(1.14,36,44-46). また, このSRZ形成を抑制する新たなコーティング手法も研究されている. その代表的なものとしてEQコーティング(1.42)や拡散バリアコーティング(1.41)が挙げられる.

また, 近年ではこれらの研究に加え結晶方位{110}に優先的にSRZが生成されるなど, 基材の結晶方位の影響が着目されている(1.35, 1.47-49). これは, 基材合金として単結晶のNi基超合金が主に用いられているためであり, そのブレード側面に現れる<100>-<110>間の方位の影響が重要なためである.

他方, 基材表面の前処理がコーティング後の組織変化に影響を及ぼすとも報告されている. 基材にコーティングを施す際に, 基材表面の汚れ, 有害層除去, 密着性向上などを目的とした表面処理が行われる. しかしながら, 表面処理は基材に影響層を生じさ

せ、基材及びコーティングの組織変化に影響を与えたことが示唆されている。ブラスト処理は、圧縮空気流、遠心力などを用いてブラスト材を基材の表面に吹き付けて黒皮、酸化物などを除去すると同時に粗面化する操作である^{1.50)}。グリット（せん断なりよう角を持つ粒）を吹き付けるものをグリットブラストと呼び、せん断なりよう角のない粒を用いたものをショットブラストと呼ぶ。ブラスト処理は大面積に素早く処理が施せるという利点がある一方、基材表面に強いひずみを残す。一般的な表面処理としては機械研磨が挙げられる。研磨作業は切断等により発生した変質層を取り除き、平坦な試料面に調整する面出し研磨、試料組織を現出させる中間仕上げ研磨、細やかな傷を取り除く最終仕上げ研磨に分けられる。このようにして表面の影響層を極力除去している^{1.51-53)}。

これらの機械的な表面処理に対して、化学的表面処理として電解研磨が挙げられる。これは主に酸溶液中で電気化学的に表面研磨を行う化学的研磨法である^{1.50)}。対象となる基材金属を陽極として浸漬液中で電気分解を生じさせることにより、金属表面を溶解させる^{1.51)}。特に凸部が選択的に溶解され、表面が平滑化する。このために、表面に加工変質や加工硬化層を形成しないという利点がある^{1.54)}。一方、エッチング条件の選定が最適でない場合にはうまく平滑化できないなどの問題も存在する。表面の平滑化、加工後のバリ取りのほか機械研磨後の表面の残留応力、歪みなどを除去する目的でも行われる。先述したようにSRZの形成は基材結晶方位の影響を受けると報告されているが、一方で、母材にグリッドブラスト等を施し表面にひずみを導入した場合、SRZは結晶方位に関わらず成長するといった報告もある^{1.48-49)}。このようにボンドコート施工前の表面処理工程は多様であり、これらがSRZ形成に及ぼす影響について、いまだ詳細が明らかとなっていない。

よって、基材組成のみならず、基材の結晶方位やコーティング

前の表面処理条件などが SRZ 形成に及ぼす影響について体系的な検討が求められる。

1.6 本論文の目的及び構成

これまでに述べたように，より機械特性に優れた Ni 基単結晶超合金の開発のため行われた W,Re 等の高融点元素の添加量増加は，一方でコーティング後の SRZ 形成など，有害層の形成を促進した．この有害組織の形成は基材の機械的特性の低下を引き起こし，結果としてブレード寿命の低下等の問題の大きな要因となる．また近年のブレード形状の薄肉化なども併せて考えると，基材及びコーティングの劣化抑制のため SRZ の形成に関して理解を深めることは極めて重要な重要な課題である．

SRZ の形成には基材の結晶方位，基材表面処理法など多くの要因が影響している．これら要因と組織形成，成長機構との関連を解明することは，良好な性質を持つ Ni 基合金や耐酸化コーティングの開発，またタービンブレードの寿命予測の正確なシミュレーション実現の可能性を秘めており，極めて重要であるといえる．また，これらの材料はジェットエンジンから発電用ガスタービンエンジンへと転用されており，将来的にはガスタービンエンジンで単結晶合金のブレードを用いることは十分に考えられる．この際，ジェットエンジンとガスタービンエンジンの運転の違いによる加熱履歴の差が組織変化に影響をもたらすことは十分に考えられる．しかしながら，個別の要素は兎も角，これらの影響に関する体系的な検討はこれまでのところほとんど行われていない．

よって本研究では，耐酸化コーティングを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化に及ぼす結晶方位，表面加工，残留歪みなどの複数の影響について体系的に分析し，その組織変化の形成・成長機構を明らかにすることを目的とした．

本論文は 8 章構成である．第 1 章は緒言とし，研究背景および研究目的について記した．第 2 章は耐酸化コーティングとしてア

ルミナイズを行った使用について，基材結晶方位，表面処理，加熱履歴が組織変化に及ぼす影響について述べた．第 3 章は第 2 章を受け，アルミナイズを施した試料について表面処理により導入された残留歪み，及び残留歪み量が組織変化に及ぼす影響について調査した結果について述べている．第 4 章は SRZ の観察について，新たに 3 次元可視化を行いその特徴を調査する手法について検討した．第 5 章は異なる基材を用いた場合の組織変化の影響について述べた．第 6 章ではこれまでに記述した組織変化が，耐酸化特性にどのような影響を及ぼすかについて，実機を模擬したサイクル酸化試験を行った結果について述べている．第 7 章は，アルミナイズに加え，耐酸化コーティングとして Pt-diffusion コーティング，Pt-アルミナイズコーティングを施した試料の組織変化における結晶方位と表面処理の影響について述べ，組織変化を引き起こす要因についてまとめた結果について報告している．8 章は結言とし，本研究から得られた結果および知見をまとめた．さらに，結言の後に謝辞および研究成果について記した．

参考文献

- 1.1) (財) 航空機国際共同開発促進基金：航空機等の動向調査事業の調査概要， **20-6** (2008)1-4
- 1.2) (財) 航空機国際共同開発促進基金：航空機等の動向調査事業の調査概要， **21-2** (2009)1-6
- 1.3) 浅見海一，新玉重貴，真鍋健三，山内恵介，天見晴雄，松本博之，仁井真治：川崎重工技報， **171** (2011) 8-11
- 1.4) 加納照之：川崎重工技報， **161** (2006) 8-11
- 1.5) 藤村哲司，西川秀次，守屋信彦，今村満勇：IHI 技報， **48**(2008)153-158
- 1.6) The Jet Engine, Rolls-Royce, plc, (社)日本航空技術協会， p84, p30
- 1.7) 村上雅人：なるほど熱力学，海鳴社 (2004)
- 1.8) 原田広史：日本ガスタービン学会誌， **28**(2000)14-20
- 1.9) 原田広史：金属， **75**(2005) 619-625
- 1.10) 原田広史：2005 年度物質材料研究アウトLOOK ,(2005) 139-142
- 1.11) 村上秀之，原田広史，齊藤良行：日本金属学会誌， **63**(1999) 723-732
- 1.12) 横川忠晴：芝浦工業大学博士論文
- 1.13) 小林敏治：芝浦工業大学博士論文
- 1.14) 鈴木彩：THE UNIVERSITY OF CAMBRIDGE 博士論文
- 1.15) 原田広史：2006 年度物質材料研究アウトLOOK (2006)322-329
- 1.16) 原田広史：NIMS NOW 10月号， (2009)02-09
- 1.17) 吉葉正行：日本ガスタービン学会誌， **25**(1997)57-64
- 1.18) 佐藤 彰洋，松永 康夫，吉澤 廣喜，高橋 耕雲，森 信儀：石川島播磨技報， **47**(2007)1-6
- 1.19) 原田広史：2006 年度物質材料研究アウトLOOK (2006)322-329

- 1.20) 原田広史：金属，**75**(2005) 619-625
- 1.21) 原田広史：金属，**82**(2012) 281-289
- 1.22) N. P. Padture, M. Gell and E. H. Jordan: Science, **296-5566** (2002), 280-284
- 1.23) 吉葉正行：日本ガスタービン学会誌，**25**(1997)80-87
- 1.24) 吉葉正行：日本ガスタービン学会誌，**26**(1998)63-68
- 1.25) 黒田政治，村上秀之：金属，**75**(2005)741-745
- 1.26) 佐藤彰洋，松永康夫，吉澤廣喜，高橋耕雲，森信儀：石川島播磨技報，**47**(2007)1-6
- 1.27) 黒田政治，村上秀之：2005年度物質材料研究アウトLOOK (2005)162-163
- 1.28) 村上秀之：金属，**76**(2006) 1012-1016
- 1.29) 黒田政治，村上秀之：金属，**75**(2005) 741-745
- 1.30) 松本一秀，川岸京子：金属，**82**(2012) 298-302
- 1.31) 吉葉正行：ENGINE THCHNOLOGY，**6**(2004)40-46
- 1.32) G.R.Krishna, D.K.Das, V. Singh, S.V.Joshi : Materials Science and Engineering, **A251**(1998)40-47
- 1.33) 安井義人，村上秀之，吉田美紀代，佐藤彰洋，立野晃，黒田聖治，今井八郎：日本金属学会誌，**73**(2009)913-918
- 1.34) 村上秀之：金属，**76**(2006)36-40
- 1.35) 村上秀之，笠井一輝：高温学会誌，**37**(2011) 246-249
- 1.36) W.S.Walson, J.C.Schaeffer, W.H.Murphy: Superalloys 1996, (1996) 9-18
- 1.37) A.Suzuki, C.M.F.Rae, M.Yoshida, Y.Matsubara, H.Murakami: Superalloys 2007, Proc. 777-786
- 1.38) 佐藤彰洋，青木祥宏，荒井幹也，原田広史：日本金属学会誌，**71** (2007) 320-325
- 1.39) 島林俊介，笥幸次，村上秀之，上原慎矢：日本金属学会誌，**74** (2010) 508-514
- 1.40) 林重成，成田敏夫: Materia Japan, Vol.46 (2007) 225-228

- 1.41) 成田 敏夫：動力・エネルギー技術の最前線講演論文集
(2008), B17-B22
- 1.42) 佐藤彰洋, 原田広史, 川岸京子：日本金属学会誌, **70**(2006)
192-195
- 1.43) J.D.Nystrom, T.M.Pollock, W.H. Murphy, A. Garg:
Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 28A
(1997) 2443-2452
- 1.44) W.S. Walston, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy: Superalloys
1996, (1996) 9-18
- 1.45) A. Suzuki, C.M.F.Rae, R.A. Hobbs, H. Murakami:
Advanced Materials Research Vol. 278 (2011) 78-83
- 1.46) A. Suzuki, C.M.F.Rae, M.Yoshida, Y.Matsubara,
H.Murakami: Superalloys 2008, (2008) 777-786
- 1.47) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田政治, 今井八郎：日本金属学会
誌, **74** (2010) 19-23
- 1.48) H. Murakami and T. Sakai: Scr. Mater. **59**(2008)428-431
- 1.49) T. Sakai, M. Shibata, H. Murakami and S. Kuroda: Mater.
Trans. **47**(2006) 1665-1670
- 1.50) 日本規格協会：JIS 工業用語大辞典 第4版(1995) p1681
- 1.51) 安永暢男：はじめての研磨加工, 東京電機大学出版局, p92
- 1.52) 表面技術協会 編：表面処理工学 基礎と応用, 日刊工業
新聞社, p83
- 1.53) 宇根篤暢, 河西敏雄：現場で使える研磨加工の理論と計算
手法, 日刊工業新聞社,
- 1.54) 株式会社 三啓：金属顕微鏡組織解析のための試料作製

第2章 アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金に生じる組織変化

2.1. 緒言

ジェットエンジンのタービンプレード基材である Ni 基超合金は、一方向凝固法や単結晶凝固法によって作製されているため異方性を持った組織であり、この異方性が組織変化に影響を及ぼすことが考えられる。また、基材加工時の残留応力によって、高温使用時に表面の近傍での再結晶を促進するといった報告があり (2.1)、コーティング前の基材の表面処理や基材表面の方位が SRZ の形成過程に影響を及ぼすことは容易に予想がつく。

そこで本章では、第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138 を対象として、これにアルミナイズを施した場合の基材表面近傍の組織変化に及ぼす合金の結晶方位と表面加工(ブラスト、電解研磨、機械研磨)の影響についてより系統的に検討することを目的とした。具体的には、グリッドブラスト、機械研磨、電解研磨を施した {100} 面と {110} 面における組織変化過程について詳細に検討した。

2.2. 試料作製法及び加熱試験条件

基材に用いた TMS-138 の合金組成は Ni -6.7Co -3.6Cr -1.9Mo -2.1W -13.8Al -2.1Ta -0.04Hf -1.7Re -1.2Ru (at%) である。

X 線反射ラウエ法を用いて精密な結晶方位の同定を行った後、放電加工法を用いて [001] 方向を長手方向とし、各側面が {100}, {110} で構成された一辺 1.9mm、長さ 18mm の 8 角柱の形状に試料を切り出した。この試料の全側面を機械研磨した後、電解研磨を施した。その後試料を固定し、8 面のうち 3 面に粒度 425~500 μm の高純度アルミナを噴出圧力 $5\times 10^5\text{Pa}$ 、噴射距離 10cm で噴射し、ブラスト処理を施した。さらにほかの 3 面にエメリー紙を用いて #1200 まで機械研磨を施した。以上のように電

解研磨，機械研磨，ブラストという 3 種の表面処理がそれぞれ $\{100\}$ ， $\{110\}$ 両面に施されることによって，表面処理，結晶方位が基材の組織変化に及ぼす影響に関して 1 つの試料で考察することを可能にした．Fig.2.1 に試料の概略について示す．以降それぞれの面について，ブラスト($1\bar{1}0$)，機械研磨($\bar{1}\bar{1}0$)，電解研磨(100)の様に表記する．

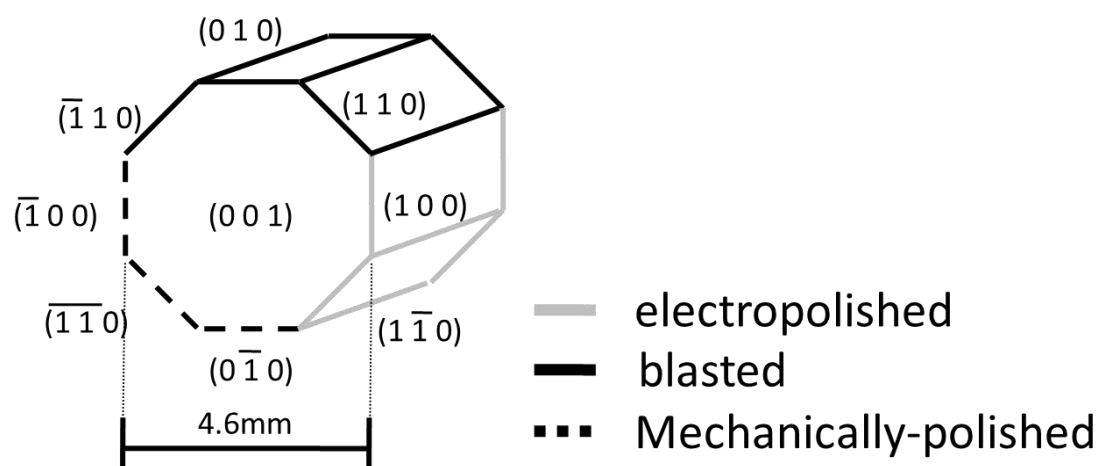


Fig.2.1 各表面処理を施した八角柱試料の模式図

以上のような表面処理を施した試料について，アルミナイズ処理を行った．Al (粒度 $45\text{-}106\mu\text{m}$) 24.5wt%，Cr (粒度 $45\mu\text{m}$) 24.5wt%， Al_2O_3 (粒度 $15\text{-}63\mu\text{m}$) 49wt%， NH_4Cl 2wt% 混合粉の入った耐熱容器に試料を埋め込み，真空炉中にセットした．ロータリーポンプを用いて炉内を $1\times 10^{-1}\text{Pa}$ 近くまで真空引きした後，Ar を入れて大気圧に戻す作業を 3 回繰り返す，その後 Ar を 200ml/min で流しながら 1000°C まで 1 時間で加熱し，5 時間等

温保持した。

加熱による基材の組織変化について検討するため、サイクル加熱試験と等温加熱試験を行った。サイクル加熱試験は大気炉を用い、1100℃で1h加熱、20min空冷を1サイクルとしたプロセスを100サイクルまで行った。一方の等温加熱は1100℃、大気下で加熱保持を100hまで行い、それぞれの断面における微細組織変化を観察した。試験前及び試験後の試料の一部を(001)面に沿って切り出し、各サイクル後の微細組織変化を解析した。解析には、SEM、EDSを用いて微細組織及び元素分布を確認した。

また、EBSDを用いて基材、コーティングおよび形成組織の結晶方位解析を行った。EBSDとは後方散乱電子線回折パターン法(Electron Back-Scattered Diffraction pattern: EBSD)の略称であり、SEMに組み合わせ電子線を走査しながら結晶粒一つ一つのミクロ組織を結晶方位や結晶系から解析する近年確立された新しい解析手法である。SEMを利用した比較的簡便な手法であること、TEMと比較して広い領域を観察できることもあり、材料の微細組織解析に不可欠な手法となりつつある^{2.2-4)}。具体的には、Fig. 2.2に示すように、SEM試料室内で70°前後と大きく傾斜した試料に電子線を照射した際に電子線後方散乱回折により発生する菊池パターンを蛍光スクリーンに投影しTVカメラ等で取り込み、さらにそのパターンの指数付けを行いその照射点の結晶方位を測定するものである^{2.2)}。

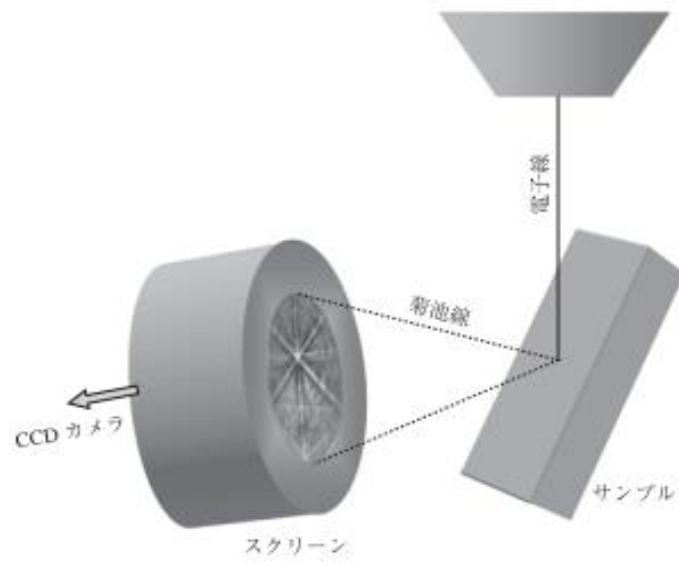


Fig.2.2 EBSDによる方位検出の概略^{2.5)}

2.3 実験結果

Fig.2.3 に各表面処理を行った後の基材表面近傍断面の微細組織を示す。Fig.2.3(a)に示す様に，ブラスト処理によって表面近傍の γ/γ' 二相整合組織が大きく歪んでいる。他方，Fig.2.3(b)，(c)に示す様に電解研磨や機械研磨を行った面ではこのような歪みは SEM では確認できなかった。

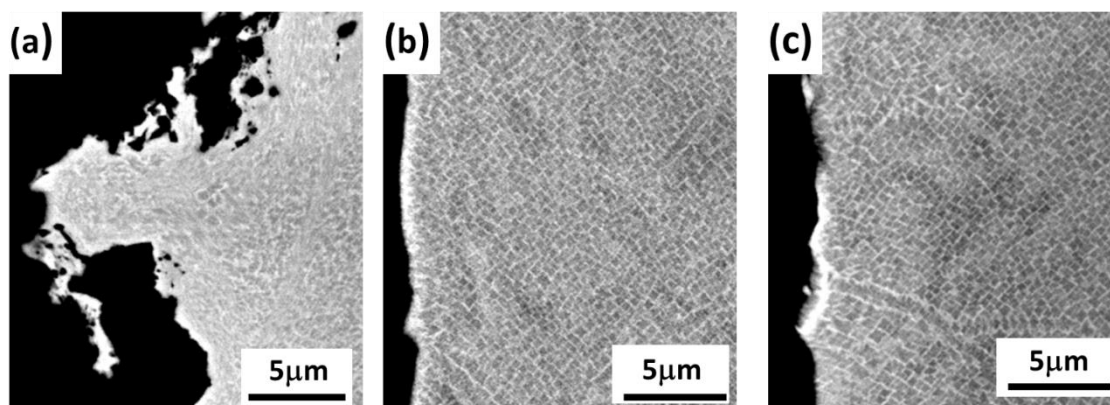


Fig.2.3 表面処理後の各面の試料断面組織：(a) ブラスト処理(110), (b) 電解研磨(110), (c)機械研磨(110)

2.3.1 アルミナイズ後の試料断面組織

アルミナイズ後の各面の断面組織を Fig.2.4 に示す。各試料面共に約 $80\sim 90\mu\text{m}$ のコーティング層が形成された。また，矢印で示す様にブラスト(110)面においては，相互拡散層の下部に SRZ が部分的に形成されていた。また，ブラスト処理面ではコーティング表面が荒くなっているが，これはアルミナイズ前の基材の表面状態を反映したものと考えられる。この他の面ではアルミナイズ直後に SRZ は確認されなかった。

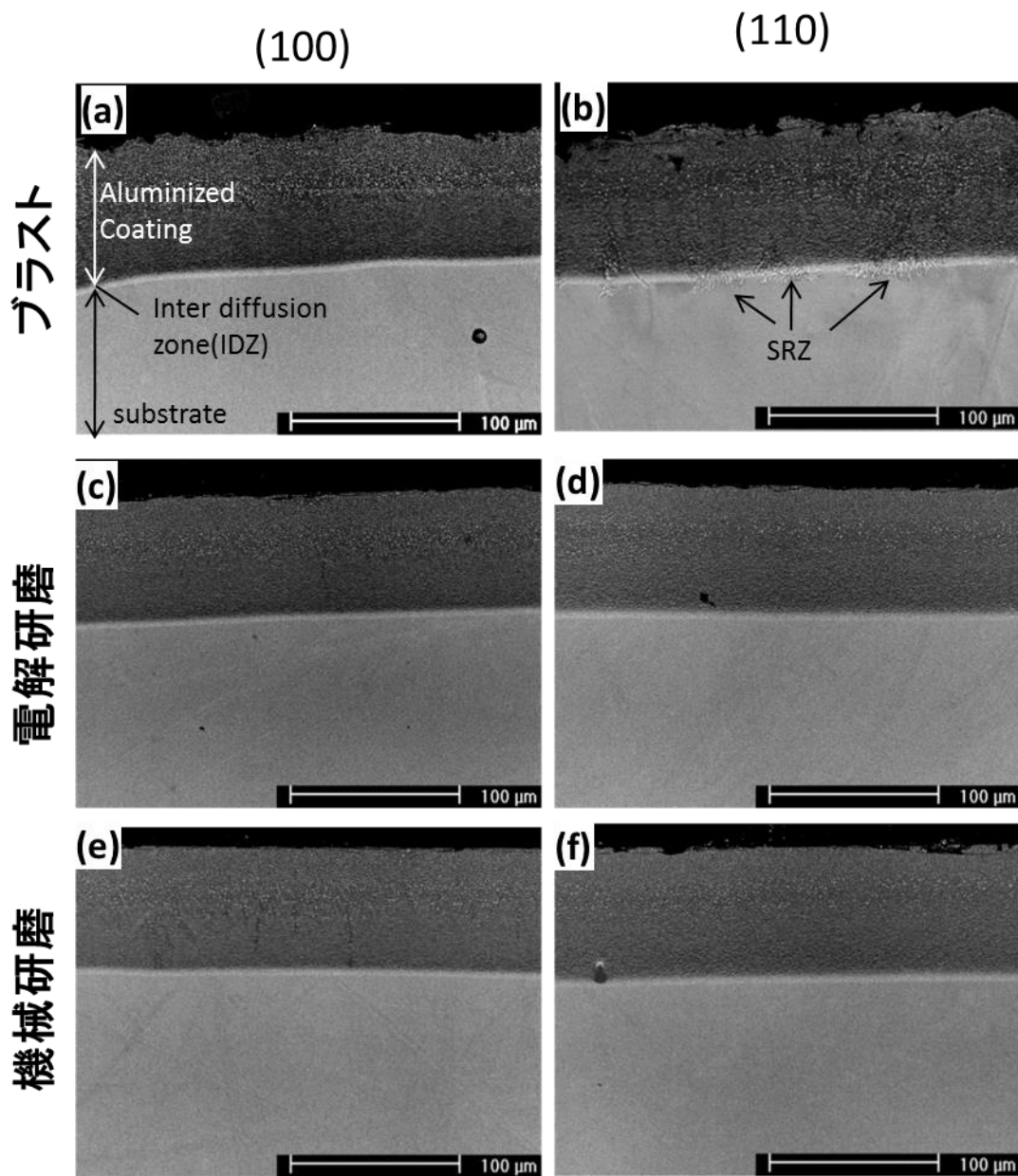


Fig.2.4 アルミナイズ後の各面における断面 SEM 像：
 (a)ブラスト処理(100)及び(b)(110),(c)電解研磨(100)および
 (d)(110),(e)機械研磨(100)および(f)(110)

2.3.2 サイクル試験に伴う組織変化

この試料に熱サイクルを負荷することで、相互拡散層下部における基材の組織変化が領域によって異なっていることが明らかになった。即ち、SRZが成長する領域と、ボイドの生成成長領域の2種である。ブラスト処理面ではSRZが形成し、機械研磨面及び電解研磨面ではボイドが形成した。Fig.2.5に10サイクル後のブラスト($\bar{1}10$)面と機械研磨($\bar{1}00$)面の角部を示すが、それぞれSRZとボイドが形成したことが明らかである。

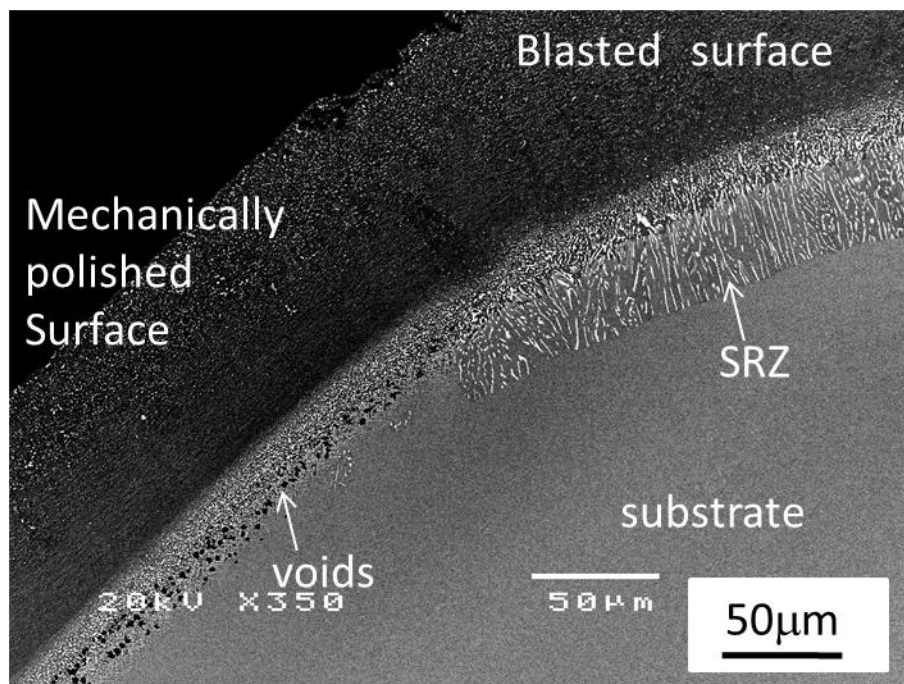


Fig.2.5 10 サイクル後のブラスト処理($\bar{1}10$)と機械研磨($\bar{1}00$)の角部断面 BSE 像

SRZ, ボイドともに熱サイクルの増加に伴って生成領域が拡張した. Fig.2.6 に 100 サイクル後の各試料面の断面組織を示す. ブラスト($\bar{1}10$)面では SRZ が面全体にほぼ一様に生成しており, その厚さは約 $110\mu\text{m}$ に達している. それに対し電解研磨 (100) 面などではボイドが成長して層状に多数形成されていることが観察される. ボイドはサイクル数の増加に伴い, サイズ, 数共に増加した.

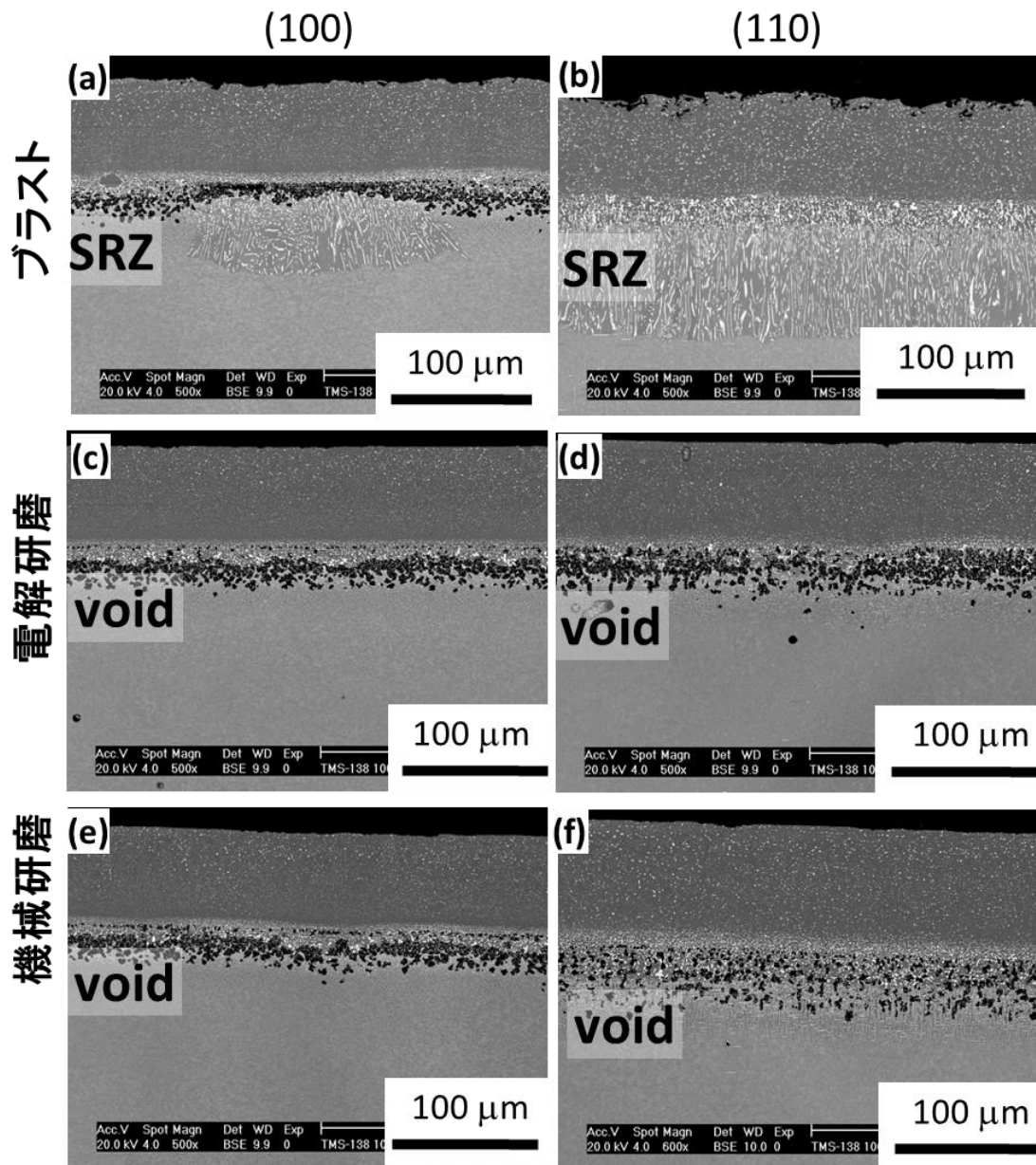


Fig.2.6 100 サイクル後の各面における断面 SEM 像：
 (a)ブラスト処理(100)及び(b)(110),(c)電解研磨(100)および
 (d)(110),(e)機械研磨(100)および(f)(110)

2.3.3 等温加熱試験に伴う組織変化

一方の等温酸化試験では，この組織変化過程は大きく異なっている． Fig.2.7 に等温加熱 100 時間後の試料断面を示す．ブラスト処理面ではサイクル加熱試料と同様に **SRZ** が形成したが，電解研磨，機械研磨面ではボイドではなく針状の析出物が確認された．これは二次拡散層 (**Secondary Diffusion Zone: SDZ**) と呼ばれる領域であり，相互拡散により形成されるが，**SRZ** と異なり基材の多結晶化を伴わない領域である．この **SDZ** 中の析出物は (100) 面上において界面から 45° 方向に交差するように形成しており，基材の (111) 面に沿って析出していることが予想される．

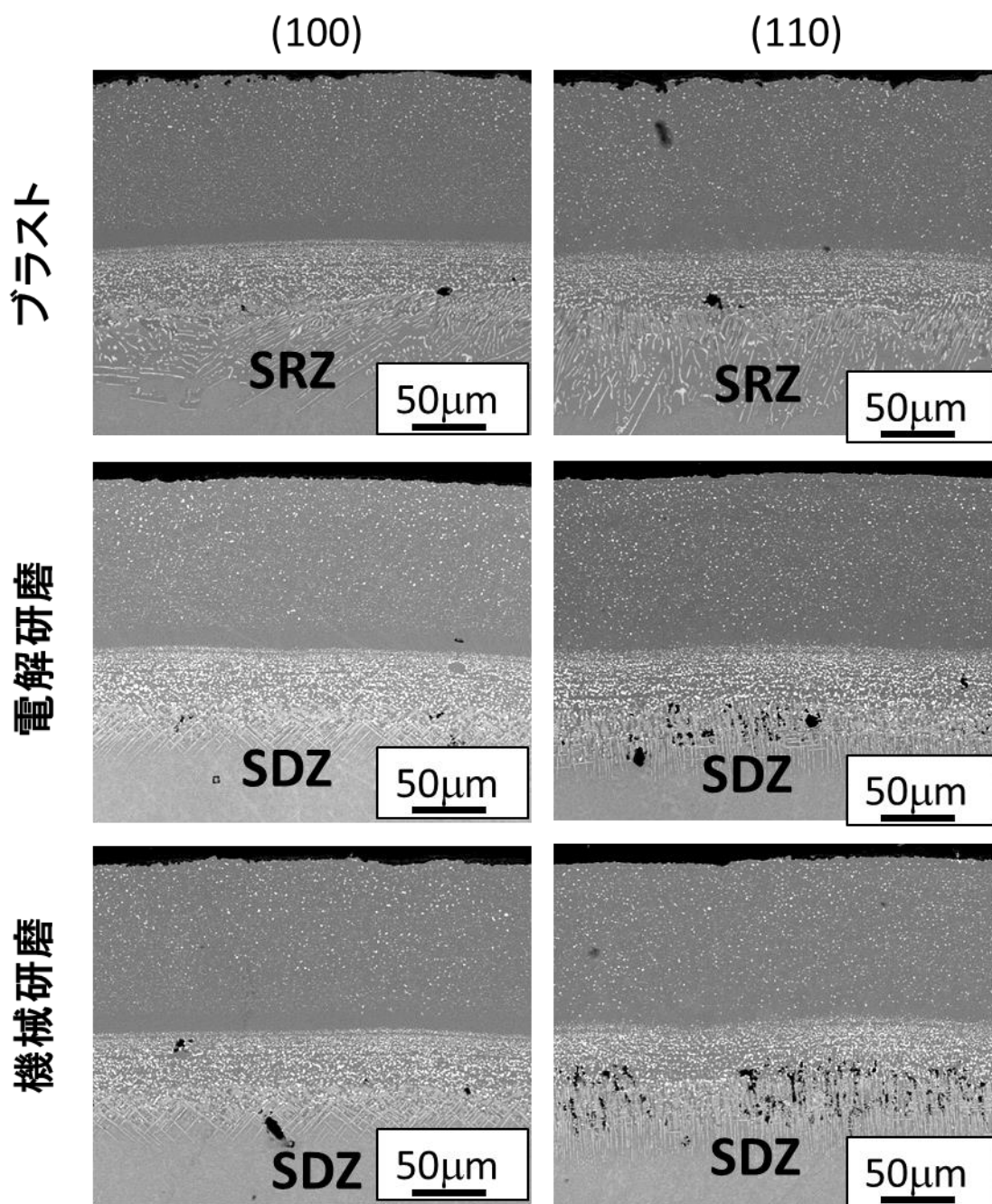


Fig.2.7 等温加熱 100h 後の各面における断面 SEM 像：
 (a)ブラスト処理(100)及び(b)(110),(c)電解研磨(100)および
 (d)(110),(e)機械研磨(100)および(f)(110)

3.4 考察

Fig.2.8 にサイクル加熱，等温加熱試験後の各試料における形成組織とその組織変化の平均厚さをまとめる．表面処理としてブラスト処理を施した面では SRZ が加熱履歴にかかわらず SRZ が形成した．一方，電解研磨面，機械研磨面では熱履歴によって異なる組織変化が生じ，サイクル加熱ではボイドが，等温加熱では SDZ が形成した．それぞれの組織の形成厚さを比較した場合，SRZ が最も厚く 100~130 μm 程度であり，次いで SDZ が 80~100 μm 形成した．ボイドは最も薄く 30~40 μm の厚さで形成した．また，これら組織変化を方位毎に比較すると，いずれの組織も {110} 面の方が {100} 面よりも厚くなる傾向が見られた．以下，これら異なる組織変化が生じた要因について考察する．

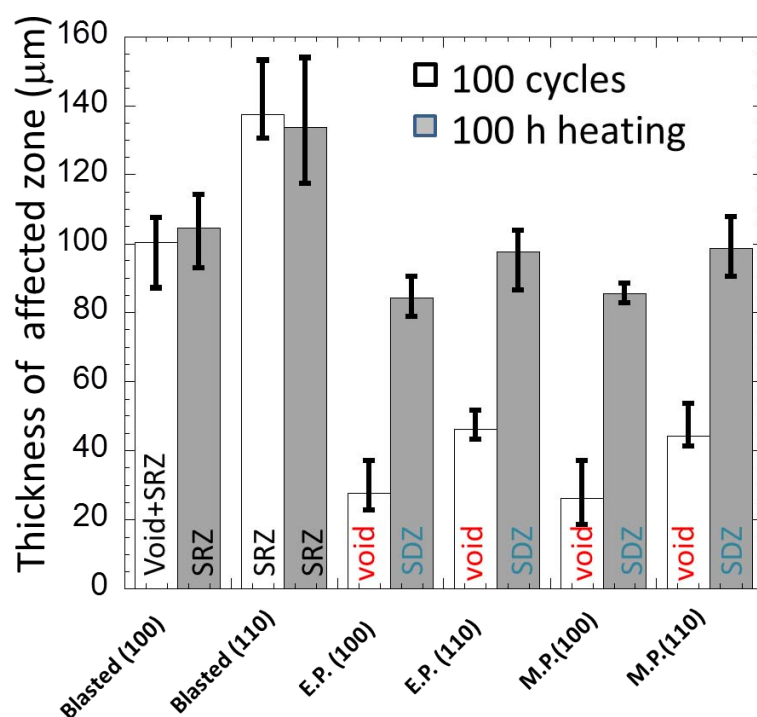


Fig.2.8 サイクル加熱 100 サイクル後及び等温加熱 100 時間後の各面における形成組織及び形成厚さ
(E.P.: 電解研磨, M.P.: 機械研磨)

SRZの生成機構について詳細に検討するために、EBSD法を用いてサイクル加熱試験試料中でSRZ、ボイド双方が観察できる領域の方位解析を行った。Fig.2.9において写真上部がアルミナイゾコーティング層であり、下部が相互拡散層とNi単結晶超合金基材である。また方位はnormal direction、即ち紙面に垂直な方向のマッピングである。fccと同定された領域が単色であることより基材が単結晶であることが明らかであるが、SRZ形成部においては方位が異なっていることが確認できる。これは、基材表面近傍で再結晶が生じたことを示唆している。対してボイド近傍では大きな結晶方位の変化は生じていない。bccと同定された領域に関して、ボイドはbcc構造として同定された相と基材との界面近傍に存在している。また、EDXを用いて、Fig.2.9(c)に示す領域の組成分析を行った結果をTable 2.1に示す。SRZ部のAl量がボイド下部の領域のAl量より多いことが明らかとなった。

また、Fig.2.3に示した様にブラスト処理面ではアルミナイズ前の基材表面は他の処理面と異なり強く歪んでいることがわかる。これらの結果より、表面近傍に導入された残留歪みがSRZ形成の要因となったといえる。SRZ形成部が再結晶を生じていることから、残留歪みが高温でのアルミナイズ処理中に再結晶による基材表面の多結晶化を引き起こし、この多結晶層の粒界を通じてNiとAlの相互拡散が促進され、結果としてSRZが生成、成長したことが考えられる。Table2.1に示すように、SRZ部のAl量がボイド下部の領域のAl量より多いことは、Alのコーティング層から基材への拡散が粒界によって促進されたためだと考えられる。

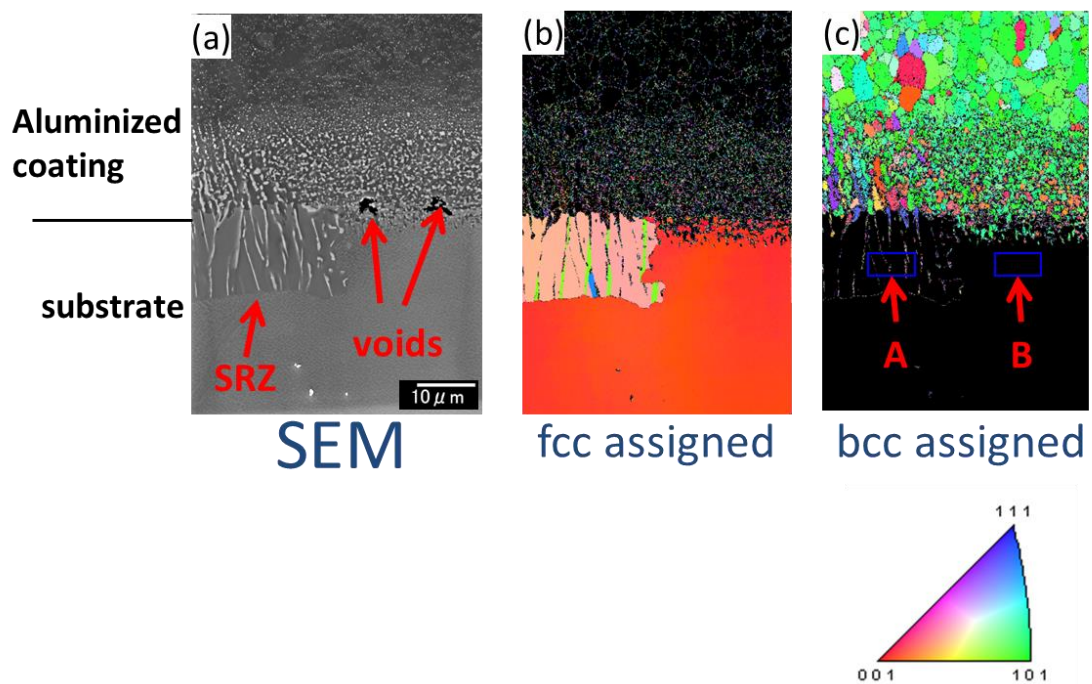


Fig.2.9 (a)サイクル試験 3 サイクル後のブラスト(110)面の断面 SEM 像及びそれぞれ(b)fcc,(c)bcc で解析した EBSD 方位マッピング

Table 2.1 領域 A,B における元素濃度(at%)

	Al	Ru	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W	Re
A	15.24	0.78	3.7	6.18	66.79	0.37	3.02	2.4	1.52
B	12.51	1.53	3.93	6.62	68.45	0.51	2.35	2.45	1.65

他方，電解研磨面，機械研磨面では加熱履歴の違いにより異なる組織変化が生じた．アルミナイズ試料にサイクル加熱を付加した場合，ボイドが形成，成長した．このボイドの形成過程については以下のように考えられる．Fig.2.10 にボイド形成部の EBSD 解析結果を示す．先述したようにボイド形成部は再結晶を伴っていない．また，ボイドはコーティング/基材界面近傍の基材中に形成している．本実験において，基材である Ni 基超合金は fcc 構造を基本とした γ/γ' 二相整合組織を有しており，これは bcc 構造を基本とする β 相のアルミナイズコーティング層と比べ線膨張係数が大きいと考えられる．Ni-Al2 元系合金の標準大気状態における線膨張係数 (α) は， γ -Ni, γ' -Ni₃Al がそれぞれ $13.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と $12.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり， β -NiAl の線膨張係数 $11.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と比べ大きいことが報告されている^{2,6)}．このため，加熱・冷却時にこの線膨張係数の違いによって基材/コーティング界面近傍で界面方向の応力が生じることが考えられる．

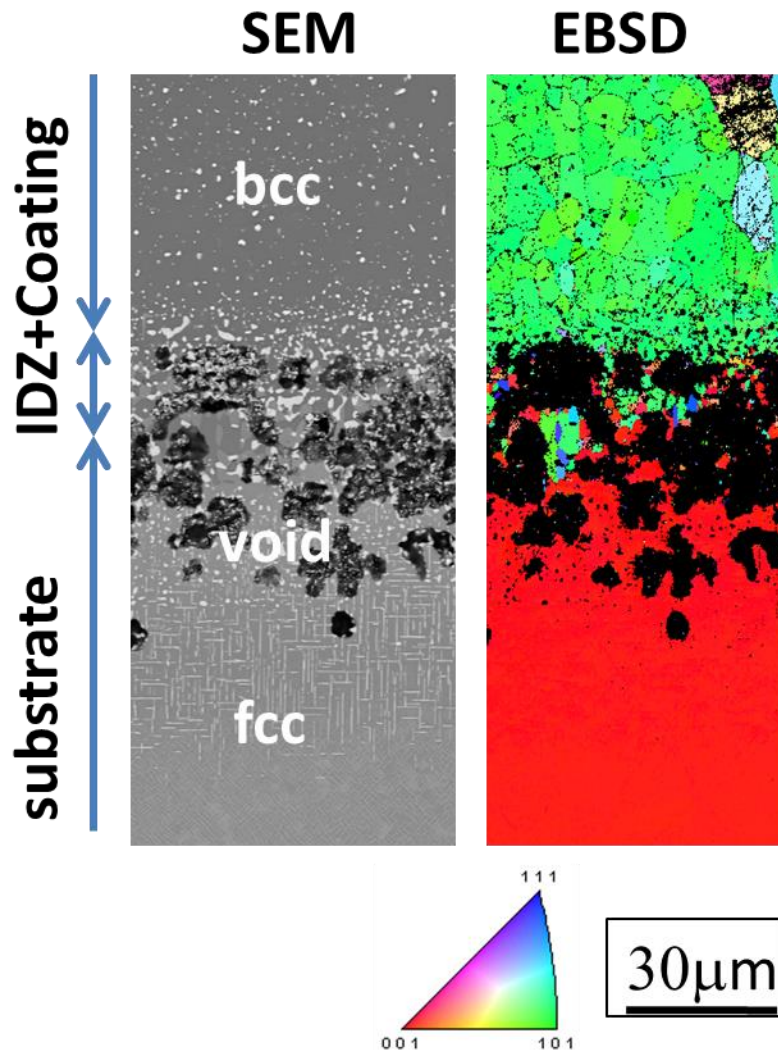


Fig.2.10 サイクル試験 100 サイクル後のボイド形成部（電解研磨(110)）における EBSD 解析結果

このときに予想される応力と組織変化について Fig.2.11 に模式的に示す.すなわちサイクル加熱の冷却過程において,線膨脹係数の大きい基材側で引張応力が発生し,この緩和のために微小ボイドのサイトが基材/コーティング層界面近傍に形成されると考えられる.他方,その後の加熱時には,冷却時とは異なり,界面近傍の基材側には圧縮,コーティング側には引張の応力が発生するこ

とが考えられ,この時,応力緩和のために圧縮側から引張側へ,即ち基材からコーティングへの外方拡散が内方拡散に優先することが予想される.そのために,冷却時に生じた微小なボイドの成長が促進されると考えられる.さらに NiAl の組成が Ni-rich の場合,拡散係数は $Ni > Al$ となることが報告されており^{2.7)},相互拡散層近傍のコーティング層では Ni-rich になっていることから基材中の Ni の外方拡散がコーティング層中の Al の内方拡散より優先的に生じることもボイド成長の要因であると考えられる^{2.8)}.

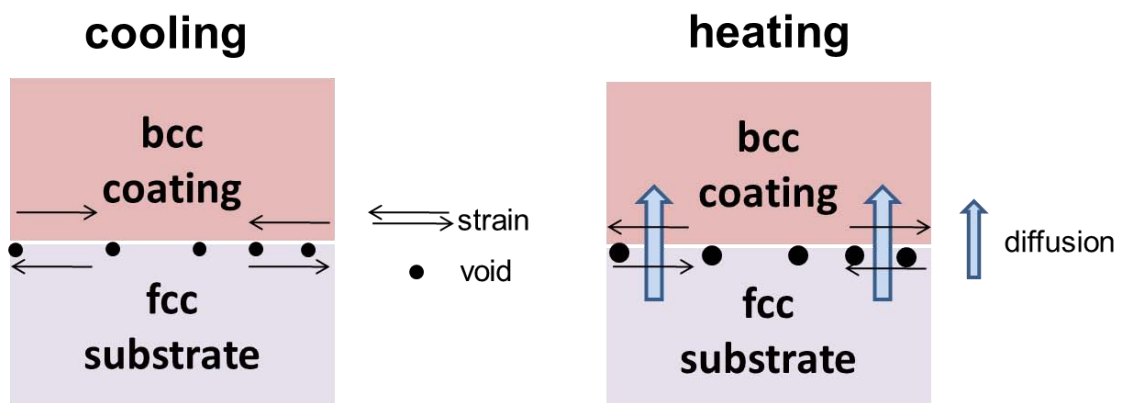


Fig.2.11 ボイド形成機構の模式図

一方,等温加熱を施した試料では SDZ が形成した. Fig.2.12 に SDZ 形成部の EBSD 結果を示すが, こちらもボイドと同様に基材の再結晶を伴わない組織であることは明らかである.この SDZ の形成機構は次のように考えられる.

等温加熱においては,基材からの外方拡散が優先的である点はサイクル加熱と同様であるが,冷却というプロセスが生じない点

が大きく異なる。このために、サイクル加熱において生じると考えられる微小ボイドは形成しないまま拡散が進行する。この場合、基材中の添加元素のうち拡散速度の速い Ni の外方拡散が支配的となり、基材中の拡散速度の遅い Mo, Re 等が濃化し、結果として析出物を形成するという過程が予想される。この SDZ 形成の模式図を Fig.2.13 に示す。また、本実験に使用した基材である TMS-138 は第 4 世代型と呼ばれるが、これは Ni 基超合金の組織安定性向上を目的として Ru が添加されている^{2.9)}。この Ru は γ 相に主に固溶する Re や W など強化元素の固溶限を拡大する作用を持つが、この Ru が加熱中に外方に拡散し、結果添加元素の固溶限が狭まり、有害層析出が促進され SDZ が形成された可能性も考えられる^{2.10)}。

このように、アルミナ試料における界面近傍の組織変化には、コーティング/基材界面に線膨脹係数の差により生じる応力と、それに伴う拡散が大きく関わっていることが予想される。

また本研究では、Fig.2.8 に示すように組織変化の形成厚さに大きな差が見られ、SRZ>SDZ>ボイドの順に厚く形成された。SRZ が最も厚く形成されたのは、多結晶化した領域を通じて粒界拡散が進行し、組織変化が促進されたことが原因であると考えられる。ボイドが最も形成領域が狭かったことについては、一度形成したボイドがその後の拡散を抑制したことが原因であると予想される。

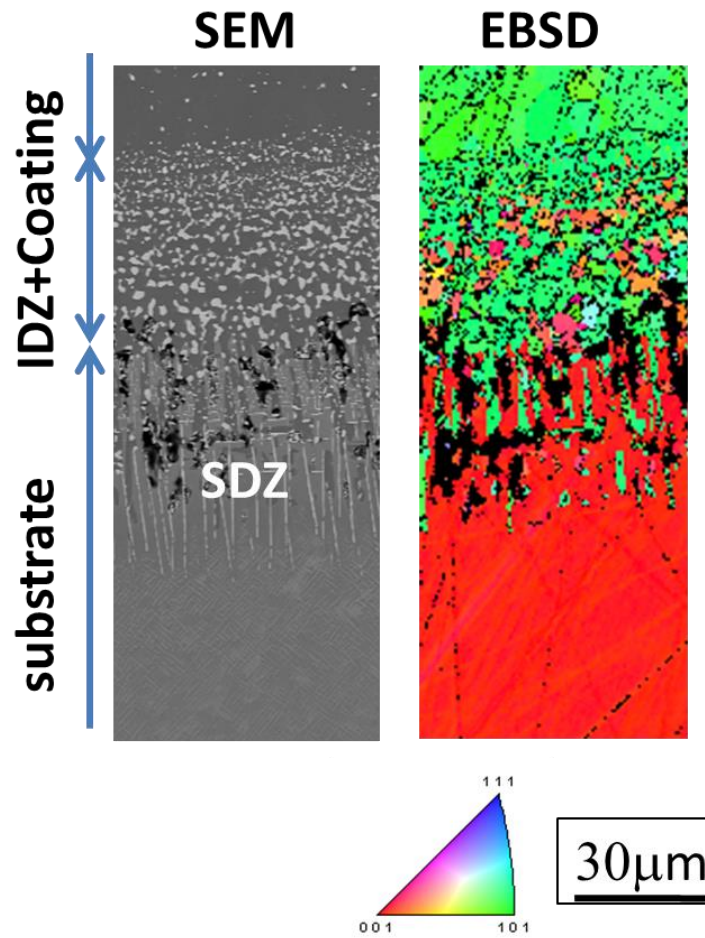


Fig.2.12 等温加熱試験 100 時間後の SDZ 形成部(電解研磨(110))
 における EBSD 解析結果

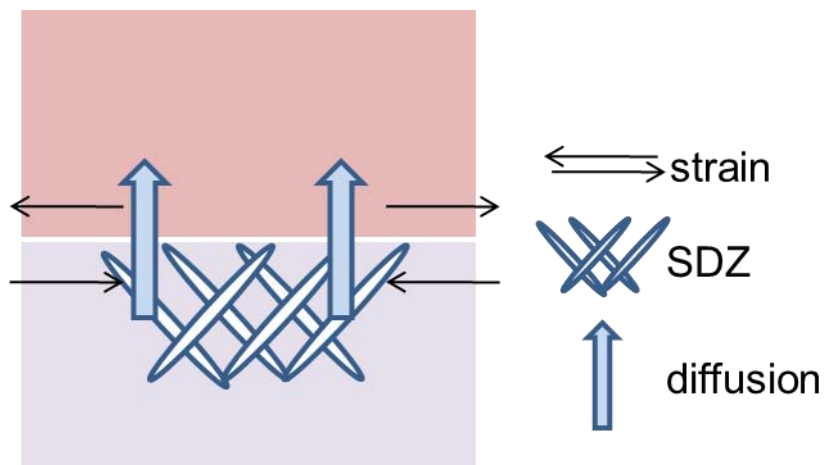


Fig.3.12 SDZ 形成の模式図

2.5 小括

本実験では、アルミナイズを施した第4世代Ni基単結晶超合金TMS-138に対して、SRZ形成に関する結晶方位と表面加工の影響について調査した。その結果について以下にまとめる。

- 1) 基材の表面処理，方位，加熱履歴によってSRZ，ボイド，SDZが形成される領域が観察された。
- 2) SRZは主に基材表面の残留ひずみ量が大きいと考えられるブラスト処理を施した領域で観察された。これは，基材表面に導入された残留歪みが基材の再結晶を促進したためであると考えられる。
- 3) サイクル加熱を施した場合はボイドが，等温加熱の場合はSDZがそれぞれ形成した。これは，加熱時あるいはサイクル加熱の冷却時にコーティング/基材界面に生じる応力の影響であると予想される。
- 4) SRZ，ボイドともに{110}方向で生成は促進される傾向が見られた。
- 5) SRZの形成は，他の組織変化と比較しても著しい寿命の低下を引き起こす。

参考文献

- 2.1) M. Okazaki, I. Ohtera and Y. Harada: Metall. Mater. Trans. A **35**(2004) 535-542
- 2.2) 鈴木清一：EBSD 読本，TSL ソリューションズ
- 2.3) 鈴木清一，足立吉隆：まてりあ，**47**(2008) 72-78
- 2.4) 梅澤修：軽金属，**50**(2000) 86-93
- 2.5) 米山夏樹，久布白圭司，吉澤廣喜：石川島播磨技報，**47**(2007)157-161
- 2.6) Y. Wang, Z. -K. Liu and L. -Q. Chen: Acta Mater. **52** (2004) 2665-2671.
- 2.7) S. Shankar and L. L. Seigle: Metall. Trans. A **9** (1978) 1478-1476.
- 2.8) K. Kasai, H. Murakami, S. Kuroda and H. Imai: Mater. Trans. **52** (2011) 1768-1772.
- 2.9) H. Murakami: Kinzoku **76** (2006) 1012-1016.
- 2.10) S. Shimabayashi, K. Kakehi, H. Murakami and S. Uehara: J. Japan Inst. Metals **74** (2010) 508-514.

第3章 基材表面の残留歪み量がアルミナイズ Ni 基超合金の組織変化に及ぼす影響

3.1 緒言

耐酸化のためのアルミナイズコーティングと Ni 基単結晶超合金基材の界面に生じる組織変化について、前章では表面処理の違いにより組織変化が大きく異なること、組織変化の違いは表面処理により導入される残留歪みの有無によることを報告した。本章は、コーティング前の表面処理により導入される歪み量がコーティング材の組織変化に与える影響についてより系統的に検討した。

3.2 残留歪み量を調整した試料の作製及び加熱試験条件

基材に用いた TMS-138 の合金組成は Ni -6.7Co -3.6Cr -1.9Mo -2.1W -13.8Al -2.1Ta -0.04Hf -1.7Re -1.2Ru (at%)である。X線反射ラウエ法を用いて精密な結晶方位の同定を行った後、(100)面に沿って切り出し試料とした。この試料の表面を#1200番まで機械研磨した後、グリットブラスト処理を施した。粒度425~500 μm の高純度アルミナを噴出圧力 $5 \times 10^5 \text{Pa}$ 、噴射距離10cmで10秒噴射を基準として、粒度、噴出圧力、処理時間を変更し各種試料を作製した。特に、表面の残留歪み量調整のため、ブラストの噴出圧力を0(未処理),2,3,4,5 $\times 10^5 \text{Pa}$ に調節した。各条件の詳細は Table3.1 に示す。また、各処理後の表面荒さを Fig.3.1 に示す。Fig.3.1 に示すように、表面荒さが試料ごとにおよそ0.2~3.8 μm まで分布しており、表面加工の度合いをある程度段階的に調整できていることが確認された。以上のような表面処理を施した試料について、2章と同様の条件でアルミナイズ処理を行った。

加熱による基材の組織変化について検討するため、繰り返し加熱試験を行った。大気炉を用い、1000 $^{\circ}\text{C}$ で1h加熱、20min空冷

を1サイクルとしたプロセスを100サイクルまで行った。試験前及び各サイクル後の試料の一部を切り出し、その微細組織変化を解析した。

Table 3.1 各試料の表面処理条件

表面処理					
機械研磨	エメリー紙 #1200 まで				
	粉末名	粒径 (μm)	噴出圧力 (atm)	噴射距離 (cm)	時間 (sec)
ブラスト	F220	45-53	5	10	10
	WA36	425-500	2	10	10
			2.5	30	2
			2.5	30	10
			2.5	30	30
			3	10	10
			4	10	10
			5	10	10

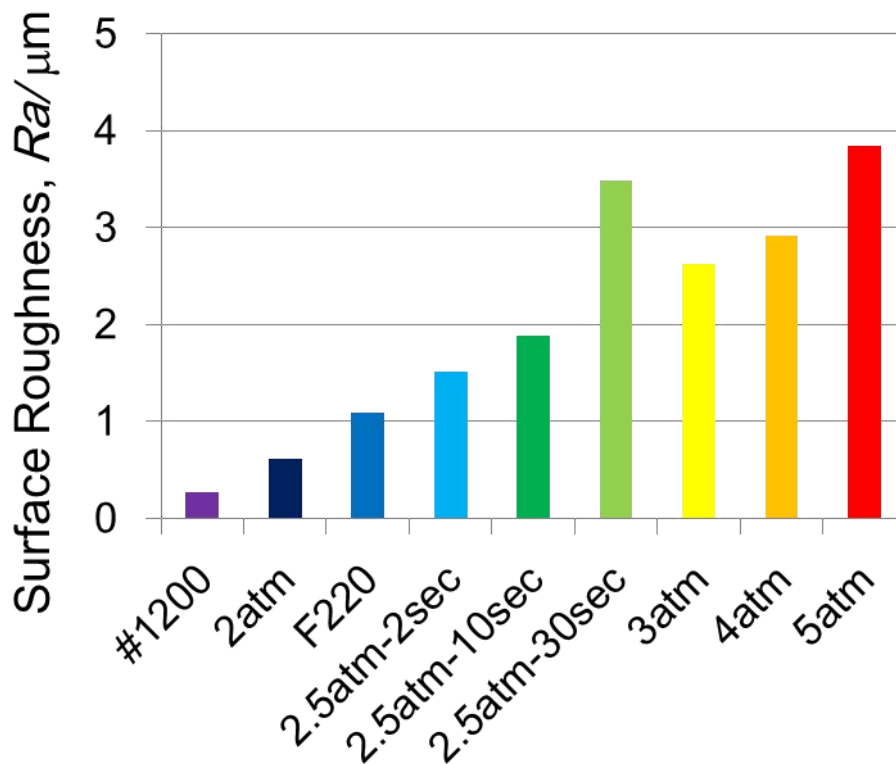


Fig.3.1 表面処理後の各試料における表面荒さ(μm)

3.3 実験結果

3.3.1 XRD による基材表面解析

コーティングを施す前の各試料について XRD によるピーク解析を行った結果を Fig.3.2 に示す. 試料は単結晶合金を(100)面に沿って切り出しているため,加工度合いの低い機械研磨#1200(以下#1200と表記),ブラスト処理,噴出圧力 2atm 試料(以下 2atm),微細粉 F220 ブラスト試料(以下 F220)においては(100)面に由来する 200 ピークのみが検出されている. 一方,強加工を施した 3atm, 4atm, 5atm 試料では 111, 220, 311, 222 ピークが確認され,ほぼ多結晶に近いピークが確認された. これは,表面に強いひずみが導入されたためと考えられる. また,両者の中間であ

る噴出圧力 2.5atm で処理時間を 2,10,30 秒と変更した試料（以下それぞれ 2.5atm-2sec, 2.5atm-10sec, 2.5atm-30sec）では 200 ピーク以外に 111 ピークが処理時間に伴い高くなって検出されている．これらの結果から，表面加工の度合い及び試料表面の残留歪みが段階的に増加している様子が確認された．

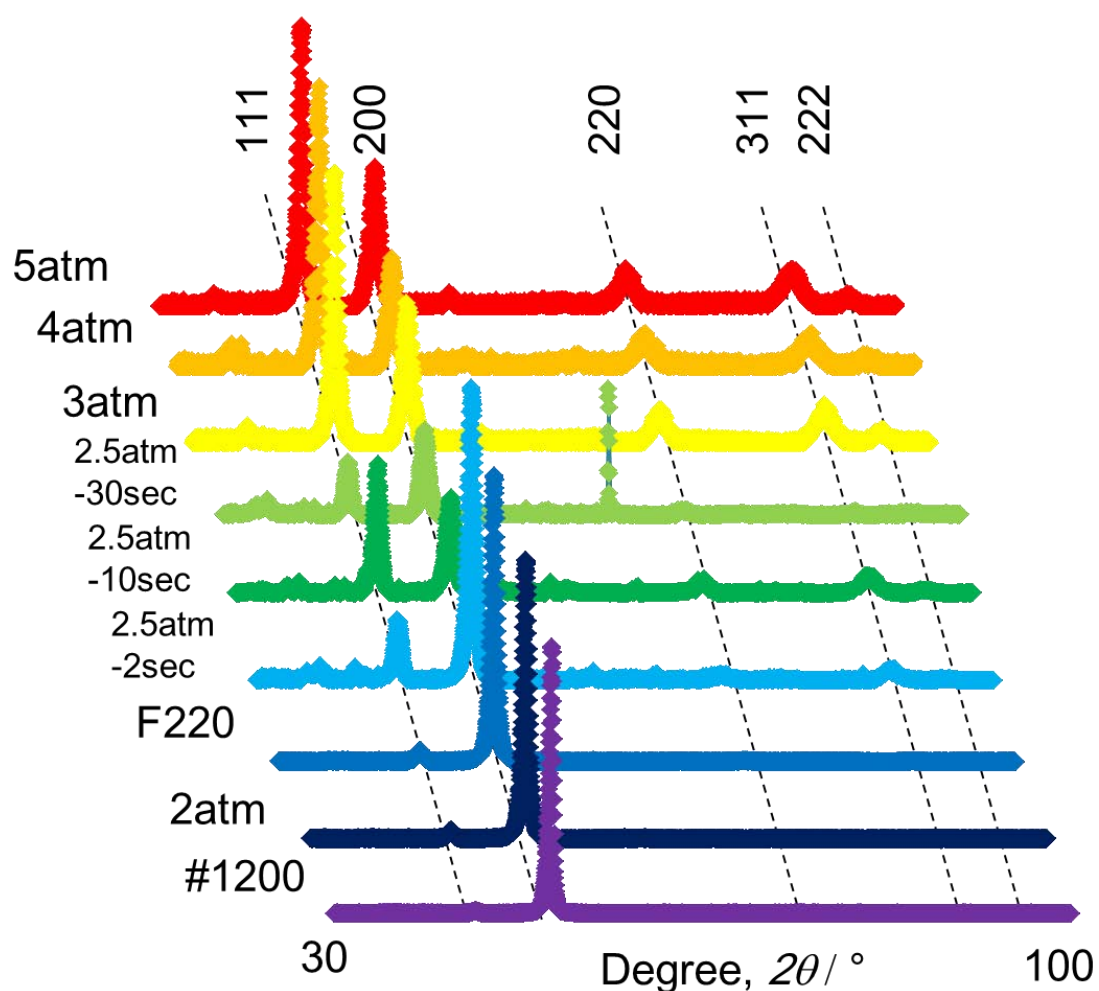


Fig.3.2 各試料表面の表面処理後の XRD 解析結果

3.3.2 EBSD による基材表面解析

各試料断面の結晶方位を EBSD により解析した結果を Fig.3.3 に示す。Fig.3.3 より、表面荒さの小さい #1200, F220, 2atm 試料では (100) 面に由来する赤色のみが単一で確認される。一方表面荒さの大きい 3,4,5atm 試料では試料表面近傍にオレンジ色やピンク色などの色ムラが確認される。これは試料表面の結晶方位に (100) からのずれが生じていることを示しており、試料表面の歪みを表している。これをより明確に示すために、Grain Reference Orientation Deviation (GROD) によるマッピングを行った^{3.1)}。GROD とは EBSD によるマッピング手法の一つであり、基準となる方位からのずれを段階的に示している。本研究においては基材の元々の結晶方位を基準としてそこからのずれを示した。その結果を Fig.3.4 に示す。#1200, F220, 2atm 試料では方位差が見られないが、3,4,5atm 試料では表面から 10–20 μm 近傍で基材からの結晶方位差が存在することがわかる。これらの結晶方位差の角度と面積から計算した各試料の歪み量の見積もりを Fig.3.5 に示す。この表より、噴出圧力と表面ひずみ量の増加には相関があることが見て取れる。また、Fig.3.6 にナノインデンテーションによる表面からの硬さプロファイルと GROD 結果の相関を示す。結晶方位が回転している領域で硬さの増加が見られ、歪みによる加工硬化が生じていることが確認される。

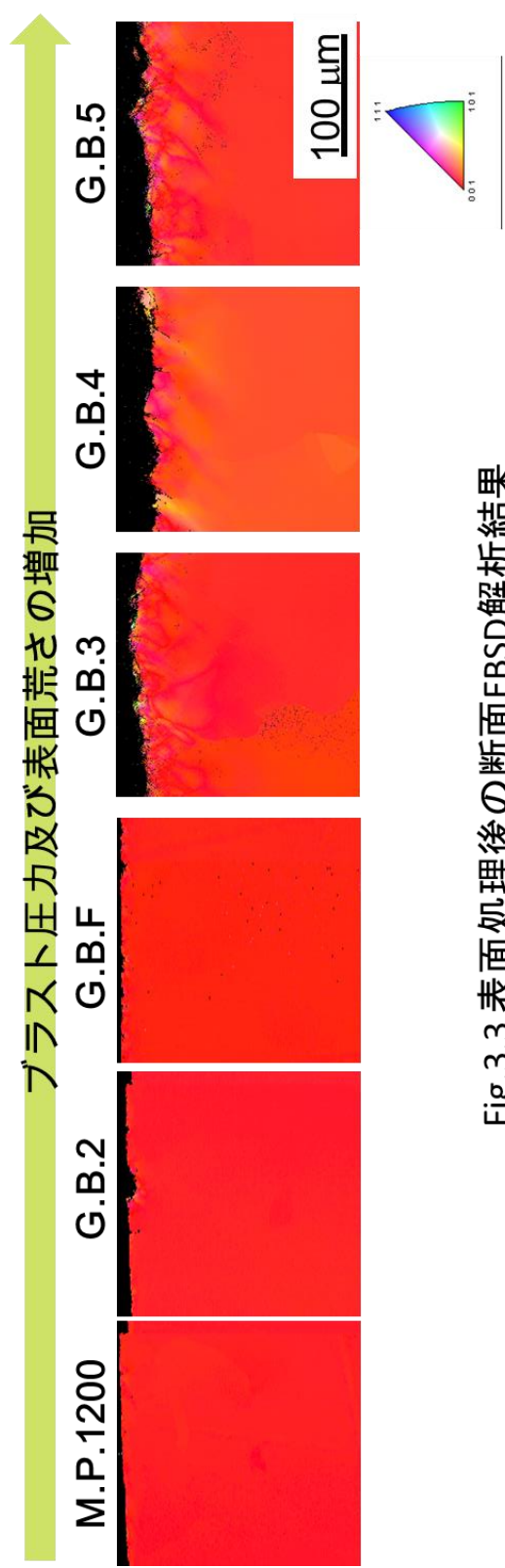


Fig.3.3 表面処理後の断面EBSD解析結果

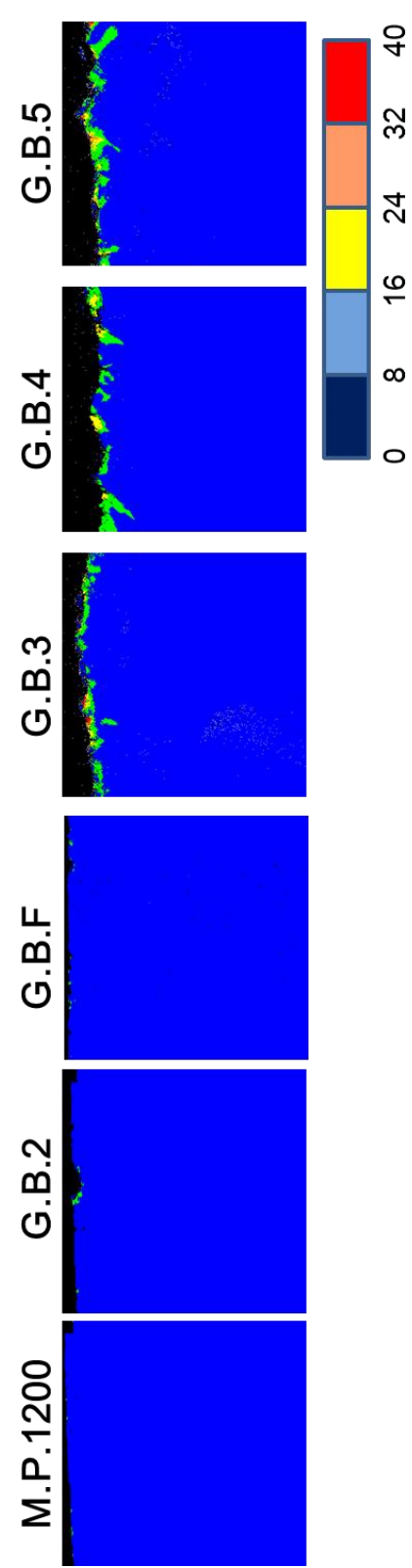


Fig.3.4 表面処理後の断面におけるGRODによる基材からの結晶方位差マッピング

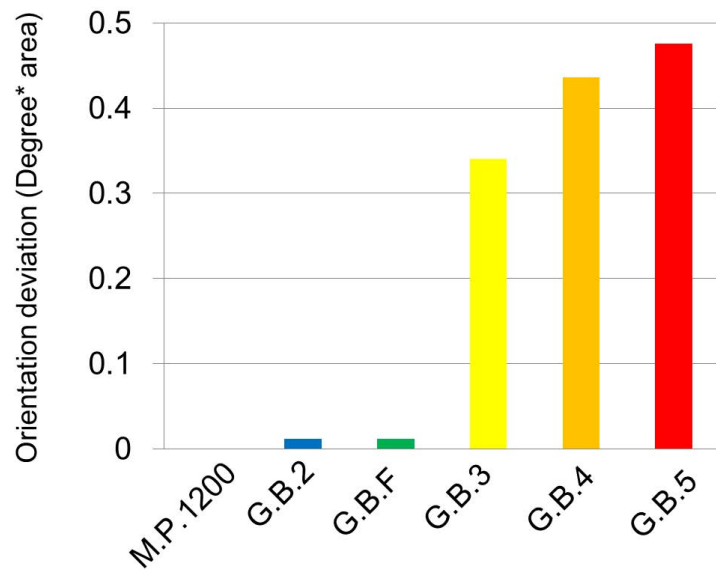


Fig.3.5 GROD 解析結果による表面ひずみ量の見積もり

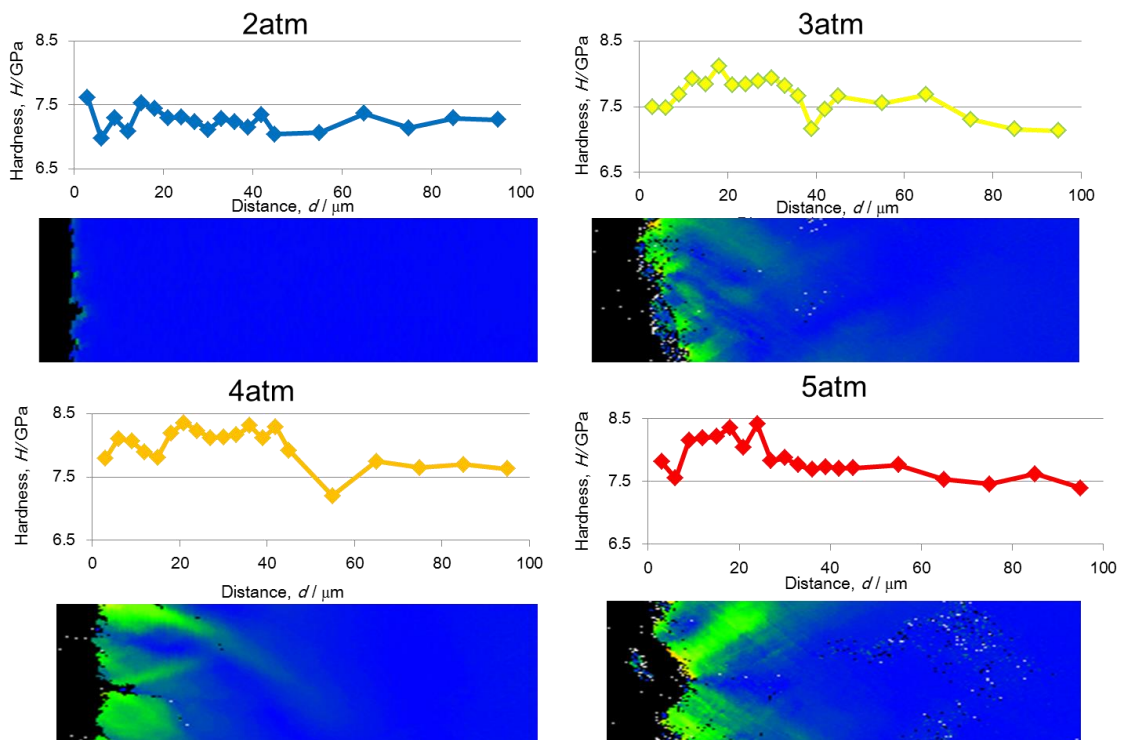


Fig.3.6 ナノインデンテーションによる断面硬さプロファイル

3.3.3 アルミナイズ後の断面組織

これらの試料にアルミナイズコーティングを施した結果の断面 BSE 像を Fig.3.7 に示す. すべての試料で, コーティング層が一様に形成されたことが確認できる. また, コーティング/基材界面近傍に微小な SRZ の形成が確認された. 各試料のアルミナイズ直後の断面における SRZ 厚さを Fig.3.8 に示すが, 表面ひずみ量の増加に伴い SRZ 形成平均厚さは増加する傾向にあることがわかる.

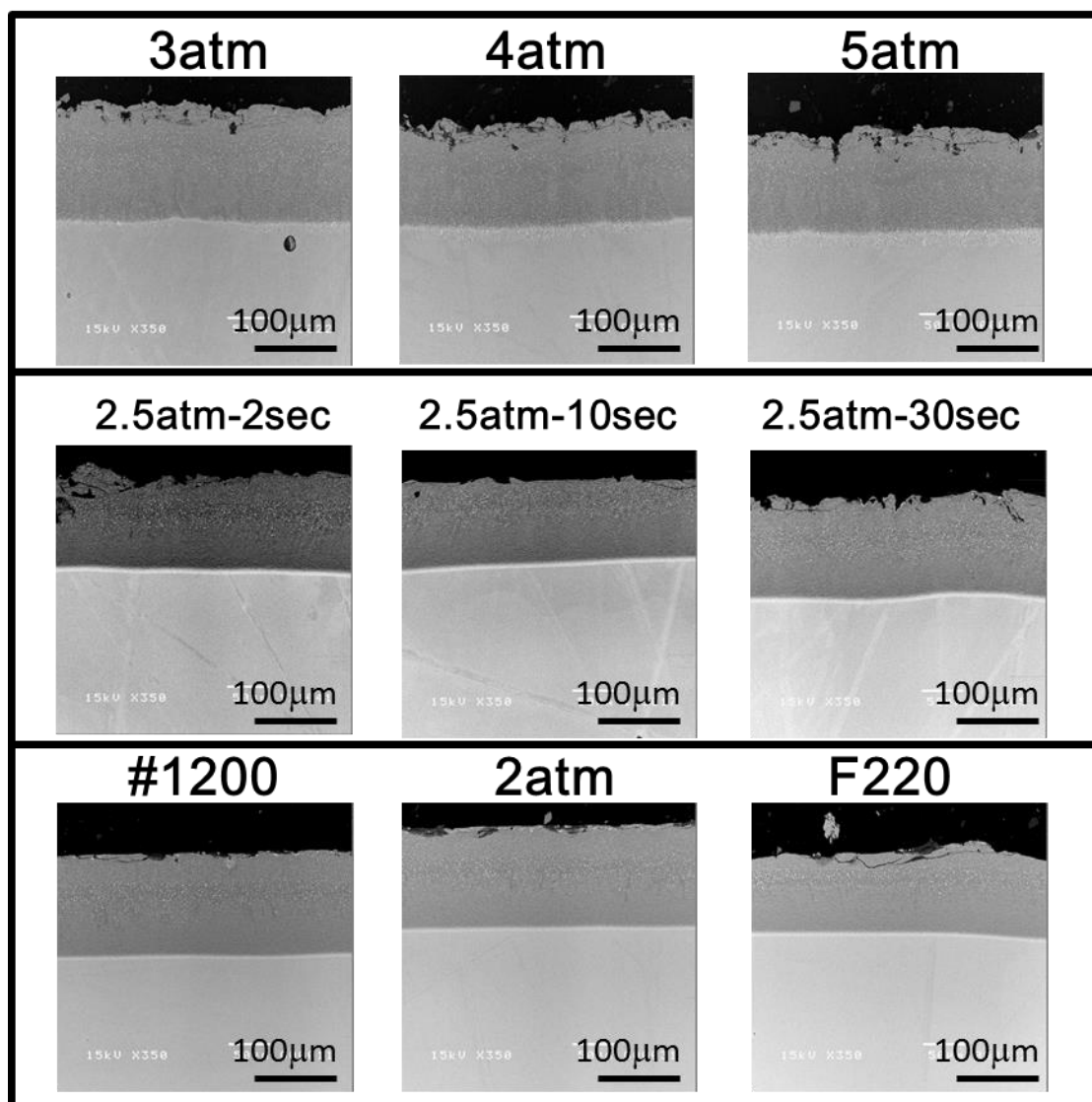


Fig.3.7 アルミナイズ後の各試料断面 SEM 像

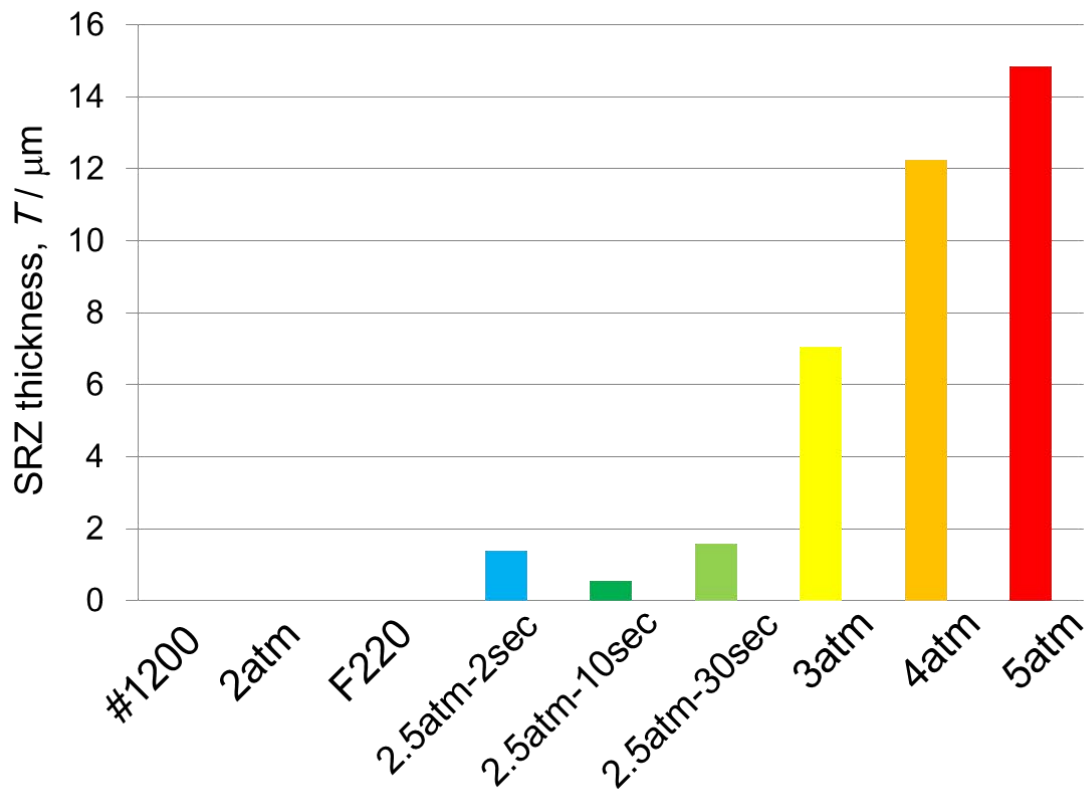


Fig.3.8 アルミナイズ後の平均 SRZ 形成厚さ

3.3.4 サイクル試験に伴う組織変化

サイクル加熱試験 3 サイクル後の 2.5atm-2sec, 2.5atm-10sec, 2.5atm-30sec 試料と 10 サイクル後の #1200, F220, 2, 3, 4, 5atm 試料の断面組織を Fig.3.9 に示す。表面加工の弱い #1200, F220, 2atm 試料ではコーティング/基材界面近傍にボイドが発生し、一方の 3,4,5atm 試料では SRZ が一様に形成している。この結果は 2 章の結果と一致している。これらの中間である 2.5atm-2sec, 2.5atm-10sec, 2.5atm-30sec 試料ではボイドと SRZ の双方が形成した。

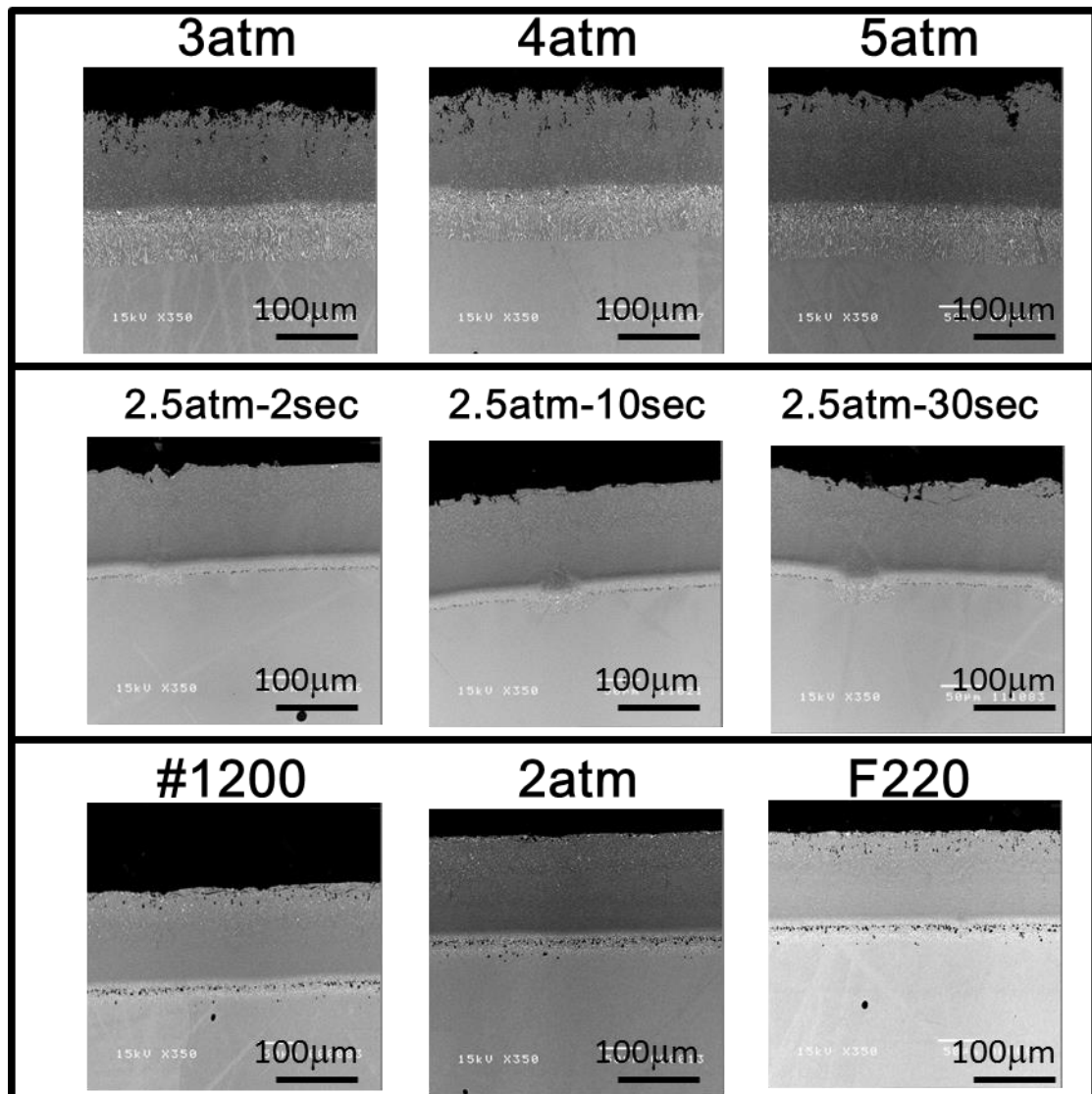


Fig.3.9 サイクル加熱試験 3 サイクル後の 2.5atm-2sec, 10sec, 30sec 試料および 10 サイクル後の #1200, F220, 2, 3, 4, 5atm 試料の断面 SEM 像

3.4 考察

これまでの結果から、表面ひずみと加熱試験に伴う組織変化には相関があることが確認された。以下、SRZの形成と歪みの関係について詳細に検討する。

Fig.3.2のXRD結果とこれらの組織変化を比較した場合、XRD解析結果の111ピークとSRZの形成に関連が見られる。200ピークのみで111ピークが見られない場合、ボイドのみが形成し、111ピークが検出され始めた2.5atmの各試料では加熱試験後にSRZとボイドの両方の形成が確認された。そして、111ピークがより高く、200ピークを越えている試料ではSRZのみが形成しているこれらのXRD111/200ピーク比と組織変化の相関について図3.10に示す。この表から、111/200ピーク比の値がほぼ0の場合はボイドのみが形成、0~2の間ではSRZとボイドの双方が生じ、2以上ではSRZのみが形成する、と整理することができる。

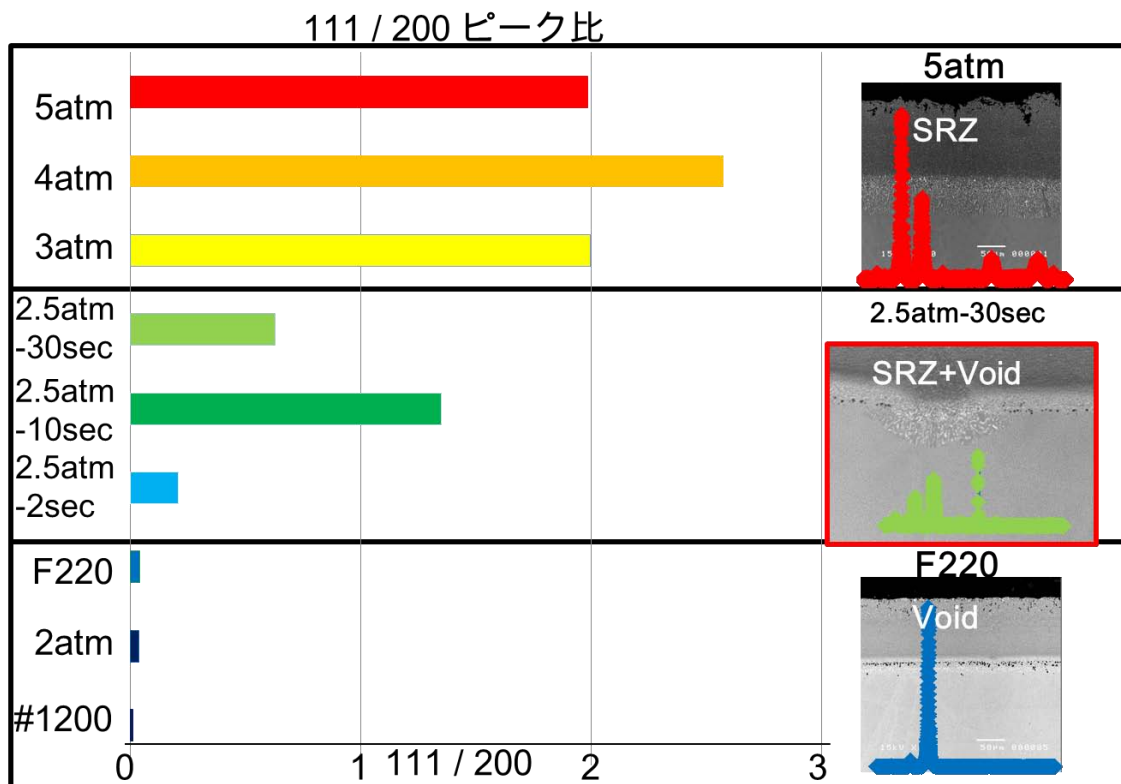


Fig.3.10 XRD111/200 ピーク比および組織変化の相関

これらの結果より，2章で考察したSRZの形成過程，すなわち表面にひずみが導入され，アルミナイズ処理時の高温で再結晶が生じ，形成された結晶粒界を通じてAlの内包拡散が生じ，SRZを形成したというプロセスの妥当性が確認できたといえる．また，高温時の再結晶について，実際に高圧力のブラスト処理を施した上で1000℃-5hの条件で真空加熱したNi基単結晶超合金をEBSDで解析したところ，表面近傍10～15μm程度の領域で基材と異なる結晶方位の粒が確認され，再結晶が生じていることが明らかとなった．Fig.3.11に示す．

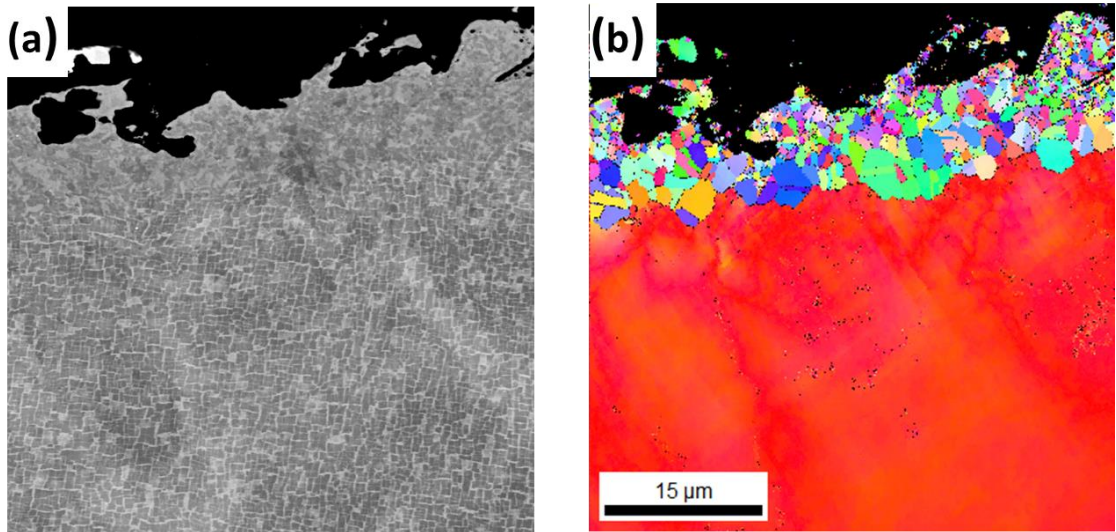


Fig.3.11 (a)ブラスト処理及び時効処理後の UCSX8 断面 SEM 像及び(b)EBSD 方位マッピング

また，SRZ の形成量，および成長機構に及ぼす表面残留歪み量の影響について以下に考察する． Fig.3.8 より，アルミナイズ直後の SRZ 形成量は表面ひずみの増加にともなって大きくなることが確認された．これは，先述の通り表面の残留歪みが SRZ 形成のための再結晶の駆動力となっているためであると考えられる．一方， Fig.3.12 に SRZ のみが形成した 3,4,5atm 試料のサイクル数に伴う SRZ 厚さの成長を示すが，最終的な SRZ 形成厚さには表面ひずみ量の影響は見られない．これは，表面ひずみの影響は SRZ の初期形成量に強く影響し，その後の成長にはほぼ影響しないことを示す．

また，このグラフの横軸であるサイクル数を平方根で表したものを Fig.3.13 に示す．このグラフを見るといずれの試料も直線に増加しており，SRZ の成長が放物線則に従っていることがわかる．この結果から，SRZ の成長は拡散律速であるといえる．形成機構を考えると，SRZ の成長は Al の内方拡散に支配されることが考えられる．

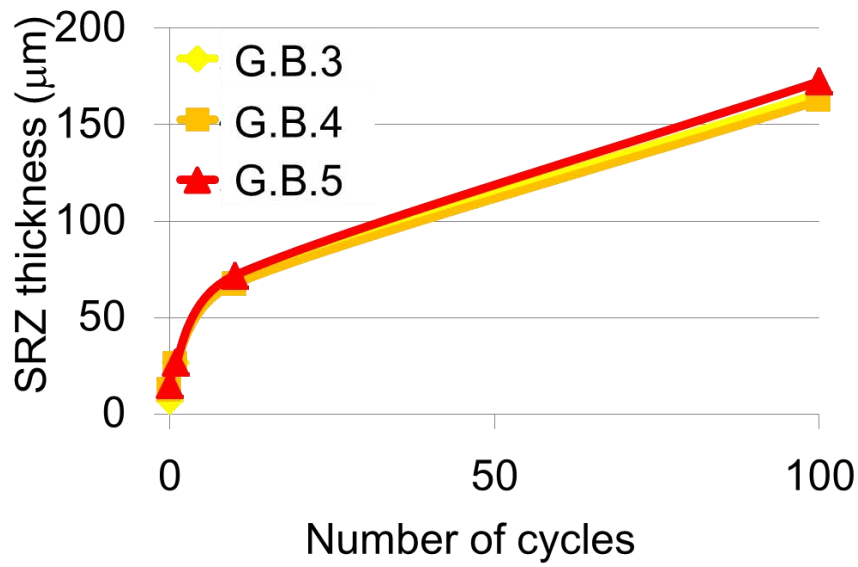


Fig.3.12 3,4,5atm 試料におけるサイクル数に伴う SRZ 形成厚さの変化

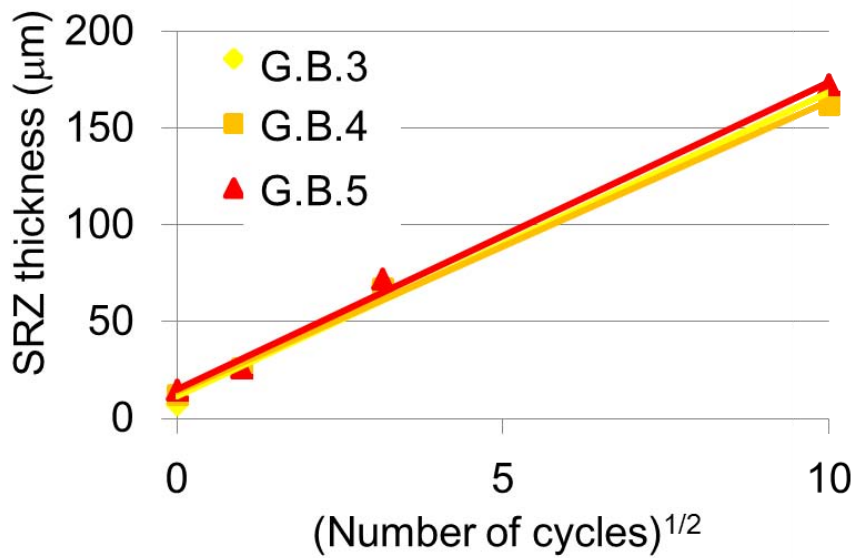


Fig.3.13 サイクル数を平方根で表した場合の SRZ 形成厚さ

3.5 小括

- 1) 2.5atm 以上のブラスト処理により, XRD で(100)面から 200 以外のピークが観察され, 表面近傍 40-50mm の領域に加工硬化層が形成した.
- 2) 表面処理後, XRD で 200 ピークのみが検出される場合はボイドが形成し, 111 / 200 ピーク比が 2 未満の場合はボイドと SRZ の双方が形成した. 一方ピーク比 2 以上では SRZ が形成した.
- 3) SRZ は, 基材に導入された歪みによって基材に結晶方位差を生じた場合に再結晶により形成し, SRZ の初期形成量は総ひずみ量の増加と共に増加する. その後の基材中への成長は基材とコーティング膜との拡散に支配されるため, 放物線則に従う.

参考文献

3.1)

M. Takasuga, M. Wakita, E. Nakamura, M. Miyahara and T. Nishino: 日本機械論文集 (A 編) 76(2010) 66-72

第 4 章 二次反応層の 3 次元解析

4.1 緒言

これまでの章で，界面近傍に生じる組織変化，特に SRZ についてその形成機構の解明を行ってきた．しかしながら，この SRZ は非常に複雑な形状をしており，一断面だけでその構造を理解することは困難である．

このような試料の観察方法として，3 次元解析が挙げられる．金属材料へ適用される 3 次元解析手法としては X 線トモグラフィ^{4.1)}や 3D-TEM 法^{4.2)}などがあげられるが，分析範囲や試験の容易さにおいてやや難がある．そこで本研究では，dual beam SEM を用いた 3D-EBSD 法^{4.3-6)}を用い，SRZ について EBSD 解析図を用いて立体像を作製し，三次元観察を行うことを試みた．以下，その結果について示す．

4.2 3D-EBSD についての解説

三次元の EBSD 像は，FIB による試料分析面のスライスと EBSD 解析を繰り返し，断層図 (tomography) を取得し，この断層図をもとに 3D 像を作製する．本研究においては，Loughborough University が所有する Dual Beam FEG-SEM (Nova 600) に EDAX-EBSD を取り付けたものを使用した．

以下，3D-EBSD 及びそれを用いた 3D 像作成方法について記述する．

4.2.1 3D-EBSD の概要

本研究では EBSD を取り付けた Dual Beam FEG-SEM を用いた．Dual Beam SEM は SEM に収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) を組み込んだものであり，SEM の電子線と FIB の Ga イオンビームの 2 種類を用いてセクションング，スライス，観察及び分析を行う．Fig.4.1 に Dual Beam SEM の内部写真を

示す．写真上部が SEM の電子銃であり，右上が Ga イオン銃である．また，右側に大きく張り出している筒状の部分が EBSD の検出器であり，上部の電子銃より照射された電子線の回折パターンを取り込む部位である．

3D-EBSD においては，EBSD 分析と FIB によるスライスを交互に行い，データを収集する．

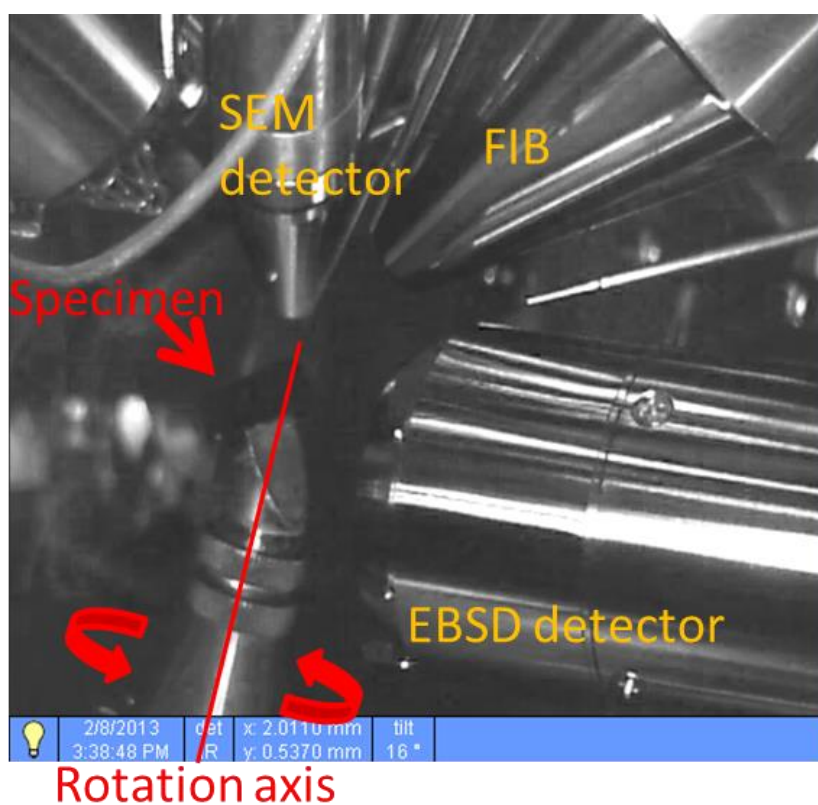


Fig.4.1 Dual Beam SEM の内部写真

4.2.2 Dual Beam SEM を用いた 3D-EBSD 試料作製

3D 解析は FIB と EBSD を繰り返すため，SEM 試料の解析部を切断し露出させる必要がある．この 3D 解析用試料の作成方法

を以下に記述する。

試料作製法として一番単純なものは、Fig.4.2 に示すように SEM 試料をそのまま切断して加工する方法である。これは容易ではあるが、元の SEM 試料のある一部分だけを観察したい場合には、狙った部分をうまく切断できるとは限らないという問題点がある。

SEM 試料のある一部分を観察したい場合には、Fig.4.3 に示したように、FIB を用いた Lift out 法がある。Dual-Beam SEM を用いて観察部位を特定した後に、部位周辺を FIB により掘削し、FIB のマイクロマニピレータを用いて試料を取り出す手法である。

method 1: simple cut

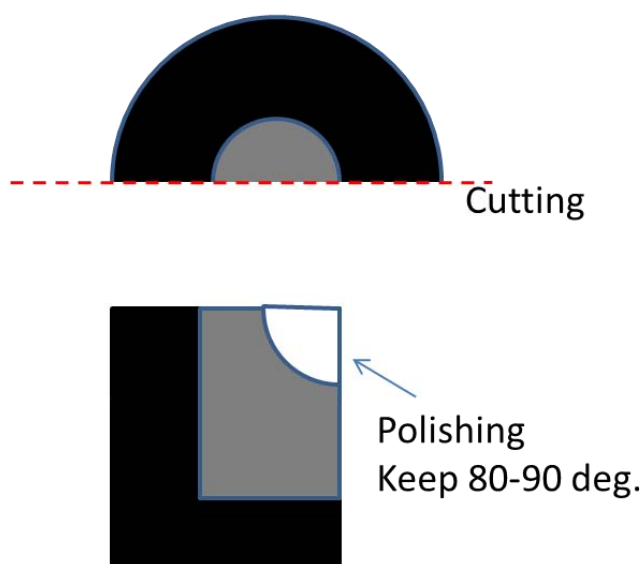


Fig.4.2 SEM 試料切断による試料作製法模式図

method 2: lift out

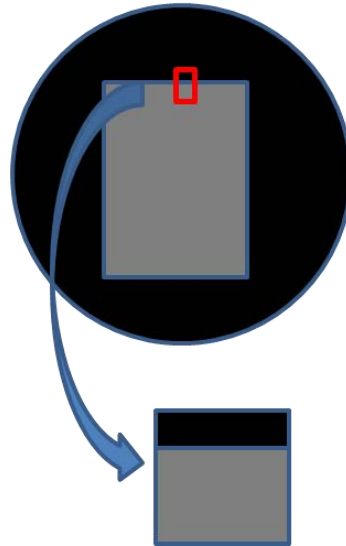


Fig.4.3 FIB による試料作製法模式図

4.2.3 3D-EBSD による断面像取得

3D-EBSD においては、EBSD 分析と FIB によるスライスを交互に行う。しかしながら、Fig.4.1 に示した通り SEM による分析位置と FIB による研削位置は異なるため、試料を移動させてそれぞれの条件に合うポジションに合わせる必要がある。しかしながら、試料を大きく移動させるのは分析位置のずれを引き起こす可能性があり、また、全分析を終えるまでに時間がかかり過ぎるといった問題が生じる。このため、試料のセット方法および移動方法には工夫を要する。

Fig.4.4 に分析ホルダーに取り付けた観察試料を示す。このように、分析位置を角部とした試料を作製し、この分析点がちょうど回転軸上に来るように試料を保持する。また、試料角度はホルダーによりあらかじめ 36° の傾斜を持っている。

分析時の試料位置を Fig.4.5^{4,6)} に示す。Fig.4.5 (b), (d) の模式

図において試料中に赤で示された面が試料の EBSD 観察面（加工時に切り出した面）である． Fig.4.5 (b)に示すように， FIB による研削時はあらかじめの傾斜に加え 16° の傾斜を加え， 試料全体に 52° の傾斜をつける．この角度は，試料の観察面がちょうど FIB の照射方向に対して平行となり， FIB 研削を可能とする．その後， EBSD 解析時には， 設定した角度を保ったままこの試料を 180° 回転させる．この時，試料の観察面の傾きは $16 + 54 = 70^\circ$ となる．この 70° という角度は EBSD において電子線回折による信号を受け取るために必要な角度である．

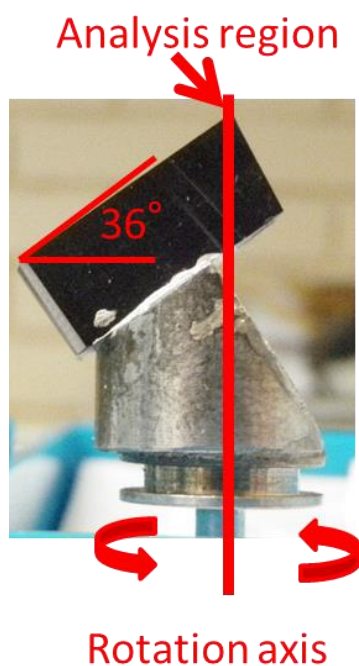


Fig.4.4 ホルダーにセットした試料外観

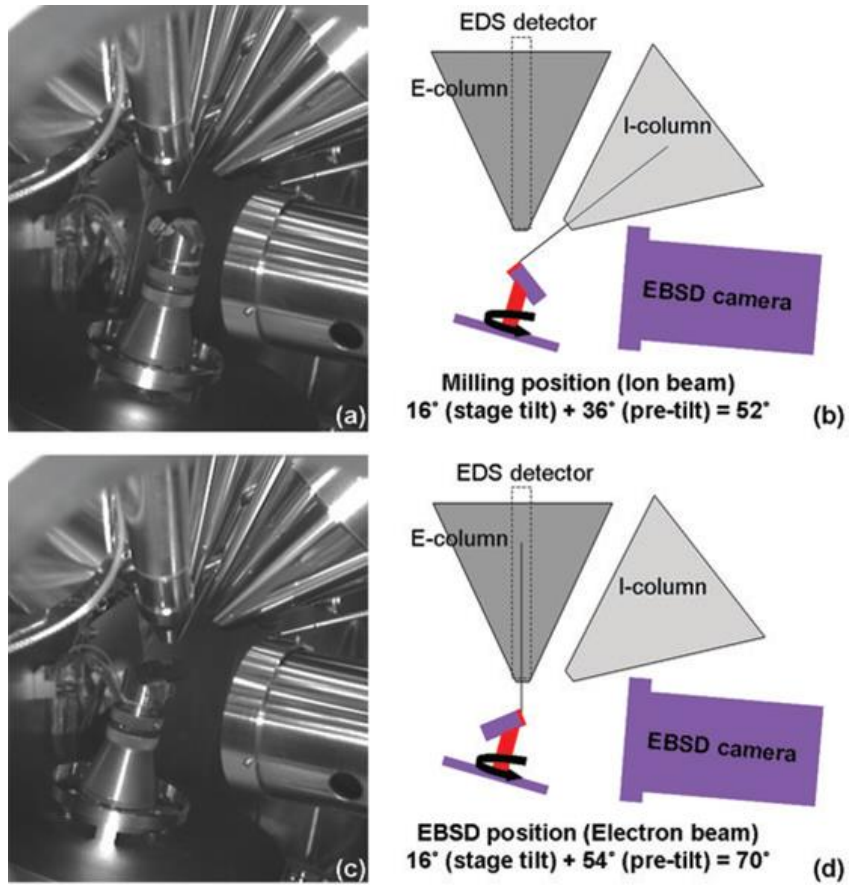


Fig.4.5 (a)FIB 使用時の Dual-Beam SEM 内部写真及び(b)FIB 研削の模式図, (c)EBSD パターン取得時の内部写真及び(d)内部模式図 (4.6)

以上のように、試料を回転させるだけで大きな移動なしに FIB と EBSD を連続して行うことが可能であり、試料分析点のずれやポジショニングにかかる時間を最低限に抑えることができる。このスライス-EBSD 解析の工程を繰り返すことで連続した断面像を得る。Fig.4.6 に分析前及び分析後の試料 SEM 像を示す。分析後に減少している領域が、3D として構成される領域である。

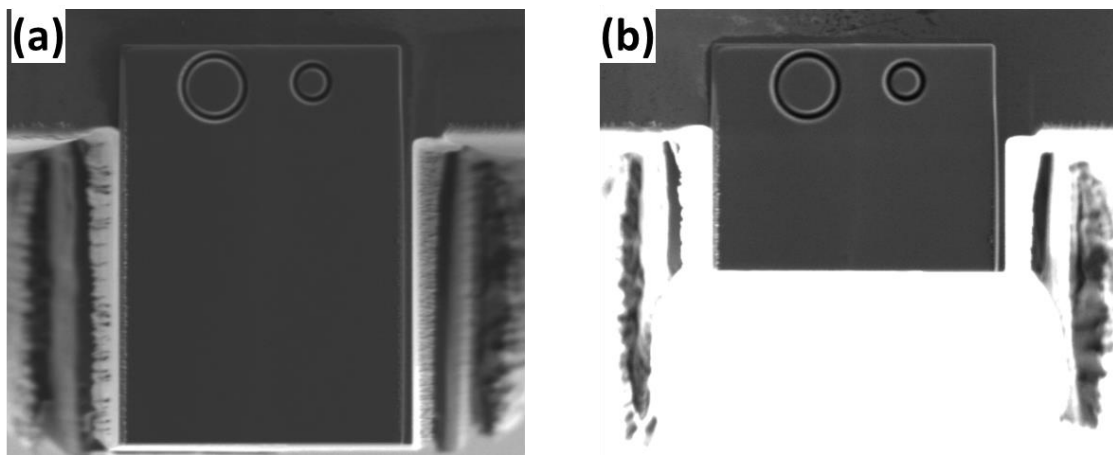


Fig.4.6 (a)FIB-EBSD 分析前及び(b)分析後の試料写真

4.2.4 3D 像の作製

連続的に収集された断面像をもとに、3D 作成ソフトウェアを用いて 3D 像を作製する。本研究においては、VSG - Visualization Sciences Group が開発した AVIZO7.1 を使用した。

4.3 実験方法

3D 作成においては，2 章で用いたアルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金 TMS-138 を用い， 1100°C -1h を 1 サイクルとしたサイクル試験 1 サイクル後の SEM 試料から試料を作製した．分析部は SRZ が最も成長したブラスト処理面の(100)及び(110)面である．各面の SEM 像を Fig.4.7 に示す．図に示すように，ブラストの(110)面では SRZ は半連続的に形成しているが，(100)では散発的に SRZ が形成している．そのため，ブラスト(110)試料は切断により作成し，(100)試料では FIB による Lift out 法による 3D 試料作製を試みた．

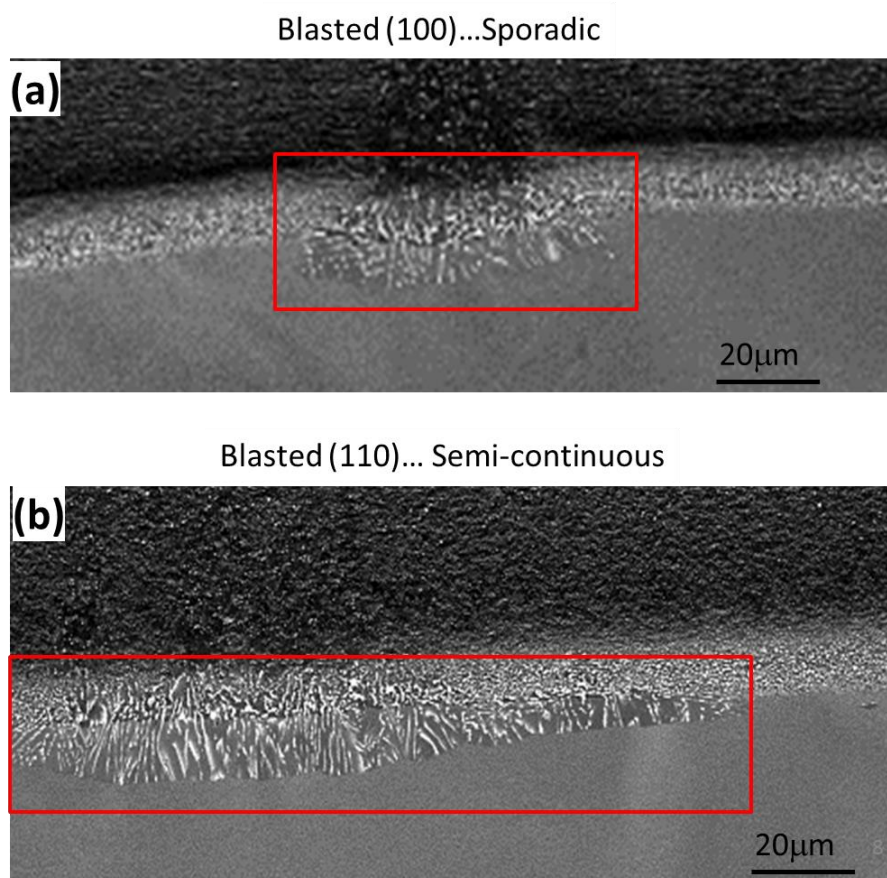


Fig.4.7 加熱試験 1 サイクル後の試料断面像:(a)ブラスト処理(100)および(b)(110)

(110)の切断試料作製方法について以下に述べる．ブラスト(110)面を通るように SEM 試料を半分に切断した後，幅 10mm 以下になるように試料の左右を切断した．その後，切断面の角度が 80-90°のシャープな角が得られるようにエメリー紙で 1200 番まで研磨した後 3 μm ダイヤモンドサスペンションを用いて研磨を行った．この試料を Dual Beam SEM にセットし，分析部を Pt デポジションによって保護した後，FIB を用いて分析領域がおよそ 50x50x50 μm となるように分析部両脇および下部に溝を作製した．作成工程を Fig.4.8 に示す．この分析領域に FIB によるスライスと EBSD 解析を繰り返して連続した断面像を収集した．分析範囲は 44x46 μm ，分析 step size は 0.15 μm ，Slice thickness は 200nm / slice，総有効スライス量は 124 枚（およそ 25 μm ）である．

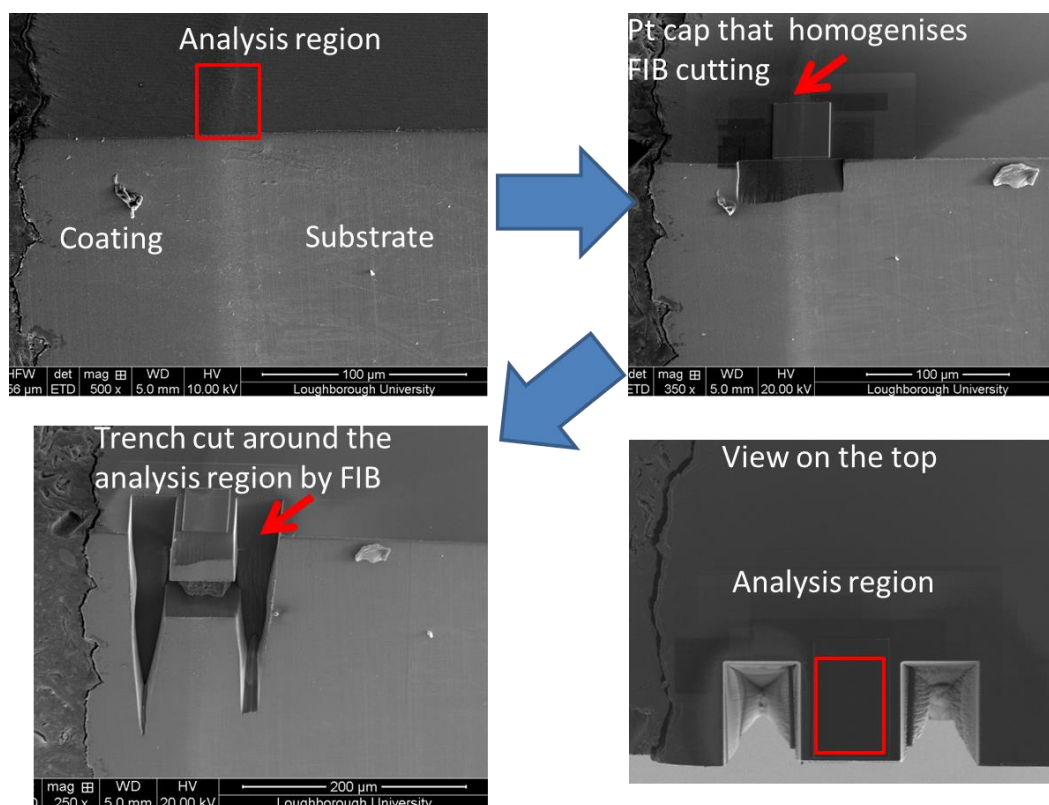


Fig.4.8 FIB による分析領域の作製工程

一方の(100)試料においては、SEMにより散発的形成のSRZを補足した後、FIBにより分析部周辺を掘削して、マイクロマニピレータにより取り出した。この回収した分析領域をオムニプローブピラーにPtデポジションにより接合して試料を作製した。(100)試料における分析範囲は43x50 μm 、分析step sizeは0.15 μm 、Slice thicknessは200nm/slice、総有効スライス量は227枚(およそ45 μm)である。各工程をFig.4.9に示す。

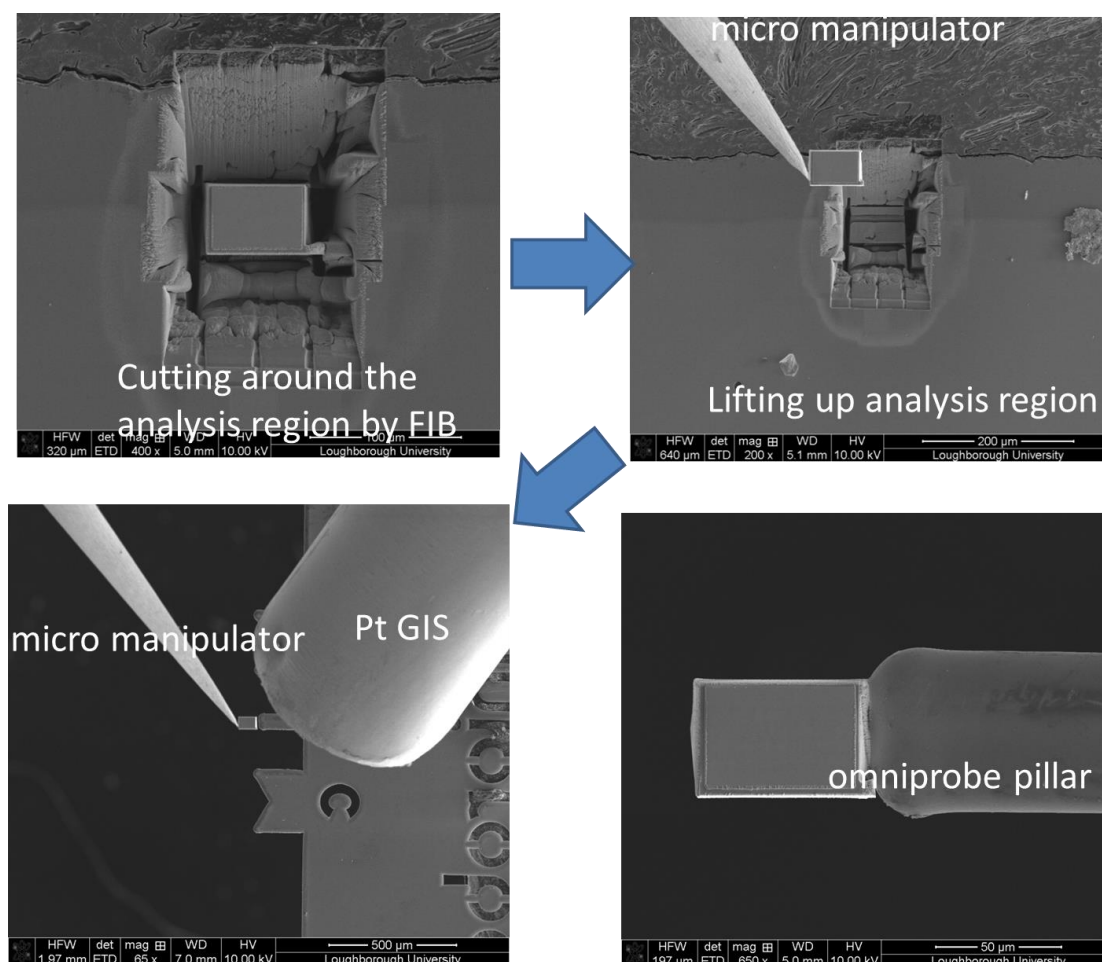


Fig.4.9 Lift Out 法による試料作製工程

4.4 実験結果

4.4.1 (100), (110)試料断面像

(110)試料における EBSD 分析結果の Image Quality 像(IQ マップ)を Fig.4.10 に示す. この図において, 上部がコーティングであり, 下部が基材である. IQ マップは EBSD 分析時のパターンが明確に撮れた領域ほど白く, パターンが明瞭でないほど暗く映る. この IQ マップを見ると FCC 構造の基材部と比較して BCC 構造のコーティング領域では暗くなっており, パターンがあまり明確でないといえる. しかし, 分析に関してはあまり問題ない状態である. これは, コーティング層が FIB により研磨される際, 表面にダメージが基材と比較して残りやすかったためと考えられる. これの EBSD 結晶方位図を Fig.4.11 に示す. 単結晶の基材, 多結晶化した SRZ 形成部, コーティング部が確認できる.

一方の(100)試料では, SRZ は散発的な形成を示した. (100)試料における観察領域を Fig.4.12 に示すが, 一つの SRZ 粒を端から観察する. 結果の IQ マップおよび結晶方位図をそれぞれ Fig.4.13,4.14 に示す. Fig.4.13, 4.14 より, SRZ 形成部の端から端までをとらえていることがわかる.

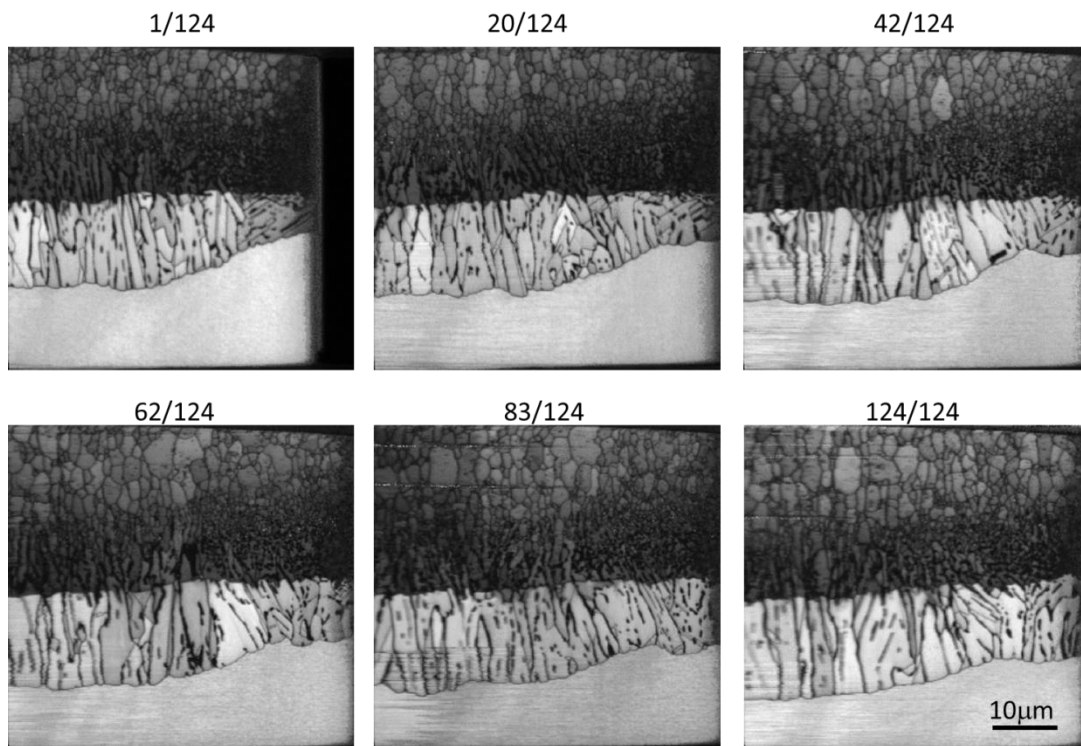


Fig.4.10 ブラスト(110)試料の連続断面写真における IQ マップ

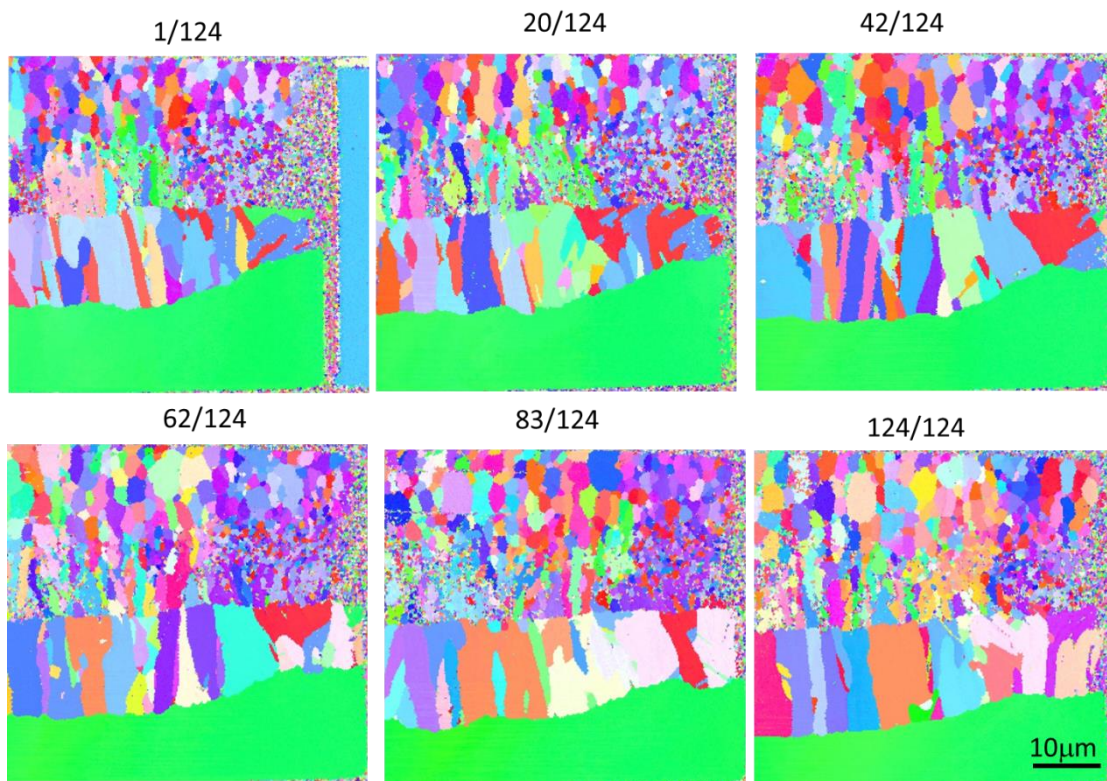


Fig.4.11 ブラスト(110)試料連続断面写真における方位マップ

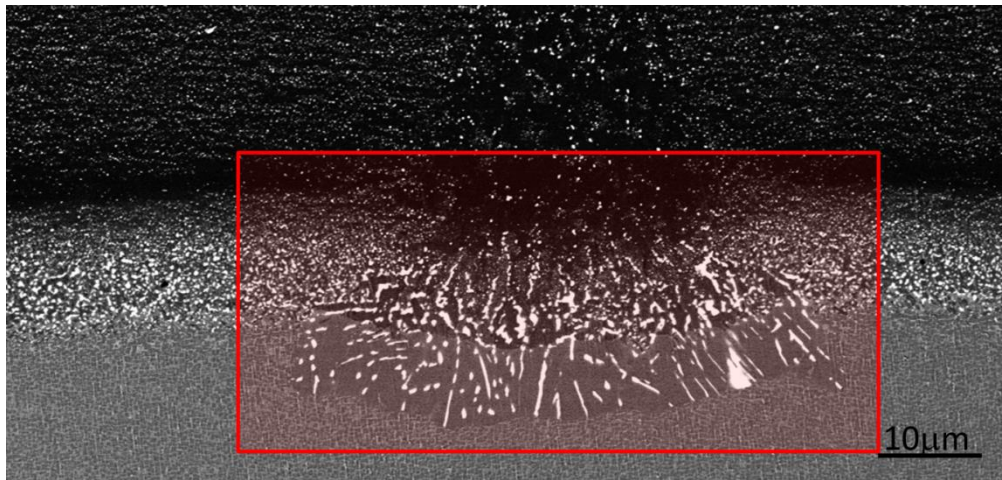


Fig4.12 ブラスト(100), 実際に Lift Out 法により試料を作製した領域

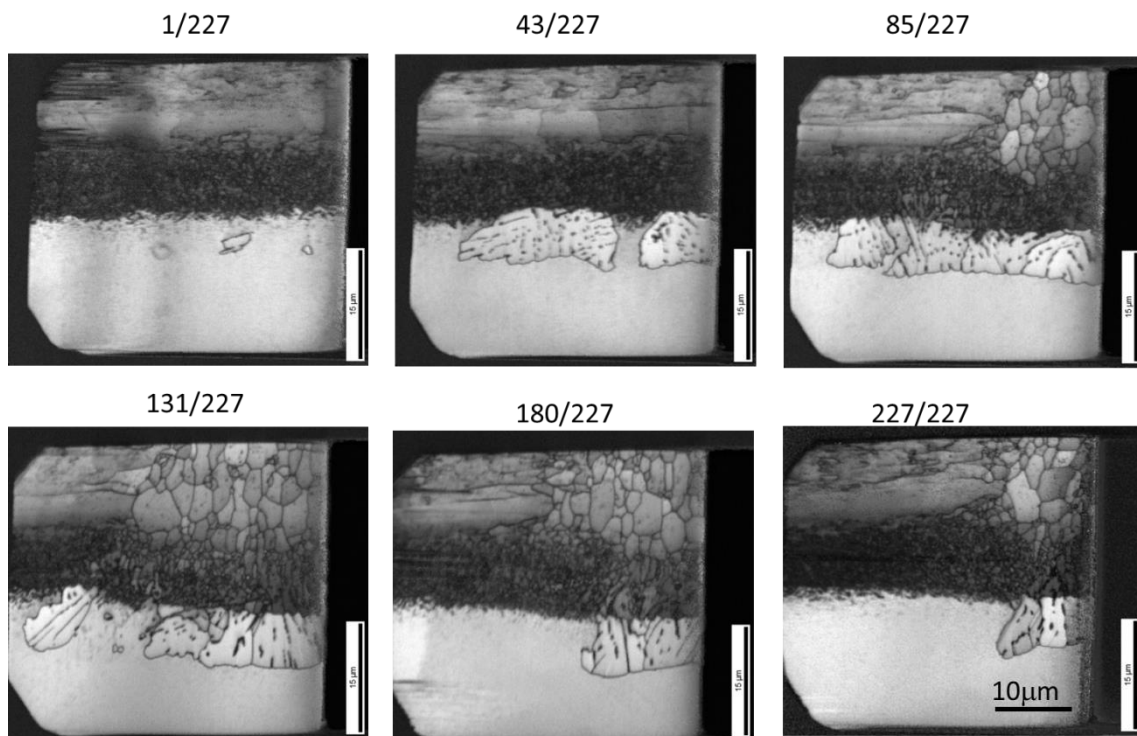


Fig.4.13 ブラスト(100)試料の連続断面写真における IQ マップ

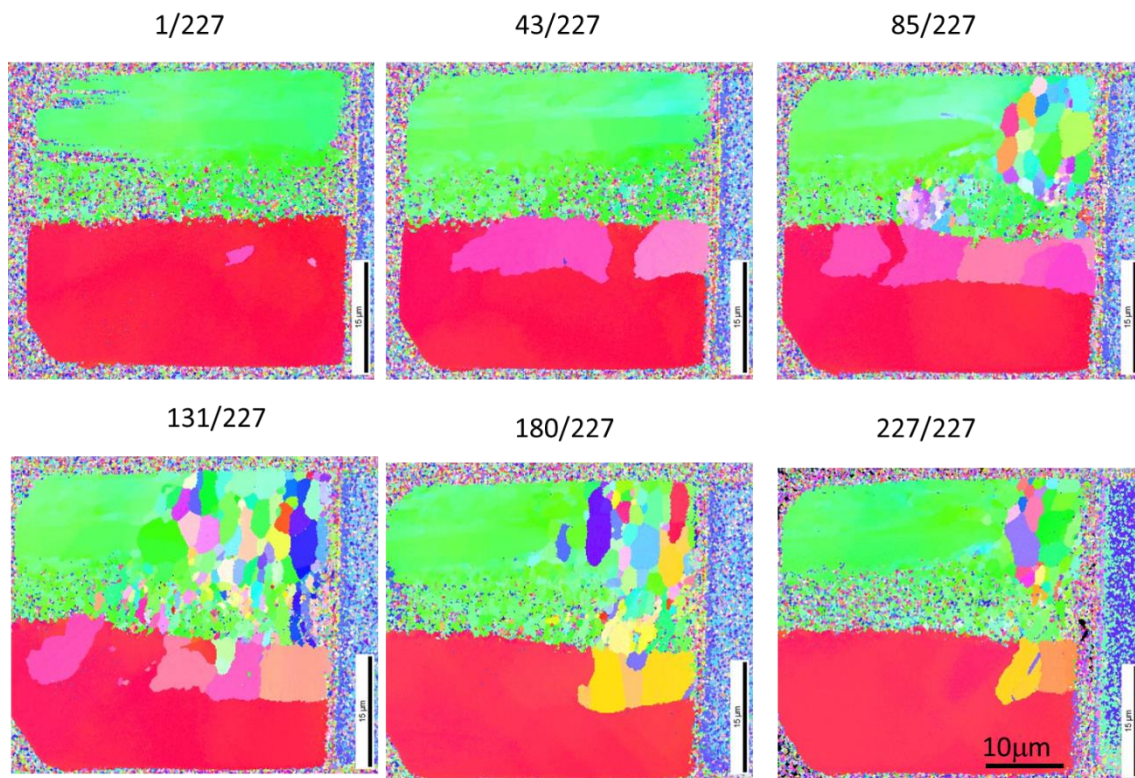


Fig.4.14 ブラスト(100)試料連続断面写真における方位マップ

4.4.2 形成 3D 像

4.4.1 で示した断面図から、(110)試料の 3D 像を作製した。Fig.4.15 に(110)試料の 3D 像を示す。左下の角部を見ると、上面でわずかに見える赤で方位付けされた SRZ が内部までつながっている様子が見られる。この SRZ の各結晶を立体化したものを Fig.4.16 に示す。この図において、断面図ではごく小さい結晶粒と思われたものが、実際にはつながった一つの大きな結晶粒であることが明らかとなった。また、それぞれの結晶粒は互いに複雑に絡み合う構造をとっていた。

次に(100)試料の 3D 像を Fig.4.17 に示す. SRZ が形成した基材に接するコーティング領域において,ほかのコーティング部と異なる結晶粒の配列が観察された. また, 3D 化した結晶粒の 1 つを Fig.4.18 に示すが, (110)試料と比較して結晶粒が大きいことがわかる.

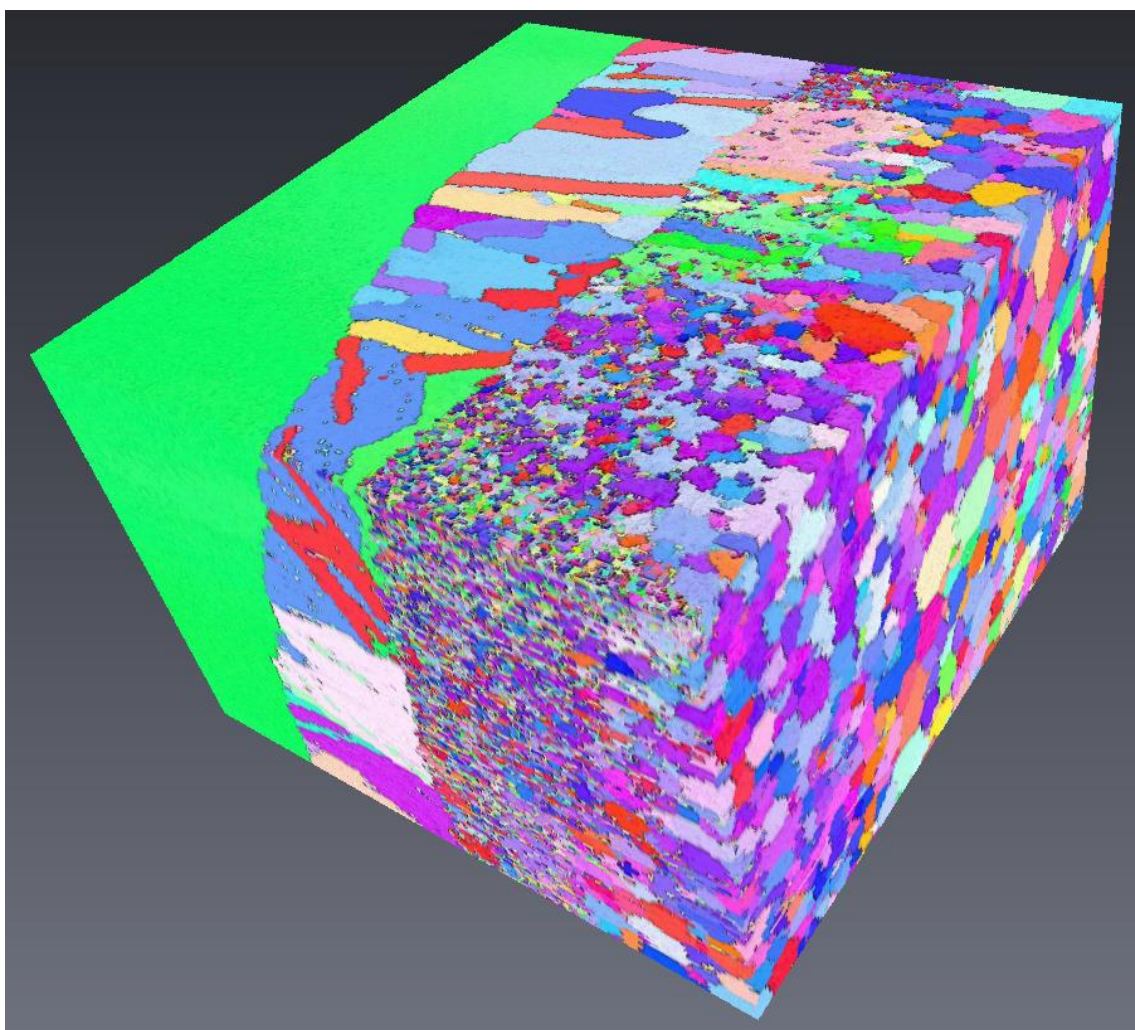


Fig.4.15 作製した(110)試料 3D 像

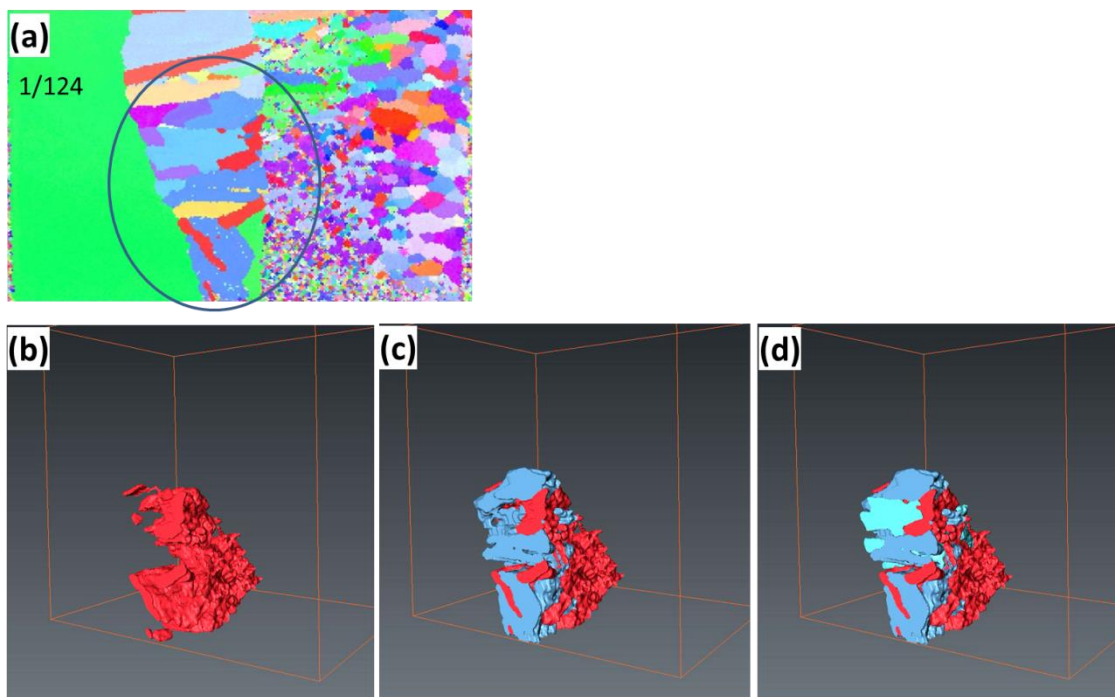


Fig.4.16 (a)(110)試料断面方位マップと(b)マップ上に観察される SRZ 結晶粒の 3D 像, (c)(d)およびそれに連結する複数の SRZ 結晶粒の 3D 像

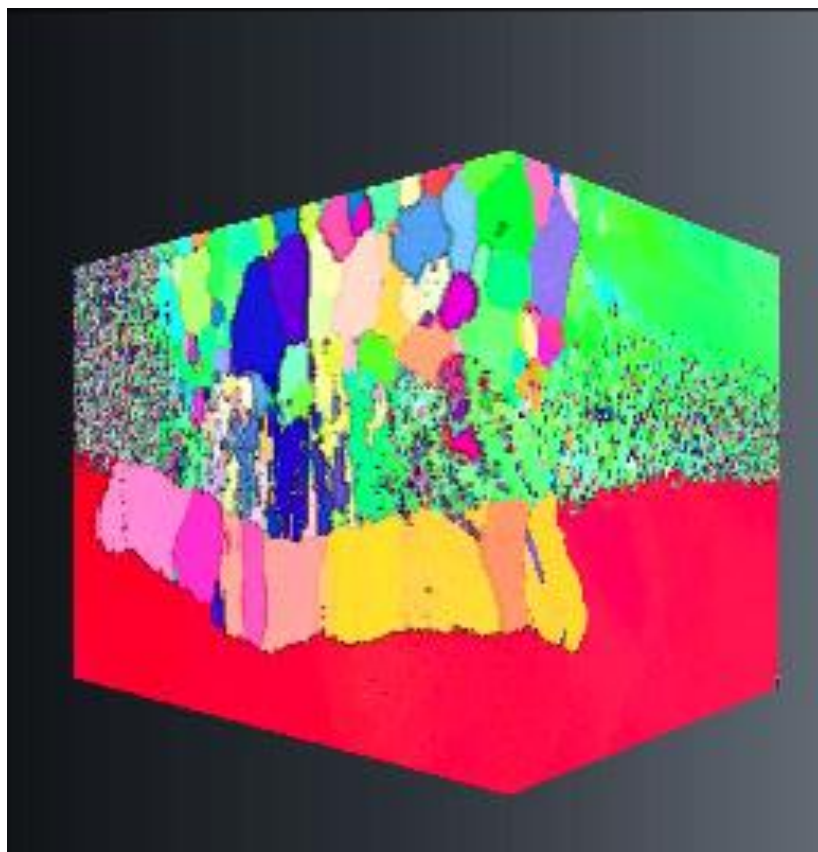


Fig.4.17 作製した(100)試料 3D 像

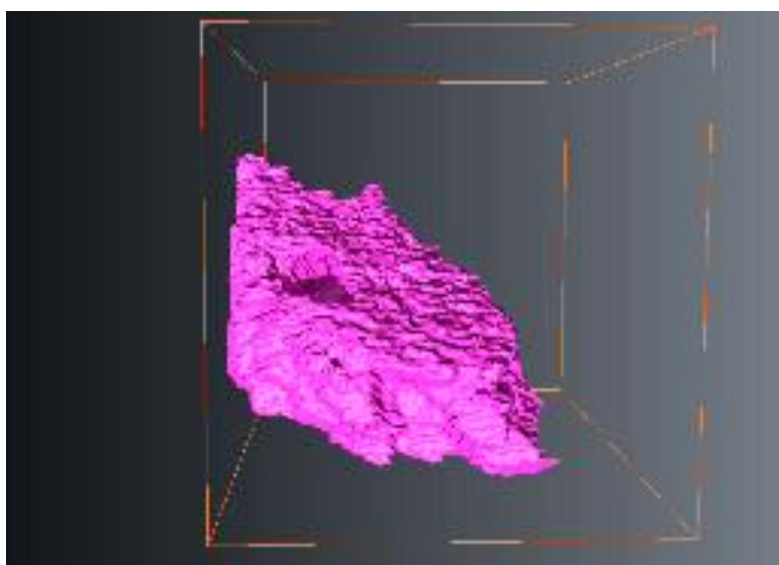


Fig.4.18 (100)試料で観察される SRZ 結晶粒

4.5 考察

散発的に小さな SRZ が形成されたブラスト(100)試料においては、コーティングは ND<110>, TD<100>に配向している。しかしながら、基材方向に広がる SRZ の根元の部分においてはその方位関係と異なる結晶粒が形成している様子が確認される。これは、SRZ がこの根の部分を通じた Al の拡散により形成、成長していることを示唆している。また、SRZ 形成部が小さい(100)では個々の SRZ 内部の結晶粒は大きく、その結晶方位は基材の(100)に近いが、(110)試料では SRZ 内部の結晶粒は(100)と比較して小さく、その形状は複雑であり結晶方位はよりランダムに配向していた。これに関して以下に考察する。

SRZ の各断面図を見ていくと、Fig.4.19 に示すような、双晶粒界の様に見える領域が確認される。これを確認するために、EBSD を用いて<111>に対し 60° の対応関係を持つΣ3 対応粒界を同定した。これは FCC 構造における双晶粒界が持つ対応関係である。その結果を Fig.4.20 に示す。Fig.4.20 において、黒い線が通常の粒界であり、白い線が双晶粒界である。これを見ると、Fig.4.19 で示した結晶は確かに双晶であることがわかる。また、Fig.4.20 の SRZ 形成部を見てみると、これ以外の部分でも双晶が多く確認できることがわかる。Fig.4.16 で 3次元可視化した結晶のうち赤と青で方位付けされたものも双晶である。この結果から、複雑な SRZ の結晶は双晶の形成とともに形成・成長したものであると考えることができる。

また、FCC 基材において双晶は(111)に沿って形成される。よって、双晶粒界は(100)においては 45° 方向に、(110)では垂直方向に形成しやすいことが考えられる。この成長方向の違いが SRZ の(110)における優先的な成長の一因であることが考えられる。

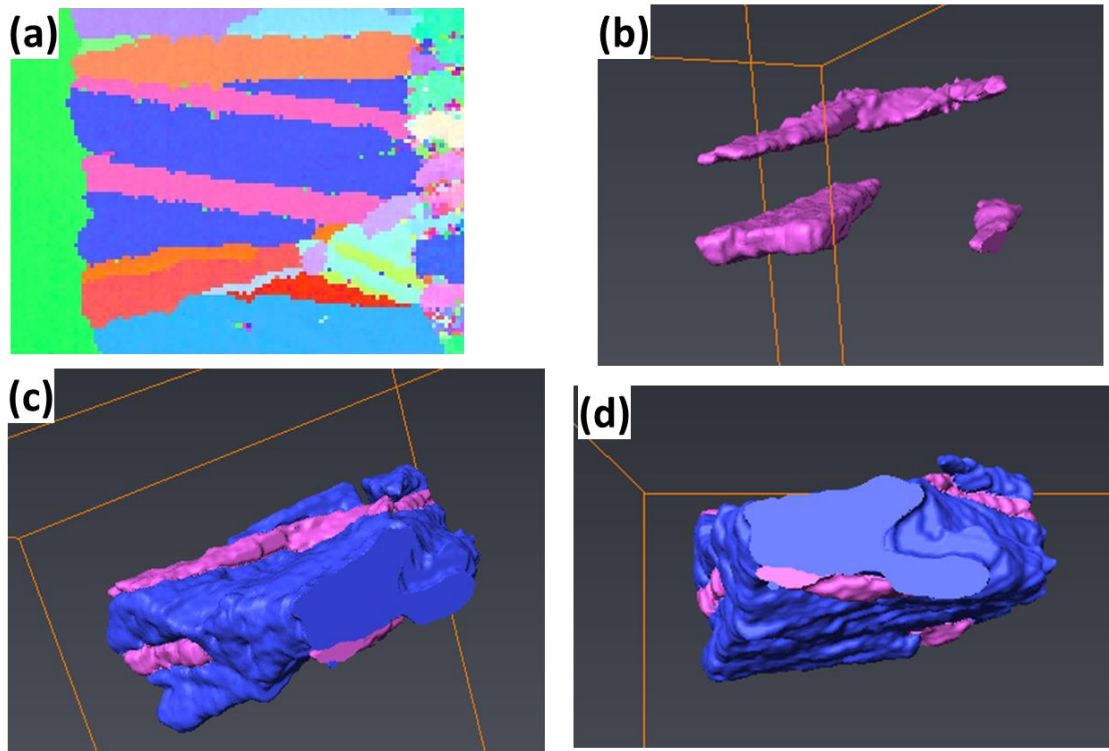


Fig.4.19 (110)試料, (a)双晶が形成していると思われる領域および(b)(c)(d)作製した SRZ 内部の結晶粒の 3D 像

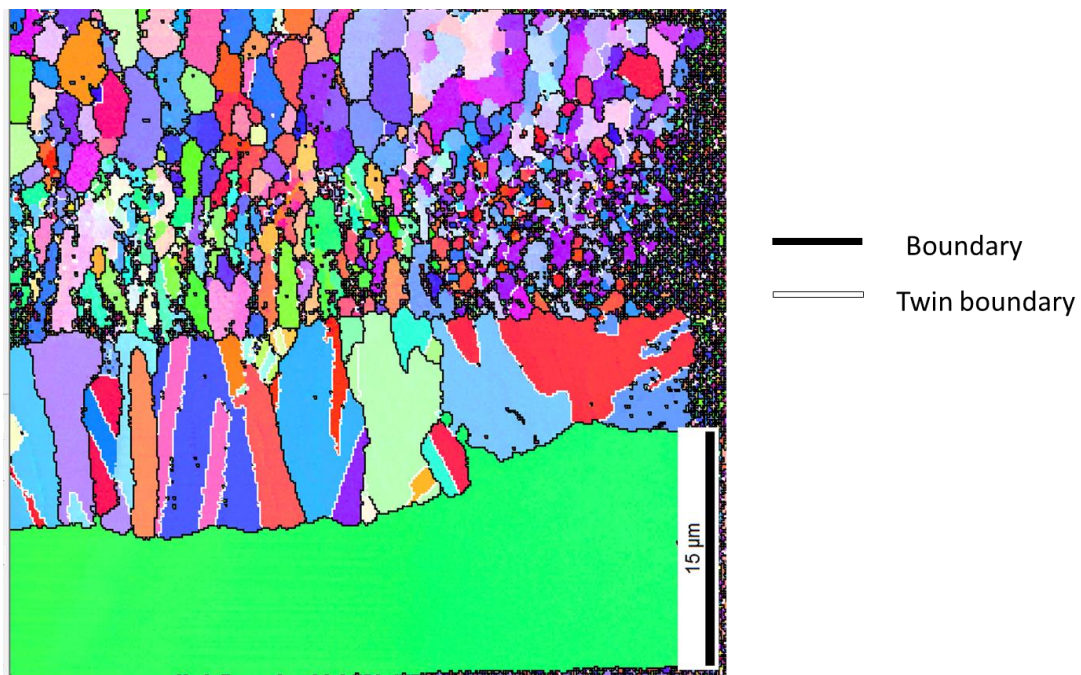


Fig.4.20 EBSD による双晶の解析結果

4.6 小括

- 1) Dual Beam SEM を用いた立体図作成法により SRZ が形成した Ni 基単結晶超合金の 3 次元可視化に成功した.
- 2) SRZ はコーティング層中に形成の起点となる根を持ち, 根の部分は結晶方位がランダムに配向している.
- 3) SRZ の結晶粒は複雑な形状をしており, 互いに絡み合う構造をしている.
- 4) SRZ の粒界には双晶粒界が多く存在し, 双晶の形成に伴い SRZ は複雑に, かつランダムに配向する.

参考文献

- 4.1) H.Toda, I. Sinclair, J. -Y. Buffière, E. Maire, K.H. Khor, P. Gregson, T. Kobayashi: *Acta Materialia*, 52 (2004) 1305-1317
- 4.2) 波多聰, 光原昌寿, 田中將己, 宮崎裕也, 池田賢一, 金子賢治, 中島英治, 東田賢二, 松村晶: *まてりあ*, 49 (2010) 274-279
- 4.3) 足立吉隆: *ふえらむ*, 13 (2008) 676-689
- 4.4) 足立吉隆: *ふえらむ*, 15 (2010) 762-769
- 4.5) 物質・材料研究機構プレスリリース: *縦型全自動シリアルセクションング 3D 顕微鏡 "Genus_3D" の開発*, (2011)
<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/03/201103030/p201103030.pdf>
- 4.6) G.D. West, R. C. Thomson: *Journal of microscopy*, 233 (2009) 442-450

第 5 章 Ni 基単結晶超合金基材の組成がアルミナイズ後の組織変化に及ぼす影響

5.1 緒言

Ni 基単結晶超合金は Ni-Al 合金を基本として耐酸化性・機械特性，相安定性などのため多くの元素が添加されており，現在では 10 種近い元素が用いられている．このため，この添加元素が及ぼす影響についてはこれまで多く研究がなされている．本章では，これまで述べてきた結晶方位，表面処理が及ぼす影響が，基材の違いによりどのように変化するかについて考察した．

5.2 実験方法

本研究では，Ni 基単結晶超合金 TMS-138 と UCSX8 を比較した．それぞれの合金組成を Table 5.1 に示す．TMS-138 と比較して，UCSX8 では Cr, Al 量が少なく，Mo, Re, Ru の含有量が多い．これら試料を八角柱に成型し，それぞれ側面 2 面ずつに条件の異なるブラスト処理を施した．このブラスト条件を Table 5.2 に，その断面模式図を Fig. 5.1 に示す．また，これらの表面処理を施した試料の各面の表面荒さを Fig. 5.2 および Fig. 5.3 に示す．Fig. 5.3 から，UCSX8 試料で段階的に表面荒さを変化させる表面処理を施せたことが確認できる．また，Fig. 5.2, Fig. 5.3 を比較すると，F220 と WA36-30sec 試料では TMS-138 の方がやや大きい表面荒さを示したが，ほぼ近い値の表面荒さが得られている．また，これら試料以外に比較として 2 章で用いた機械研磨 1200 番，ブラスト処理 WA36-5atm 試料も用いた．

以上のような表面処理を施した試料について，アルミナイズ処理を行った．処理条件は 2 章と同様である．その後，サイクル加熱試験を行った．試験条件は 1100°C-1h 加熱, 20min 空冷を 1 サイクルとし，各サイクル後の断面における組織変化を観察した．

Table 5.1 基材合金組成 (at%)

At%	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	Ru	Ni
TMS-138	6.7	3.6	1.9	2.1	13.8	2.1	0.04	1.7	1.2	Bal.
UCSX-8	6.7	1.9	2.4	2.1	11.4	2.9	0	2.1	1.9	Bal.

Table 5.2 各ブラスト処理条件

Powder	Size (μm)	Pressure (atm)	Distance (cm)	Time (sec)	Orientation
F220	45-53	5	15	30	(100)
F220	45-53	5	15	30	(110)
WA36	425-500	2.5	30	2	(100)
WA36	425-500	2.5	30	2	(110)
WA36	425-500	2.5	30	10	(100)
WA36	425-500	2.5	30	10	(110)
WA36	425-500	2.5	30	30	(100)
WA36	425-500	2.5	30	30	(110)

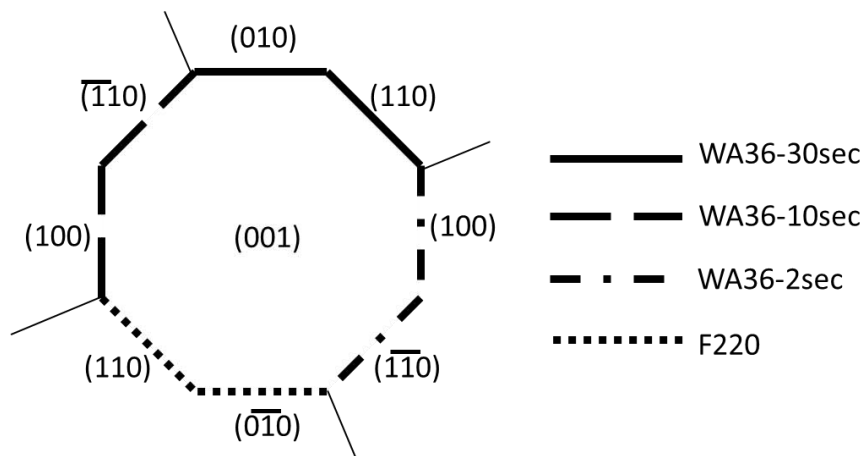


Fig.5.1 表面処理条件と基材断面模式図

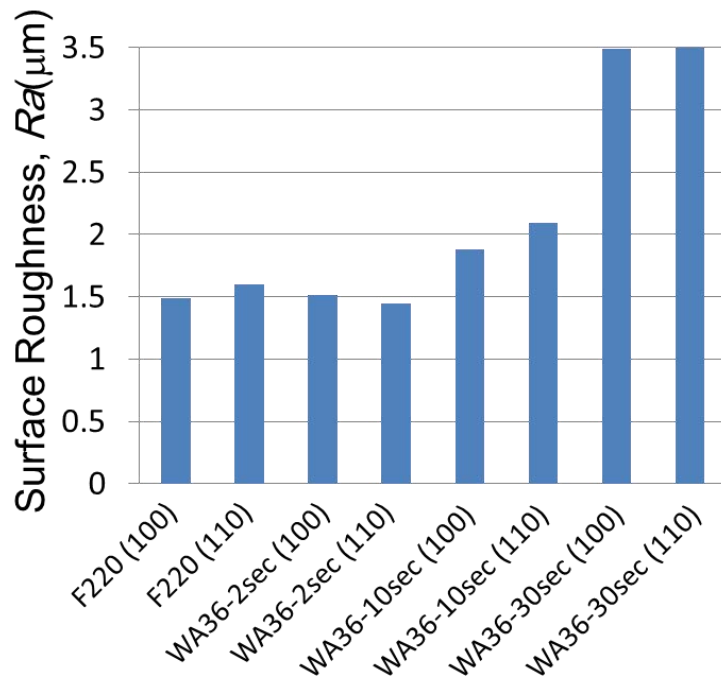


Fig.5.2 TMS-138 における各ブラスト処理後の表面荒さ

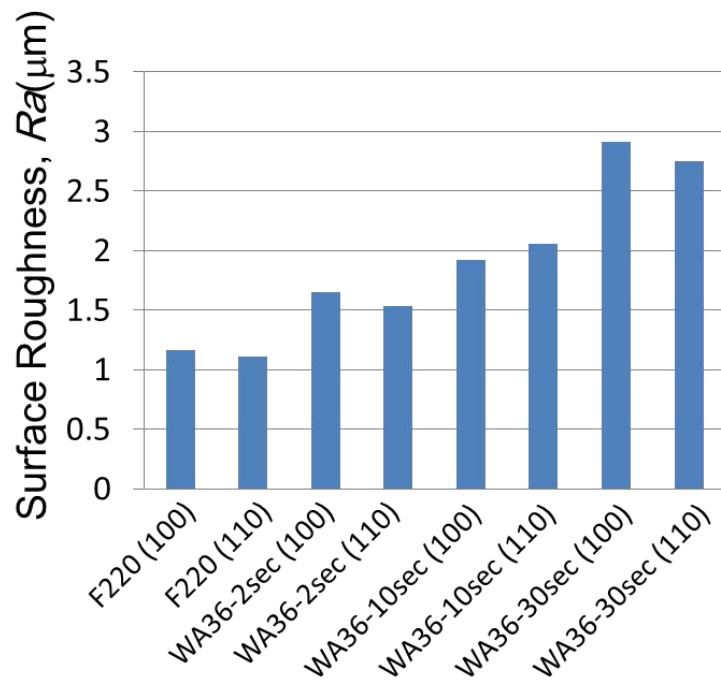


Fig.5.3 UCSX8 における各ブラスト処理後の表面荒さ

5.3 実験結果

各試料の表面処理後の XRD 解析結果を Fig.5.4, Fig.5.5 に示す。これらの図において(100)面の結果を図左に、(110)面の結果を図右にそれぞれ整理している。この結果について 111 ピークに着目すると、機械研磨試料では確認できなかったが、各ブラスト処理試料では 111 ピークが確認された。この傾向は TMS-138, UCSX8 とともに見られた。3 章の結果を考慮すると、これらの試料では SRZ とボイドが形成することが予想される。

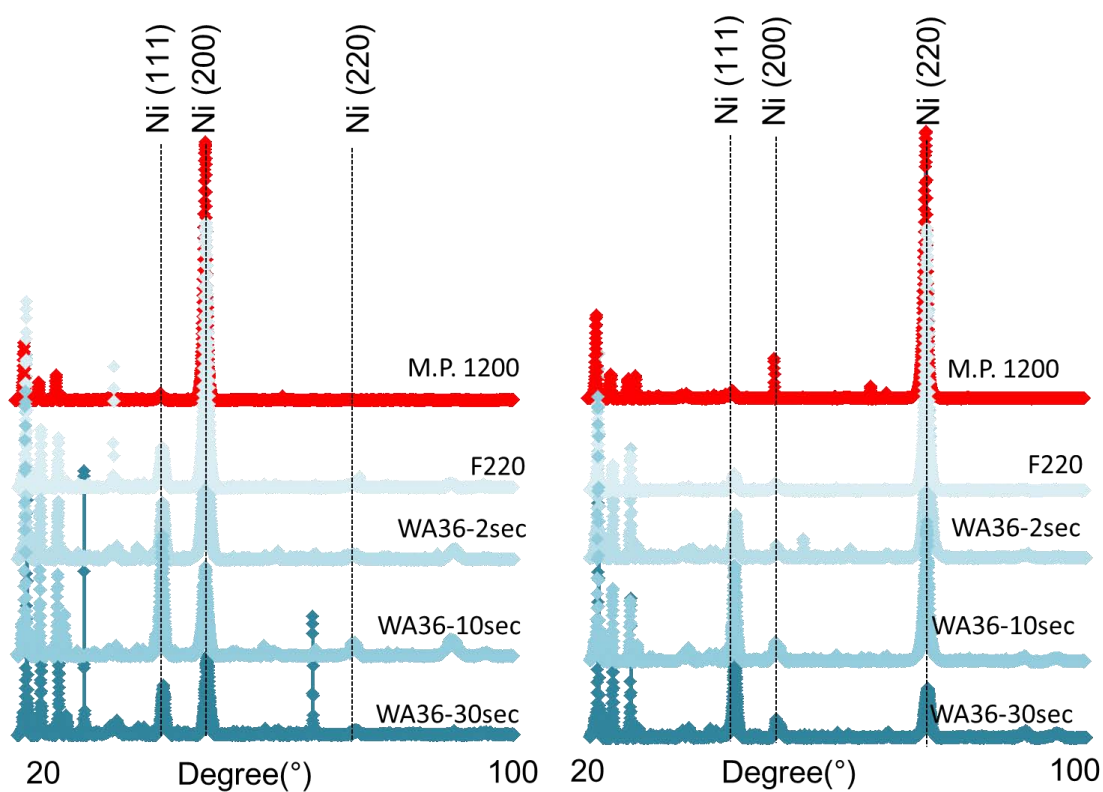


Fig.5.4 TMS-138 試料，表面処理後の XRD 解析結果

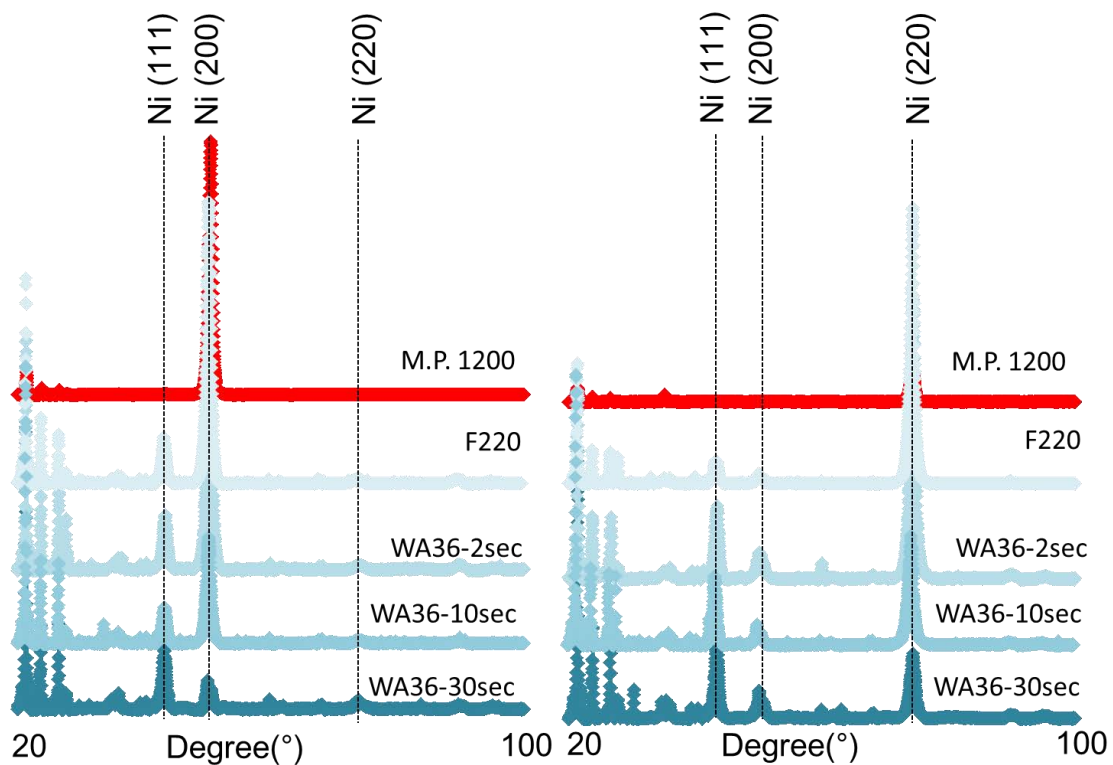


Fig.5.5 UCSX8 試料，表面処理後の XRD 解析結果

5.3.1 アルミナイズ後の試料断面組織

アルミナイズ直後の各試料面の断面 SEM 像を Fig.5.6, 5.7 に示す. Fig.5.6 より, TMS-138 では WA36-10sec, 30sec(110)面で SRZ の部分的な形成が確認された. また, WA36-2sec 試料の(100)でも微細な SRZ が観察された. 一方の UCSX8 試料を Fig.6.7 に示すが, WA36-30sec(100)面で SRZ の部分的な形成が確認され, それ以外の面では SRZ は見られなかった.

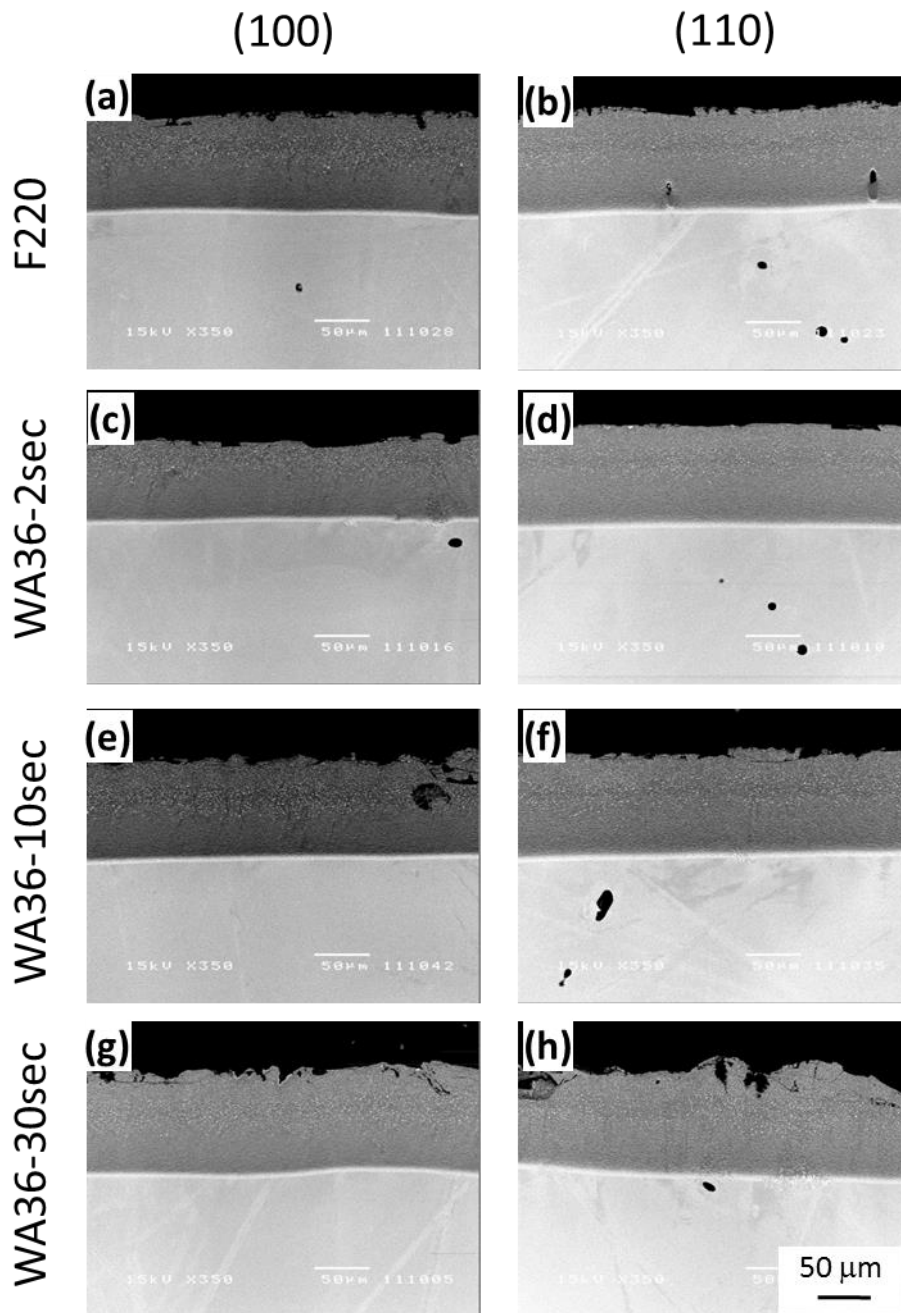


Fig.5.6 TMS-138, アルミナイズ処理後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び(h)(110)

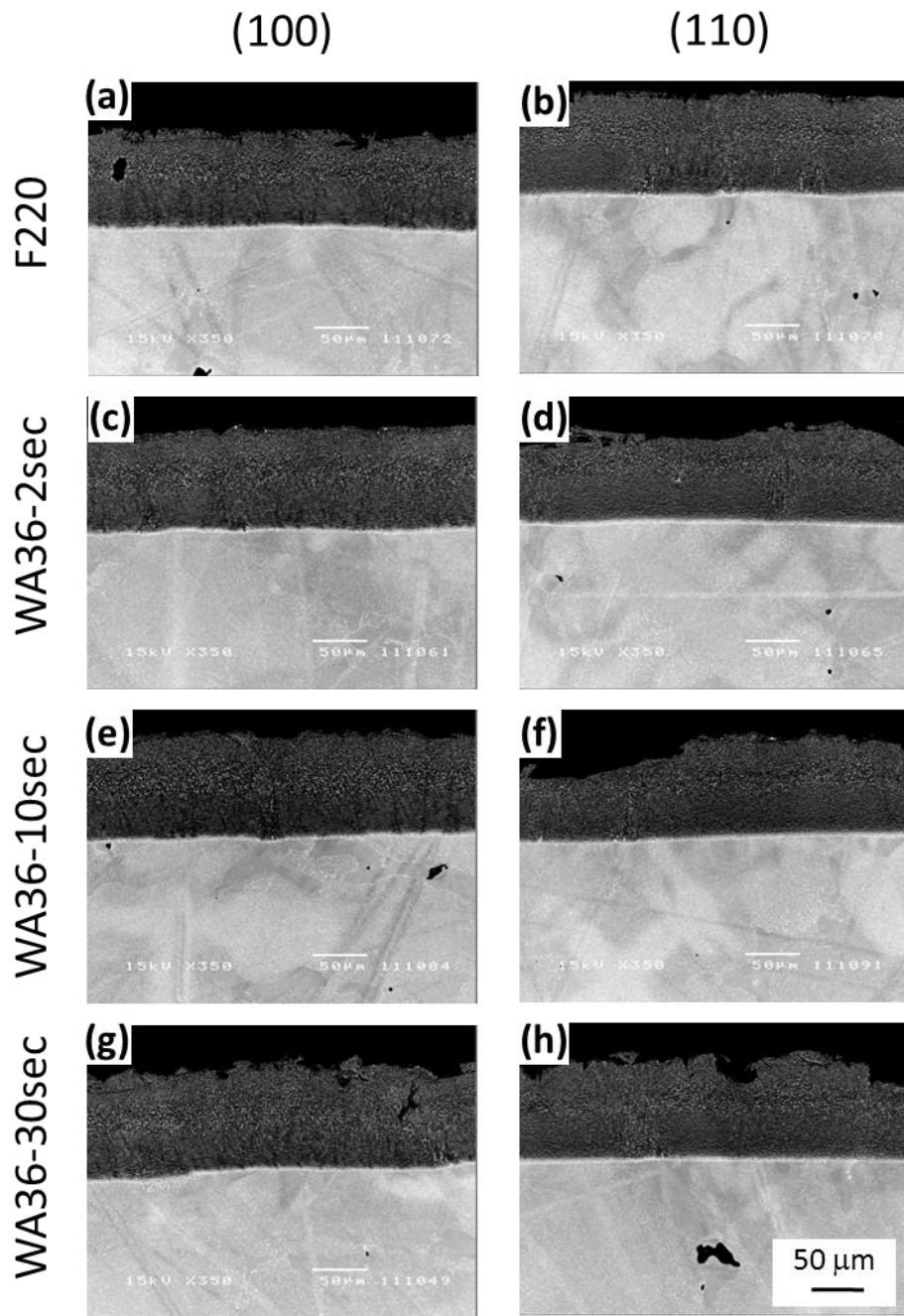


Fig.5.7 UCSX8, アルミナイズ処理後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び(h)(110)

5.3.2 サイクル試験に伴う組織変化

サイクル加熱試験 1 サイクルから 100 サイクルまでの結果を fig.5.8-11 にそれぞれ示す. 1 サイクル後(Fig.5.8)では WA36-30sec 試料(110)面で SRZ の半連続的な形成が確認された. また, F220 試料では(100),(110)ともに相互拡散層と基材の界面近傍で微細なボイドの形成が確認されている. その他 WA36-30sec (100)および WA36-2,10sec (110)面で微小 SRZ の形成が見られた. その後, 3 サイクル後(Fig.5.9)ではこのボイドはより大きくなり, F220, WA36-2,10sec 試料の(100), (110)両面, および WA36-30sec (100)面で形成が確認された. WA36-30sec (110)では SRZ のみが確認され, その SRZ はほぼ全面に形成している. この傾向は 10 サイクル後(Fig.5.10)でもほとんど変化していない. そして, 100 サイクル後(Fig.5.11)では F220 (110)試料ではボイドのみが観察され, WA36-30sec (110)では SRZ のみが形成されたが, その他の面ではボイドと SRZ の双方の形成が確認された.

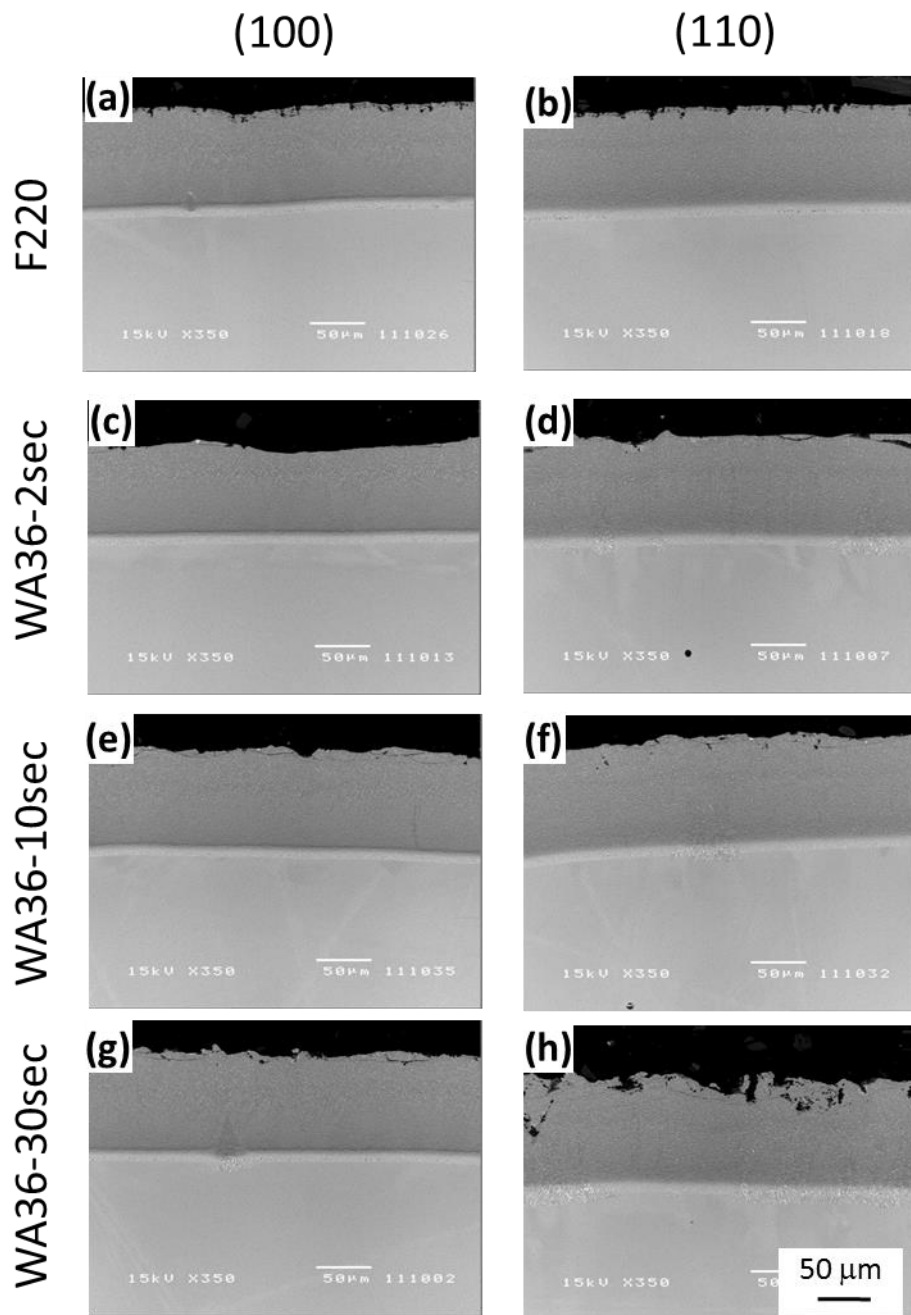


Fig.5.8 TMS-138, 1 サイクル後の断面 SEM 像:(a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

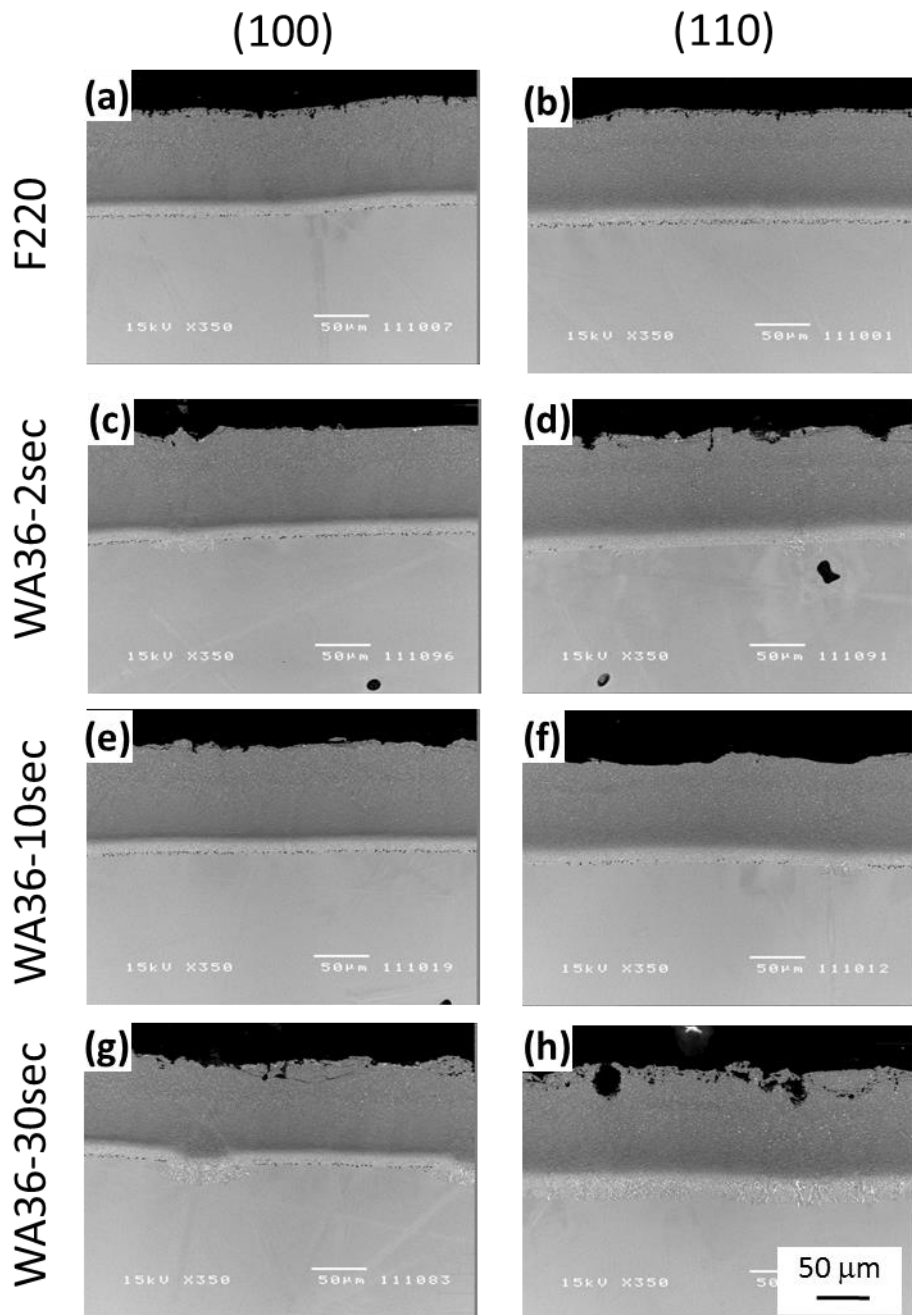


Fig.5.9 TMS-138, 3 サイクル後の断面 SEM 像:(a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

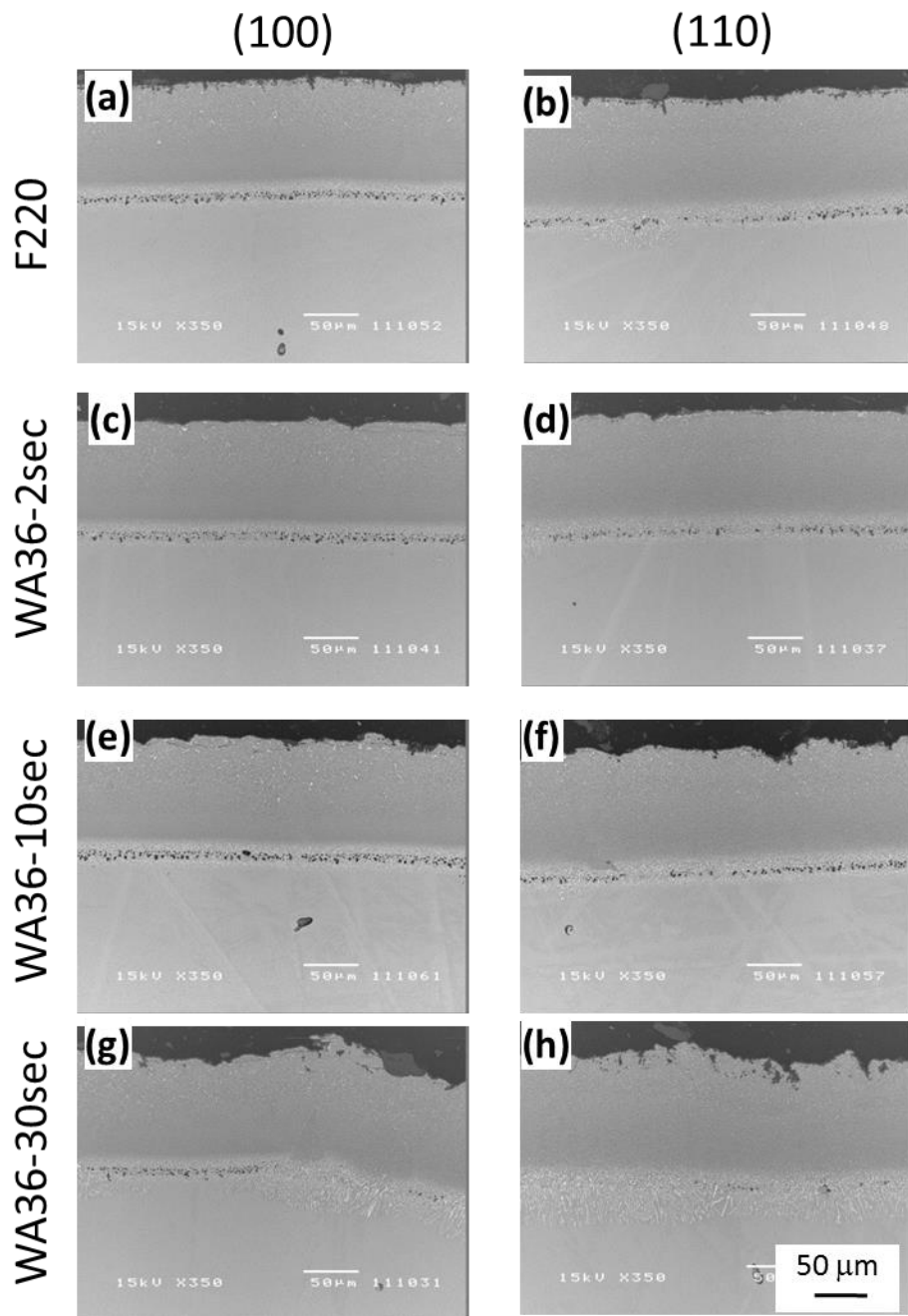


Fig.5.10 TMS-138, 10 サイクル後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

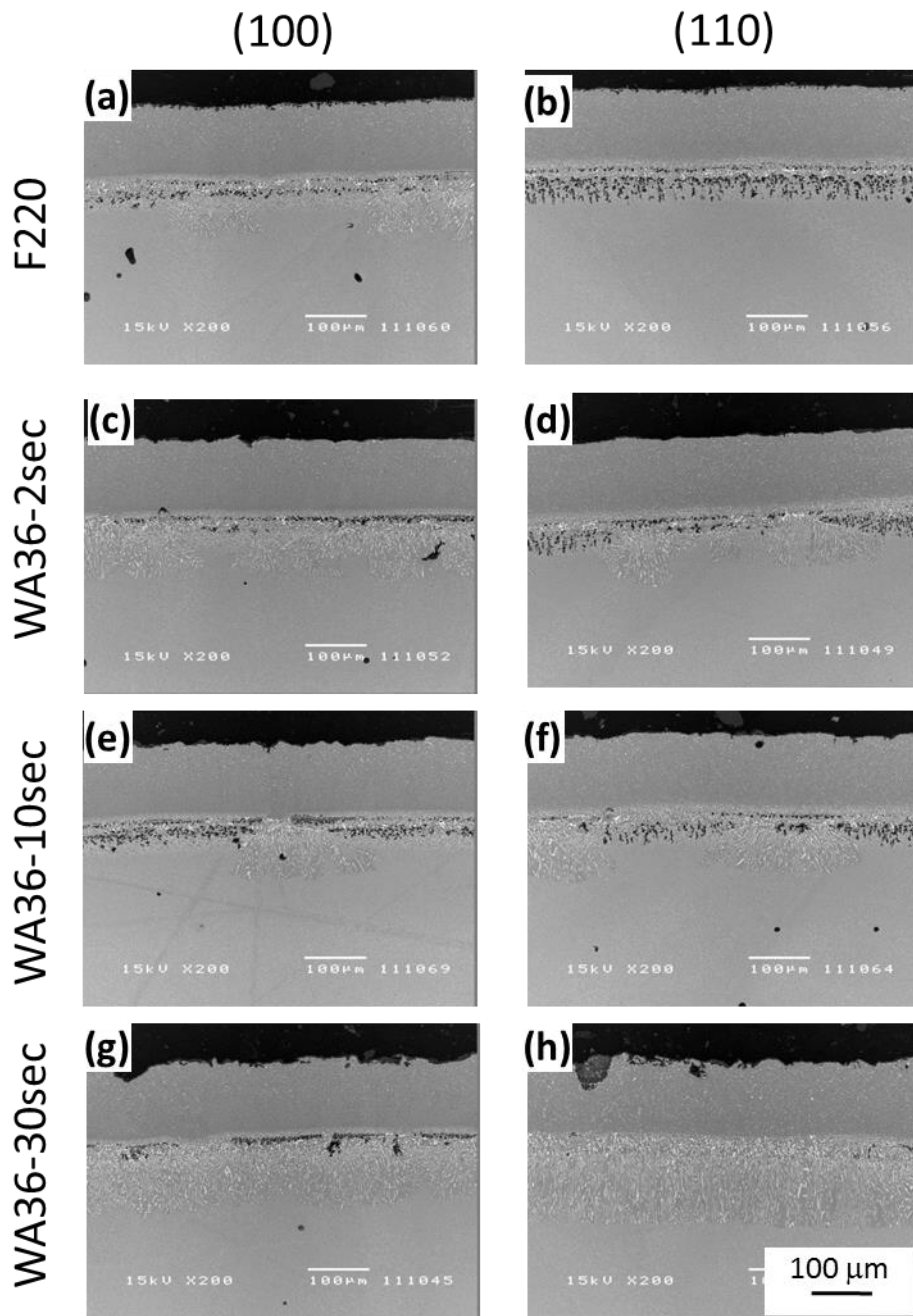


Fig.5.11 TMS-138, 100 サイクル後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

一方の UCSX8 試料について，サイクル加熱試験後の断面 SEM 像を Fig.5.12-15 に示す．10 サイクルまでを見ると，組織変化は TMS-138 と比べほとんど生じていないことがわかる．100 サイクル (Fig.5.15) では，主に (100) 面に SRZ が形成している．また，各面に SRZ とともにボイドの形成が見られた．また，(110) 面ではボイドの形成のみが観察された．

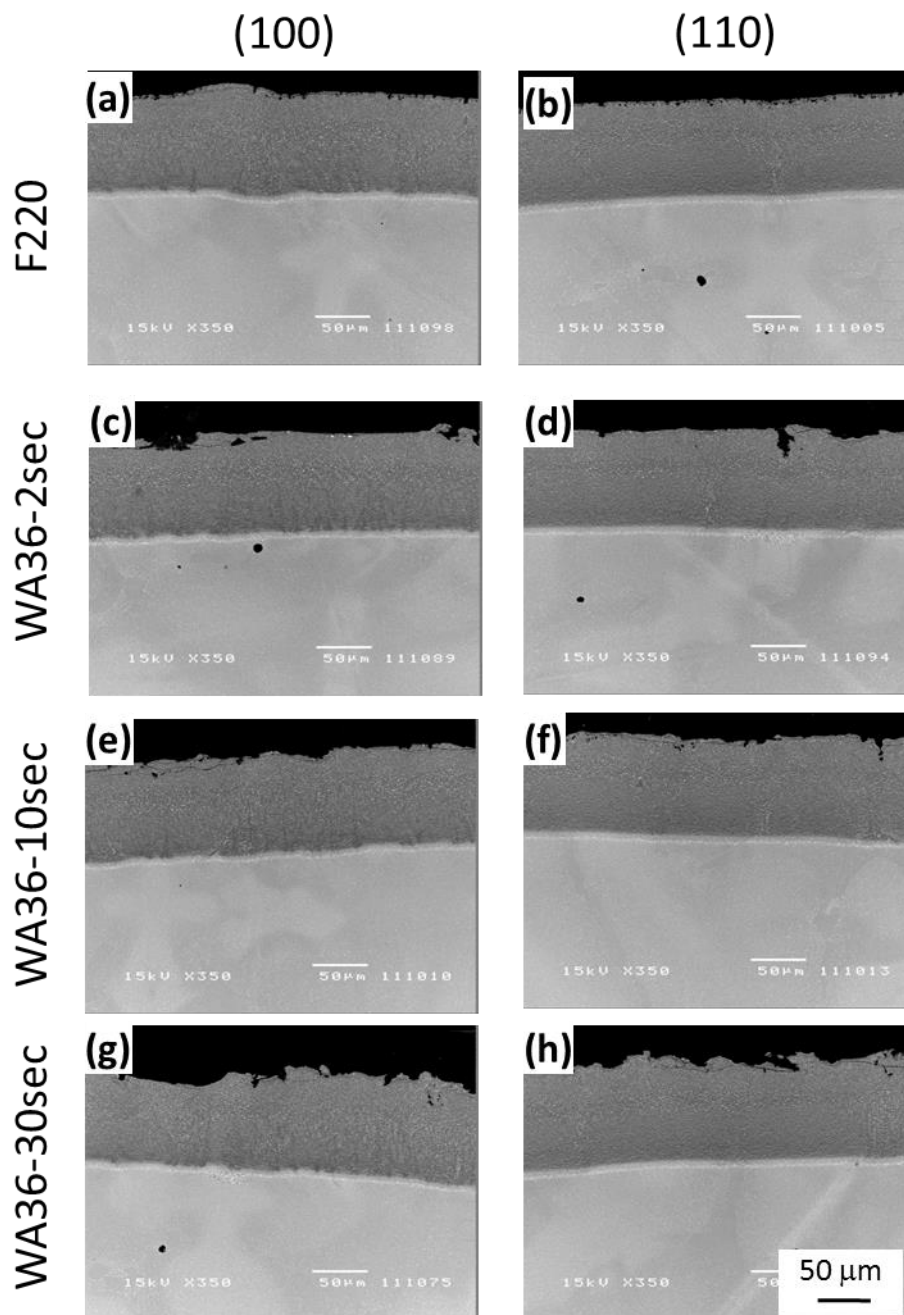


Fig.5.12 UCSX8, 1 サイクル後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

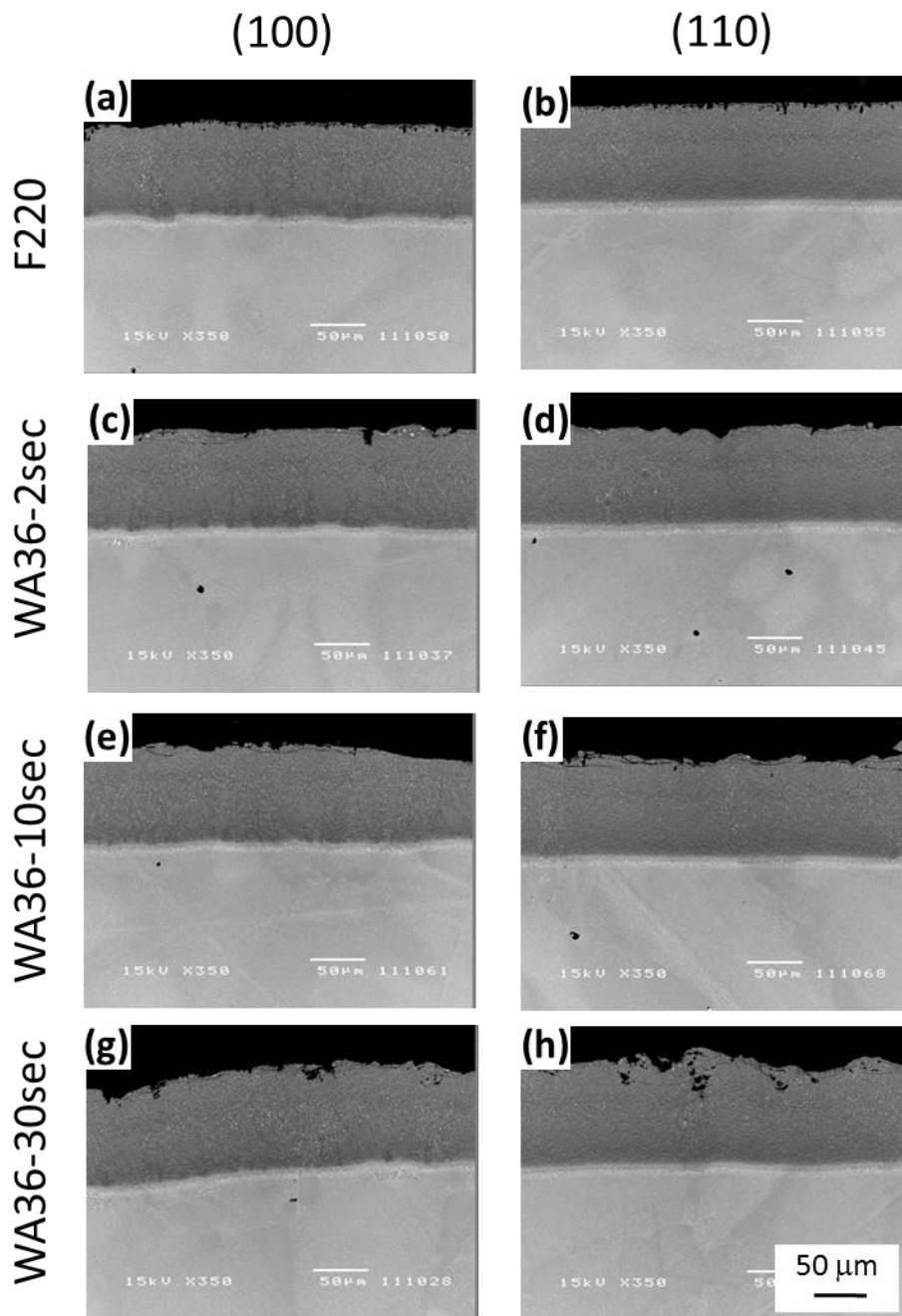


Fig.5.13 UCSX8, 3 サイクル後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

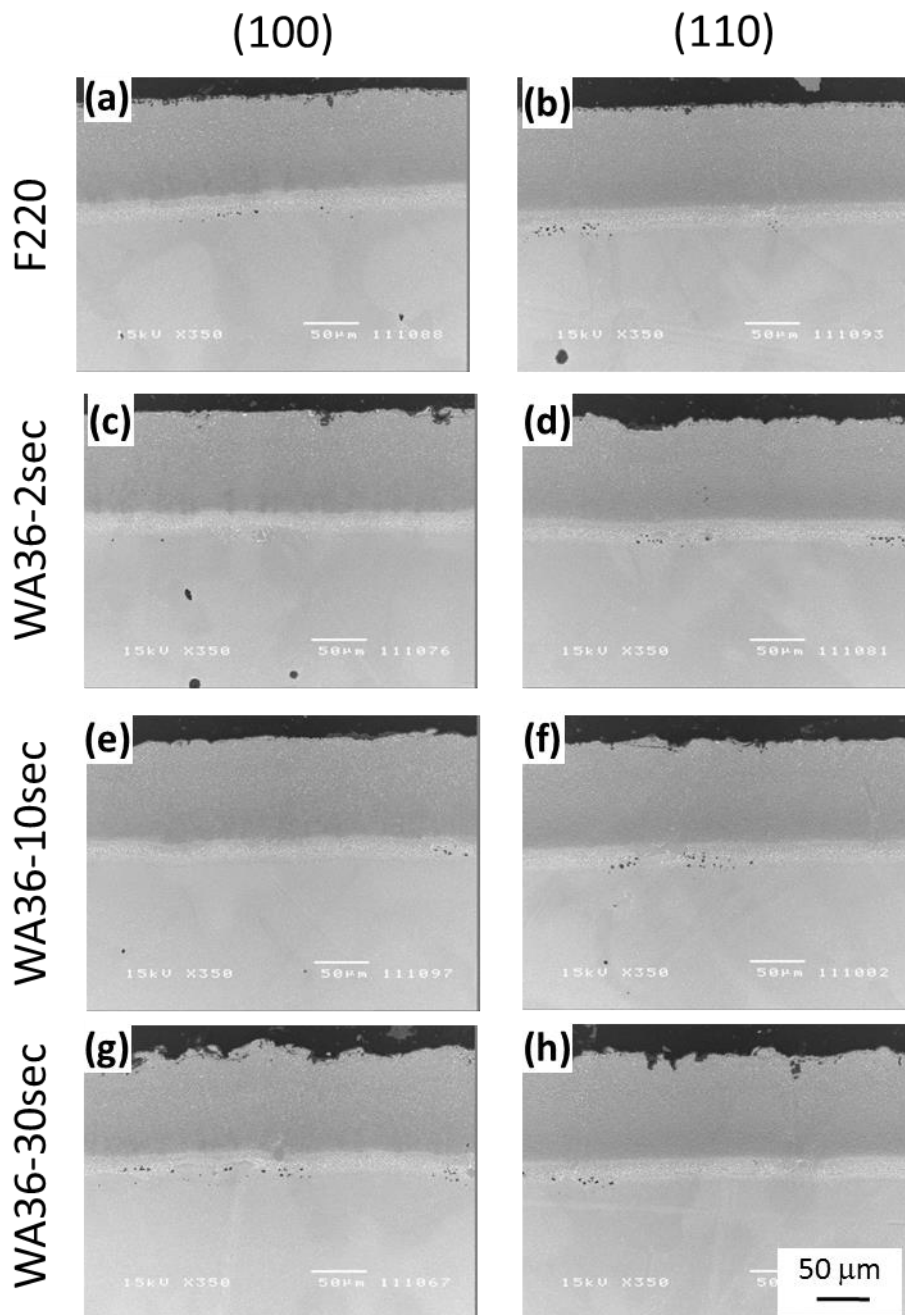


Fig.5.14 UCSX8, 10 サイクル後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

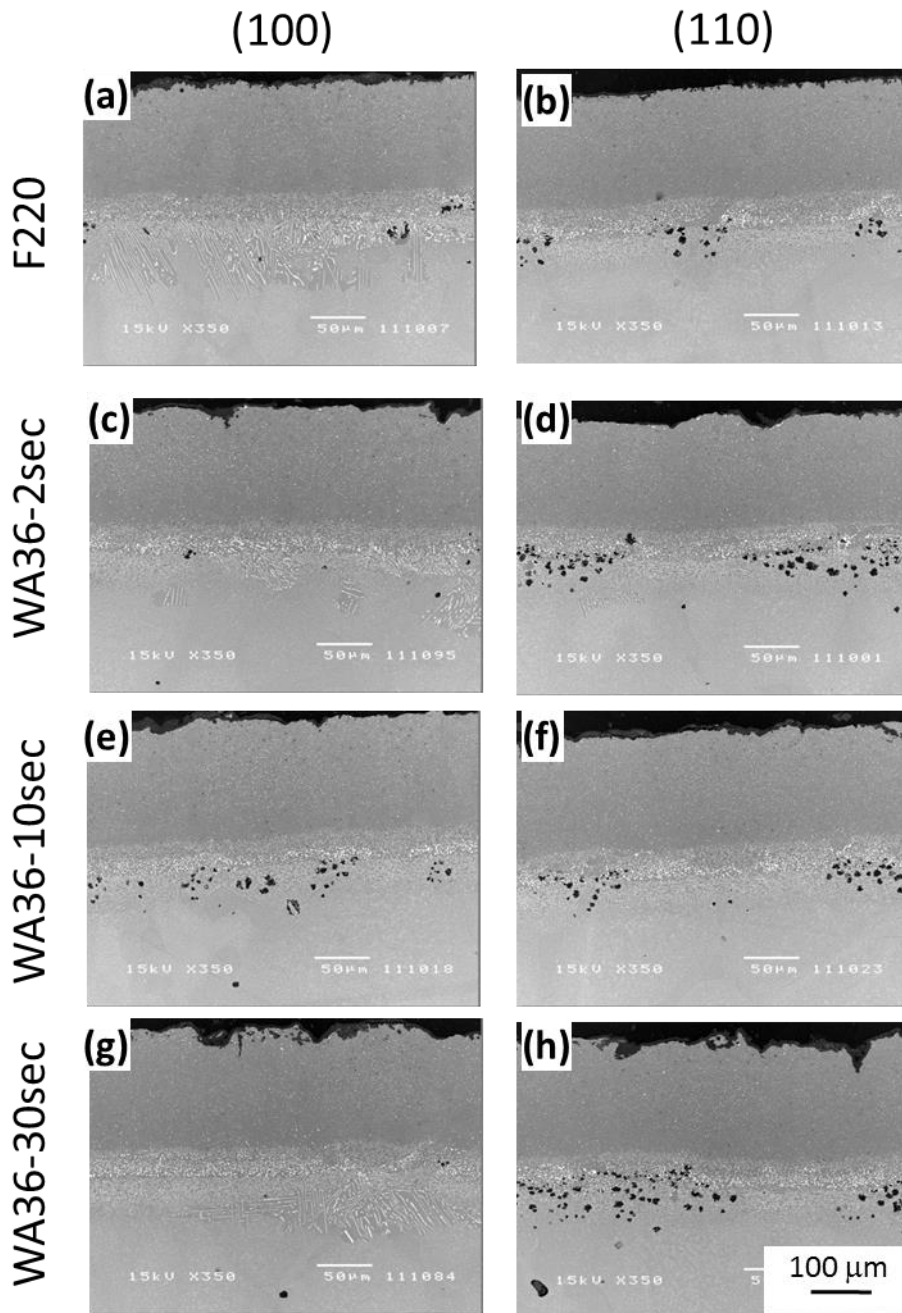


Fig.5.15 UCSX8, 100 サイクル後の断面 SEM 像 : (a)ブラスト F220 試料(100)及び(b) (110), (c) WA36-2sec(100)及び(d)(110), (e) WA36-10sec (100)及び(f)(110), (g) WA36-30sec (100)及び (h)(110)

また，機械研磨試料とブラスト処理 WA36-5atm 試料の 10 サイクル後の試験結果について Fig.5.16 に示す．ブラスト処理試料では SRZ が形成し，機械研磨試料ではボイドが形成した．200 サイクル後では，この傾向はより顕著に見られた． Fig.6.17 に示す

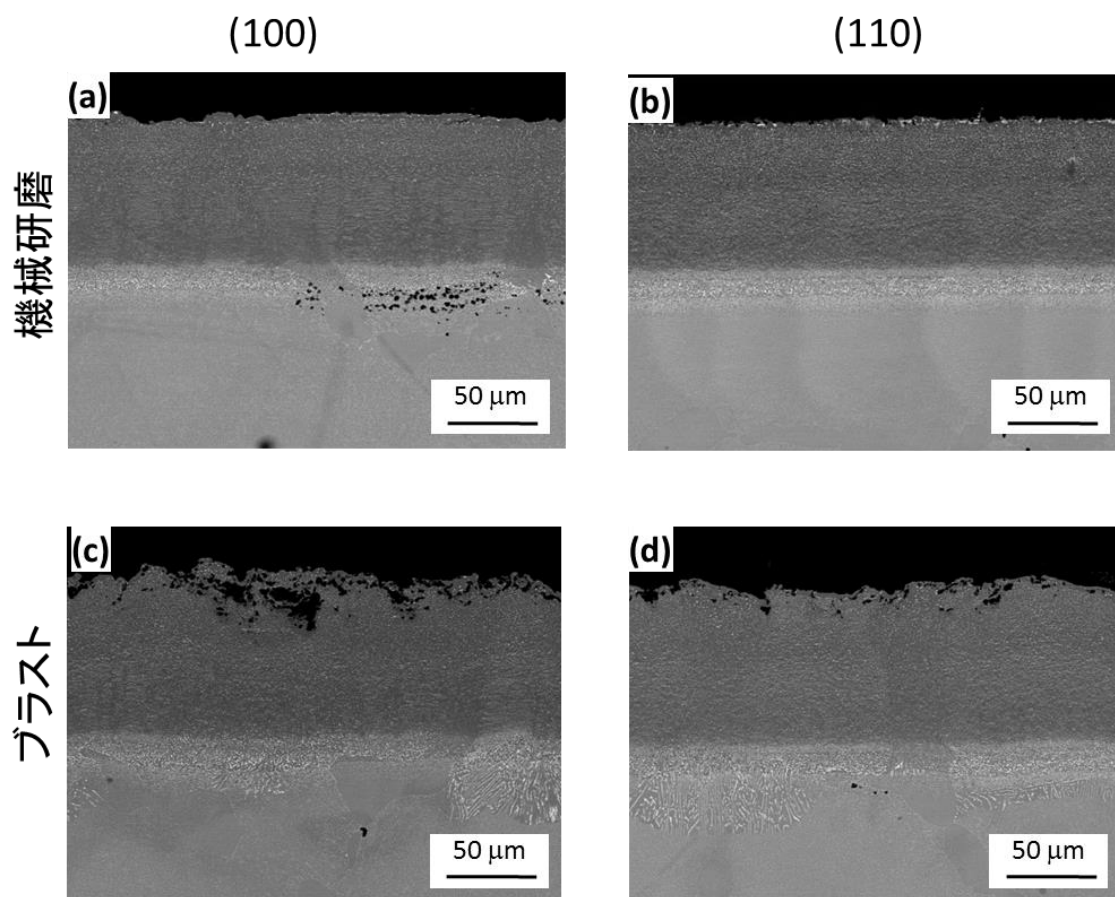


Fig.5.16 UCSX8 10 サイクル後の断面 SEM 像:(a)機械研磨(100) 及び(b)(110),(c)WA36-5atm のブラスト処理を施した(100)及び (d)(110)

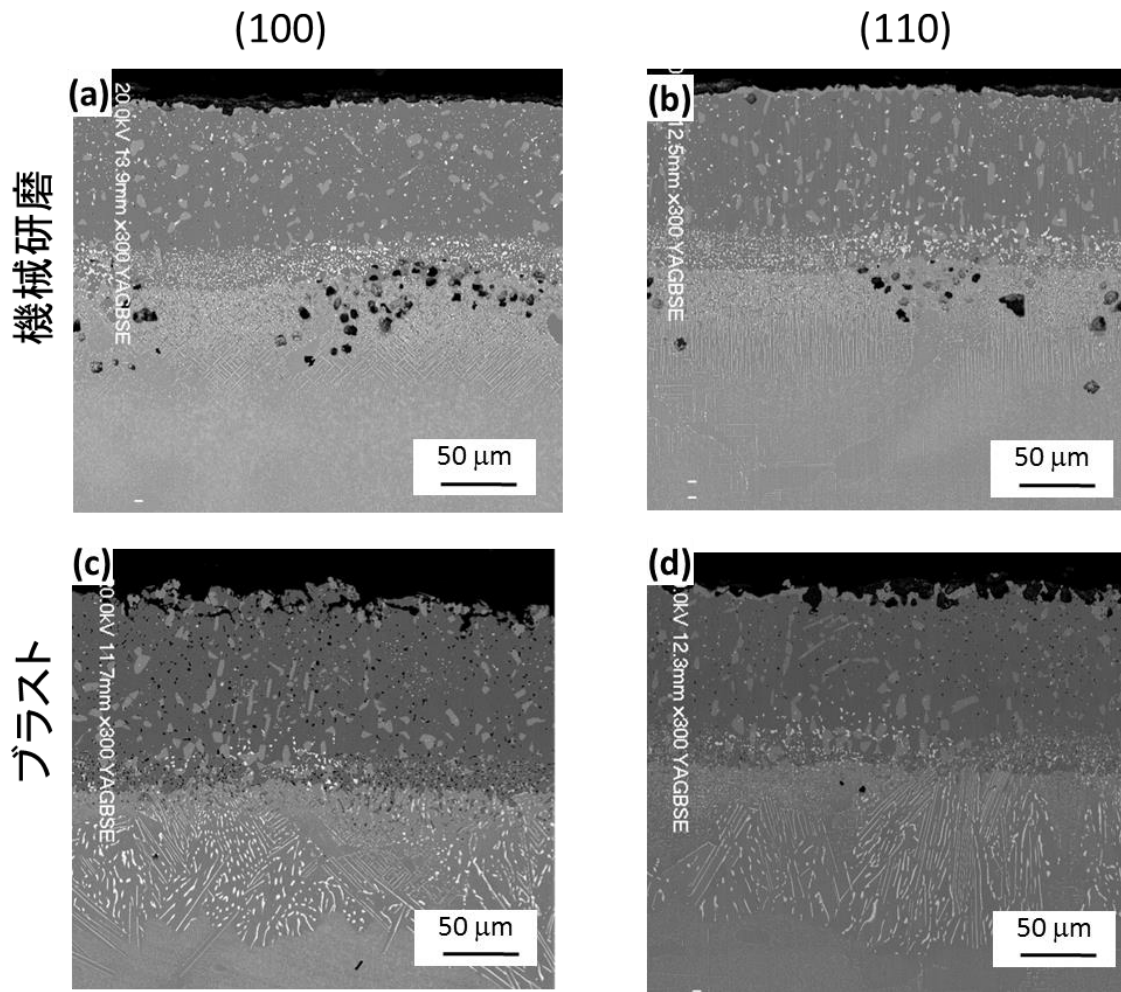


Fig.5.17 UCSX8 200 サイクル後の断面 SEM 像:(a)機械研磨(100) 及び(b)(110),(c)WA36-5atm のブラスト処理を施した(100)及び (d)(110)

5.4 考察

本研究では，段階的に表面処理を施した Ni 基単結晶超合金 TMS-138 と UCSX8 について，組織変化の比較を行った．その結果，TMS-138 では表面処理の度合いが強くなるに伴いボイド形成より SRZ 形成のほうが優勢となった．一方 UCSX8 では(100)で SRZ の優先的な形成が見られた．しかしながら，より強い表面処理を施したブラスト処理 WA36-5atm 試料では SRZ が形成し，機械研磨試料ではボイドが形成した．この結果は TMS-138 と同様であった．この結果から，UCSX8 においては，表面ひずみが存在しない場合はボイドが形成し，強い歪みが導入されたばあいには SRZ が形成するという点は 3 章の TMS-138 と変わらないが，その中間の条件においては異なる挙動を示すと考えられる．10 サイクルまでで顕著な組織変化が見られなかったことを考えると，UCSX8 においては組織変化を誘発する内方拡散，外方拡散の速度の差が TMS-138 と比較して小さいことが考えられる．

5.5 小括

段階的に表面処理を施した Ni 基単結晶超合金 TMS-138 と UCSX8 について，組織変化の比較を行った．その結果を以下に示す．

- 1) 機械研磨ではボイドが，強いブラスト処理では SRZ が形成し，その中間の条件では SRZ とボイドが形成した．
- 2) UCSX8 では，中間の表面処理条件で(100)で SRZ が，(110)でボイドが形成した．
- 3) UCSX8 において，10 サイクルまでの組織変化は TMS-138 に比べて抑制されていた．

第 6 章 界面近傍に生じる組織変化と耐酸化特性の相関

6.1 緒言

これまでの研究により，耐酸化コーティングを施した Ni-基単結晶超合金において，表面処理や基材結晶方位の影響により拡散挙動の違いを引き起こし，結果として組織変化に大きな違いが生じることが明らかとなった．この拡散挙動には特にコーティング層中の Al が影響しているが，この Al はコーティングの耐酸化特性を保つうえで重要な元素である．よって，拡散挙動の違いが耐酸化特性に影響を与えることは十分に考えられる．本章では，組織変化のちがいが耐酸化特性に及ぼす影響について調査した．

6.2 実験方法

本研究では基材に UCSX8 を用いた．UCSX8 の合金組成は Ni -6.7Co -1.9Cr -2.4Mo -2.1W -11.4Al -2.9Ta -2.1Re -1.9Ru (at%) である．

X 線反射ラウエ法を用いて精密な結晶方位の同定を行った後，試料表面が(100),(110)となる試験片を作製した．試験片の形状は 8 x 8 x 2 mm のクーポン状である．この試料をエメリー紙で 1200 番まで機械研磨した後，(100)および(110)試料の一部にブラスト処理を施した．以下，これらの試料をブラスト(100)，ブラスト(110)，機械研磨(100),機械研磨(110)のように表記する．ブラスト処理は粒度 425~500 μm の高純度アルミナを使用し，噴出圧力 $5 \times 10^5 \text{Pa}$ ，噴射距離 10cm の条件で施した．以上のような試料を用い，表面処理，結晶方位が耐酸化特性に及ぼす影響に関し考察する．Fig.6.1 にこれら試料の XRD によるピーク解析を行った結果を示す．機械研磨試料においてはそれぞれ(100)もしくは(110)に由来するピークのみが観察された．一方，ブラスト処理を施した試料では(100)，(110)試料共に 111，220，311，222 ピークが確認され，ほぼ多結晶に近いピークが確認された．

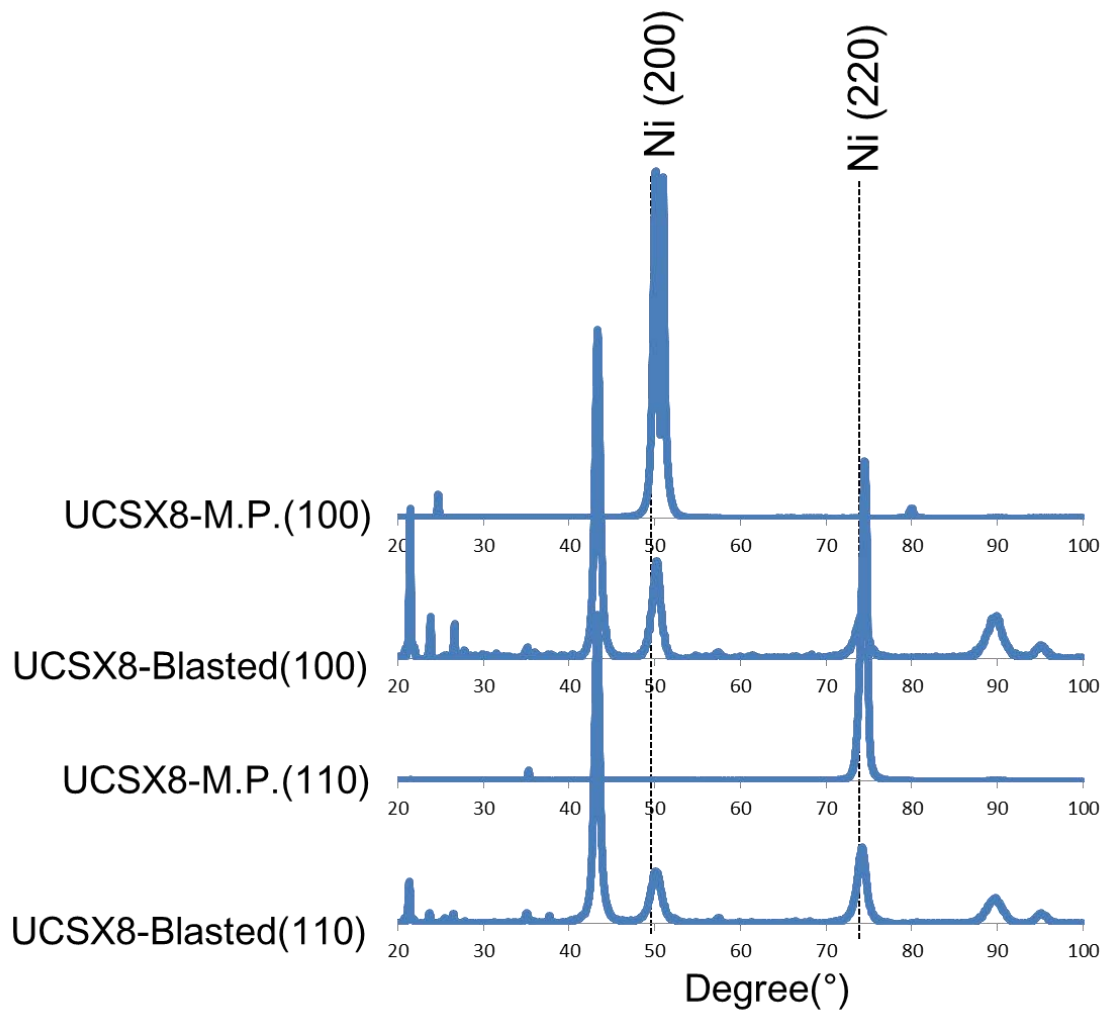


Fig.6.1 表面処理後の試料表面 XRD 解析結果（M.P.は機械研磨の略）

以上のような表面処理を施した試料について、アルミナイズ処理を行った。処理条件は 2 章と同様である。

耐酸化特性の評価として、サイクル加熱試験を行った。大気炉を用い、1100℃で 1h 加熱、20min 空冷を 1 サイクルとしたプロセスを 100 サイクルまで行った。途中試料を炉より取り出し、試料の重量測定を行った。高温大気化で試料表面に酸化物が生成した場合試料の重量は増加し、この酸化膜が剥離した場合重量は減

少する．よってこれらの重量増減が小さい試料ほど耐酸化特性は良好であるといえる．また，各サイクル後の微細組織変化を SEM, EDS を用いて解析した．

6.3 実験結果

6.3.1 サイクル試験に伴う試料表面状態の変化

Fig.6.2 にアルミナイズ前，アルミナイズ後からサイクル酸化試験 90 サイクル後までの試料表面接写像を示す．アルミナイズ後，機械研磨試料では表面は平滑だったが，ブラスト処理試料では表面の光沢は見られなかった．これは，表面荒さの影響である．これをサイクル酸化試験にかけたところ，75 サイクル以降，ブラスト試料に若干の青い生成物が見られた．また，機械研磨(110)試料では 50 サイクル後に若干の黒ずみが見られたが，これはアルミナイズ前の基材表面の傷の影響が考えられる．

Fig.6.3 に 100~300 サイクル後の試料表面写真を示す．ブラスト処理を施した試料は全体的に青みがかった色に変色していた．一方機械研磨試料は 150 サイクルまではあまり青磨かった生成物は見られなかったが，175 サイクル以降で確認され，250 サイクル以上ではより顕著に全面に青色が見られた．このような青色の生成物は NiO を主体とする酸化物，スピネル(NiAl_2O_4)であり，酸化が進行していることを表している．このように，表面処理の影響が顕著に見られた．一方，結晶方位の影響は接写像のレベルではあまり見られなかった．

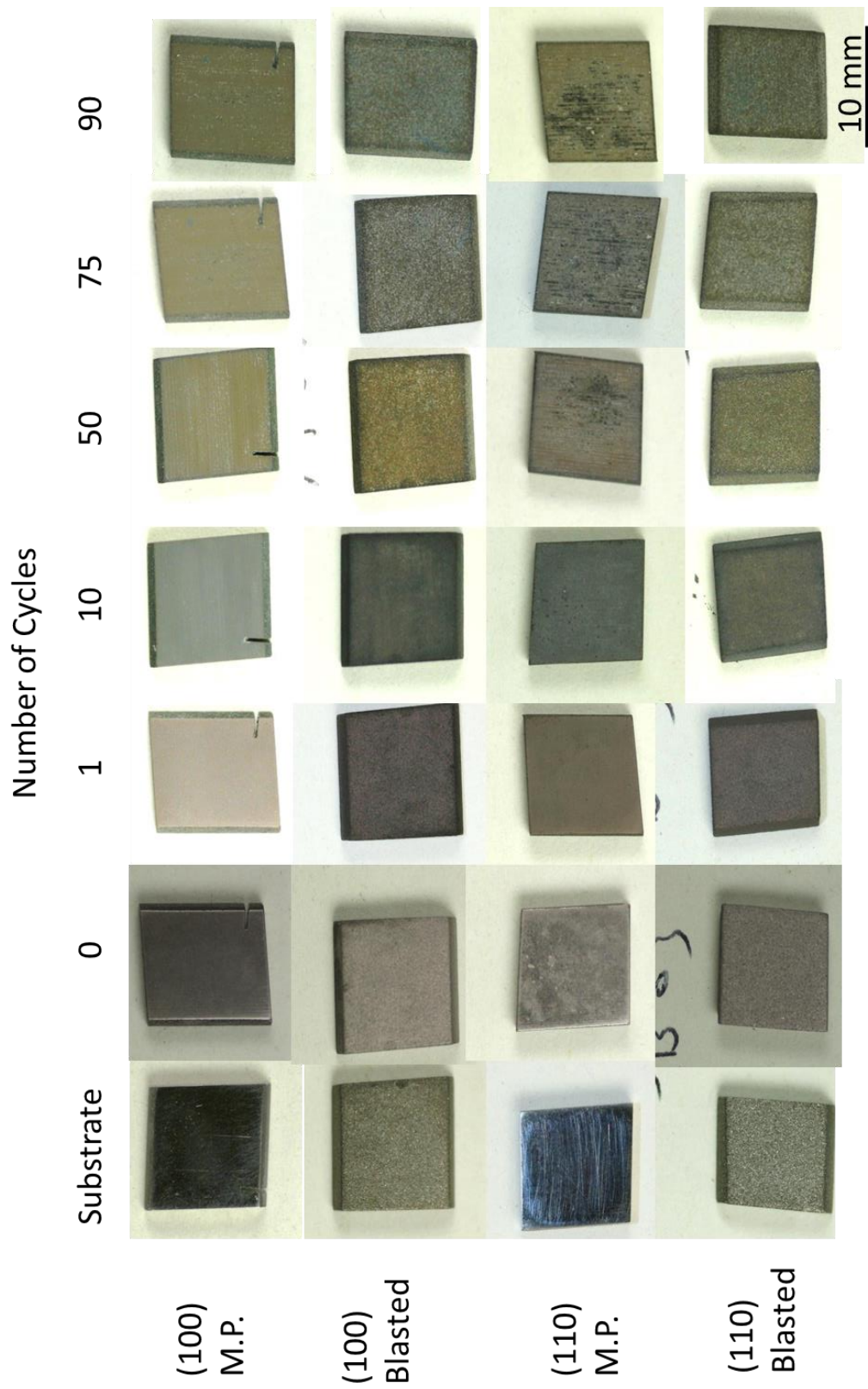


Fig.6.2 表面処理後、アルミナイズ後及び90サイクルまでの酸化試験試料表面写真

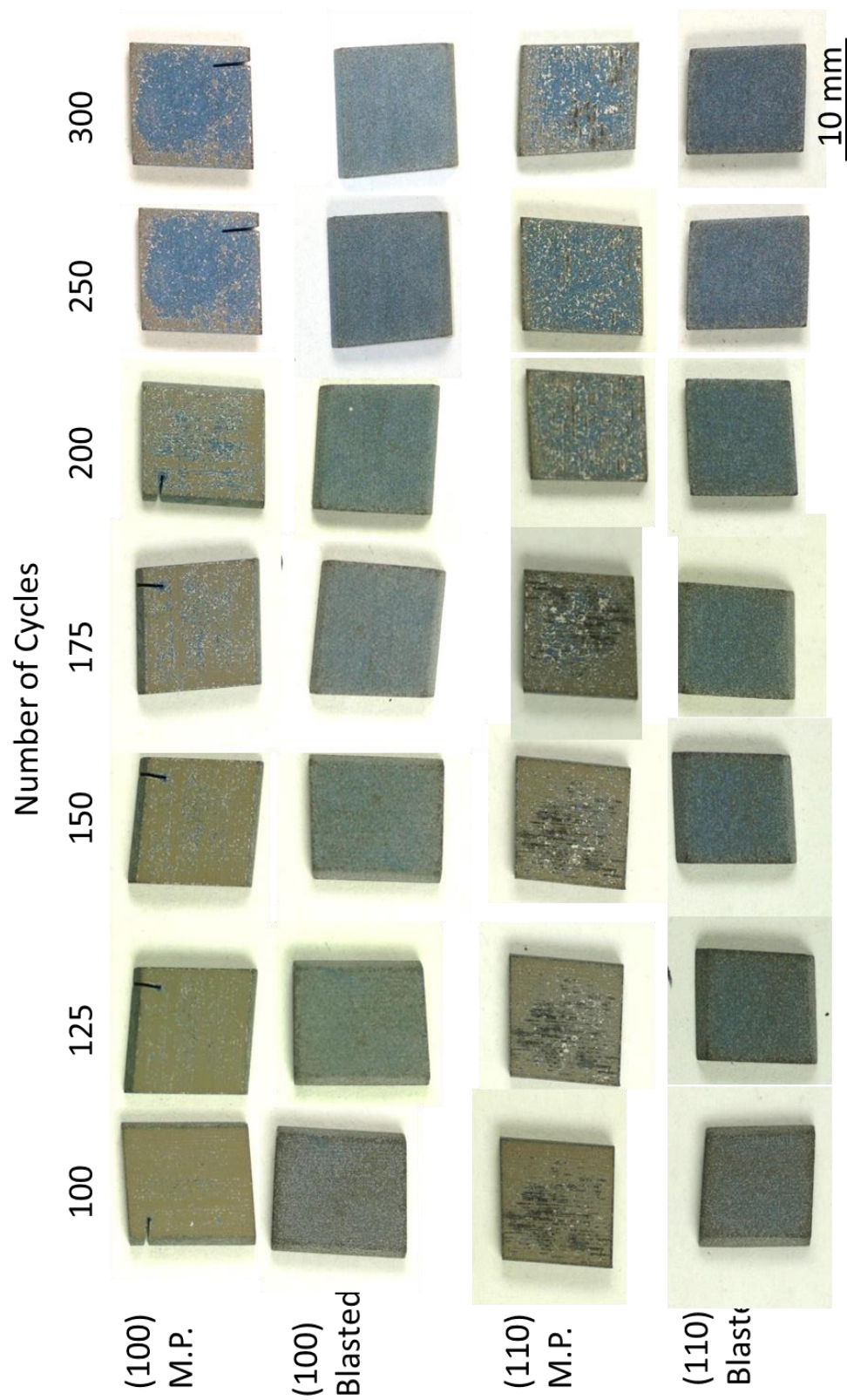


Fig.6.3 100サイクルから300サイクルまでの酸化試験試料表面写真

6.3.2 サイクル試験に伴う試料重量増減

Fig.6.4に300サイクルまでの各試料の重量増減を示す。いずれも200サイクルまで重量が増加し、その後減少に転じている。酸化重量増減の違いについてみてみると、表面処理の違いにより重量変化に大きな違いがあることがわかる。機械研磨試料と比較してブラスト処理試料は重量増が大きく、酸化がより激しい傾向が見られた。一方、基材結晶方位による重量増減の違いは見られなかった。この傾向は試料表面写真で確認したものに対応している。また、機械研磨(110)試料が200サイクル以降大きな重量減少を示しているのは、試料表面に傷があったためであると考えられる。

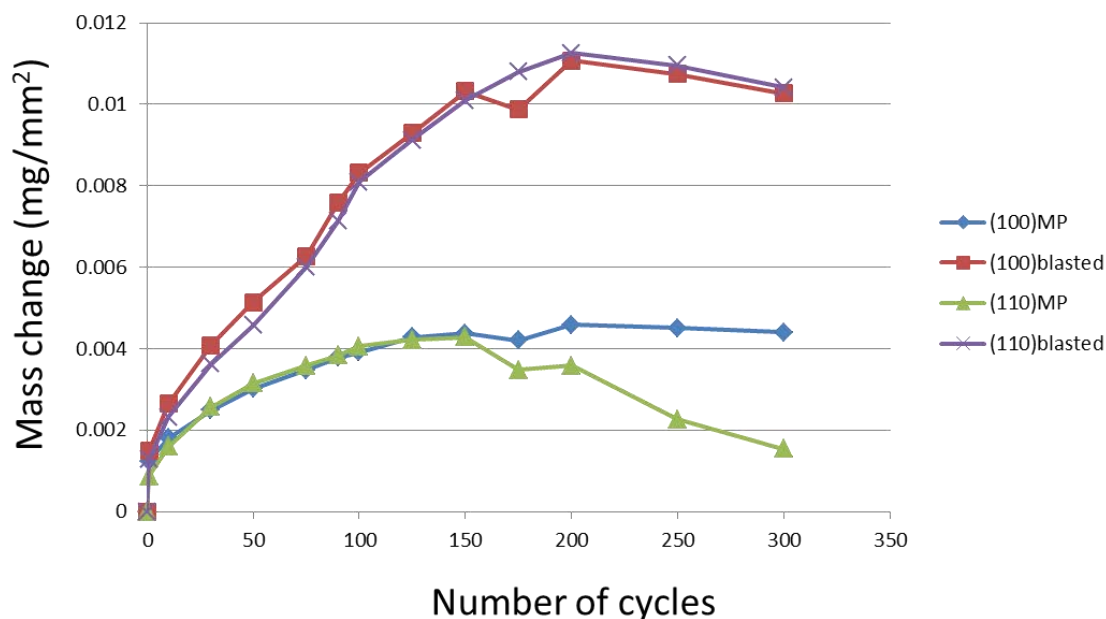


Fig.6.4 サイクル酸化試験に伴う試料の重量増減

6.3.3 サイクル試験に伴う組織変化とラインプロファイル

10 サイクル後の試料断面組織を Fig.6.5 に示す。ブラスト処理を施した(100)(110)で SRZ の形成が確認された。また、機械研磨(100)試料では SRZ の代わりにボイドの形成が確認された。機械研磨(110)試料では SRZ,ボイドともに見られなかった。このように、表面処理による組織変化の違いが確認された。

Fig.6.6 に 10 サイクル後の各試料断面のラインプロファイルを示す。いずれの試料も、コーティング層は Ni と Al がおよそ 45at% であり、 β -NiAl が形成していることがわかる。また、界面近傍 25 μm 程度の領域で Al が約 40% 程度まで減少しており、また、そこから相互拡散層領域を通じて基材まで Al 濃度の低下が見られる。これは、Al の内方拡散が生じていることを示している。機械研磨(100),(110)試料では相互拡散層から 15 μm 程度の領域まで Al の拡散が見られるが、2 つのブラスト試料では、SRZ 形成領域で 20% 近傍まで Al の濃化が見られる。

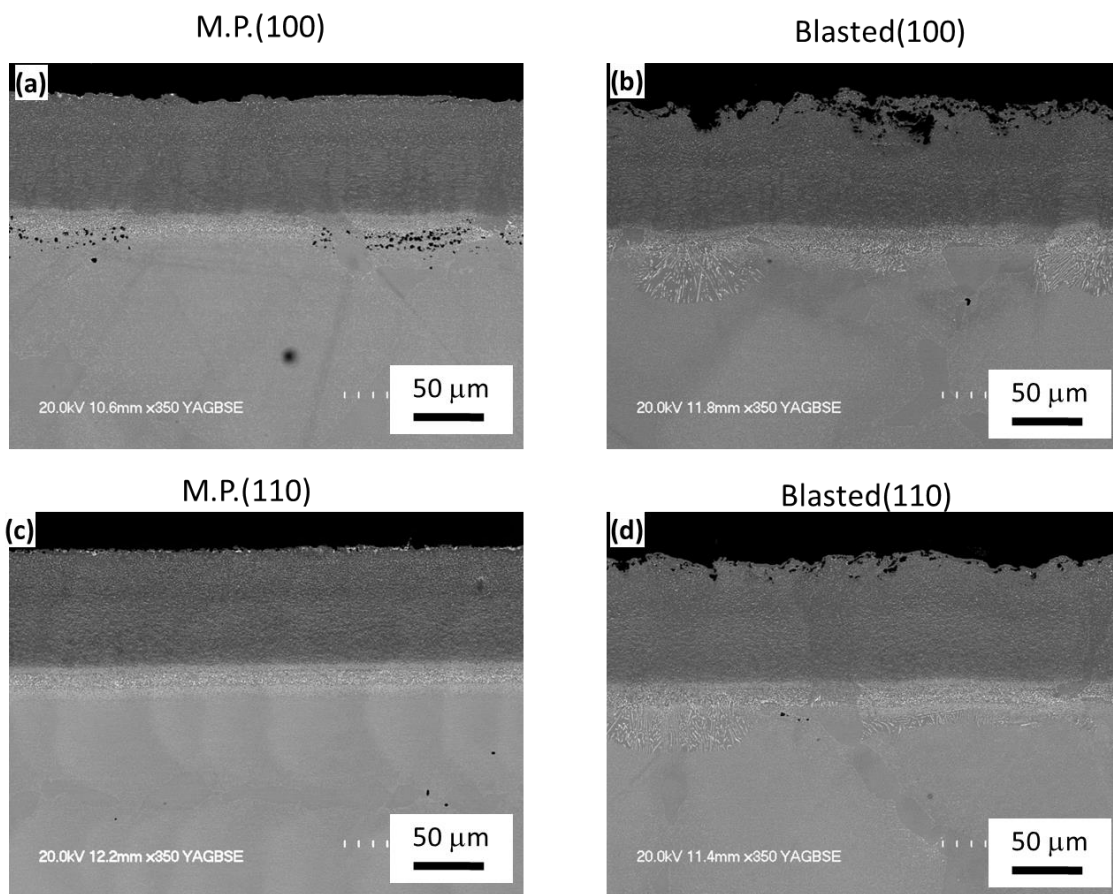


Fig.6.5 サイクル酸化試験 10 サイクル後の試料断面組織：(a)機械研磨試料(100)，(b)ブラスト処理試料(100)，(c)機械研磨(110)，(d)ブラスト処理(110)

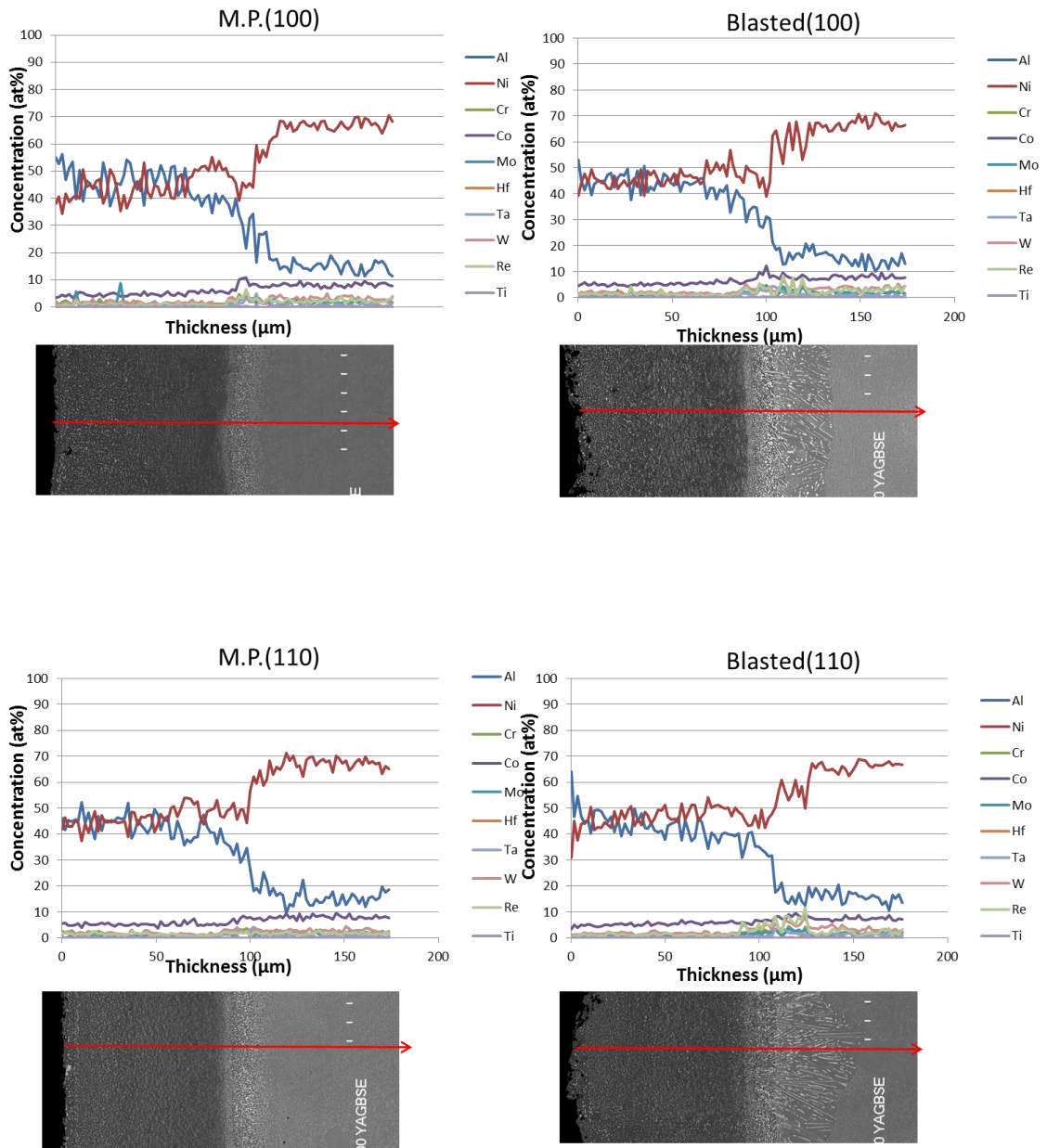


Fig.6.6 10 サイクル後の試料断面における元素濃度プロファイル

熱サイクルに伴う組織変化と元素拡散について調べた。200 サイクル後の組織変化について Fig.6.7 に示す。SRZ が形成されたブラスト処理試料では、(100),(110)ともに SRZ が成長していることが確認された。同時に、コーティング層内部に微細なボイドの形成が見られた。一方の機械研磨試料ではボイドがより大きく生成し、そのボイド周辺に SDZ の形成が見られた。SDZ の形成方向は 3 章と同じく(100)試料では 45°に交差し、(110)ではコーティング/基材界面に対し垂直に成長していた。ブラスト試料で見られたようなコーティング層中のボイドはあまり見られなかった。

この 200 サイクル後の断面ラインプロファイルを Fig.7.8 に示す。コーティング層中の Al 量は減少し、およそ 30~35at%、一方の Ni は 50~60%程度である。また、コーティング層の厚さは Fig.6.6 の 10 サイクル時と比較して厚くなっており、機械研磨試料ではおよそ 100 μm 、ブラスト処理試料では 120 μm であった。Al のプロファイルについてみると、機械研磨試料ではコーティング層を超えると Al 量は大きく低下するが、ブラスト処理試料では相互拡散層から SRZ を通じてややゆるやかに減少していることがわかる。

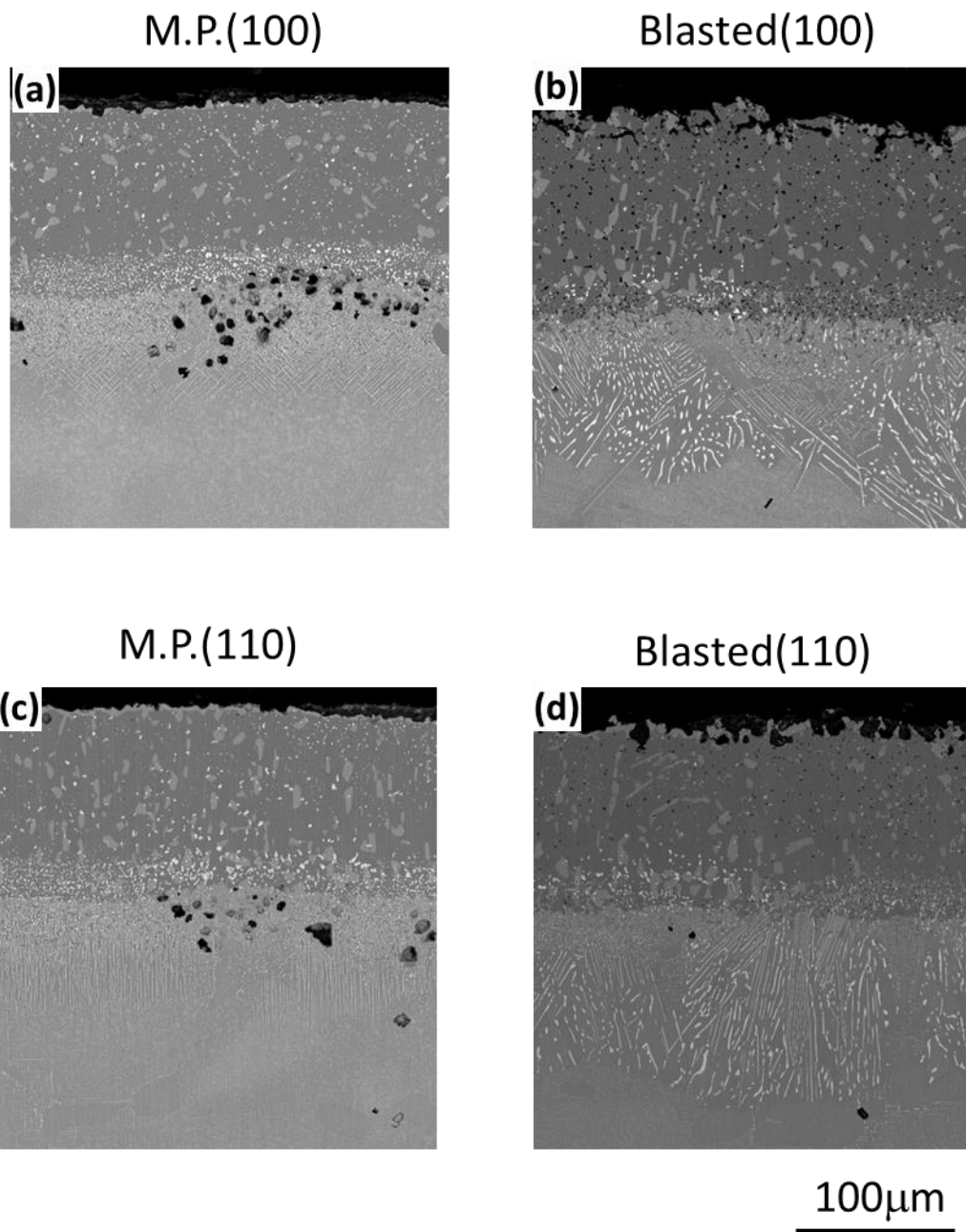


Fig.6.7 サイクル酸化試験 200 サイクル後の各試料断面 SEM 像 : (a)機械研磨試料(100), (b)ブラスト処理試料(100),(c)機械研磨(110), (d)ブラスト処理(110)

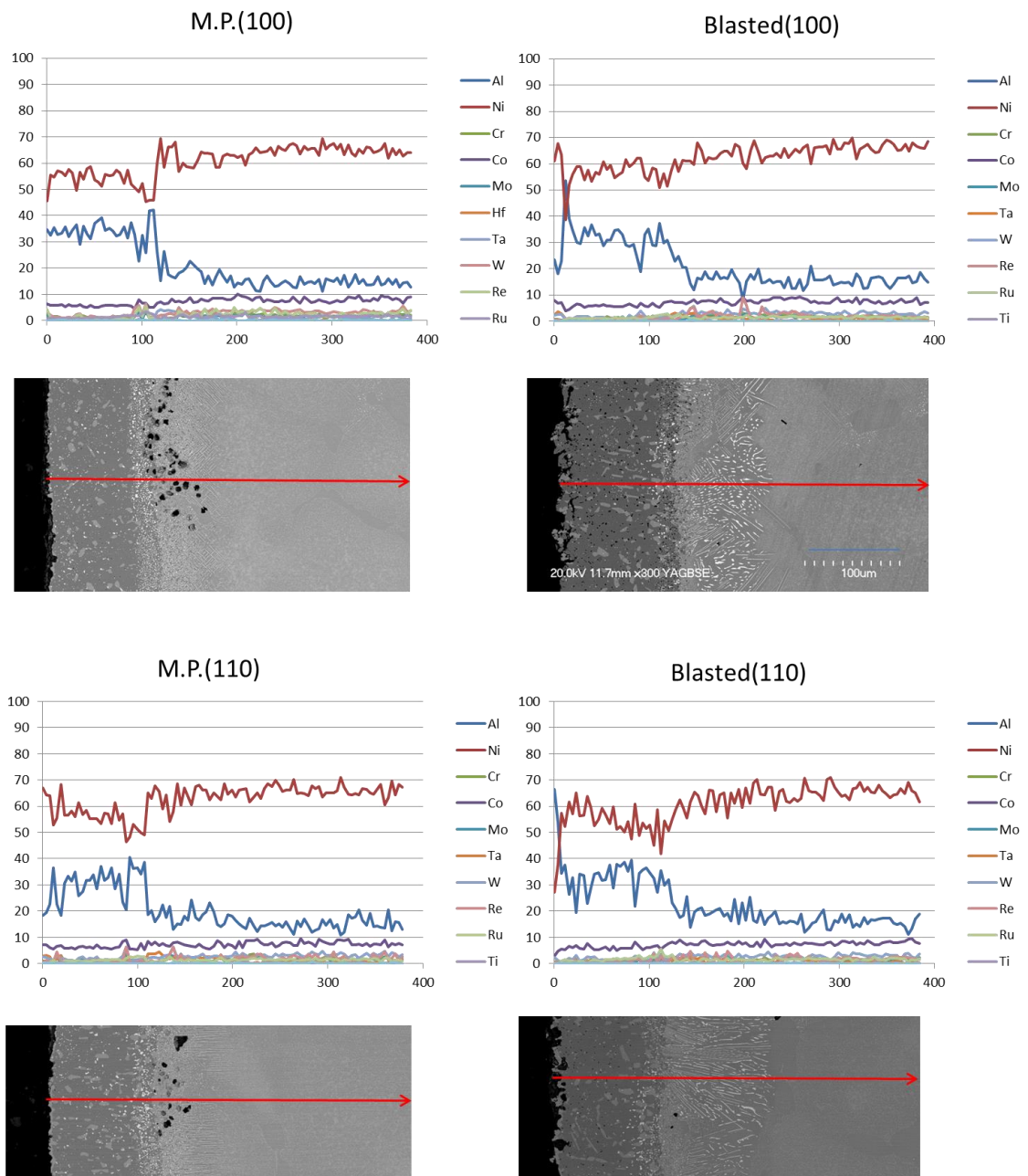


Fig.6.8 200 サイクル後の試料断面における
元素濃度プロファイル

6.4 考察

表面処理の異なる試料を作製し、その酸化特性について調べたところ、ブラスト処理により SRZ が形成した場合、耐酸化特性が大きく低下することが明らかとなった。以下、この結果について考察する。

Fig.6.2, 6.3 より、ブラスト処理を施した試料では機械研磨を施した試料よりも早く青色の酸化物が見られた。これは Ni の酸化により生成したスピネル等の Ni 酸化物が中心であり、表面の Al 量が減少し Al_2O_3 の生成が十分に行われなかったことを示す(6.1)。よって、ブラスト処理を施した試料ではコーティング層からの Al の枯渇がより進行しているものと思われる。2 章、3 章の結果より、SRZ が形成した場合は Al の内方拡散が促進されることが明らかとなっている。実際、Fig.6.6,6.8 より、SRZ 形成部では Al が SRZ 形成部で若干高くなっており、内方拡散が生じていることをうかがわせる。また、Fig.6.8 でブラスト処理試料のコーティング厚さが増加しているのは、Al が基材側に拡散していったために基材が Ni-Al 金属間化合物のコーティング層に変化したためであると考えられる。また、Fig.6.7(b), (d) でブラスト処理試料のコーティング層中に微小なボイドが観察されたのは、コーティング層中の Al の拡散が基材からの Ni の拡散と比較して早かったためと考えられる。この結果からも、ブラスト処理試料で Al の内方拡散が促進されたことが確認される。

一方の機械研磨試料ではこのような組織変化による内方拡散の促進が生じなかったために、ブラスト処理試料と比較して良好な耐酸化特性が得られたと考えられる。

6.5 小括

- 1) ブラスト処理と機械研磨処理，異なる表面処理を施した Ni 単結晶超合金にアルミナイズを施した試料をサイクル酸化試験にかけたところ，ブラスト処理を施した試料では耐酸化特性が低下した．
- 2) ブラスト処理を施した試料では，コーティング/基材界面近傍の基材に SRZ が形成し，Al の内方拡散を促進する．
- 3) コーティング層からの Al の優先的な内方拡散は，コーティング中の Al 量低下に伴う Al_2O_3 形成能の低下と，コーティング層中の微小ボイド形成を引き起こす
- 3) 基材結晶方位の影響は，表面処理の影響に比べ軽微である．

参考文献

- 6.1) Y. Matsumura, H. Murakami, K. Kasai, H. Murakami and Kazuhiko Noda: J. Japan Inst. Metals 76 (2012) 321-326

第 7 章 異なるコーティングプロセスにおける組織変化

7.1 緒言

1 章で述べたように，耐酸化コーティングの種類として，アルミナイズのほかにも，Pt を被覆した後にアルミナイズを施す Pt-アルミナイズコーティングや，Pt を被覆した後に熱処理で拡散させる Pt-diffusion コーティングなどが存在する．これらコーティングの種類の違いが加熱試験後の組織変化に影響を与えることは十分に考えられる．本章では，第 2 章で述べたアルミナイズに加え，Pt-アルミナイズ，Pt-diffusion コーティングを被覆した試料を用意し，それぞれの試料に生じる組織変化とその要因について考察した．

7.2 実験方法

基材は第 2 章と同様，第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138 を八角柱に成型し，各側面にブラスト処理，電解研磨，機械研磨を施したものを使用した．Pt-diffusion コーティングは試験片表面に Pt を電気めっき法により被覆した後に時効処理を行うことによって成膜した．以下にそのプロセスを示す．

超音波洗浄後，試料のぬれ性と皮膜の密着性の改善のために電解脱脂を 3kv-30sec および弱塩酸による HCl 浸漬を施す．その後 Pt 層の基材/Pt めっき間の密着性の向上を目的とし，Ni ストライクめっきを施し，直後に純 Pt を約 8 μm 被覆した．Table 7.1 にめっき条件を示す．このめっき液で使用した $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ は 2 価の Pt を形成し，40% 程度の電流効率を示す．陽極には Pt 被覆した Ti を用いた．これは Pt 陽極の酸素発生電位が他の電極と比較して高く，酸素発生を抑制できるためである．

めっきを施した後，この試料に時効処理を行いめっき層を基材に拡散させた．真空加熱炉を用い，炉中を Ar 雰囲気置換した

後に 1085°C-1h の条件で処理を施し,これを Pt-diffusion 試料とした.

Table 7.1 Pt めっき条件

Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂	Pt6g · L ⁻¹
Temperature	353K
Current density	1.0 X 10 ² A · m ⁻²
Plating time	50min
Electrode	Pt / Ti

Pt-アルミナイズは Pt を 8μm 程度被覆した後に, 時効処理を行い, その後にアルミナイズ処理を行うプロセスである. よって時効処理までは Pt-diffusion コーティングと同様に成膜した. その後, 3章と同様の条件でアルミナイズ処理を施した.

加熱試験として, サイクル加熱試験を行った. 1100°C-1h の条件で大気下で加熱, その後室温で 20min 空冷を 1 サイクルとして, 100 サイクルまで行った. また, アルミナイズ試料, Pt-アルミナイズ試料については等温加熱試験も行い, その後の組織変化を観察した. 1100°C, 大気化で加熱し, 100h まで保持した.

7.3 実験結果

アルミナイズ試料については、第3章で示した通りである。ブラスト処理面では加熱履歴にかかわらずSRZが形成し、電解研磨面、機械研磨面ではサイクル加熱後ではボイド、等温加熱後ではSDZが形成した。以下、Pt-diffusion試料、Pt-アルミナイズ試料に生じた組織変化について示す。

7.3.1 Pt-diffusion 試料，時効処理後の試料断面組織

Fig.7.1にPt-diffusion試料の時効処理後における断面組織BSE像を示す。全ての方位，表面処理において表面近傍に明るく表示される層が確認された。これは重元素であるPtが濃化したためにBSEにおいて白く見られる層であり，Pt-diffusionコーティングの形成が確認された。以後本章においてこの層をPt-diffusionにおけるコーティング層と定義する。また，BSE像下部，コーティング層と比較して暗く，ほぼ単一色に表示される領域はNi基単結晶超合金基材である。

各結晶方位，表面処理について比較すると，Fig.7.1(a),(b)に示されるブラスト処理面において，コーティング表面が荒れていることが確認できる。これはコーティング前の表面状態の影響だと考えられる。これは，アルミナイズ試料の場合と同様である。

全ての結晶方位，表面処理において，試料最表面から15-20 μm 程度の領域で多数のボイドの形成が確認された。これは，時効処理過程により試料表面からPtが拡散したことにより形成されたと考えられるが，同様のコーティングを施工した過去の報告では確認されないため，時効処理前のPtめっき層が緻密ではなかったなどの不良も要因の一つとして考えられる(7.1)。

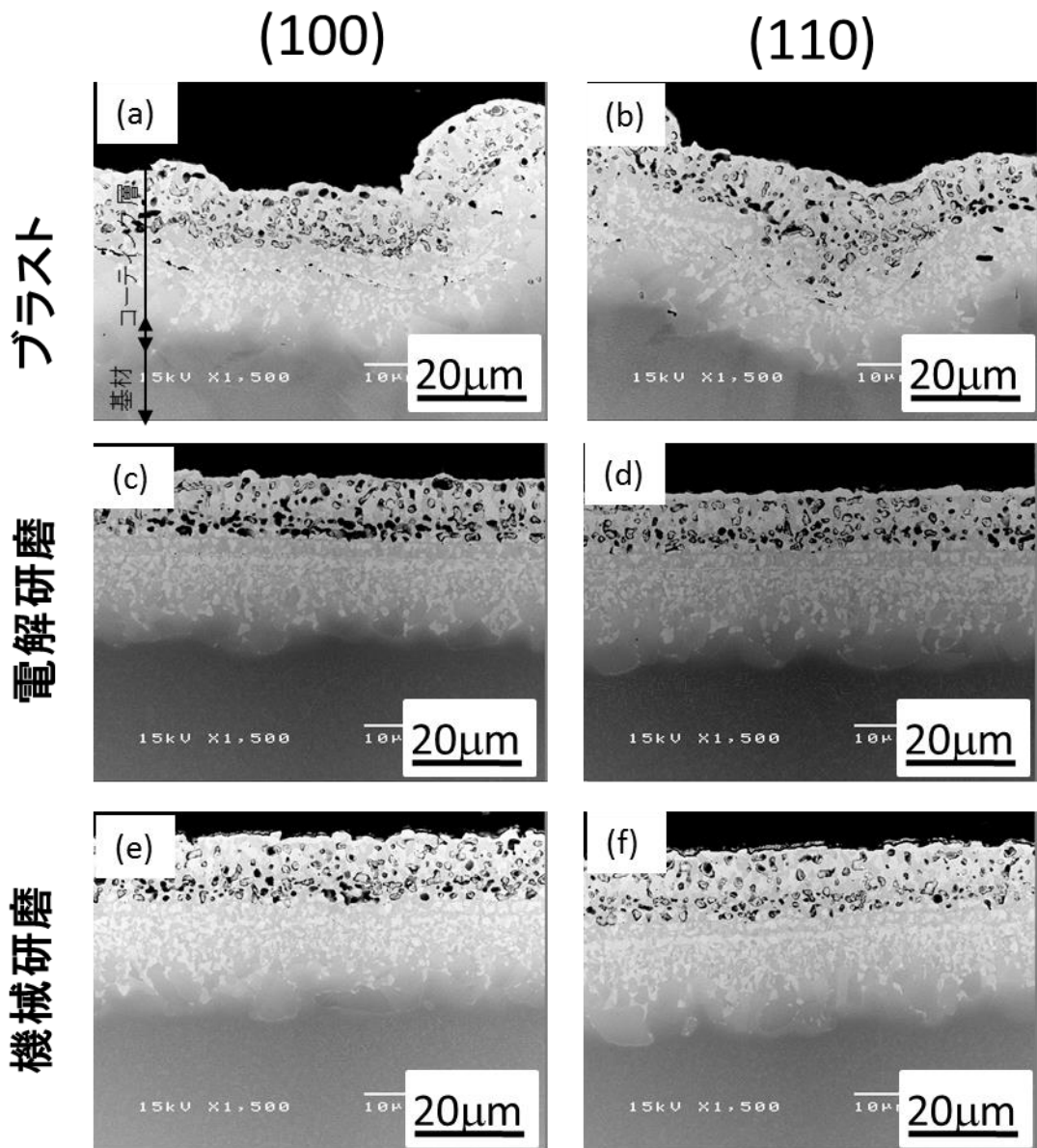


Fig.7.1 時効処理後の Pt-diffusion 試料断面 SEM 像: (a)ブラスト処理(100)及び(b) (110), (c) 電解研磨(100)及び(d)(110), (e)機械研磨(100)及び(f)(110)

Fig. 7.2, 7.3, 7.4にそれぞれ時効処理後のブラスト処理面，電解研磨面，機械研磨面のEBSDによる結晶方位解析結果を示す．この図において上部がPt-diffusionコーティング層表面基材であり，下部が基材である．

観察方位はそれぞれND(Normal Direction)，即ち紙面に垂直な方向の方位である．

EBSD像において画像下部は基材である．これは単結晶であるため，単一色を示している．一方，コーティング層ではPtの拡散に伴って多結晶化していることが確認された．

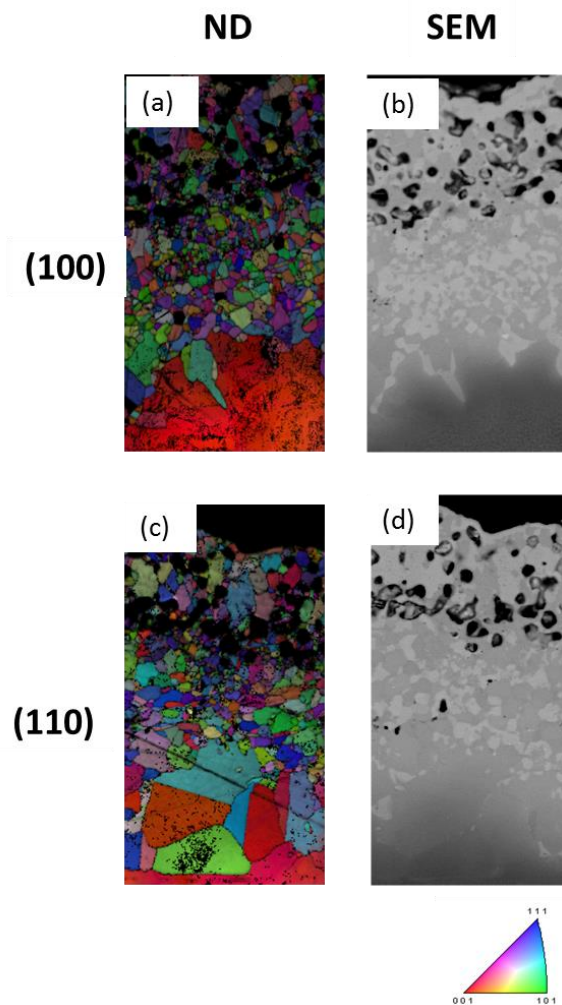


Fig.7.2 Pt-diffusion試料，時効処理後のブラスト処理面におけるEBSD解析結果：(a)(100)における方位マッピングと(b)SEM像，(c) (110)における方位マッピング及び(d)SEM像

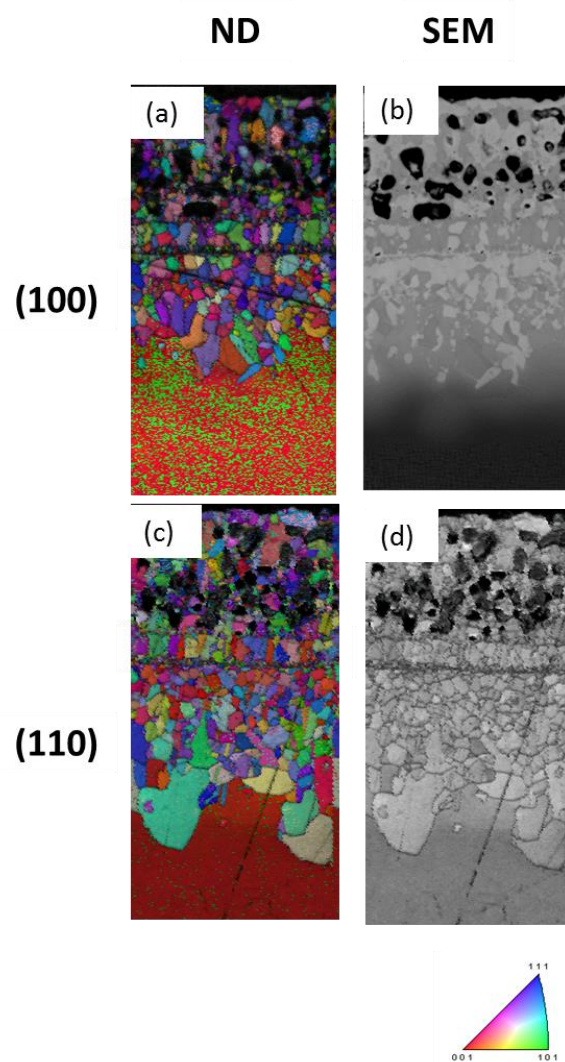


Fig.7.3 Pt-diffusion試料，時効処理後の電解研磨面におけるEBSD解析結果：(a)(100)における方位マッピングと(b)SEM像，
(c) (110)における方位マッピング及び(d)SEM像

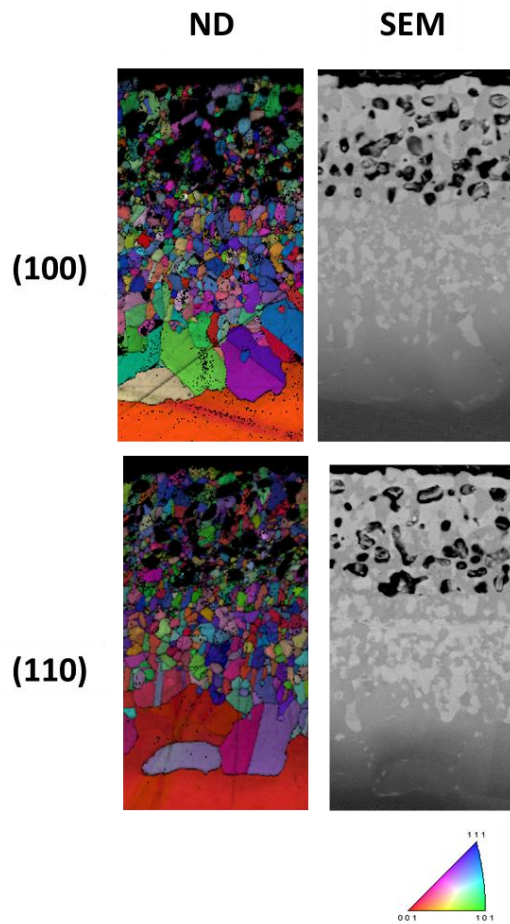


Fig.7.4 Pt-diffusion試料，時効処理後の機械研磨面におけるEBSD解析結果：(a)(100)における方位マッピングと(b)SEM像，
(c) (110)における方位マッピング及び(d)SEM像

7.3.2 Pt-diffusion 試料，サイクル試験に伴う組織変化

Fig. 7.5にPt-diffusion試料におけるサイクル試験100サイクル後の組織変化を示す．コーティング層の組織変化について着目すると，グレーに近い色の相はほぼ消失し，明るい白色のPt濃化相が斑状に形成された．またこのPt濃化相はサイクル数の増加に伴って粗大化し，また基材内部へと進展した．コーティング層表面のボイドはサイクル数に伴う粗大化が見られた．100サイクル後，コーティング層表面では粗大化したボイドが表面近傍を覆うように形成していることが確認された．しかしながら，最表面のボイドの形成領域は100サイクル後でも15 μm 程度であり，ボイド形成領域の基材方向への拡大は確認されなかった．

また，基材内部，コーティング層との界面近傍にボイドの形成が確認された．これは基材からのNi, Alの外方拡散が，Ptの内方拡散と比較し早く進行したために形成されるカーケンダルボイドであると考えられる．また，サイクル数に伴いボイド形成数も増加した．コーティング層/基材間に形成したボイド数は，サイクルに伴い増加した．また，ブラスト面では他の表面処理面に比べによりボイドの形成数が少ないことが確認された．

このように，Pt-diffusionコーティングにおいては加熱サイクルに伴いコーティング層（Pt濃化層）の成長，ボイドの形成は見られたが，SRZの形成は見られなかった．これは，アルミナイズ試料のように外部からAlの拡散浸透が生じなかった為であると思われる．

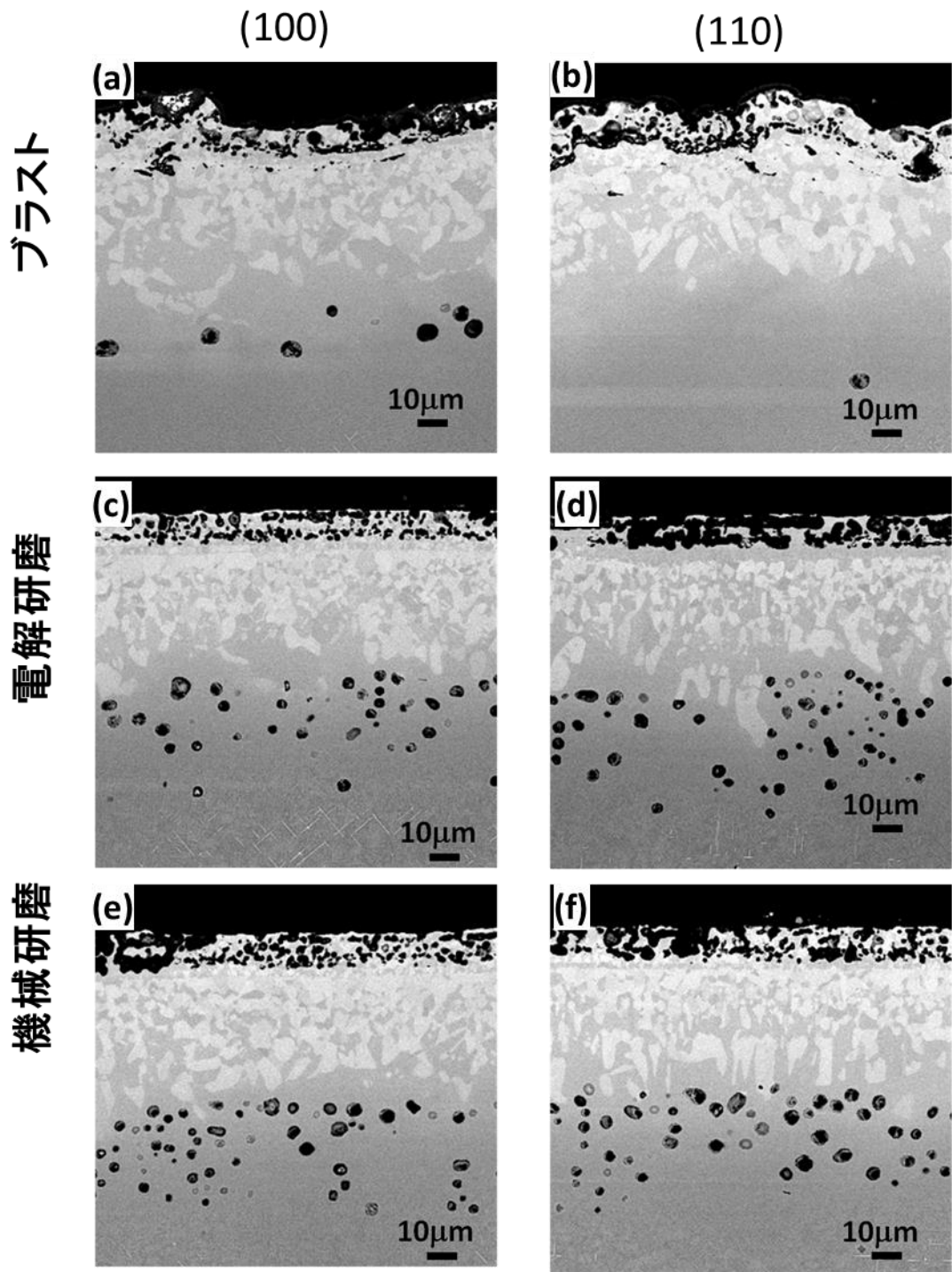


Fig.7.5 サイクル加熱試験100サイクル後のPt-diffusion試料断面SEM像:(a)ブラスト処理(100)及び(b)(110), (c) 電解研磨(100)及び(d)(110), (e)機械研磨(100)及び(f)(110)

Fig. 7.6 に各試料面の試料表面からのコーティング層の厚さを示す。また同時に時効処理後のコーティング層厚さを示した。なお、100 サイクル後の Pt-diffusion 試料においては BSE 像で白色に観察される Pt 濃化層の厚さをコーティング厚さとした。時効処理後のコーティング層厚さ平均値は $30\mu\text{m}$ 前後であり、最大はブラスト(110)面の $37\mu\text{m}$ 、最小値は機械研磨(110)面の $27\mu\text{m}$ である。ブラスト処理面において平均値からのずれ幅が大きいものの、平均では他の処理面と大きな差は見られず、また明確な結晶方位、表面処理の影響による傾向は確認されなかった。100 サイクル後においては、厚さ平均値は $55\mu\text{m}$ 前後、最大はブラスト(110)面の $59\mu\text{m}$ であり、最小値は電解研磨(100)面の $51\mu\text{m}$ である。サイクルを重ねても面ごとのコーティング層の成長に結晶方位、表面処理の影響は受けなかった。ブラスト処理面における平均値からのずれ幅は他の処理面に比較して大きいですが、時効処理後と比較するとその差は小さくなっている。

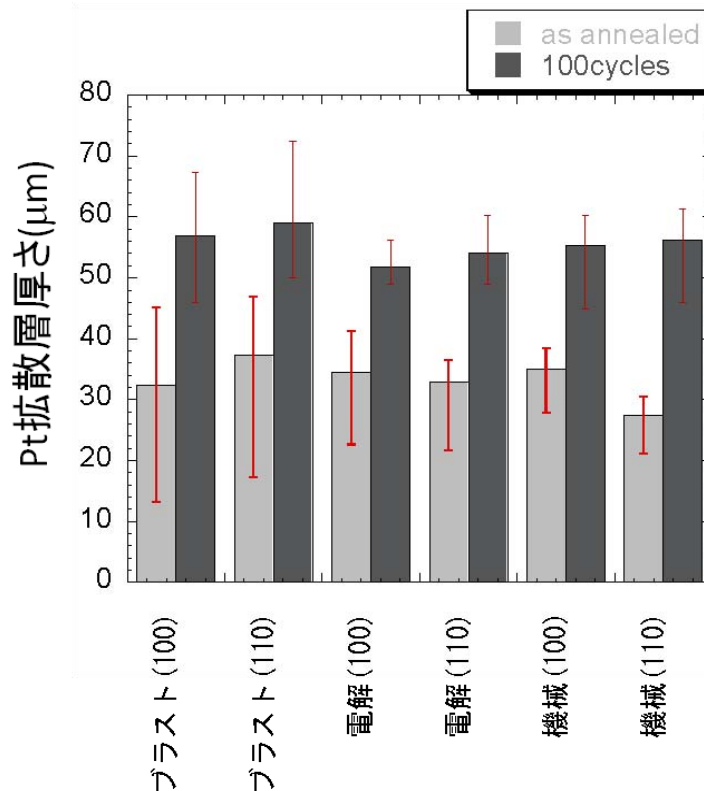


Fig.7.6 Pt-diffusion 試料における時効処理後及び 100 サイクル後の Pt 拡散層厚さ

7.3.3 Pt-アルミナイズ試料，アルミナイズ処理後の断面組織

Pt めっき及び時効処理を施した後にさらにアルミナイズ処理を施したものが Pt-アルミナイズ試料である。Fig.7.7 にアルミナイズ処理後の Pt-アルミナイズ試料断面を示す。Pt-アルミナイズ試料では表面から約 70~90 μm の領域に明るいコントラストで観察される層,その下部約 70~80 μm の領域で比較的暗いコントラストで観察される層,さらにその下部に 3~5 μm の厚さの相互拡散層が形成されている。これらの層はそれぞれ表面から順に Pt 濃度の高い bcc 構造の (Ni,Pt)Al 層, β -NiAl 層, IDZ, fcc 構造の基材といった構成であることを EBSD により確認している。本実験では,(Ni,Pt)Al 層,NiAl 層を合わせて Pt-アルミナイズ試料におけるコーティング層とした。コーティング厚さはブラスト処理

面では 165 μm ほどだが，電解研磨面，機械研磨面では 150 μm 程度であり，コーティング厚さに若干の差が見られた．またグリットブラスト処理を施した面においてはコーティング表面が荒れていることが確認できる．これは Pt-diffusion コーティングと同様にコーティング前の表面状態の影響だと考えられる．また，各面に微細な SRZ の形成が確認された．

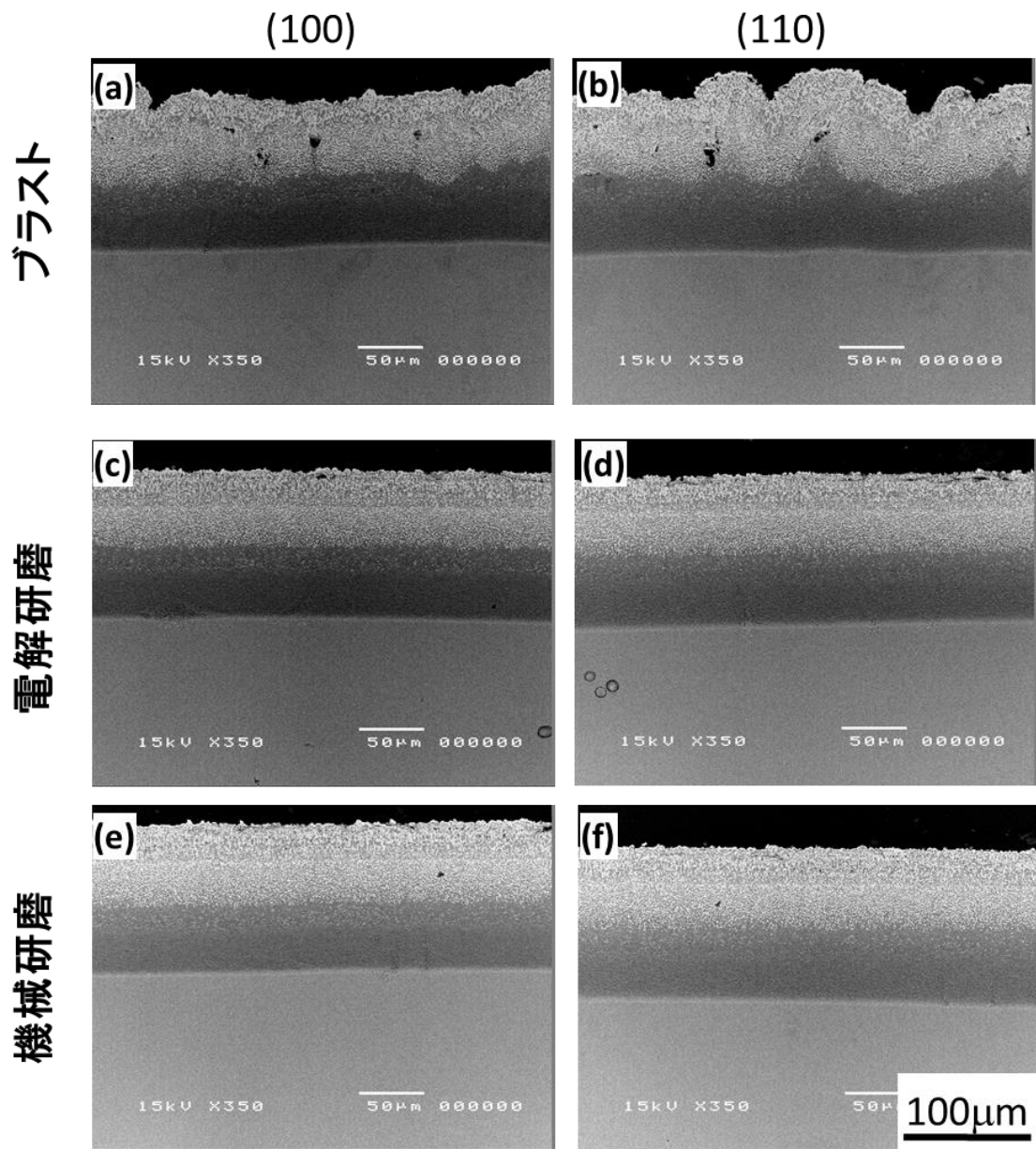


Fig7.7 アルミナイズ処理後の Pt-アルミナイズ試料における断面 SEM 像 : (a)ブラスト処理(100)及び(b) (110), (c) 電解研磨 (100)及び(d)(110), (e)機械研磨(100)及び(f)(110)

7.3.4 Pt-アルミナイズ試料，サイクル試験，等温加熱試験に伴う組織変化

次に Pt-アルミナイズ試料に生じた組織変化について述べる． Fig.7.8 に Pt-アルミナイズ試料のサイクル加熱 100 サイクル後の断面 SEM 像を示す． (Ni,Pt)Al 層と β -NiAl 層の境は 100 サイクル後では消失し，コーティング層中のコントラストの差はほぼ一様に変化した．アルミナイズ直後に見られた SRZ は表面処理に関わらず全面に形成し，サイクル加熱に伴い各面とも大きく成長していた．また，ブラスト処理面では SRZ の合間にボイドの形成が見られた．SRZ 形成厚さを面ごとに比較すると，SRZ は電解研磨(110)で最も厚くおよそ $167\mu\text{m}$ まで成長し，ブラスト処理(100)で最も薄く $136\mu\text{m}$ であった． Fig7.9 に各面の形成 SRZ 平均厚さを示す．

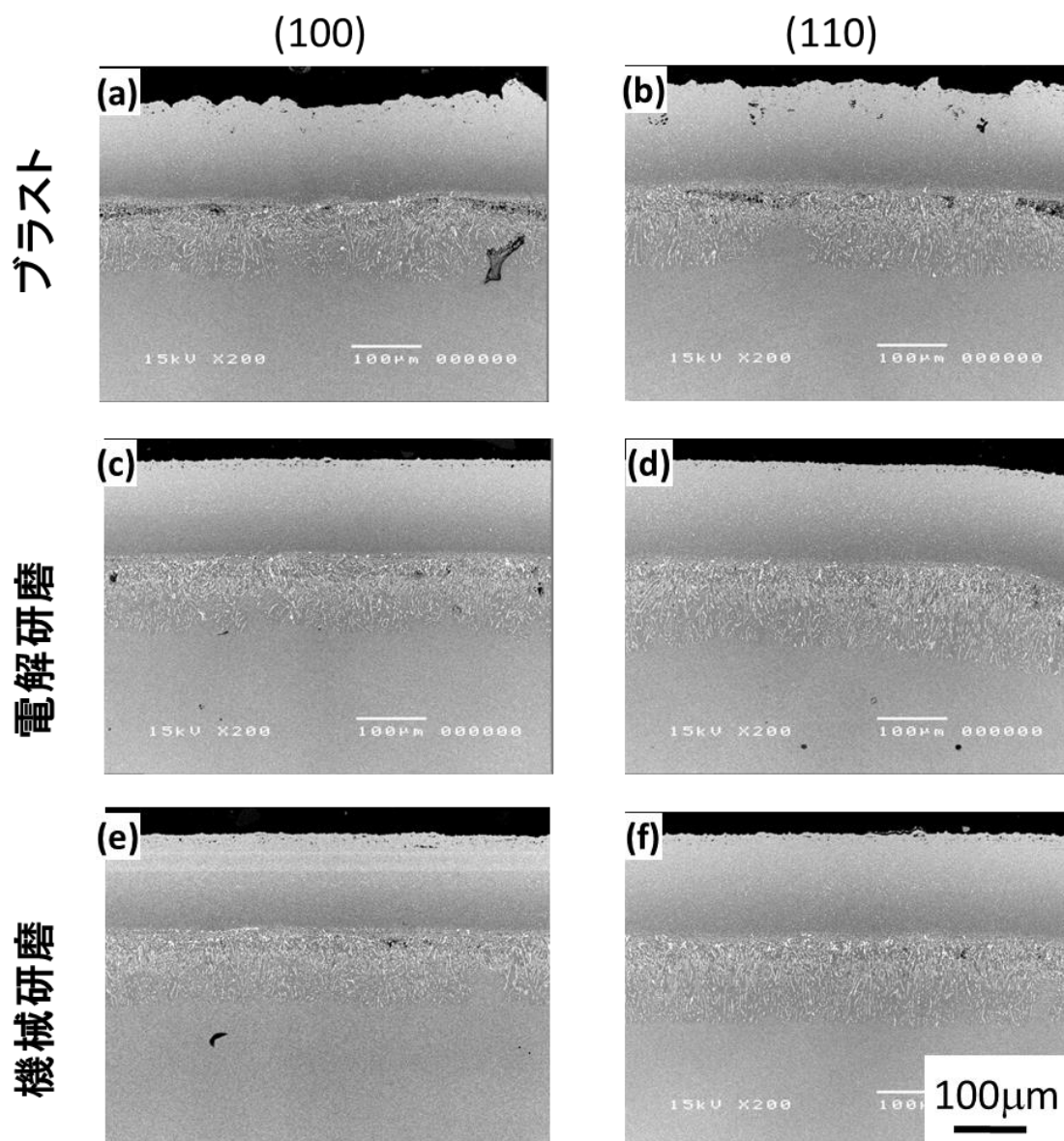


Fig.7.8 100 サイクル後の Pt-アルミナ試料における断面 SEM 像 : (a)ブラスト処理(100)及び(b) (110), (c) 電解研磨(100) 及び(d)(110), (e)機械研磨(100)及び(f)(110)

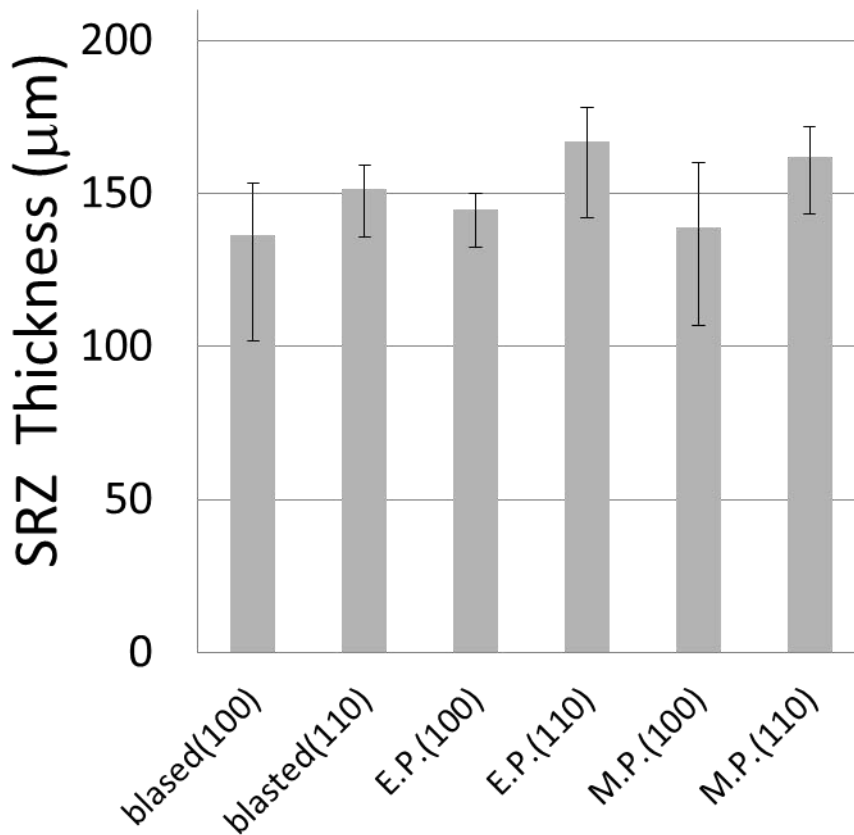


Fig.7.9 100 サイクル後の Pt-アルミナイズ試料における SRZ 形成厚さ

等温加熱試料の結果について、等温加熱 100h 後の断面 SEM 像を Fig.7.10 に示す。等温加熱試料においても SRZ は表面処理に関わらず全面に形成していることが確認された。また、サイクル加熱ではブラスト処理面で SRZ の合間にボイドの形成が見られたが、等温加熱試料では SRZ の合間に SDZ の形成が観察された。Fig7.11 に各面の形成 SRZ 平均厚さを示すが、SRZ は機械研磨(110)で最も厚くおよそ 178 μm まで成長し、ブラスト処理(100)で最も薄く約 130 μm 形成していた。

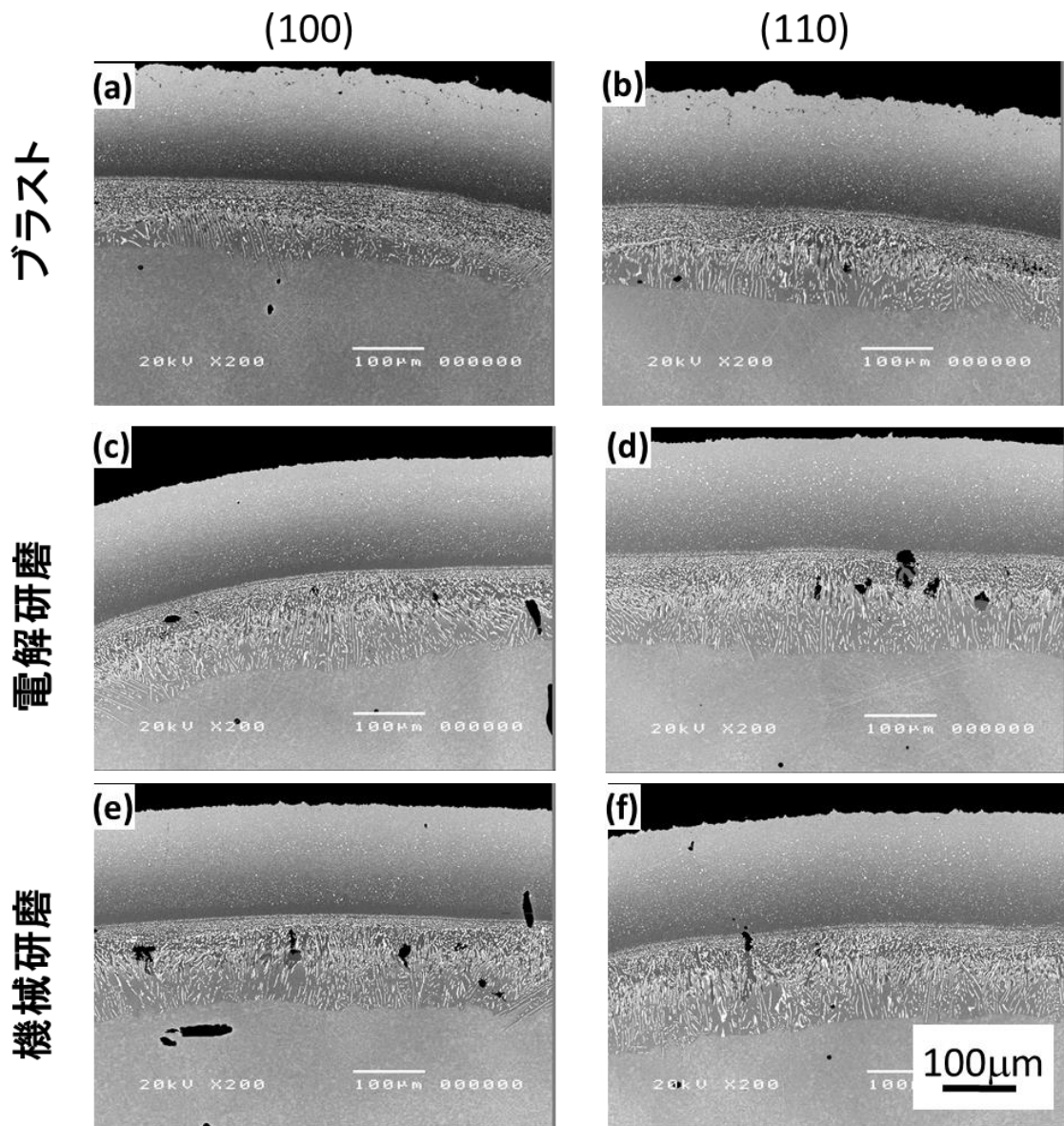


Fig.7.10 等温加熱 100h 後の Pt-アルミナ試料における断面 SEM 像 : (a)ブラスト処理(100)及び(b) (110), (c) 電解研磨(100) 及び(d)(110), (e)機械研磨(100)及び(f)(110)

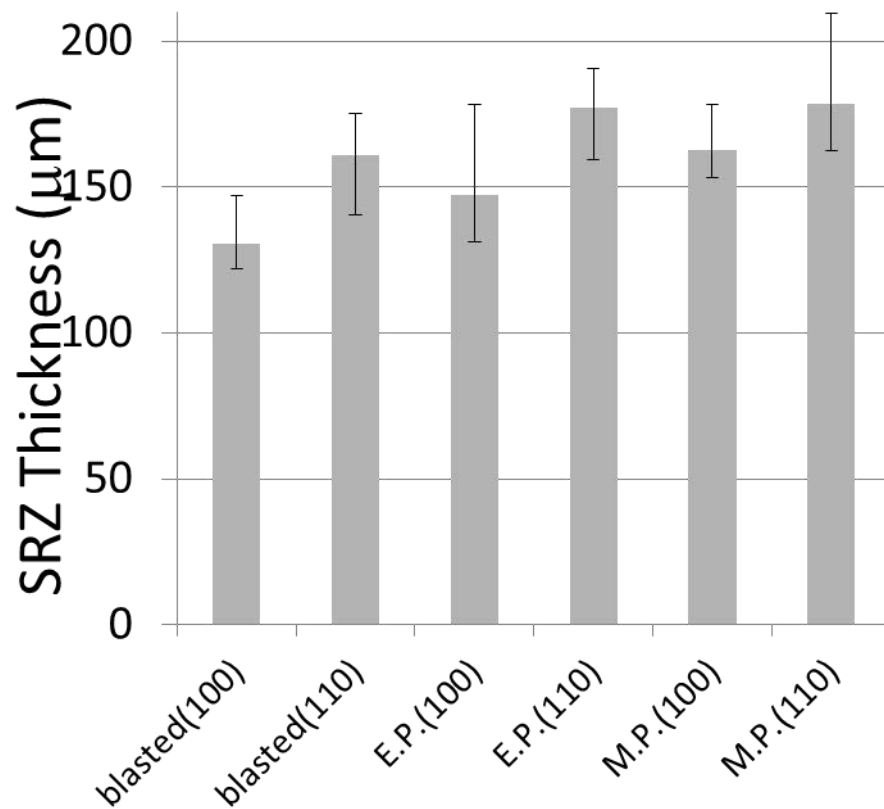


Fig.7.11 等温加熱 100h 後の Pt-アルミナイズ試料における SRZ 形成厚さ

7.4 考察

SRZ, SDZ, ボイドの形成が確認されたアルミナイズ, Pt-アルミナイズ試料に生じた組織変化について, Table.7.2 に整理した. SRZ は加熱履歴に関わらずアルミナイズ試料のブラスト処理面と Pt-アルミナイズ試料の全面で形成した. ボイドはサイクル加熱を施したアルミナイズ試料の電解, 機械研磨面に形成し, Pt-アルミナイズ中ではサイクル加熱後のブラスト処理面で若干見られた. 反対に SDZ は等温加熱を施したアルミナイズ試料の電解, 機械研磨面と, 等温加熱後の Pt-アルミナイズ試料のブラスト処理面で若干見られた. ボイドおよび SDZ の形成過程は 3 章で示したものとほぼ同じであるが, Pt-アルミナイズ試料における SRZ の形成は 2 章に示したものと大きく異なっている. 以下, この要因について考察する.

Table 7.2 アルミナイズ, Pt-アルミナイズ試料に生じた組織変化の一覧

	アルミナイズ		Pt-アルミナイズ	
	サイクル	等温	サイクル	等温
ブラスト	SRZ	SRZ	SRZ+void	SRZ+SDZ
電解研磨	Void	SDZ	SRZ	SRZ
機械研磨	Void	SDZ	SRZ	SRZ

アルミナイズ試料における SRZ 形成については、これまで 2 章、3 章で示した様にコーティング施工前の表面に導入されたひずみにより形成が促進される。アルミナイズコーティングにおいてコーティング前にブラスト処理等大きな表面歪みを導入すると、処理中の高温によって基材表面の多結晶化が起こり、この多結晶部の粒界を通じて Al の内方拡散が促進され、SRZ が形成される。また、SRZ 形成部では形成していない領域と比べて Al 濃度が高くなることが確認されている (7.2)。

しかしながら、Pt-アルミナイズ試料において基材表面はめっき後に時効処理を施しているため、表面処理による残留ひずみの影響は考えにくい。実際、Pt-アルミナイズコーティングを施した試料においては、表面処理条件に関わらず SRZ の形成が観察されている。

Pt-アルミナイズコーティングの場合、アルミナイズ処理の前に基材表面に Pt を被覆し、その後時効処理を行い Pt の拡散層を形成させている点が基材に直接被覆したアルミナイズ試料と大きく異なる。この Pt 拡散層が SRZ 形成に働いた可能性について考察する。サイクル加熱後の Pt-diffusion 試料に示されるように、めっき材に時効処理を施し、長時間加熱試験にかけた場合では、SRZ の形成は確認されない (7.3)。また、TCP 相中に Pt は存在せず、SRZ 層中にも濃化していないことを確認している。さらに、Ni-Al-Pt 多元系状態図から、Ni 基合金中に Pt を単純添加することで合金中の γ 相の相比が増加することが考えられる (7.4)。TCP 相は添加元素の固溶限の低い γ' 相に形成し、固溶限の大きい γ 相中には形成しない (7.5)。これらのことから、Pt の存在が SRZ の形成を促進したとは考えにくい。

しかしながら、Pt 拡散層の形成により、基材表面には大きな組織変化が生じる。Fig.7.2, 7.3, 7.4 に示した様に、時効処理後の表面近傍の Pt 拡散領域においては多数の結晶がランダムに配向していることが確認できる。これは Pt 拡散層が多結晶領域で

あることを示している。この様に表面が多結晶化した理由として、Pt を電気めっき法によって被覆する際、めっき層に残留応力が生じた事、またその後の時効処理により Pt の拡散とめっき時に生じた応力が多結晶化を引き起こしたことが予想される。この多結晶領域である Pt 拡散層がアルミナイズ処理時に相互拡散、特に Al の内方拡散を促進し、再結晶を伴う組織である SRZ を形成、成長させたことが考えられる。さらに、Pt は Al の活量を低下させ、Al の拡散を促進させることが知られている^{7.3)}。実際、Fig.7.5 に示されるように Pt-アルミナイズでは初期のコーティング厚さが 150 μm 程度であり、アルミナイズ試料のコーティング厚さ約 95 μm と比較して厚く形成されている。このため、コーティングから基材への Al の浸透量がさらに増加し、SRZ の形成を促進したことも考えられる。

このように、Pt そのものではなく、Pt 拡散層の形成による表面の多結晶化及び基材への Al の拡散浸透量の増大が Pt-アルミナイズ試料における SRZ 形成の大きな要因であると予想される。

7.5 小括

- 1) Pt-アルミナイズ試料においては加熱履歴に関わらず SRZ が形成された。これは Pt めっき後の時効処理過程においてめっき内の残留応力が緩和されたことに伴い生じる基材表面近傍の Pt 拡散層の多結晶化が Al の内方拡散を促したためであると考えられる。
- 2) Pt-diffusion 試料においては Pt と Al,Ni の拡散速度の違いによると思われるボイドの形成のみが確認された。

参考文献

- 7.1) 安井義人：芝浦工業大学修士論文
- 7.2) K. Kasai, H. Murakami, S. Kuroda and H. Imai: *Mater. Trans.* **52** (2011) 1768-1772.
- 7.3) Y. Yasui, H. Murakami, M. Yoshida, A. Sato, A. Tateno, S. Kuroda and H. Imai: *J. Japan. Inst. Metals* **73** (2009) 913-918.
- 7.4) S. Hayashi, S. I. Ford, D. J. Young, D. J. Sordelet, M. F. Besser and B. Gleeson: *Acta Mater.* **53** (2005) 319-3328.
- 7.5) C. M. F. Rae, M. S. Hook and R. C. Reed: *Mater. Sci. and Eng. A* **396** (2005) 231-239.

第 8 章 総括

現在，炭酸ガスの排出量削減のため，熱機関の高効率化が進められている．高効率化のためには熱機関の運転温度上昇が有効であり，構成部材の耐熱・耐酸化特性の向上は必須となっている．そのため，現在のジェットエンジンは Ni 基単結晶超合金の上に様々な耐熱・耐酸化コーティングが施されて使用されている．

しかしながら，耐酸化コーティングを施したタービンブレードが高温環境にさらされ続けた際に，基材とコーティングの元素が互いに拡散し，新しく有害層を形成してしまうことが知られている．このような組織変化は Ni 基超合金の持つ γ/γ' の二相組織を破壊し，基材の機械的特性低下やコーティングの劣化を引き起こす．

本研究では，耐酸化コーティングを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化に及ぼす結晶方位，表面加工，残留歪みなどの影響について分析し，界面近傍に生じる組織変化の形成・成長機構を明らかにすることを目的とした．本章では，各章で得られた知見について述べるとともに，その組織変化とその要因に関して整理を行うとともに，本研究の総括を行う．

8.1 本実験の総括

第 1 章で研究背景および研究目的について記した．第 2 章は耐酸化コーティングとしてアルミナイズを行った使用について，基材結晶方位，表面処理，加熱履歴が組織変化に及ぼす影響について実験し，その結果強い表面処理により基材に残留歪みが導入された場合 SRZ が形成すること，残留歪みが存在しない場合はサイクル加熱でボイドが，等温加熱で SDZ が形成すること．これらの組織変化は界面近傍の応力緩和による元素拡散の結果であることが明らかとなった．

第 3 章は表面処理により導入された残留歪みの影響について詳細に検討し，残留歪み量の増加に伴い初期の SRZ 形成量が増

加すること、形成した SRZ の成長は拡散律速であることが明らかとなった。また、SRZ 形成は残留歪みがアルミナイズ処理時の高温により基材表面の多結晶化を引き起こすこと、この多結晶領域の粒界を通じて Al の内方拡散が促進されることが原因であることを突き止めた。

第 4 章は SRZ の観察について、新たに 3 次元可視化を行いその特徴を調査する手法について検討した。結果、SRZ 領域の個々の結晶粒の 3 次元像を作製することに成功し、その形状が非常に複雑であり、また互いに絡むように連結していることが明らかとなった。また、この SRZ 領域には双晶が多く含まれており、結晶粒の複雑化は双晶の形成とともに生じたと考えられる。

第 5 章は異なる基材を用いた場合の組織変化の影響について述べ、第 6 章ではその合金を用いて組織変化が耐酸化特性に及ぼす影響について述べた。ブラスト処理と機械研磨処理という異なる表面処理を施し、SRZ とボイドの異なる組織を形成させた試料を比較した結果 SRZ の形成したブラスト処理試料でより顕著な耐酸化特性の低下が見られた。これはコーティング中の Al が、SRZ を通じた内方拡散により多く消費されたためであると考えられる。

第 7 章では、アルミナイズに加え、Pt-diffusion コーティング、Pt-アルミナイズコーティングを施した試料に生じる組織変化を観察し比較した。Pt-diffusion コーティングでは SRZ などの有害層の形成は見られないが、Pt-アルミナイズコーティングにおいては表面処理に関わらず SRZ が形成した。これは Pt をメッキした際の残留応力がその後の熱処理によって多結晶化した Pt 拡散層を作ることが原因であると考えられる。この Pt 拡散層の粒界を通じて Al の内方拡散が促進されること、また、Pt が Al の活量を低下させることにより大きな活量勾配が生じ、Al の拡散浸透量が増加したことが SRZ 形成を引き起こしたことが明らかとなった。

これらの結果から，**SRZ**，**SDZ** ボイド形成・成長の機構について整理する．本研究において，強いブラスト処理を施したアルミナイズ試料と Pt-アルミナイズ試料において **SRZ** が形成した．一方，機械研磨，電解研磨試料など表面ひずみの小さな試料にアルミナイズ処理を施した試料では，サイクル加熱時にボイドが，等温加熱時に **SDZ** が形成した．このうち，**SRZ** は再結晶を伴う組織変化であり，**SDZ**，ボイドは再結晶を伴わない組織変化である．**SRZ** 形成においては，アルミナイズ処理前の基材の表面状態が大きく寄与している．アルミナイズ試料ではそれは強い残留歪みであり，Pt-アルミナイズでは Pt 拡散層の形成である．これら，多結晶化した，あるいは高温で多結晶化する領域が基材表面に存在した場合，アルミナイズ処理時に多結晶領域を通じた粒界拡散が促進される．その結果，**SRZ** が形成される．

一方，このような粒界拡散を促進する要因がない場合，すなわち表面に多結晶層も残留歪み領域もない場合は，再結晶を伴わない組織変化が生じる．すなわち **SDZ**，ボイドである．これらの組織変化は，基材/コーティング界面近傍で生じる相互拡散のうち，基材中の Ni の外方拡散が影響している．この外方拡散を促進させる要因は，基材/コーティング界面で線膨張係数の違いにより生じる界面方向の応力である．**SDZ** の場合は，この Ni の外方拡散が進行することにより基材中の拡散速度の遅い Mo, Re 等が濃化し，結果として析出物を形成するという過程が予想される．一方のボイドではサイクル加熱の冷却時に，加熱時とは逆方向の応力が生じることが予想される．この応力緩和のために相互拡散界面近傍の基材側に微小なボイドが形成し，その後の加熱時に外方拡散により微小なボイドの成長が促進される．結果，多数のボイドが界面近傍の基材に観察される．以上，それぞれの組織変化の場合分けについて，**Fig.8.1** に整理して示す．

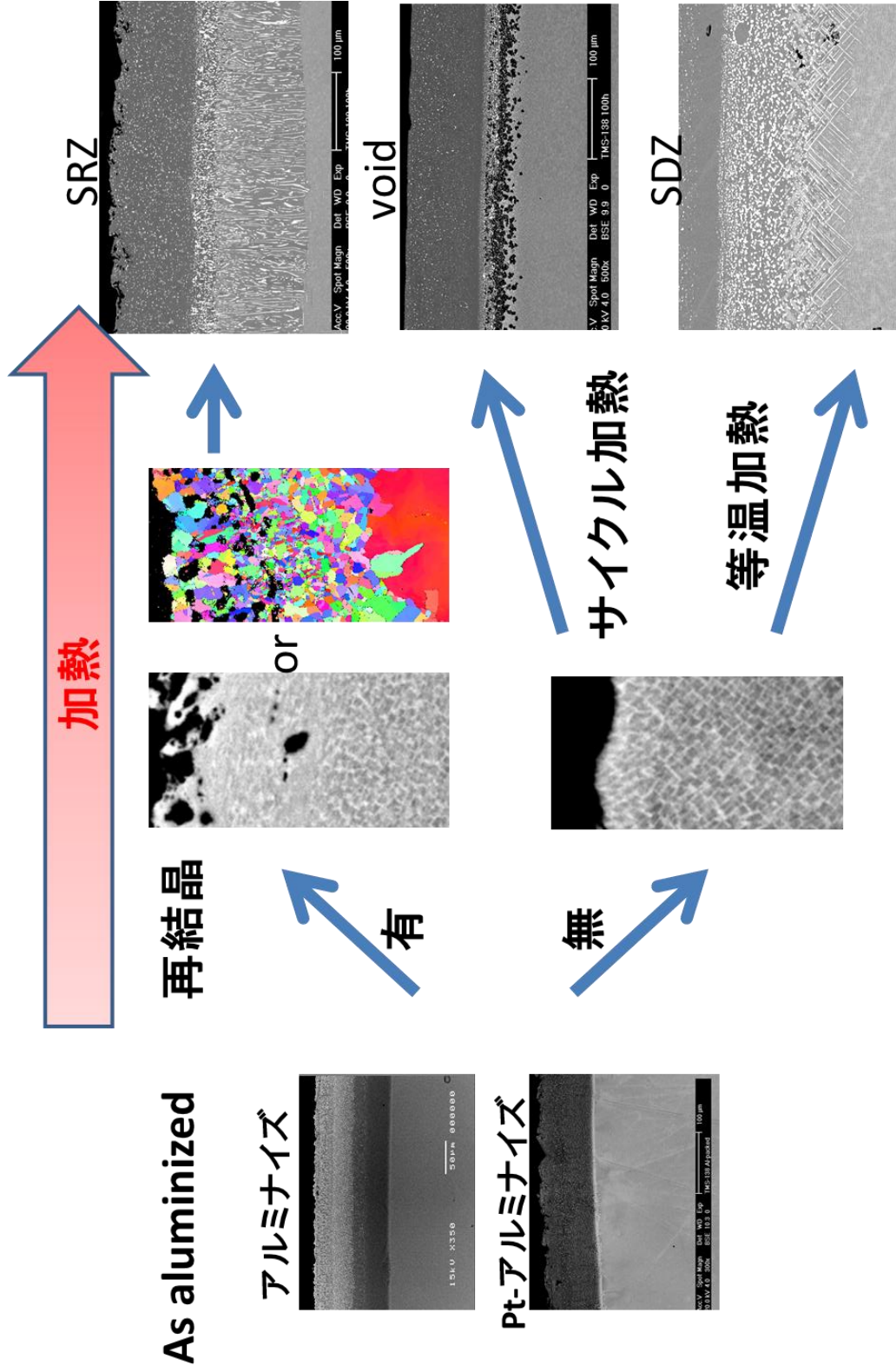


Fig.8.1 本研究において観察された各組織変化とその形成条件

謝辞

本論文をまとめるに当たりまして、多大なるご指導・ご教示を賜りました芝浦工業大学工学部材料工学科教授 野田和彦先生に心から感謝を申し上げます。また、本研究は独立行政法人物質・材料研究機構、高温表面キネティックスグループで行われたものであり、グループリーダー 村上秀之博士より研究遂行に関し多大なるご指導を賜りましたことをここに御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、数多くの方々に多大なご助力を頂きました。めっき試料作製にご協力頂きました村上博道様，分析試料作製，SEM 分析にご協力頂きました杉本敬子様，田澤亜美様，試料研磨，機械加工，試料研磨について数多くの有益な助言を賜りました中里浩二様，ラウエ試験に関して御指導頂きました横川忠晴博士，拡散と組織変化に関する考察についてご意見を下さった大出真知子博士，ここに感謝の意を申し上げます。また，高温表面キネティックスグループの下田一哉博士，張 炳國博士，武江智子様，Xiao Wenlong 様にお礼を申し上げます。また 3次元像作成実験はイギリス，Loughborough University にて遂行いたしました。研究室に受け入れてくださった Prof. Rachel Thomson, 3D 解析全般にわたり多大なご指導を頂いた Dr. Geoff West, イギリスでの大学生活をサポートして下さった鈴木彩博士に厚く御礼申し上げます。また，大学における研究生活について様々なサポートして頂いた材料化学研究室の皆様にごここで感謝の意を示させていただきます。

また，本研究を御審査下さいました村上雅人学長，下条雅幸先生，弓野健太郎先生，篠原正博士，ここに御礼申し上げます。

最後に，この芝浦工業大学で勉強させてくれた両親に深く感謝の意を申し上げます。

本研究は一部 JSPS 科研費 2410616 の助成を受け行われました。ここに御礼申し上げます。

研究業績

査読付き論文及びプロシーディング

- 1) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 今井八郎: アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の微細組織変化に及ぼす表面処理及び結晶方位の影響, 日本金属学会誌, 74 巻 1 号, (2012) 19-23
- 2) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦: アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の加熱履歴に伴う微細組織変化, 日本金属学会誌, 76 巻 6 号, (2012) 402-406
- 3) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami, Seiji Kuroda and Hachiro Imai: Effect of Surface Treatment and Crystal Orientation on Microstructural Changes in Aluminized Ni-based Single-Crystal Superalloy, Materials Transactions, (2011) Vol.52, Number 9, 1768-1772
- 4) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami, Kazuhiko Noda: Effect of Thermal History on Microstructural Changes in Aluminized Nickel-Based Single-Crystal Superalloy, Materials Transactions, (2013) Vol.54, Number 12
- 5) 松村吉隆, 村上秀之, 笠井一輝, 村上博道, 野田和彦: Pt 拡散コーティングにおける組織制御と耐酸化性の向上, 日本金属学会誌, (2012) 76 巻 5 号, 321-326
- 6) F. H. Latief, Koji Kakehi, Hideyuki MURAKAMI and Kazuki KASAI: INFLUENCE OF CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION ON CREEP BEHAVIOR OF ALUMINIZED NI-BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOYS, Proceedings of Superalloys 2012, (2012) Vol.12, 311-320

査読無し論文及びプロシーディング

- 1) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦, 耐酸化コーティングを施したニッケル基単結晶超合金 TMS-138 の組織変化, 耐熱金属材料 123 委員会研究報告, (2011) 52 巻 1 号, 21-28

- 2) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami, and Kazuhiko Noda, SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY COATINGS -EFFECTS OF SURFACE TREATMENT AND SURFACE CRYSTAL ORIENTATION-, Proceedings of SEATUC2012, (2012) Vol. 6, 45-1~45-4
- 3) Hideyuki Murakami, Kazuki Kasai, Seiji Kuroda: Effect of Surface Treatments and Coating Processes on Microstructural Changes of Bond-Coated Ni-based Superalloys, Proceeding of ICRAIEST-2009, (2009) Vol.1 No.1, 2-14
- 4) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Yoshitaka Matsumura, Akihiro Sato, Akira Tateno, Hiroki Yoshizawa, Kazuhiko Noda: Effect of Ir Addition to Pt-Based Oxidation Resistant Coatings, Proceedings of HTCPM 2012, (2012) CD-ROM

解説

- 1) 村上秀之, 笠井一輝: 耐酸化コーティングを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化, 高温学会誌, (2011) 37 巻 5 号, 260-263

国際会議における発表 (口頭)

- 1) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami and Kazuhiko Noda: SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY COATINGS -EFFECTS OF SURFACE TREATMENT AND SURFACE CRYSTAL ORIENTATION-, South East Asian Technical Universities Consortium (SEATUC) 2012, Bangkok, Thailand, March 2012
- 2) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami and Kazuhiko Noda: Influence of surface deformation on microstructural changes in aluminized Ni based single crystal superalloys, High Temperature Materials, Loughborough, UK, October 2012
- 3) Hideyuki Murakami, Kazuki Kasai, Seiji Kuroda: Effect of Surface Treatments on Microstructural Changes of aluminized Ni-based Superalloys, Gordon Research Conference, High Temperature Corrosion, Colby-Sawyer College, New London, NH, the USA, July

2009

- 4) Hideyuki Murakami, Kazuki Kasai, Seiji Kuroda: Effect of Surface Treatments and Coating processes on Microstructural Changes of Bond-Coated Ni-based Superalloys, 2nd German-Japanese TBC Workshop, 立命館大学,京都市,日本(Japan), May 2009
- 5) Hideyuki Murakami, Kazuki Kasai, Seiji Kuroda: Effect of Surface Treatments and Coating Processes on Microstructural Changes of Bond-Coated Ni-based Superalloys, ICRAIEST-2009, Mangalagangthri, India, November 2009
- 6) Hideyuki Murakami, Kazuki Kasai, Seiji Kuroda: Effect of Surface crystal orientation on on Microstructural Changes of Bond-Coated Ni-based single crystal Superalloys, Int. WS for the Next Generation Oxidation resistant Coatings, 北海道, 日本, February 2010
- 7) Hideyuki Murakami, Kazuki Kasai, Yoshito Yasui: Microstructural Changes of bond-coated Ni-based single crystal superalloys, Effect of pre-surface treatment, surface crystal orientation and coating, Superalloys2010, 淡路島 日本, September 2010
- 8) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Yoshitaka Matsumura, Distribution of Ir in Pt-Ir based alloy coatings, Gordon Research Conference, High Temperature Corrosion, New London, USA, July 2011
- 9) Hideyuki Murakami, Takeru Mori, Yoshitaka Matsumura, Kazuki Kasai, Seiji Kuroda: Oxidation resistant coating activities in High Temperature Materials Unit, IMS- NIMS Workshop on Materials for Human Society, Hanoi, Vietnam, February 2012
- 10) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Yoshitaka Matsumura, Akihiro Sato, Akira Tateno, Hiroki Yoshizawa, Kazuhiko Noda: Effect of Ir Addition to Pt-Based Oxidation Resistant Coatings, 8th International Symposium on High Temperature Corrosion and

Protection, Marseille, France, May 2012

- 11) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Yoshitaka Matsumura: Microstructural changes in bond-coated Ni-based single crystal superalloys, International Workshop on Materials in Harsh Environments, 北海道, 日本, August 2012
- 12) F. H. Latief, Koji Kakehi, Hideyuki MURAKAMI and Kazuki KASAI: INFLUENCE OF CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION ON CREEP BEHAVIOR OF ALUMINIZED NI-BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOYS, 12th International Symposium on Superalloys, Pennsylvania, USA, September 2012
- 13) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Yoshitaka Matsumura: Development of Pt-based two layered coatings for oxidation protection, EFC Workshop: Beyond Single Oxidants, Frankfurt, Germany, September 2012
- 14) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Yoshitaka Matsumura: Microstructural change of coated Ni-based superalloys, Energy Materials 2012: Conference and Symposia comprising, Loughborough, UK, October 2012
- 15) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Seiji Kuroda: Microstructural change of Ni-base single crystal superalloys with oxidation resistant coatings, 3rd Japanese - German TBC Workshop, München, Germany, June 2013
- 16) Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI: Characterization of Ni-based single crystal superalloys with oxidation resistant coatings, IUMRS-ICAM 2013, 青島, 中国, September 2013

国際会議における発表（ポスター）

- 1) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami, Seiji Kuroda and Kazuhiko Noda, Microstructural Changes of Aluminized and Pt-Aluminized Ni-based Single Crystal Superalloys, Superalloys2010, 淡路島

日本, September 2010

- 2) Kazuki Kasai, Yoshito Yasui, Kazukiko Noda, Hideyuki Murakami, Surface crystal orientation dependence of bond-coated Ni-based single crystal superalloys Their microstructural changes and oxidation resistance, ISHOC-10, 逗子 日本, November 2010
- 3) Kazuki Kasai, Hideyuki Murakami and Kazuhiko Noda: Effect of Thermal History on Microstructural Changes in Aluminized Nickel Based Single Crystal Superalloy, NIMS Conference 2012, 茨城, 日本, June 2012
- 4) Yoshitaka Matsumura, Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Hiromichi Murakami, Kazuhiko Noda: Development of Pt-Based Two Layered Coating for Oxidation Resistance, 8th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection, Marseille, France, May 2012
- 5) Yoshitaka Matsumura, Hideyuki Murakami, Kazuki KASAI, Hiromichi Murakami, Kazuhiko Noda: Development of Pt-Based Two Layered Coating for Oxidation Resistance, NIMS Conference 2012, 茨城, 日本, June 2012

国内学会における発表（口頭）

- 1) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 今井八郎, アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の微細組織変化に及ぼす結晶方位と表面処理の影響, 2009年春季日本金属学会講演大会, 2009年3月
- 2) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦, アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の酸化挙動に及ぼす結晶方位と表面処理の影響, 2009年秋季日本金属学会講演大会, 2009年9月
- 3) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦, Pt-アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化に及ぼす表面処理と結晶方位の影響, 2010年秋季日本金属学会講演大会, 2010年9月
- 4) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦, 耐酸化コーティングを施したニッ

- ケル基単結晶超合金 TMS-138 の組織変化, 耐熱金属第 123 委員会研究会 (H23-3), 2011 年 3 月
- 5) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦, Pt-アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の酸化試験に伴う微細組織変化, 日本金属学会関東支部学生講演発表会, 2011 年 6 月
 - 6) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦: Pt-アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の酸化試験に伴う微細組織変化, 日本金属学会関東支部学生講演発表会, 2011 年 6 月
 - 7) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦: 耐酸化コーティングを施した Ni 基単結晶超合金の加熱履歴に伴う微細組織変化, 2011 年秋季日本金属学会講演大会, 2011 年 11 月
 - 8) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦: 耐酸化コーティングを施したニッケル基単結晶超合金に生じる組織変化, NIMS, 東北大多元研連携ラボ第 8 回公開シンポジウム, 2012 年 11 月
 - 9) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦: アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化に及ぼす基材表面処理の影響, 2013 年春季日本金属学会講演大会, 2013 年 3 月
 - 10) 松村吉隆, 村上秀之, 笠井一輝, 村上博道: Pt 拡散コーティングにおける組織制御と耐酸化性の向上, 2011 年秋季日本金属学会講演大会, 2011 年 11 月
 - 11) 松村吉隆, 村上秀之, 笠井一輝, 村上博道: Pt 拡散コーティングにおける組織制御と耐酸化性の向上, 第 8 回ヤングメタラジスト研究交流会, 2011 年 10 月
 - 12) 大坪大志, 笠井一輝, 村上秀之, 御手洗容子, 野田和彦: Ni-Al 合金粉末を用いた Ir へのアルミナイズ手法の開発, 2012 年春季日本金属学会講演大会, 2012 年 3 月
 - 13) 笠井一輝, 村上秀之, Rachel Thomson, Aya Suzuki-Shin, Geoff West, 野田和彦: アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金に形成する二次反応層の三次元解析, 2013 年秋季日本金属学会講演大会, 2013 年 9 月

- 14) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦: アルミナイズを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化, 第1回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会, 2014年1月

国内学会における発表 (ポスター)

- 1) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦, Pt-めっきを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化に及ぼす結晶方位と表面処理の影響, 2010年春季日本金属学会講演大会, 2010年3月
- 2) 笠井一輝, 村上秀之, 黒田聖治, 野田和彦, Pt-めっきを施した Ni 基単結晶超合金の組織変化に及ぼす結晶方位と表面処理の影響, 第一回 NIMS 国際クラスターシンポジウム, 2010年4月
- 3) 笠井一輝, 村上秀之, 野田和彦, Ni 基単結晶超合金における表面残留歪みがコーティング後の組織変化に及ぼす影響, 2012年秋季日本金属学会講演大会, 2012年9月
- 4) 松村吉隆, 村上秀之, 笠井一輝, 野田和彦: 新規拡散コーティングの組織変化と耐酸化性における Ir 添加の影響, 2012年秋季日本金属学会講演大会, 2012年9月

その他

- 1) 2nd Place Poster Award 受賞: Microstructural Changes of Aluminized and Pt-Aluminized Ni-based Single Crystal Superalloys, Superalloys2010 において
- 2) Poster Award 受賞: NIMS Conference 2012 において
- 3) 日本学術振興会特別研究員 DC2: 2012-2013