

氏名（本籍） 水 津 竜 夫（島根県）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第930号
学位授与の日付 平成29年3月18日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目 耐高温酸化特性に優れた APS-MCrAlY 合金
皮膜の形成に関する研究

論文審査委員 (主査) 教授 荒井 正行
教授 中曽根祐司 教授 佐々木信也
教授 向後 保雄 教授 萩原 慎二

論文内容の要旨

本論文は、高温酸化特性に優れた APS-MCrAlY 合金皮膜を開発することを目的としている。ここで、APS とは大気圧プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spraying) であり、大気中で発生させたプラズマジェットに原料粉末材料を投入し、被成膜基材上に溶解、堆積させることで皮膜を形成するプロセス技術である。一方、MCrAlY (M=Ni, Co, CoNi, NiCo 等) 合金は優れた耐酸化特性を有する超合金であり、耐熱コーティングとして 1960 年代に開発が進められた。現在ではガスタービン動翼を高温燃焼ガスから保護するための熱遮蔽皮膜の中間層として使用されている。

現状では、MCrAlY 合金皮膜は成膜中に生じる内部酸化を防止する、さらには緻密な皮膜組織を形成するために、減圧プラズマ溶射 (LPS)、高速ガスフレイム溶射 (HVOF) といったプロセス技術が用いられている。しかし、これらはプロセスコストが高いことが問題点とされている。これに対して本研究で注目している APS はプロセスコストが最も低いものの、大気中で成膜するために皮膜中には内部酸化が生じるとともに、皮膜組織も緻密さに欠ける。プロセス技術と材料科学の両面から APS のもつ本質的な問題点を克服できれば、工学的に重要

な成膜技術が提案できるものと考えられた。そこで本研究では、上述した工学的な背景に鑑みて実施したものである。以下、研究の流れに沿って章ごとに要旨を述べる。

第2章では、APS-MCrAlY合金皮膜の高温酸化特性を調査した結果について述べている。ここで高温酸化特性は、酸化層厚さを比較することで特徴づけられる。MCrAlY合金の代表的な組成であるCoNiCrAlY合金皮膜をAPS、LPSおよびHVOFによって成膜し、高温酸化特性について比較した。その結果、LPS、HVOFによる合金皮膜の酸化層厚さが最も薄く、耐酸化特性に優れることが確認された。これら合金皮膜の酸化層は、主としてAlの酸化物であり、その厚さは極めて薄い。一方、APSによる合金皮膜においては、Al以外にNiやCoの元素も含まれ、皮膜の内部酸化も認められた。化学分析結果によれば、APS-MCrAlY合金皮膜の高温酸化特性が他の皮膜に比べて劣っていたのは、皮膜中のAlが内部酸化に消費され、激しく酸化が進んだものと考えられた。

第3章では、APS-MCrAlY合金におけるM成分の違い、原料粉末の平均粒径の違いが高温酸化特性に及ぼす影響について調査した結果を述べている。M成分として代表的な3種類のCoNi、NiCo、Niに注目するとともに、平均粒径が大きく異なる2種類の粒度(-S、-L)の原料粉末を準備し、高温酸化試験を行った。その結果、M成分によらず大きい粒径(L粉末)を用いたMCrAlY(L)皮膜は、小さい粒径(S粉末)によるMCrAlY(S)皮膜に比べて高温酸化特性に優れることが明らかとなった。M成分の影響についてはNiCoCrAlY合金の高温酸化特性が優れていた。高温曝露試験前の皮膜中に含まれるAl元素と酸素量の測定結果から、NiCoCrAlY(L)合金皮膜においてAl含有量が多く、酸素量が最も少なかった。このことから、NiCoCrAlY合金皮膜中に含まれる酸化物の還元消費されるAl量が限られ、皮膜表層に十分なAlが拡散し供給されることで、薄いAl酸化物層が生成し、耐酸化特性が優れたものと推測された。よって、APSによるMCrAlY皮膜の耐酸化特性を改善するには、Al含有量が多く、微粒子を含まない比較的粒度の大きいMCrAlY粉末材料を選択すれば良いことがわかった。

第4章では、溶射プロセスにおける内部酸化の因子を除去するためのプロセス技術とその成膜条件について検討した結果を述べている。このため、本研究ではプラズマガスにAr-He混合ガスを用いてAPS-MCrAlY合金皮膜を成膜することを試み、この高温酸化特性について調査した。APSにて標準的に使用されているAr-H₂混合ガスを用いた合金皮膜との比較を通じて、Ar-He混合ガスによる

CoNiCrAlY(L)や NiCoCrAlY(L)合金皮膜の耐酸化特性が飛躍的に向上すること、その特性は HVOF 法による MCrAlY 合金皮膜とほぼ同等であることが確認された。成膜プロセス中のプラズマガス流を流れる粉末の温度と粒子速度をモニタリングした結果、MCrAlY (S)粉末に比べて MCrAlY(L)粉末の粉末温度は低く、粒子速度は高かった。このことから、プロセスに起因して生じる内部酸化が著しく低減され、粒子速度の増加により緻密な組織が形成されたと考えられた。

第 5 章では、高温酸化特性が向上した APS-CoNiCrAlY 合金皮膜の機械的特性について述べている。評価においては合金皮膜から採取した薄板状試験片を用いて常温および大気中 1323K のもとで引張試験を行った。その結果、Ar-He 混合ガスにより成膜された APS-CoNiCrAlY(L)合金皮膜の 1323K における引張強度は、Ar-H₂ 混合ガスによる合金皮膜と HVOF による CoNiCrAlY 合金皮膜のほぼ中間値を示した。一方、破断ひずみは Ar-H₂ ガスに比べて Ar-He ガスによる合金皮膜の方が優れていることを確認した。ただし、HVOF による合金皮膜にはやや劣っていたが、工学的応用を念頭におくと Ar-He ガスによる合金皮膜の機械的特性は室温、高温下においても HVOF による合金皮膜とほぼ同等であることがわかった。

第 2 章から第 5 章までに得られた研究成果を通じて、原料粉末に微粒子を含まず、平均粒径が比較的大きい粉末を使用し、Ar-He 混合ガスによるプラズマジェット流のもとで皮膜を成膜することで、これまで困難と考えられていた APS プロセス技術においても優れた高温酸化特性と機械的特性を有した皮膜を創製できることが示された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、耐高温酸化特性に優れた APS-MCrAlY 合金皮膜の成膜技術を開発することを目的としている。ここで、APS とは大気圧プラズマ溶射(Atmospheric Plasma Spraying)であり、大気中で発生させたプラズマジェットに原料粉末材料を投入し、被成膜基材上に熔融、堆積することで皮膜を形成するプロセス技術である。一方、MCrAlY(M=Ni,Co,CoNi,NiCo 等)合金は優れた耐酸化特性を有する超合金である。現状では、同合金皮膜は成膜中に生じる内部酸化を防止する、さらには緻密な皮膜組織を形成するために、減圧プラズマ溶射 (LPS)、高速ガスフレーム溶射 (HVOF) といったプロセス技術が用いられている。しかし、こ

れらはプロセスコストが高いことが問題点とされている。これに対して本研究で注目している APS はプロセスコストが最も低い。しかしながら、大気中で成膜するために皮膜中には内部酸化が生じるとともに、皮膜組織も緻密さに欠ける。プロセス技術と材料科学の両面から APS のもつ本質的な問題点を克服できれば、工学的に重要な成膜技術が提案できるものと考えられた。そこで本研究では、上述した工学的な背景に鑑みて実施したものである。

以下、研究の流れに沿って章ごとに要旨を述べる。

第 2 章では、APS-MCrAlY 合金皮膜の耐高温酸化特性を調査した結果について述べている。ここで耐高温酸化特性は、酸化層厚さを比較することで特徴づけられる。MCrAlY 合金の代表的な組成である CoNiCrAlY 合金皮膜を APS, LPS および HVOF によって成膜し、耐高温酸化特性について比較した。その結果、LPS, HVOF による合金皮膜の酸化層厚さが最も薄く、耐酸化特性に優れることが確認された。これら合金皮膜の酸化層は、主として Al の酸化物であり、その厚さは極めて薄い。一方、APS による合金皮膜においては酸化層厚さが厚く、Al 以外に Ni や Co の元素も含まれ、皮膜の内部酸化も認められた。化学分析結果によれば、APS-MCrAlY 合金皮膜の耐高温酸化特性が他の皮膜に比べて劣っていたのは、皮膜中の Al が内部酸化に消費され、激しく酸化したことによる。皮膜表層付近に緻密な Al の酸化物層を形成するのに十分な Al 量がなく、Ni や Co 元素が酸化したものと考えられた。LPS や HVOF による皮膜では、皮膜内部から皮膜表層側に Al が拡散することで、薄く緻密な Al の酸化物層を形成するが、APS 皮膜では、皮膜内部の Al 元素の拡散に対して内部酸化物が障壁となり、厚い高温酸化層が生成したものと推定された。

第 3 章では、APS-MCrAlY 合金における M 成分の違い、原料粉末の平均粒径の違いが耐高温酸化特性に及ぼす影響について調査した結果を述べている。M 成分として代表的な 3 種類の CoNi, NiCo, Ni に注目するとともに、平均粒径が大きく異なる 2 種類の粒度(-S, -L)の原料粉末を準備し、高温酸化試験を行った。その結果、M 成分によらず大きい粒径(L 粉末)を用いた MCrAlY(L)皮膜は、小さい粒径(S 粉末)による MCrAlY(S)皮膜に比べて高温酸化特性に優れることが明らかとなった。M 成分の影響については NiCoCrAlY 合金の耐高温酸化特性が優れていた。高温曝露試験前の皮膜中に含まれる Al 元素と酸素量の測定結果から、NiCoCrAlY(L)合金皮膜において Al 含有量が多く、酸素量が最も少なかった。このことから、NiCoCrAlY 合金皮膜中に含まれる酸化物の還元消費される Al 量は限られ、皮膜表層に十分な Al が拡散し供給されることで、薄い Al 酸化物層が形成し、耐酸化特性が優れていたと推測された。よって、APS による MCrAlY 皮膜の耐酸化特性を改善するには、Al 含有量が多く、微粒子を含まない比較的粒度の大きい MCrAlY 粉末材料を選択すれば良いことがわかった。

第 4 章では、溶射プロセスにおける内部酸化の因子を除去するためのプロセ

ス技術とその成膜条件について検討した結果を述べている。このため、本研究ではプラズマガスに Ar-He 混合ガスを用いて APS-MCrAlY 合金皮膜を成膜することを試み、この耐高温酸化特性について調査した。APS にて標準的に使用されている Ar-H₂ 混合ガスを用いた合金皮膜との比較を通じて、Ar-He 混合ガスによる CoNiCrAlY(L)や NiCoCrAlY(L)合金皮膜の耐酸化特性が飛躍的に向上すること、その特性は HVOF 法による MCrAlY 合金皮膜とほぼ同等であることが確認された。成膜プロセス中のプラズマガス流を流れる粉末の温度と粒子速度をモニタリングした結果、MCrAlY (S)粉末に比べて MCrAlY(L)粉末の粉末温度は低く、粒子速度は高かった。このことから、プロセスに起因して生じる内部酸化が著しく低減され、粒子速度の増加により緻密な組織が形成されたと考えられた。

最後に、耐高温酸化特性が向上した APS-CoNiCrAlY 合金皮膜の機械的特性について述べている。評価においては合金皮膜から採取した薄板状試験片を用いて常温および大気中 1323K のもとで引張試験を行った。その結果、Ar-He 混合ガスにより成膜された APS-CoNiCrAlY(L)合金皮膜の 1323K における引張強度は、Ar-H₂ ガスによる合金皮膜と HVOF による CoNiCrAlY 合金皮膜のほぼ中間値を示した。一方、破断ひずみは Ar-H₂ ガスに比べて Ar-He ガスによる合金皮膜の方が優れていることを確認した。ただし、HVOF による合金皮膜にはやや劣っていたが、工学的応用を念頭におくと Ar-He ガスによる合金皮膜の機械的特性は室温、高温下においても HVOF による合金皮膜とほぼ同等であることがわかった。

第 2 章から第 4 章までに得られた研究成果を通じて、原料粉末に微粒子を含まず、平均粒径が比較的大きい粉末を使用し、Ar-He 混合ガスによるプラズマジェット流のもとで皮膜を成膜することで、これまで困難と考えられていた APS プロセス技術においても優れた耐高温酸化特性と機械的特性を有した皮膜を形成できることが示された。

本論文は、低コストで耐高温酸化特性を有する合金皮膜の成膜方法とその技術を開発したという点で当該分野に多大なる貢献をしている。以上により、本論文が博士（工学）の学位論文として十分に価値がある物と認める。

以上。