

論 文

Ni 基超合金における Al および Pt+Al コーティング層の組織と耐高温腐食性

Microstructures and Hot Corrosion Resistance of Aluminide and Platinum-Aluminide Coatings for Ni-base Superalloys.

近崎 充夫*・添野 浩*²・福井 寛*

Mitsuo CHIGASAKI, Kō SOENO, and Yutaka FUKUI

Synopsis :

Pack cementation process has been applied for depositing aluminide and platinum-aluminide coatings on a nickel-base superalloy IN-738LC. In order to investigate hot corrosion behaviors of the coatings, specimens covered with a Na_2SO_4 salt containing 25%NaCl have been heated in the air in the temperatures ranging from 750 to 980°C.

As aluminide coating after pack cementation at 750°C mainly consists of brittle Ni_2Al_3 , diffusion treatment is necessary to convert Ni_2Al_3 to more ductile and stable NiAl. Aluminide coating after pack cementation at 1120°C mainly consists of NiAl, and chromium precipitates contained in the coating are relatively small in quantity. The hot corrosion resistance of the coating made at 1120°C is inferior to that of the coating diffusion-treated after pack cementation at 750°C.

Platinum-aluminide coating has been made by electroplating of platinum plus pack cementation. When the pack cementation is carried out at 750°C, PtAl_2 is formed as a thin layer at the surface of coating after diffusion-treatment. While the mixture of PtAl_2 and NiAl in the outer layer is obtainable after pack cementation at 1120°C. Hot corrosion resistance of the platinum-aluminide coating is excellent at 980°C, but inferior at 850°C or less to that of the aluminide coating diffusion-treated after pack cementation at 750°C.

1. 緒 言

ガスタービン、ジェットエンジンの高効率化に対する最も有効な手段は入口ガス温度の上昇である。そのためにはブレード、ノズルとして使用される Ni 基、Co 基超合金の高温強度、耐高温腐食性をさらに向上させる必要がある。しかし高強度化のための合金組成の調整は多くの場合、耐食性の低下をもたらす¹⁾²⁾。したがって現在では耐食性を保持させるために超合金表面にコーティング処理を施すのが一般的である^{1)~5)}。さらに最近における低品質燃料使用の傾向にともなつて高温腐食はブレード、ノズルの寿命を低下させる重要な因子となりつつあり、これらに対するコーティング処理はますます不可欠となつている。

超合金の耐食コーティングとしては現在 Al 系の拡散コーティングが最も多く用いられており、代表的なものに Al コーティング、Pt+Al コーティング、Cr+Al

コーティングなどがある^{4)~9)}。Pt+Al コーティングおよび Cr+Al コーティングは Al コーティング層に Pt あるいは Cr を添加して、Al コーティング層の耐食性を改善しようとするもので、とくに Pt+Al コーティングは 1000°C 付近における耐食性が良好といわれ注目されている。Al コーティングはパック法、電気泳動法、スラリー法、CVD 法あるいは蒸着法などで処理可能であるが、Al コーティング層の組織は処理法に大きく依存する。したがってコーティング層の耐食性も処理法によつて左右されると予想されるが、この点に関してはなお十分検討されていない。本報告は Al コーティング法として工業的にも主流を占めるパック法を用いて Ni 基超合金 IN-738 LC に Al コーティングおよび Pt+Al コーティングを施し、得られたコーティング層の組織ならびにその耐高温腐食性を検討した結果である。

昭和 56 年 3 月 27 日受付 (Received Mar. 27, 1981)

* 日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*² 日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical composition of IN-738LC (wt%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Co	Ti	Al	W	B	Zr	Nb+Ta
0.12	<0.01	0.01	Bal.	15.74	1.76	0.21	8.29	3.25	3.26	2.60	0.015	0.069	2.29

2. 実験方法

2.1 Al コーティング

被コーティング材として用いた IN-738 LC の化学組成を Table 1 に示す。真空溶解、鋳造で得た 100×100×12 mm の板材から切り出した 8×8×5 mm の試料表面を耐水エメリー紙 600 番で研磨し、トリクレン洗浄後、コーティング処理を行った。

Al コーティングはパック法によつた。パック剤には Al 粉末 (純度 99.7%, 粒度 -200 mesh), 塩化アンモニウム粉末および工業用アルミナ粉末を混合したものをを用いた。試料をパック剤とともにステンレス製パイプに封入し, Ar ガス雰囲気中で加熱してパック処理を行った。Al パック法には高 Al 濃度のパック剤を用いて比較的低温で処理する High Activity Al パック法と, 低 Al 濃度のパック剤を用いて比較的高温で処理する Low Activity Al パック法とが知られているので, 前者の例として 25%Al-1.5%NH₄Cl-73.5%Al₂O₃ 組成のパック剤を用いて 750°C で, また後者の例として 4%Al-0.5%NH₄Cl-95.5%Al₂O₃ 組成のパック剤を用いて 1120°C でそれぞれパック処理を行った。

2.2 Pt+Al コーティング

Pt コーティングは電気めつきによつた。めつき液として田中貴金属製プラタネックスⅢLS を用いた。Pt めつき厚さを 1~7 μ とし, Pt めつき後にめつき層の脱ガスおよび付着性の改善を目的として 1×10⁻⁵ Torr の真空中で 250°C, 2h 次いで 500°C, 3h の熱処理を行った。Pt コーティング処理後の Al コーティングは前述の High および Low Activity Al パック法によつた。

2.3 高温腐食試験

高温腐食の原因といわれている Na₂SO₄ に 25% の NaCl を添加した熔融塩を試料表面に 10±0.5 mg/cm² の割合で塗布し, アルミナ質磁性ポートにのせて, 750, 850, 980°C の大気中で各 500 h 加熱した。試験終了後に脱スケール処理を行い, 試験前後の重量変化を測定した。脱スケールはまず 18%NaOH+3%KMnO₄ 水溶液中で約 5 h 煮沸し, さらに 10% クエン酸アンモニウム水溶液中で約 1 h 煮沸した後, ワイヤブラシを用いて十分に行った¹⁰⁾。

試験前後のコーティング層の調査は光学顕微鏡観察, XMA 分析, X線回折などによつた。光学顕微鏡組織の

腐食には 2.5%KMnO₄+2.5%NaOH 水溶液, 10% しゅう酸水溶液による電解腐食あるいは 33.3%H₂SO₄+33.3%H₃PO₄+33.3%HNO₃ 液などを用いた。X線回折は加速電圧 40 kV, フィラメント電流 40 mA, スリット幅を DS:1°, SS:1°, RS:0.3 mm とし, 走査速度 2°/min で行つた。

3. 実験結果および検討

3.1 Al コーティング層の構造

Fig. 1 に 25%Al-1.5%NH₄Cl-73.5%Al₂O₃ のパック剤を用いて 750°C, 4 h の High Activity Al パック処理を行った IN-738 LC の断面組織および XMA 線分析結果を示す。X線回折結果からコーティング層マトリックスは Ni₂Al₃ であることが知られた。また XMA

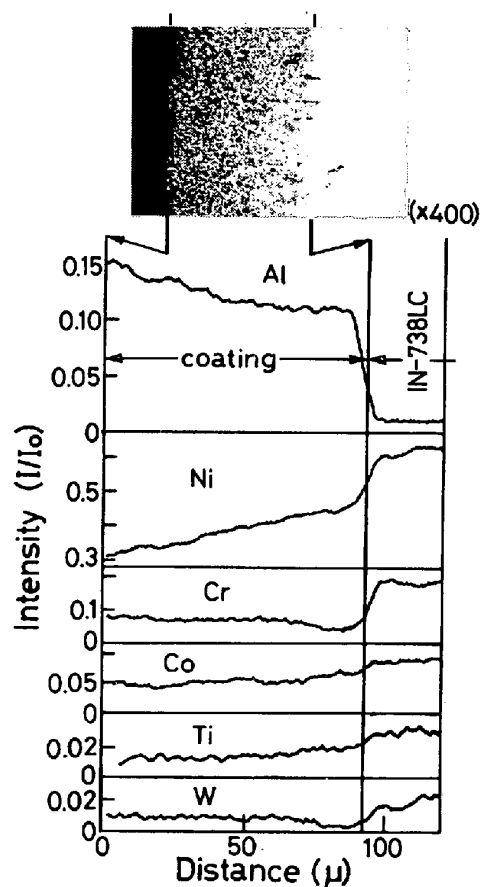


Fig. 1. Microstructure and composition profiles of aluminide coating on IN-738 LC, aluminized for 4 hr at 750°C by using a mixture consisting of 25%Al, 1.5%NH₄Cl, and 73.5%Al₂O₃. Etching: 100 ml H₂O, 2.5g NaOH, and 2.5g KMnO₄.

分析によればコーティング層内には母材 IN-738 LC の合金元素である Cr, Co, Ti, W, Mo などが含有されるが, Ni_2Al_3 マトリックスにはこれらすべてが固溶できないため, Fig. 1 にみられるように未固溶の析出物としてコーティング層中に分散する³⁾.

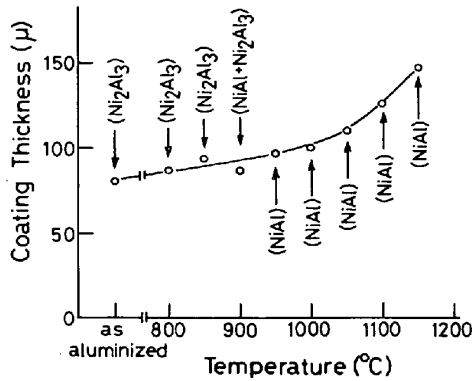


Fig. 2. X-ray diffraction results of the aluminide coating surface of IN-738 LC, aluminized for 4 h at 750°C and diffusion-treated for 4 h at each temperature.

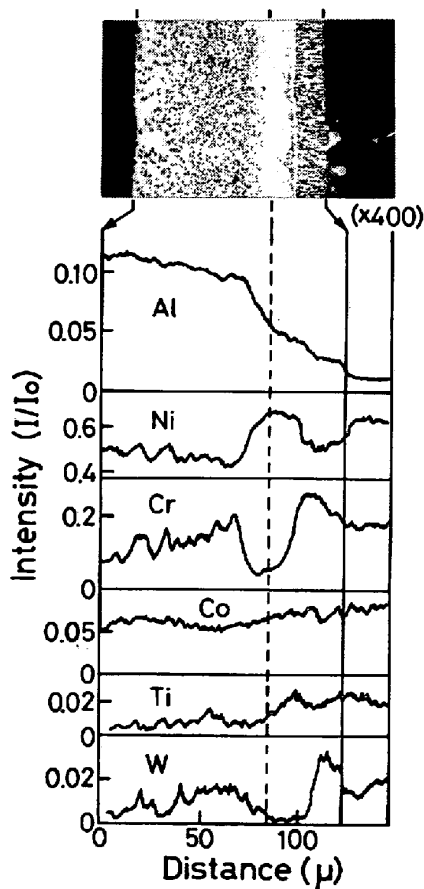


Fig. 3. Microstructure and composition profiles of the aluminide coating on IN-738 LC, aluminized for 4 h at 750°C and diffusion-treated for 2 hr at 1120°C. Etching: electrolytically in 10% oxalic acid.

バック処理によつて形成された Ni_2Al_3 は機械的に脆く, コーティング層に割れ, はく離などが生じやすいので, バック処理後に加熱処理(拡散処理)を行つて, コーティング層をより延性のある熱力学的にも安定な NiAl に変換した¹⁾²⁾. Fig. 2 は Fig. 1 と同一の条件でバック処理し, さらに 800~1150°C で拡散処理した IN-738 LC のコーティング層表面の X 線回折結果およびコーティング層厚さの変化である. 拡散処理温度の上昇とともにコーティング層厚さは単調に増加して, 拡散処理温度が 950°C 以上になるとコーティング層表面部のマトリックスは NiAl へと変化する.

Fig. 3 はバック処理後に 1120°C, 2 h の拡散処理を行つた IN-738 LC の断面組織および各元素の XMA 分析結果である. コーティング層は灰色の外層と白色の内層とからなり, 外層には微細な未固溶粒子が, 内層には母材との界面側に櫛状の相が存在する. コーティング層の表面部を研磨によつて徐々に除去しながら X 線回折を行つたところ, 外層からは CsCl 型の NiAl および BCC 相の回折線が, 外層と内層の界面近傍の未固溶粒子の少ない領域からは NiAl の回折線のみが観察された. 一方 XMA 分析によれば外層から内層に入ると Al 濃度は低下し, 逆に Ni 濃度は増加する. すなわちコーティング層マトリックスは外層と内層との界面を境に high-Al NiAl から low-Al NiAl へと変化すると思われる. NiAl 相の high-Al NiAl と low-Al NiAl への 2 相分離は純 Ni を Al コーティングした場合¹¹⁾あるいは腐食試験後の NiAl の表面部¹²⁾などでも観察されており, 広い組成範囲を有する NiAl 相の拡散係数が組成に対して不連続的に変化するためといわれている¹¹⁾¹³⁾. なお母材に最も多く含有される合金元素である Cr の濃度は外層と内層の界面近傍ではかなり低いが, 外層中では I/I_0 が 0.14 前後と高い. また Cr と同じ BCC 構造を取り, Cr と全率固溶体を形成する W も濃度は低いが, Cr と類似な挙動を示す. したがつて X 線回折で観察された外層中の BCC 相は Cr を主体とし, これに W が固溶した粒子とみられる.

Fig. 4 は母材との界面近傍までコーティング層を除去した場合の X 線回折結果の例である. NiAl の他に Ni_3Al , σ 相の回折線も観察される. Fig. 3 の XMA 分析によれば櫛状相の存在する領域では Cr の濃縮が顕著であり, Co 濃度も母材中とほぼ同様である. したがつて櫛状相は σ 相と考えられる. Ni_3Al の存在は Fig. 3 中の断面組織では明瞭でないが, 腐食法を変えた Fig. 4 中の断面組織では low-Al NiAl と母材との間に白色相として認められる.

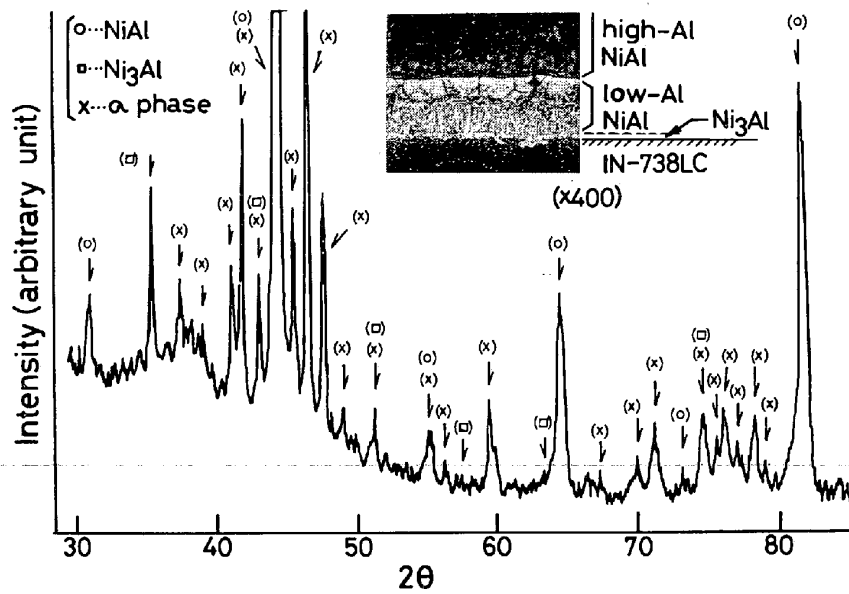


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the aluminide coating on IN-738 LC. The aluminide coating was subjected to X-ray diffraction after removal of about 110μ thickness by polishing. Aluminizing : 4 h at 750°C . Diffusion-treatment : 2 h at 1120°C . Etching : H_2SO_4 , H_3PO_4 , and HNO_3 (1 : 1 : 1).

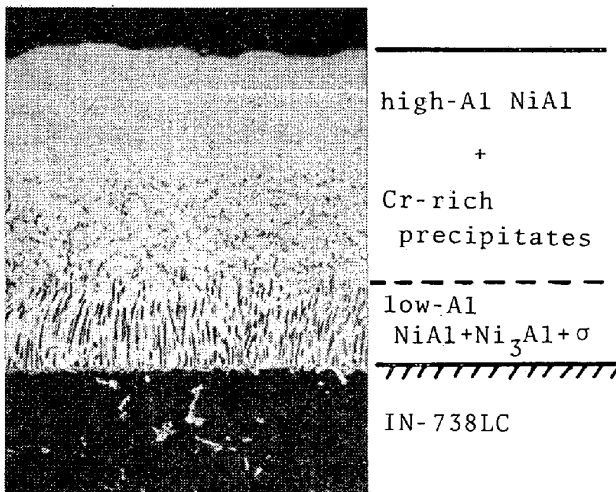


Photo. 1. Microstructure and phase identities of aluminide coating on IN-738 LC, aluminized for 2 h at 1120°C by using a mixture consisting of 4%Al, 0.5% NH_4Cl , and 95.5% Al_2O_3 . Etching : electrolytically in 10% oxalic acid. ($\times 400 \times \frac{2}{3}$)

次に 4%Al-0.5% NH_4Cl -95.5% Al_2O_3 のバック剤を用いて、IN-738 LC に Low Activity Al バック処理を行った。Photo. 1 に得られたコーティング層の断面組織および各相の同定結果を示す。バック処理のままの状態では NiAl を主体とするコーティング層が形成されており、その構造はすでに述べた High Activity Al バック処理後に拡散処理を施したものと基本的に同一であるが、今の場合コーティング層の表面近傍で明らかに未固溶粒子の分散量が少ない。Fig. 5 は XMA 分析結果である。コーティング層表面部の Al の XMA 強度 I/I_0

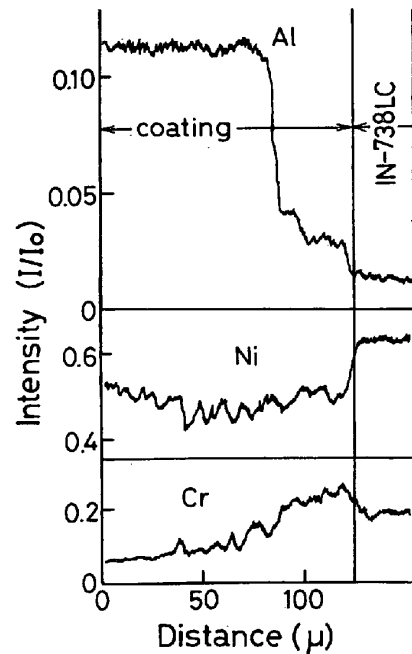


Fig. 5. Composition profiles of aluminide coating on IN-738 LC, aluminized for 2 h at 1120°C .

は約 0.11 で、Fig. 3 の High Activity Al バック後に拡散処理を行ったものとほぼ等しいが、Cr 強度はたとえば表面から約 50μ の付近で比較すれば、Fig. 3 が約 0.14 であるのに対し、Fig. 5 の Low Activity Al バック処理によるコーティング層では約 0.09 と小さい。

NiAl の耐食性が Cr の添加によつて改善されることは、R. S. BARTOCCI の燃焼ガス腐食試験¹⁴⁾あるいは著

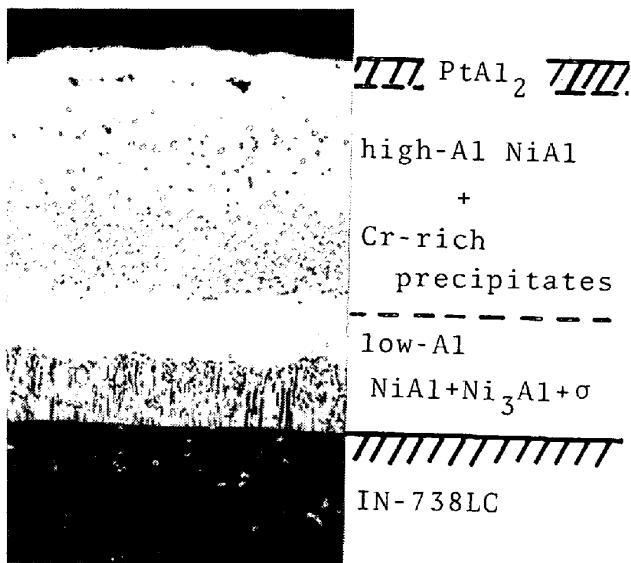


Photo. 2. Microstructure and phase identities of platinum-aluminide coating on IN-738 LC. Electroplating of 5μ thick platinum \rightarrow aluminizing for 4 h at 750°C \rightarrow diffusion-treatment for 2 h at 1120°C . Etching: electrolytically in 10% oxalic acid. ($\times 400 \times 3/4$)

者らの Na_2SO_4 - NaCl 溶融塩浸漬試験¹²⁾などによつて明らかにされている。すなわち Fig. 3, 5 および Photo. 1 の結果は, Low Activity Al パック法で得られた Al コーティング層の耐食性が High Activity Al パック法で得られた Al コーティング層に比較して劣っている可能性があることを示している。

3.2 Pt+Al コーティング層の構造

1~ 7μ の Pt めつき後に High および Low Activity Al パック法による Al コーティングを試みた。Photo. 2 は 5μ Pt めつきした IN-738 LC を Fig. 1 と同様な条件で High Activity Al パック処理し, さらに 1120°C で 2 h 拡散処理して得られたコーティング層の断面組織である。コーティング最外層には白色相が観察されるが, X線回折によればこの部分からは Pt と Al の化合物 PtAl_2 の回折線のみが認められた。すなわち High Activity Al パック後に拡散処理して得られた Pt+Al コーティング層は前節でみた Al コーティング層表面にさらに PtAl_2 が層状に付加された構造となる。なおパック処理後, 拡散処理前の Pt+Al コーティング層は著しく脆く, 拡散処理後の試料には PtAl_2 層と high-Al NiAl 層との界面からのコーティング層のはく離がしばしば生じていた。とくに Pt めつき厚さが 7μ の試料では PtAl_2 層がほぼ完全に脱落しており, Pt 厚さが厚い場合には High Activity Al パックによる方法は適切とはいえない。

Fig. 6 は 7μ の Pt めつき後に, Photo. 1 と同様な

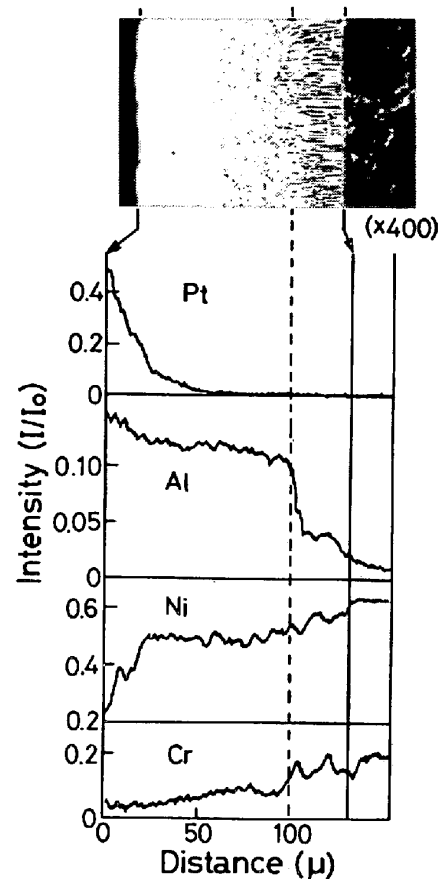
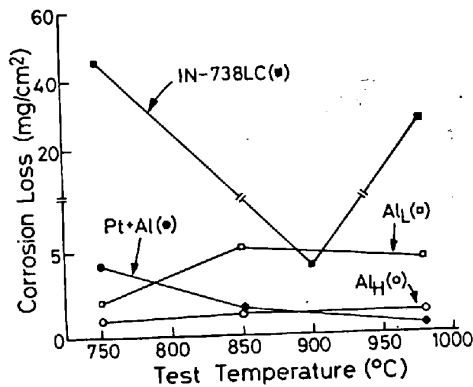


Fig. 6. Microstructure and composition profiles of platinum-aluminide coating on IN-738 LC. Electroplating of 7μ thick platinum \rightarrow aluminizing for 2 h at 1120°C . Etching: electrolytically in 10% oxalic acid.

条件で Low Activity Al パック処理した Pt+Al コーティング層の断面組織および XMA 分析結果である。Pt はコーティング層表面部に最も濃縮しているが, 最外層は PtAl_2 単相でなく白色の PtAl_2 と high-Al NiAl との 2 相混合組織となり⁴⁾, 上述したコーティング層のはく離はほとんど生じない。なお Pt めつき厚さが薄くなるとともに表面部に分散する PtAl_2 の量は減少し, Pt 厚さが 1μ の場合には Pt はコーティング層中にはほぼ完全に固溶して, その組織は Photo. 1 に示した Low Activity Al パック法による Al コーティング層の組織とほぼ同一となる。

Low Activity Al パック法で PtAl_2 と high-Al NiAl の 2 相混合組織が得られ, High Activity Al パック法でこれが得られない理由は現在のところ不明である。M. R. JACKSON らは Al パック反応の初期段階に Al, Ni, (Pt) を主体とする液相が母材表面に一部存在する可能性を指摘しており⁶⁾, 本報の結果は, とくに Low Activity Al パック処理の場合に液相反応が重要な



Al_H: Aluminizing for 4 h at 750°C→diffusion-treatment for 2 h at 1120°C.

Al_L: Aluminizing for 2 h at 1120°C.

Pt+Al: Electroplating of 7 μ thick platinum→aluminizing for 2 h at 1120°C.

Fig. 7. Hot corrosion test results of the Al_H, Al_L and Pt+Al coatings on IN-738 LC. Specimens were coated with the fused 75%Na₂SO₄-25%NaCl salt of 10 mg/cm² and heated for 500 h in the air.

Table 2. Phases identified by X-ray diffraction studies on the surface of the Al_H, Al_L and Pt+Al coatings after the hot corrosion test.

	Al _H	Al _L	Pt+Al
750°C	α-Al ₂ O ₃ NiAl	α-Al ₂ O ₃ NiAl	α-Al ₂ O ₃ PtAl ₂ , NiAl
850°C	α-Al ₂ O ₃ NiAl	α-Al ₂ O ₃ NiAl	α-Al ₂ O ₃ PtAl ₂ , NiAl
980°C	α-Al ₂ O ₃ NiAl	α-Al ₂ O ₃ NiAl	α-Al ₂ O ₃ NiAl

役割を果たすことを意味しているのかもしれない。

3.3 Al コーティングおよび Pt+Al コーティングの耐高温腐食性

Fig. 7 は各種コーティングを施した IN-738 LC の腐食試験による重量減少量である。コーティング試料は High あるいは Low Activity Al パック法を用いて得た Al コーティングおよび 7 μ の Pt めつき後に Low Activity Al パック処理して得た Pt+Al コーティングの 3 種であり、コーティング処理条件はそれぞれ Fig. 3, Photo. 1 および Fig. 6 におけると同様のものである。Fig. 7 によれば、Al コーティングでは High Activity Al パック法によるコーティング (以下 Al_H コーティングと記す) が Low Activity Al パック法によるコーティング (以下 Al_L コーティングと記す) に比較して重量減少量が少ない。また Pt+Al コーティングにおける重量減少量は 980°C では Al コーティングと比較して少ないが、850°C 以下では逆に多くなり、750°C 試験後の重量減少量は Al_L コーティングよりも多い。

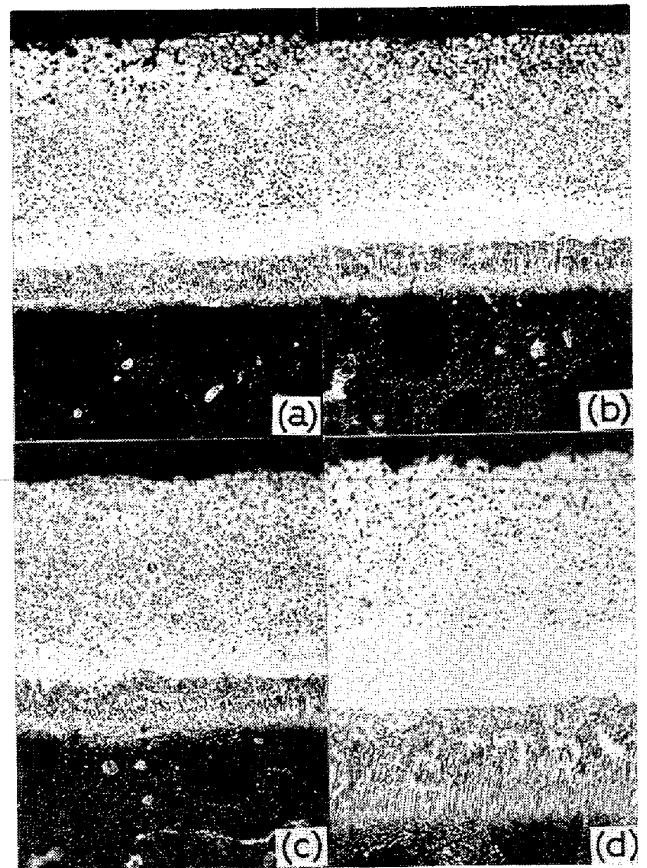


Photo. 3. Cross sections of the Al_H coating after the hot corrosion test. Test temperature: (a) 750°C, (b) and (c) 850°C, and (d) 980°C. Etching: electrolytically in 10% oxalic acid. (×400×3/5)

腐食試験後に試料表面の X 線回折を行ったところ、コーティングなしの母材 IN-738 LC では NiO, NiCr₂O₄ スピネルなどが観察された[†]。一方コーティング材におけるスケールは Table 2 に示すようにいずれも α-Al₂O₃ であり、これが試料を熔融塩から保護するために、コーティング材は母材 IN-738 LC に比較して重量減少量が少なくなると考えられる。

Photo. 3 は腐食試験後の Al_H コーティング層の断面組織の例である。試験温度が 750°C の場合、腐食による重量変化は約 1 mg/cm² と小さいが、コーティング層表面下 20~30 μ にわたって NiAl 結晶粒界に沿う粒界浸食が認められる。またこの領域では NiAl 中に分散する未固溶粒子が一部消失しているのも観察される。850°C 試験後の試料では、750°C と同様、NiAl の粒界浸食 (photo. 3(b)) が認められるが、腐食の徴候のない健全部 (Photo. 3(c)) もかなり存在する。一方 980°C ではコーティング層表面はやや凹凸を示すが、粒界浸食は生じていない。ただし試験中に Al の母材内部への拡

[†] 熔融塩が混在すると回折線が複雑になるので、試料を熱湯にて洗浄し、熔融塩を除去した後に X 線回折を行った

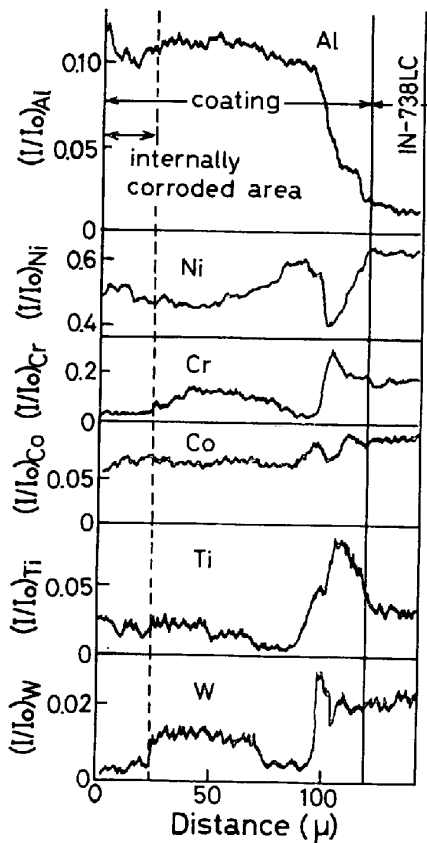


Fig. 8. Composition profiles of the Al_H coating after the hot corrosion test at 750°C.

散がかなり進行したとみられ、コーティング層厚さは約 160 μ に増加し、母材との界面近傍の σ 相の成長も顕著である。

Fig. 8 に 750°C 腐食試験後の Al_H コーティング層断面の XMA 線分析結果を示した。表面下約 25 μ にわたって存在する粒界浸食部 (Fig. 8 の左端部) では、Photo. 3(a) の断面組織に対応して Cr および W 濃度が低下しているのが観察される。Photo. 4 は同じ試料の O と S の面分析結果である。S は検出されないが、腐食領域では O の XMA 強度が強くなっており、NiAl 粒界浸食部には主として酸化物が存在することが知られる。コーティング層中の Al, Ni, Cr, Co, Ti, W などのうち最も酸化しやすい元素は Al であり、X線回折の結果なども考え合せて、酸化物は大部分が Al₂O₃ と考えられる。ただしコーティング層の耐酸化性は著しく良好であり、予備実験によれば 750~850°C の大気中加熱のみでは Photo. 3, 4 で示したような粒界浸食は発生しない。したがって試料表面に塗布した Na₂SO₄-25%NaCl 溶融塩の量は 10 mg/cm² と少なく、XMA 分析で S は検出されなかつたが、従来から指摘されているように Na₂SO₄ の存在が酸化を加速している²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾とみられる。粒界浸食領域における Cr 粒子の消失については本

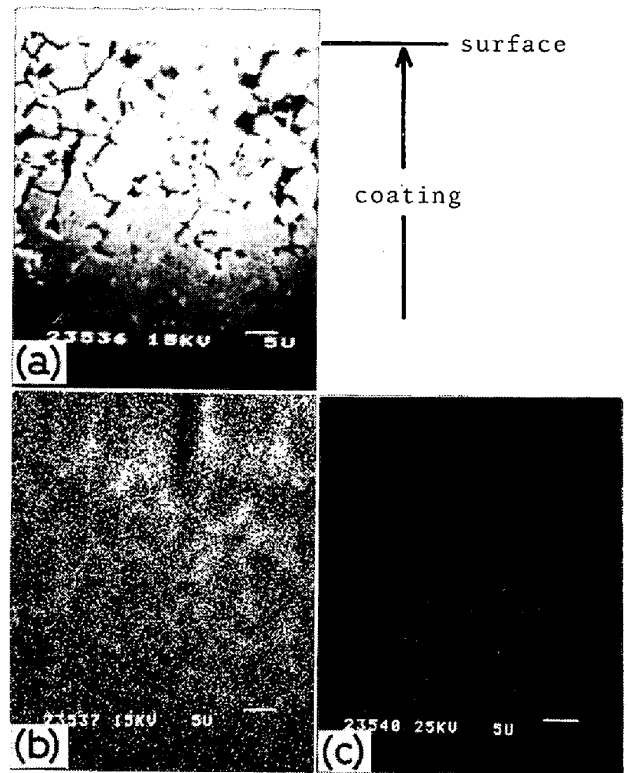


Photo. 4. Cross sections of the Al_H coating after the hot corrosion test as 750°C. (a) SEM image, and X-ray distribution images for (b) O, and (c) S.



Photo. 5. Cross section of the Al_L coating after the hot corrosion test at 750°C. Etching: electrolytically in 10% oxalic acid. (x400x4/5)

報告の範囲内では必ずしも明らかでない。しかし後述するように表面部での Cr 濃度が少ない Al_L コーティング層における粒界浸食深さは Al_H コーティングに比較してかなり深いことから、Cr は NiAl の粒界浸食を抑

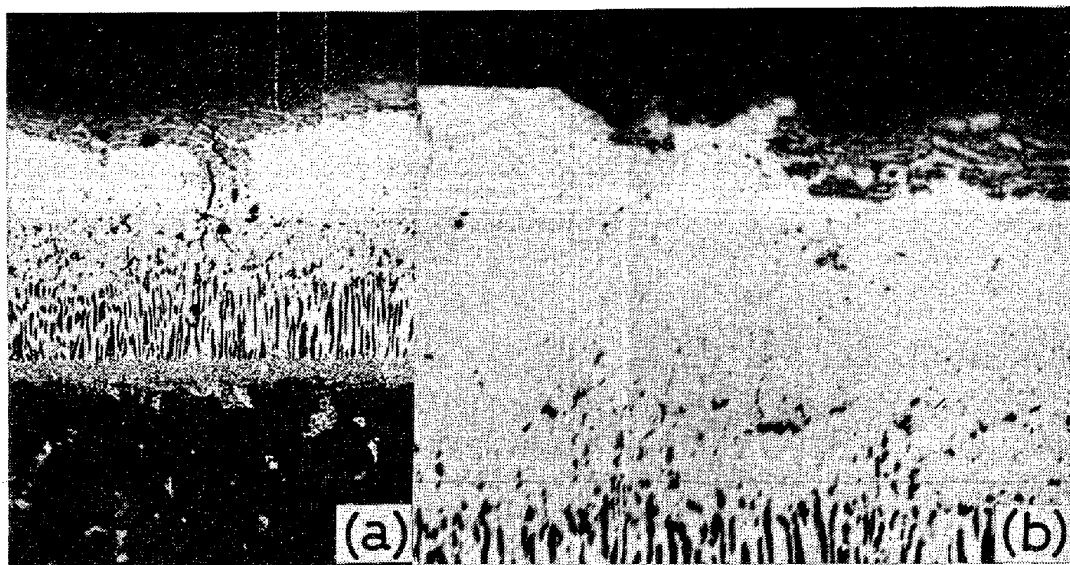


Photo. 6. Cross sections of the Pt+Al coating after the hot corrosion test at 750°C. Etching : electrolytically in 10% oxalic acid. (a) ($\times 400 \times 9/10$), (b) ($\times 800 \times 9/10$)

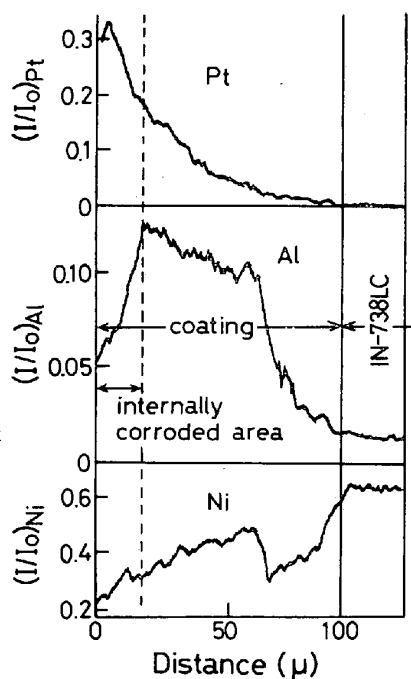


Fig. 9. Composition profiles of the Pt+Al coating after the hot corrosion test at 750°C.

制する働きを有すると考えられる。

Photo. 5 は 750°C 腐食試験後の Al_L コーティング層の断面組織である。 Al_H コーティングと同様 NiAl 結晶粒界に沿って粒界浸食が生じている。 コーティング層表面部には Cr を主体とする未固溶相が少ないため NiAl 結晶粒は粗大化しており、粒界浸食深さが全コーティング層厚さの約 1/2 と深いこともあつて、脱落する NiAl の量も多く、 Fig. 7 でみたように Al_L コーティングは Al_H コーティングに比較して大きな重量減少量を示すと

みられる。

750°C 腐食試験後の Pt+Al コーティング層の断面組織を Photo. 6 に示す。 750°C 腐食にとまらぬ重量減少が大きいことに対応して、最外層に灰色の腐食領域が存在する。 表面部を高倍率で観察した Photo. 6 (b) によれば、腐食領域では白色の $PtAl_2$ 相が灰色に変質しているのが認められる。 Fig. 9 は Pt, Al および Ni の XMA 線分析結果である。 Fig. 6 の腐食試験前と同様、 Pt は表面部に最も濃縮しているが、腐食領域では Al 濃度の低下が著しい。 S, O などの分析を行つたがいずれも検出されず、 Pt+Al コーティングにおける腐食は熔融塩との反応により $PtAl_2$ から Al が抜けることによつて進行したと考えられる。 なお Fig. 6 と Fig. 9 との比較から明らかのように試験後の試料では Pt は母材との界面近傍でもわずかに検出され、 750°C 試験中にコーティング層内の Pt の拡散が生じたことを示している。 腐食試験後の試料の X 線回折結果をまとめた Table 2 にみられるように、 850°C 試験後の試料ではやはり $PtAl_2$ の回折線が観察されるが、 試験温度が 980°C になると Pt の拡散はさらに顕著となり、 $PtAl_2$ はコーティング層中に固溶するとみられ、 $PtAl_2$ の回折線は消失する。

Fig. 10 は 980°C 試験後の Pt+Al コーティングの断面組織および XMA 分析結果である。 試験前に比較して最外層における Pt 濃度は大きく低下し、組織的にも白色の $PtAl_2$ はもはや観察されない。 また表面の凹凸も 980°C 試験後の Al_H コーティング (Photo. 3 (d)) に比較してやや少ない。 すなわち Pt+Al コーティングの 980°C における優れた耐食性は、 850°C 以下

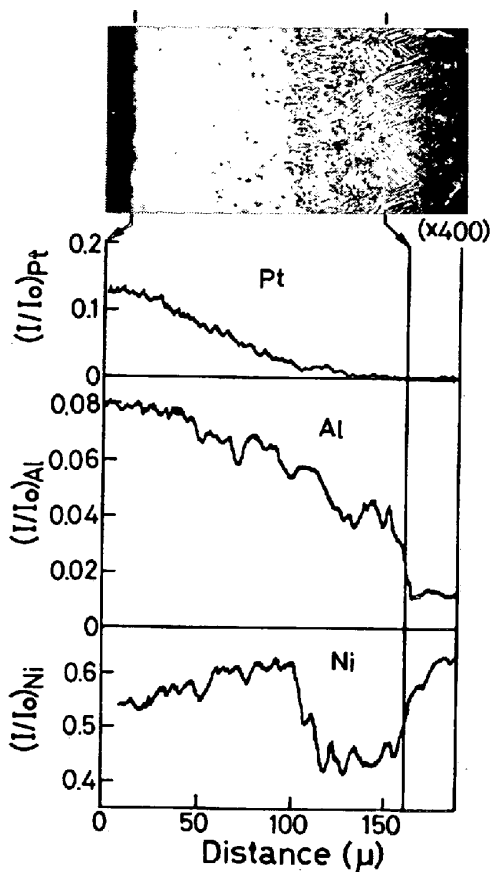


Fig. 10. Microstructure and composition profiles of the Pt+Al coating after the hot corrosion test at 980°C. Etching: electrolytically in 10% oxalic acid.

では優先的に腐食される $PtAl_2$ 相が温度が高いと、コーティング層中に全て固溶消失したためとみることができる。

4. 結 言

通常使用されるパック法を用いて、Ni 基超合金 IN-738 LC に Al コーティングおよび Pt+Al コーティングを施し、得られたコーティング層の組織および耐高温腐食性を検討した。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 高 Al 濃度のパック剤を用いて比較的低温でパック処理して得られる Al コーティング層は機械的に脆い金属間化合物 Ni_2Al_3 を主体としており、これをより延性のある、熱力学的にも安定な NiAl に変換するためには、パック処理後に約 950°C 以上の高温で拡散処理する必要がある。

(2) 低 Al 濃度のパック剤を用いて比較的高温でパック処理して得られる Al コーティング層はパック処理のままで NiAl を主体とする。

(3) コーティング層外層部における Cr 濃度は(2)

の方法で得られた Al コーティングに比較して、(1)の方法で得られた Al コーティングが高く、耐食性も後者の方が優れている。

(4) Pt+Al コーティングにおいて Pt めつき後の Al コーティングを(1)の方法で行うと、Al コーティング層表面に $PtAl_2$ が層状に付加された構造となり、 $PtAl_2$ 層と NiAl 層との界面からはく離が生じやすい。

(5) Pt+Al コーティングにおける Al コーティングを(2)の方法で行うと、コーティング最外層は Pt- Al_2 と NiAl との 2 相混合組織となり、コーティング層のはく離はほとんど生じない。

(6) (5)の方法で得られた Pt+Al コーティング層の耐食性は試験温度 980°C では(1)の方法で得られた Al コーティングに比較して良好であるが、850°C 以下ではコーティング層中に分散する $PtAl_2$ が脱 Al をともなつて優先的に腐食されるために耐食性が劣る。

本研究を行うに当たり、実験に協力いただいた大高清、岡山昭の両氏に感謝します。

文 献

- 1) S. J. GRISAFFE: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, (1972), p. 341 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 2) G. W. GOWARD: J. Metals, 22 (1970), p. 31
- 3) G. W. GOWARD, D. H. BOONE, and C. S. GIGGINS: Trans. ASM, 60 (1967), p. 228
- 4) R. P. SEELING and R. J. STUEBER: High Temperatures-High Pressures, 10 (1978), p. 207
- 5) J. E. RESTALL: Metallurgia (1979), p. 676
- 6) M. R. JACKSON and J. R. RAIRDEN: Met. Trans., 8A (1977), p. 1697
- 7) P. GALMICHE: Metals and Materials (1968), p. 241
- 8) S. R. LEVINE and R. M. CAVES: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), p. 1051
- 9) T. K. REDDEN: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1695
- 10) 耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973) 3, p. 253 (学振, 耐熱金属材料第 123 委員会)
- 11) S. SHANKAR and L. L. SEIGLE: Met. Trans., 9A (1978), p. 1467
- 12) 鬼沢賢一, 近崎充夫, 添野 浩: 鉄と鋼, 投稿中
- 13) 剣持克彦, 飯島嘉明, 平野賢一: 文部省科学研究費補助金総合研究 (A) 報告書, (1976), p. 63
- 14) R. S. BARTOCCI: Hot Corrosion Problems Associated with GAS TURBINES, ASTM STP No. 421 (1967), p. 169 [ASTM]
- 15) 深瀬幸男, 根本力男: 耐熱金属材料委員会研究報告, 18 (1977) 3, p. 307 (学振, 耐熱金属材料第 123 委員会)
- 16) A. M. BELTRAN and D. A. SHORES: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL, (1972), p. 317 [John Wiley & Sons, Inc.]