

© 1983 ISIJ

# 耐熱コーティングを中心とした MCrAlX 合金の開発動向



—特に合金組成について—

霜鳥 一三\*・逢坂 達吉\*<sup>2</sup>

## The Trend of MCrAlX Alloys for High-temperature-protective Coatings —On the Effects of Alloy Compositions—

Kazumi SHIMOTOR and Tatsuyoshi AISAKA

### 1. はじめに

ガスタービンなどの熱機関や化学プラントの性能向上には、使用される耐熱材料の特性向上が重要な技術の一つといえる。耐熱材料の重要な特性は高温強度と高温耐食性に大別でき、最近ではこれらを両立した改善は困難になりつつある。そこでこの両材料特性を分化し高温強度を主体とした超合金の開発と<sup>2)</sup>、耐熱コーティングの改善技術との組み合わせが重視され、その意味からもコーティング技術の研究が活発となつている。

ガスタービン翼用耐熱コーティングの進歩の例を図1で示すと、Cr や Al のパックコーティング (以下 Pack Ct. と略称) の第一世代、耐ホットコロージョン性を改善した貴金属-アルミナイズ処理の第2世代から、いまや NiCrAlY や CoCrAlY など MCrAlY のオーバーレイ

コーティング (Overl. Ct. と略称) の第3世代に移りつつある<sup>4)</sup>。

この Overl. Ct. の利点は Pack Ct. ほど基材合金組成の制約を受けずコーティング組成をかなり自由に選べることにあり、具体的にはつぎの点が挙げられよう。

イ コーティング厚さの選択幅が大きい。アルミナイズ処理の寿命はおもに Al の基材内方拡散による濃度の低下に支配され、寿命  $t$  は  $t \propto h^2/D$  ( $h$  はコーティング膜厚、 $D$  は拡散係数) といわれる。通常アルミナイズ処理の  $h \approx 60 \mu$  に対し Overl. Ct. の  $h \approx 120 \mu$  とすると寿命は4倍以上となる<sup>5)</sup>。

ロ Al 濃度の選択が自由である。アルミナイズ処理では Al 濃度は約 25~30% ( $\approx \beta$ -NiAl) で 1373 K では  $D \approx 2.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  であるが、MCrAlY で Al 濃度 12% とすると  $D \approx 4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  となり拡散速度は 1/5 以下となる<sup>5)</sup>。

ハ 延性を考慮した組成の選択で表面性状に敏感な耐熱衝撃性などの向上が図れる。

ニ Overl. Ct. はコーティング層の構成の自由度が大きく耐エロージョン性などの向上も可能となる。

ホ Pack Ct. に比べ基材との拡散反応層がうすく再コーティングが容易となる。

Overl. Ct. の開発経過をみると、初め FeCrAlY のクラッド法が検討され、ついで CoCrAlY, NiCrAlY すなわち MCrAlY 群の電子線蒸着法 (EB-PVD) の開発が 1970 年代前半で行われ<sup>6)</sup>、後半は MCrAlX<sup>7)</sup>合金群の合金組成の最適化や低圧プラズマ溶射法 (LPC) など施工法も含めた開発がなされた。現在では Overl. Ct. 施工部品の生産実績は  $\sim 3 \times 10^6$  個を示すといわれ、使用条件に合わせた合金組成の最適化は MCrAlX 合金で 6~7 元素を含む複雑なものになりつつある<sup>8)</sup>。

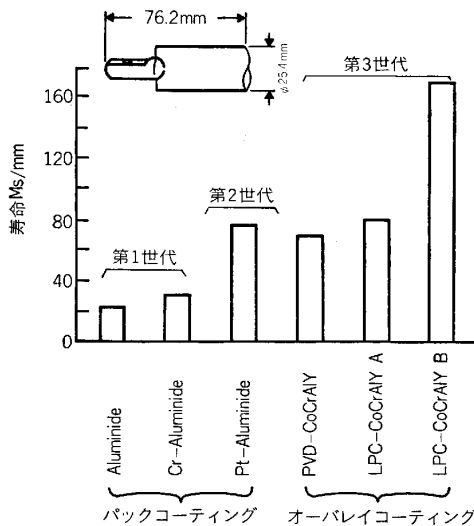


図1 パーナーリグのホットコロージョン試験における各種耐熱コーティングの寿命<sup>3)</sup> (基材 1N738)

昭和 58 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1983) (依頼技術資料)

\* 東京芝浦電気(株)総合研究所金属セラミック材料研究所 工博 (Metals and Ceramics Laboratory, Research and Development Center, Toshiba Co., Ltd., 1 Komukaitohiba-cho Saiwai-ku Kawasaki 210)

\*<sup>2</sup> 東京芝浦電気(株)総合研究所金属セラミック材料研究所 (Metals and Ceramics Laboratory, Research and Development Center, Toshiba Co., Ltd.)

また, MCrAlX 合金はセラミックしや熱コーティング (Thermal Barrier Coating 以下 TBC と略称) の結合層としても重要であり<sup>9)</sup>. さらに分散強化合金やW繊維強化複合材料の母相としても検討されている.

以上の状況から MCrAlX 合金を扱うに際し, その合金組成に対する考え方を或程度理解することが望ましいが, 耐熱合金の高温腐食の機構の解説や<sup>10)</sup>, 合金元素の影響についての解説はみられるが<sup>11)</sup>, MCrAlX 合金を総合的に述べたものは見当たらない. そこで MCrAlX 合金の工業的な重要性に基づき, 開発途上でいまだ明確な定見がない場合が多いこと, MCrAlX の特性は施工プロセスに大きく依存し合金組成ですら呼称組成のみで実態を詳細に記した文献が少ないなどの問題点はあるが, 散見する文献から MCrAlX 合金組成の考え方を抽出し, 工業的に応用する立場から役立つようにまとめてみることにした.

## 2. MCrAlX 合金とは

本合金の広義的な考え方をまとめると表1のようにいえよう. すなわち, 基本構成元素Mと, 保護性にすぐれた酸化皮膜形成元素の Al と Cr, この組み合わせの主要組成 MCrAl と酸化皮膜の維持機能を果たす添加物質 X とから構成されている. これを狭量に表せば, Mは鉄族遷移金属 Fe, Ni, Co, NiCo などであり, Xは Oxygen active elements の Y, Hf... であるといえる<sup>12)</sup>. その組成は同表中に示すように Cr, Al, X の重量%を下付きで表示することとする. これは, 各構成元素の役割があ

表 1 MCrAlX の考え方

本文で用いる呼称組成の表示法:  $MCr_xAl_yX_z$   
ここで x, y, z は重量%

M (Base metals)
鉄族および高融点金属元素またはそれらの組み合わせによる主構成元素
Ni, Co, Fe, Ti, V, Zr, Ta.....
Ni-Co, Ni-Fe.....
CrAl (Scale forming elements)
保護性酸化皮膜を形成する Cr と Al
X (Scale modifying additives)
保護性酸化皮膜の補強維持機能 (密着性, 高温耐食性, Al の維持補充源作用, 内部拡散低減など) を付与する添加物
Y, Hf, Sc, Ce, La, Th... (Oxygen active elements)
Si, Ti, Zr, Ta, Pt, Rh, C, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ThO <sub>2</sub> ...

表 2 オーバレイコーティングを対象とする MCrAlX 合金呼称組成例  
a Fe 系合金

Mの変形	MCrAlX	Xの変形	施工法*	備 考
FeNi <sub>20</sub> Cr <sub>25</sub> Al <sub>5</sub> Y <sub>0.05</sub> FeNi <sub>40</sub> Cr <sub>25</sub> Al <sub>5</sub> Y <sub>0.05</sub>	FeCr <sub>25</sub> Al <sub>5</sub> Y <sub>1</sub>		PVD, PS, B	14), 15)
	FeCr <sub>23</sub> Al <sub>13</sub> Y <sub>0.65</sub>		PS	PWA 1375
	FeCr <sub>25</sub> Al <sub>10</sub> Y <sub>1</sub>		PVD, PS	15) GE B50TF122
			B	13)
			B	13)
		FeCr <sub>23</sub> Al <sub>4</sub> Sc <sub>0.2</sub>	B	16)
		FeCr <sub>19</sub> Al <sub>6</sub> Hf <sub>1</sub>	B	16)
		FeCr <sub>25</sub> Al <sub>10</sub> Y <sub>1</sub> Si <sub>14</sub>	?	17)

る程度知られている場合に, 定量的意味が工業的に明白となる役目を果たす便宜があり D. DELAUNAY らの用法と同じである<sup>13)</sup>.

以上の表示法にしたがって MCrAlX 合金の代表的組成を文献から集め整理して表2に示すが, 狭義の MCrAlY は  $M-Cr_{15-30}Al_{5-16}Y_{0.1-1}$  が主体といえる<sup>16)</sup>.

表中の合金組成中にはコーティング皮膜そのものの分析値もあるが, Overl. Ct. 時, 拡散処理時, 高温使用時とその組成は刻々と変化するためほとんどは呼称組成とみるべきであり, 以下の本文の組成も同様である. そこで表2には施工法も付記したが, MCrAlX 挙動把握の研究のため溶製したバルク材も含めている. また, MCrAlX 合金には, Cr, Al, Xなどを連続的に変えた多数の組成が考えられるが, 特性上の差異や施工時での変動を考慮して Al は  $\pm 0.5\%$ , Cr は  $\pm 2\%$ , Y は  $\pm 0.15\%$  の範囲で同一合金組成として取り扱った.

これらの MCrAlX 合金組成は各種の特性上から選択される. 一般に耐熱コーティングは選択に際し, イ) 熱的および拡散反応上の安定性, ロ) 基材の機械的特性劣化の防止, ハ) 延性, ニ) 密着性, ホ) 均一性, ヘ) 経済性などの項目が考慮される<sup>4)</sup>. そこで CoCrAlY の初期の組成最適化の例をまとめて表3に示す.  $CoCr_{10-40}Al_{12-20}Y_{0.5-0.9}$  の組成 11 種について EB-PVD でコーティングし加工性, 延性および耐酸化性を調べ<sup>①</sup>および<sup>②</sup>の合金を選出した. これを用いて高温引張特性やクリーブ破断特性などの基材の機械的性質の劣化の少ないことを確認し初期の  $CoCr_{22}Al_{14}Y_{0.1}$  が設定されている<sup>20)</sup>. 以上は実験による組成の選択例を簡単に述べたが, 以下には主要組成 MCrAl, 添加物質Xの考え方を示してみたい.

## 3. 主要組成 MCrAl の考え方

耐熱コーティングの具備条件を前章でイ) からヘ) に列挙したが, 主要組成の観点ではつぎの項目を重点的に考察すべきであろう.

- 高温耐食性を賦与する保護性酸化皮膜について Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成か Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成かの選択
- 基材の機械的性能を維持するための延性
- コーティング寿命改善のための拡散や熱膨張における基材との相関性

b Ni 系合金

Mの変形	MCrAlX	Xの変形	施工法*	備	考
	NiCr <sub>16</sub> Al <sub>6</sub> Y <sub>0.6</sub>		FS	NASA コート	
	NiCr <sub>16</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3</sub>		PVD	PWA 267	
	NiCr <sub>18</sub> Al <sub>6</sub> Y <sub>0.3</sub>		PVD	18)	
	NiCr <sub>18</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3</sub>		PVD, PS	18)	
	NiCr <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Y <sub>0.3-1</sub>		PVD, PS	8)	
	NiCr <sub>22</sub> Al <sub>16</sub> Y <sub>1</sub>		PS	B50TF122	
	NiCr <sub>25</sub> Al <sub>6</sub> Y <sub>0.2</sub>		PVD	12)	
		NiCr <sub>16</sub> Al <sub>5</sub> Th <sub>0.5</sub>	B	20)	
		NiCr <sub>19</sub> Al <sub>6-12</sub> Hf <sub>1</sub>	B	16)	
		NiCr <sub>18</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3</sub> +Pt 6 $\mu$ m	PVD	18)	
		NiCr <sub>18</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3</sub> Si <sub>4</sub>	PVD	18)	
		NiCr <sub>17</sub> Al <sub>5</sub> Y <sub>0.5</sub> Ti <sub>3.5</sub>	B	17)	
		NiCr <sub>20</sub> Al <sub>5</sub> Y <sub>0.1</sub> C <sub>0.1</sub>	PS	21)	
		NiCr <sub>20</sub> Al <sub>1</sub> Y <sub>0.3</sub> Mo <sub>0.3</sub>	PS	RR 9537/3	
		NiCr <sub>16</sub> Al <sub>8</sub> Y <sub>0.3</sub> +8~27Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PS	22)	
NiCo <sub>15</sub> Cr <sub>17</sub> Al <sub>8</sub> Y <sub>0.6</sub>			PVD	23)	
NiCo <sub>20</sub> Cr <sub>40</sub> Al <sub>4</sub> Y <sub>0.6</sub>			PVD	24)	
NiCo <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub>			PVD, PS	25), 26)	
NiCo <sub>22</sub> Cr <sub>21</sub> Al <sub>7.5</sub> Y <sub>0.5</sub>			PVD, PS	PWA270 3), 18), 25), 26)	
NiCo <sub>23</sub> Cr <sub>18</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3-0.6</sub>			PVD		
NiCo <sub>28</sub> Cr <sub>16</sub> Al <sub>13</sub> Y <sub>0.7</sub>			PVD, PS	B50TF195 8), 26)	
NiCo <sub>32</sub> Cr <sub>21</sub> Al <sub>8</sub> Y <sub>0.3-0.5</sub>			PVD	18)	
		NiCo <sub>14</sub> Cr <sub>16</sub> Al <sub>10</sub> Y <sub>0.1</sub> Pt <sub>2.2</sub>	PVD, PS	18)	
		NiCo <sub>23</sub> Cr <sub>18</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3</sub> Si <sub>2</sub>	PS	25)	
		NiCo <sub>22</sub> Cr <sub>18</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.6</sub> Hf <sub>0.8</sub>	PS	PWA 1386	
		NiCo <sub>22</sub> Cr <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.6</sub> Si <sub>4</sub> Hf <sub>0.25</sub>	PVD, PS	25), 27)	

c Co 系合金

Mの変形	MCrAlX	Xの変形	施工法*	備	考
	CoCr <sub>18</sub> Al <sub>6</sub> Y <sub>0.3-0.6</sub>		PVD, PS	RR 9537/2 8), 23)	
	CoCr <sub>20</sub> Al <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub>		PVD	24), 28), 29)	
	CoCr <sub>23</sub> Al <sub>4</sub> Y <sub>0.1</sub>		PVD	27), 29), 30), 31), 32), 33)	
	CoCr <sub>23</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.3-0.6</sub>		PVD, PS	PWA 1348, 8), 26)	
	CoCr <sub>23</sub> Al <sub>6</sub> Y <sub>0.5</sub>		PVD	12), 15), 34)	
	CoCr <sub>25</sub> Al <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub>		PVD	29), 33), 35)	
	CoCr <sub>30</sub> Al <sub>6</sub> Y <sub>0.4</sub>		PVD, PS	8), 15), 25)	
CoFe <sub>20</sub> Cr <sub>40</sub> Al <sub>20</sub> Y <sub>0.5</sub>			PVD	29)	
		CoCr <sub>22</sub> Al <sub>6</sub> Hf <sub>0.4</sub>	PVD	28), 34)	
		CoCr <sub>26</sub> Al <sub>10</sub> Hf <sub>3</sub>	PVD, PS	B50TF201 36)	
		CoCr <sub>25</sub> Al <sub>12</sub> Hf <sub>2</sub> Pt <sub>5</sub>	PVD, PS	B50TF194 35)	
		CoCr <sub>24</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>1.6</sub>	PVD	28), 33)	
		CoCr <sub>21</sub> Al <sub>10</sub> Ti <sub>3.6</sub>	PVD	33)	
		CoCr <sub>20</sub> Al <sub>9</sub> Zr <sub>6.6</sub>	PVD	28)	
		CoCr <sub>25</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub> +Pt <sub>4-6</sub> $\mu$ m	PVD	31), 35)	
		CoCr <sub>23</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub> Si <sub>2</sub>	PS	25)	
		CoCr <sub>22</sub> Al <sub>7</sub> Y <sub>0.5</sub> Ta <sub>10</sub> C <sub>2</sub> +10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PS	37)	

\* PVD: 物理蒸着法 PS: プラズマ溶射 B: バルク材

表 3 EB-PVD CoCrAlY 合金組成の最適化実験結果<sup>29)</sup>  
(基材: NASA-TRW VI-A の Ni 基超合金)

No.	呼称組成	施工容易性の順位		衝撃損傷抵抗 順位 <sup>3)</sup>	バーナーリクによる耐酸化性 <sup>4)</sup>		
		研削性 <sup>1)</sup>	機械予備処理性 <sup>2)</sup>		順位	破損時間×3.6k <sub>s</sub>	最終重量変化×10 <sup>-3</sup> kg
①	CoCr <sub>20</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub>	1	1	1	3	> 1 100(破損せず)	-0.011
2	CoCr <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Y <sub>0.5</sub>	7	5	2	8	200	+0.100
3	CoCr <sub>30</sub> Al <sub>16</sub> Y <sub>0.5</sub>	1	5	1	7	251	+0.021
4	CoCr <sub>40</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub>	1	4	3	7	251	-0.017
5	CoCr <sub>40</sub> Al <sub>20</sub> Y <sub>0.5</sub>	6	5	4	2	> 1 100(破損せず)	+0.111
6	CoCr <sub>25</sub> Al <sub>16</sub> Y <sub>0.5</sub>	5	4	—	5	276	-0.031
⑦	CoCr <sub>25</sub> Al <sub>14</sub> Y <sub>0.5</sub>	1	1	—	1	> 1 100(破損せず)	+0.013
8	CoCr <sub>25</sub> Al <sub>14</sub> Y <sub>0.9</sub>	2	2	—	3	> 1 100(破損せず)	+0.055
9	CoCr <sub>25</sub> Al <sub>18</sub> Y <sub>0.5</sub>	3	5	—	6	285	+0.107
10	CoFe <sub>20</sub> Cr <sub>40</sub> Al <sub>20</sub> Y <sub>0.5</sub>	8	3	—	8	137	-0.083
11	CoNi <sub>20</sub> Cr <sub>40</sub> Al <sub>20</sub> Y <sub>0.5</sub>	4	3	—	4	605	-0.020
	アルミナイズ処理 a	—	—	—	—	275	-0.023
	アルミナイズ処理 b	—	—	—	—	381	-0.038
	アルミナイズ処理 c	—	—	—	—	235	-0.021

<sup>1)</sup> 蒸発源インゴットの研削性を 8 ランクに順位付け。1~2 位良好。3~5 位チップング。

<sup>2)</sup> 拡散処理用ガラスピーニング処理性を 5 ランクに順位付け。1~2 位可能。

<sup>3)</sup> 空気銃の弾丸衝撃による FOD 抵抗を 4 ランクに順位付け。

<sup>4)</sup> Jet-5 燃料による 1366K の耐酸化性を 8 ランクに順位付け。

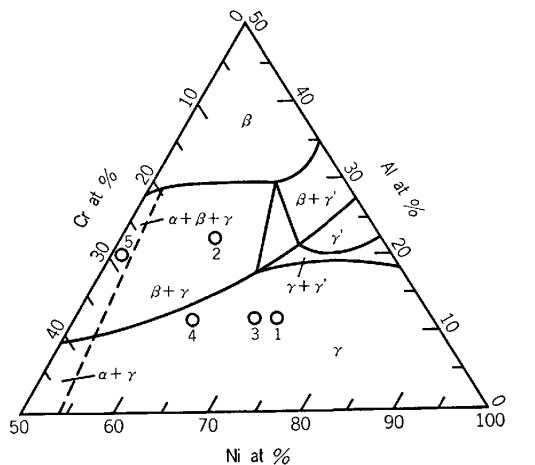
米国の NASA では MCrAl の最適化に必要なデータとして繰り返し酸化やホットコロージョン、延性、拡散速度および熱膨張係数などの系統的な収集を進めているといわれている<sup>3)</sup>。ここでは MCrAl について上記 a~c の項目にしたがって説明を試みる。

3.1 高温耐食性

この耐食性では耐ホットコロージョン性も重要であるがやはり酸化挙動が基本となる。表4には超合金にみられる典型的な酸化皮膜の1273~1373Kでの放物線速度係数  $k_p$  を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $k_p$  は低く、この点からも超

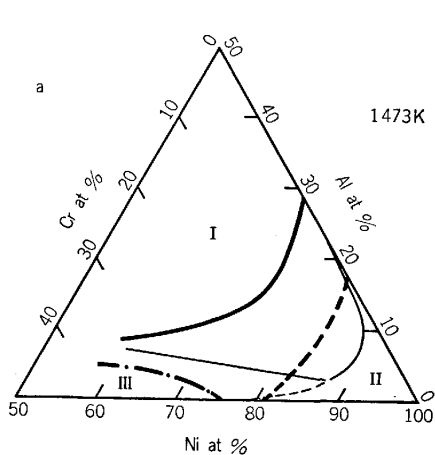
表4 超合金にみられる典型的な酸化皮膜の放物線速度定数 ( $g^2/cm^4 \cdot s$ )

	1273K	1373K
CoO	$1.2 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-8}$
NiO	$7.5 \times 10^{-11}$	$2.2 \times 10^{-10}$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.3 \times 10^{-11}$	$9.0 \times 10^{-11}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$9.0 \times 10^{-14}$	$6.5 \times 10^{-13}$



1. NiCr<sub>16</sub>Al<sub>6</sub> 2. NiCr<sub>18</sub>Al<sub>12</sub> 3. NiCr<sub>18</sub>Al<sub>6</sub> 4. NiCr<sub>25</sub>Al<sub>6</sub>  
5. NiCr<sub>22</sub>Al<sub>16</sub>

図2 1373KにおけるNi-Cr-Al 3元状態図<sup>38)</sup>

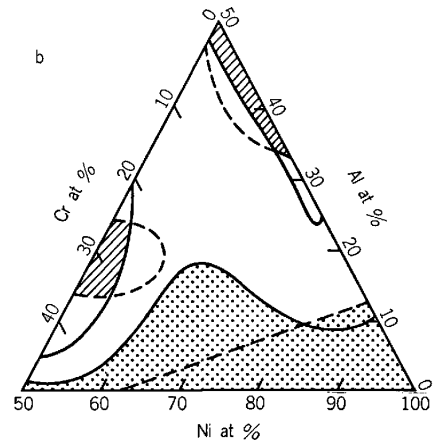


--- 繰り返し酸化<sup>39)</sup>, - - - 等温酸化<sup>40)</sup>

I Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II NiO III Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

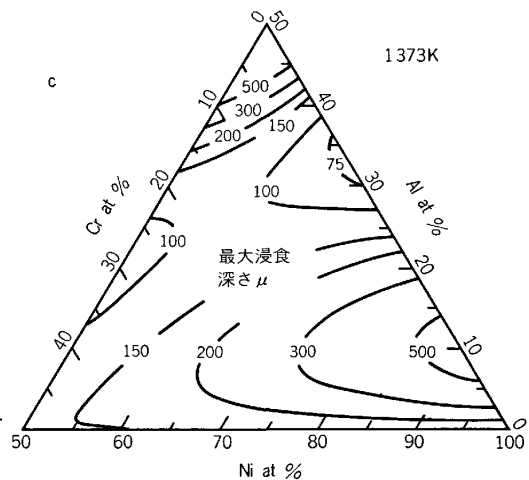
図3a 繰り返し酸化のOxide map<sup>39)</sup>

合金の高温耐食性の基本が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成によることが周知であり, MCrAl の選択もこれに準じている. 以下には系統的データの見受けられる Ni-Cr-Al 3元合金について述べる. 図2に1373Kの状態図を主要な MCrAl 組成とともに示した. この3元組成で高温耐食性を示すと図3となる. 図3aでは等温および繰り返し酸化で生成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成範囲を Oxide map として細線および太線でそれぞれ示す. 図3bには耐酸化性のランク付けを示し, 特性のすぐれた範囲として Ni-50at%Al 付近と Ni-30at%Cr-20at%Al 付近が示されている. しかし, 後者の領域に図3cのホットコロージョン試験結果を重ね合わせると, 耐ホットコロージョン性では高Crでやや低Al側に移ることがうかがえる. このようなデータにより NiCrAl の選択の目安が得られるようになった. CoCrAl や FeCrAl に関する



耐酸化性  
 ■ 良好  
 □ 中間  
 ▨ 劣る  
 — 1473K  
 - - - 1373K

図3b 繰り返し酸化特性<sup>39)</sup>



c ホットコロージョン試験の等浸食深さ線図<sup>41)</sup>  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+10wt%NaCl, 100回(3.6k<sub>s</sub>/回)

図3 Ni-Cr-Al 3元合金組成と高温耐食性の関係

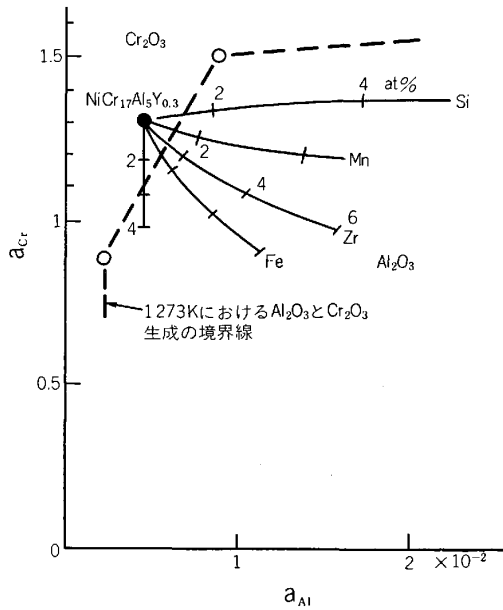


図4 添加元素の影響を示す NiCr<sub>17</sub>Al<sub>5</sub>Y<sub>0.7</sub> 合金の Al, Cr の Activity map<sup>17)</sup>

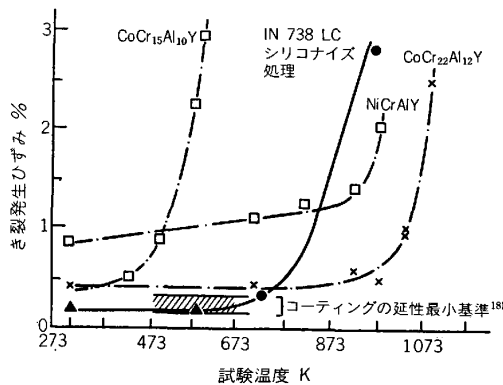


図5 コーティング試験片における MCrAlY などの延性の比較<sup>27)</sup>

Oxide map も研究されている。さらに、NiCrAl にたとえば Si などの第 4 元素を添加した場合の Al や Cr の活量の変化を図 4 に示すが、この Activity map により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成する合金組成の選択精度の向上が期待できよう。

3.2 延性

コーティングの延性は耐熱衝撃性や異物衝突損傷の面で直接的に、またほかの機械的特性で間接的に重要とされるが、定量的な規定はあまりみられない。図 5 にはシリコナイズ処理も含めた MCrAlY の引張延性(き裂発生ひずみ)の例を示す。低温側の延性は最低0.15~0.35%必要とされ、この範囲を斜線で示してある。シリコナイズやアルミナイズ処理はこの最低基準内にあり、CoCrAlY はやや高く NiCrAlY はさらにすぐれている。MCrAlY の延性は β-(Ni, Co) Al 量に反比例し脆化の臨界点は NiCrAlY で Al14% 付近といわれて

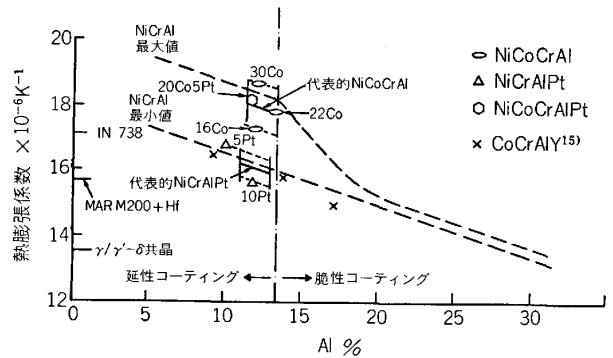


図6 NiCrAl 合金の熱膨張係数におよぼす Al, Co, Pt の影響<sup>18)</sup>

いる<sup>18)</sup>。また Cr 量の増加も延性低下を招きやすいといわれている。

この延性は当然施工条件にも大きく依存し、皮膜内の欠陥の度合や、ピーニングと拡散の処理による改善も考慮されている。

3.3 拡散速度

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成型の耐熱コーティングの寿命は前述のように基材との相互拡散による Al の枯渇に大きく依存するといわれ、種々の組成の NiCrAl や CoCrAl と Ni 基合金の拡散対による拡散速度の測定がなされている<sup>5)</sup>。この Al 枯渇による寿命の変化挙動を定性的に述べると、NiCrAl では Al, Cr の増加で寿命も改善され、とくに Al の効果が大きい。また β-(Ni, Co) Al 相は CoCrAl 内に比較して NiCrAl 内で安定で、Al の拡散速度では約 3 倍も小さいといわれている。このような内方拡散は酸化反応とも関連し Kirkendall void の生成にも間接的に影響する点も考慮すべきであろう。

3.4 熱膨張係数

コーティングの熱膨張係数  $\alpha_c$  は、基材の  $\alpha_m$  や酸化皮膜の  $\alpha_o$  との関連で考察されている<sup>42)</sup>。

図 6 は NiCrAl の  $\alpha_c$  におよぼす組成の影響を各種の基材の  $\alpha_m$  とともに示した。NiCrAl では Al は  $\alpha_c$  を低下させ Co は増加させる。Pt は NiCrAl では  $\alpha_c$  を大きく低下させるが NiCoCrAl ではその低下度合は少ないといわれている。この図から代表的な NiCoCrAl 合金と MAR M200+Hf および  $\gamma/\gamma'$ - $\delta$  共晶合金の熱膨張ミスマッチ ( $\alpha_c - \alpha_m$ ) はそれぞれ 0.23, 0.42% であり、この差異によりコーティングき裂発生寿命は共晶合金で 1/4 に低減していた<sup>18)</sup>。

この基材とのミスマッチは PVD 施工中にも欠陥生成を誘発する点で考慮している例もある<sup>15)</sup>。

他方、酸化皮膜の  $\alpha_o$  との関連では、( $\alpha_m - \alpha_o$ ) が酸化皮膜の剥離などの要因として考察されたり、酸化皮膜の機械的性質などについて詳細な解説がある<sup>43)</sup>。このような状況において、NiCrAl や CoCrAl 中に現れる各相の格子定数の測定から  $\alpha_c$  を詳細に調査したデータもあ

る<sup>42)</sup>。

以上、おもな特性にしたがい述べて来たが、主要組成の各元素の特徴を補完的に触れればつぎのようにいえよう。

Ni は Co に比べ延性にすぐれ、施工も容易であるが高温耐食性では Co に劣り、熱膨張係数もやや高い。

Cr はとくに低温側での耐ホットコロージョン性の改善効果を示すと同時に Al の活性化を果たし、 $Al_2O_3$  の安定生成を促進する。しかし、多量となると延性低下や、基材組織の劣化を招くおそれがある。

Al は  $Al_2O_3$  生成元素であり必須であるが、耐ホットコロージョン性には問題があり、Cr や Si による補強が必要となる。Al の耐酸化性は  $\beta$  相に大きく依存するが、逆に  $\beta$  相の増加は延性低下や施工上の問題も招くため、現在の Al は 12% 台であるが 5~10% レベルに低下すべく開発中である<sup>8)</sup>。

なお Fe は MCrAlY では  $Al_2O_3$  生成促進として作用するが、ホットコロージョン抵抗を改善すると酸化速度を増加するともいわれている。いずれにせよ加工性を著しく低下させるおそれがありあまり使われていない。

これまでに述べて来たように MCrAl の組成最適化の鍵は、高温耐食性と延性という矛盾する両特性をいかにさばくかであるといわれている。

#### 4. 活性化物質 X の挙動とその役割

MCrAlX 合金 Overl.Ct. の特性の顕著な向上は、MCrAlY の Y にみられるように Y の微量添加で  $Al_2O_3$  皮膜の耐剥離性を大幅に改善したことによるところが大きい。このような少量の活性化添加物質 X の役割は、表 1 に示すように、i) 保護性酸化皮膜の耐剥離性の向上、ii) 保護皮膜の耐ホットコロージョン性や耐エロージョン性の改善、iii) コーティングの耐久性改善のための Al の固着作用や内方拡散低減作用などに大別されよう。

この X の役割は大変重要なので解説が多くなされている<sup>12)43)~46)</sup>。ここではその詳細を繰り返すことは避けるが、MCrAlX 合金における X の特性改善機構を簡単に述べると次のようになると思われる<sup>13)34)47)</sup>。

A 各種の機構による酸化速度自体の低減。

B 以下の機構による保護性酸化皮膜の剥離抑制。

イ) 楔止め効果、ロ) 空孔消滅源によるボイド生成防止効果、ハ) 皮膜の変形能増大やサブスケールによる Buffer 効果などによる応力緩和、ニ) 基材との化学結合の向上、など。

X の役割を述べるにはこれらの改善機構の解明が必要であるが、これらの機構は複合して作用する場合も多く、また MCrAlX 合金のように広い組成範囲を対象とする場合には主要組成や X の種類によりその作用が変化することも多い。そこで、ここでは MCrAlX 合金の X の役

割を大括みに捕えるよう、代表的なデータをもとに上記 i) ~ iii) にしたがって説明を試みる。なお、これらのデータにおいて X の添加量に関し、い) 固溶限以上の添加による金属間化合物などの析出はないか、ろ) 添加による生成酸化皮膜の変質はないか、は) コーティング施工条件への大きな影響はないか、など副次的な作用に留意する必要がある。

(i) Y, Hf などの活性金属の添加

FeCrAl への Y や Sc などの添加による酸化皮膜の剥離抑制効果は古くより知られ<sup>9)</sup>、同様の効果は図 7、図 8 のように NiCrAlY, CoCrAlY および FeNiCrAlY にも十分認められる。

Y の固溶限は小さく Ni や Fe では約 0.01~0.04%、Co では 0.05~0.1% といわれ、これ以上では  $Ni_3Y$  や  $Co_3Y$  などの Yttride が粒界に優先析出する。そこで Y の最適添加量を考えると図 8a、図 9~10 に示すように、耐剥離性改善の目的には固溶限を超えた添加量が必要であるが、あまり多すぎると延性低下となる。したがって耐剥離性の向上のため、プラズマ溶射や EB-PVD 施工中の損耗を考察しながら Yttride が均一析出になるよう配慮する必要がある。この耐剥離性の要因として基材と酸化皮膜間のボイドの生成防止が共通的に認められる。しかし、 $Y_2O_3$  を核とする内部酸化の楔止効果は NiCrAlY や CoCrAlY では多く認められるが、FeNiCrAlY では認められない<sup>13)</sup>。Y の酸化速度への影響についてはいろいろあるが、顕著な効果はないといえよう。Y はさらに EB-PVD での蒸発性や価格の点ですぐれた活性化添加物質であり、実用化の中心となつ

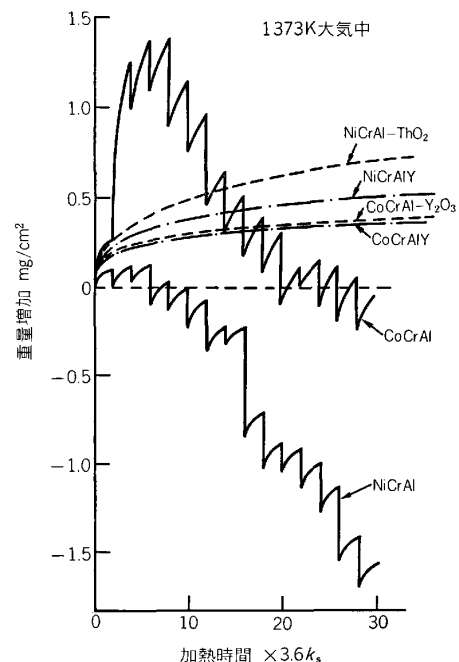


図 7 MCrAl 合金の繰り返し酸化挙動におよぼす Y と分散酸化物の影響<sup>34)</sup>

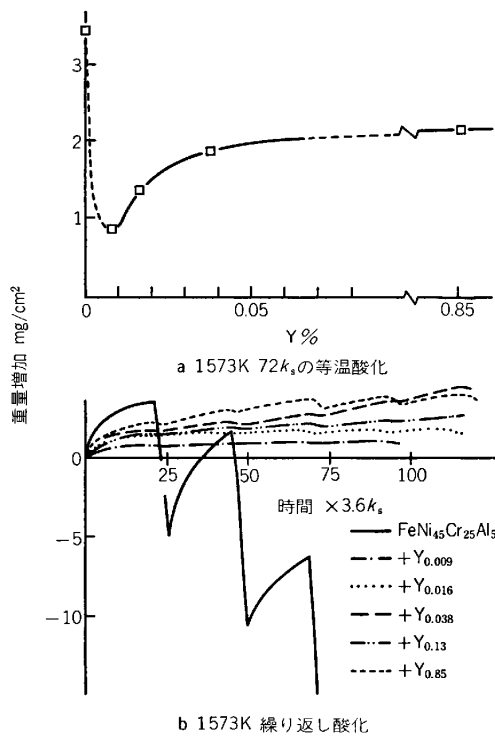


図8 FeNi<sub>45</sub>Cr<sub>25</sub>Al<sub>5</sub>合金の等温および繰り返し酸化挙動におよぼすY量の影響<sup>13)</sup>

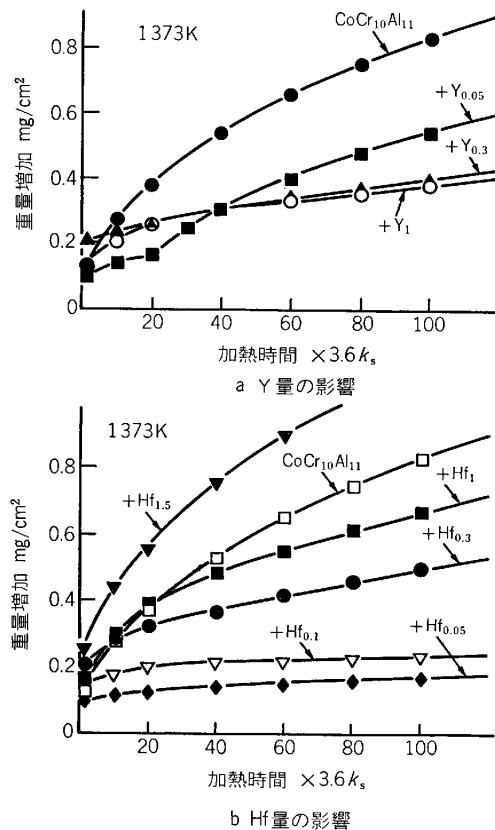


図9 CoCr<sub>10</sub>Al<sub>11</sub>X合金の等温酸化挙動におよぼすY, Hf量の影響<sup>47)</sup>

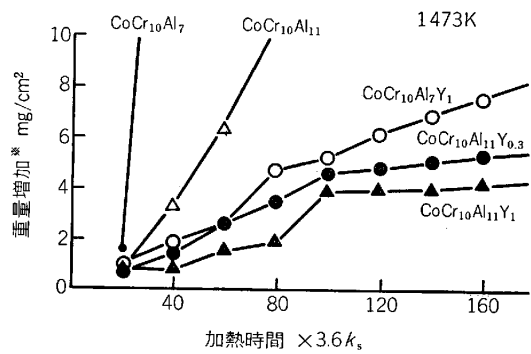


図10 CoCrAlY合金の繰り返し酸化挙動におよぼすY量の影響<sup>47)</sup>

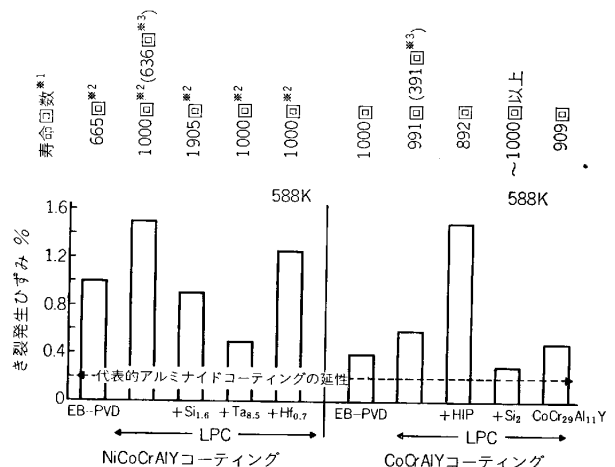


図11 各種 MCrAlX 合金コーティングの延性と酸化寿命<sup>25)</sup>

ている。

他方、Hf は耐剥離性のほかに低温側の耐ホットコロージョン性や石炭ガス化雰囲気での抵抗性でYよりすぐれているといわれ、最近注目を集めている<sup>47)</sup>。Hf の固溶限はYと比べ高く CoCrAl では約 1.5% 以上といわれる。このため内部酸化による楔止め構造の酸化物形成が均一になされ耐剥離性も向上する。図 9b には等温酸化性と Hf 量の関係を示したが、繰り返し酸化も考慮すると Hf は 0.3% 以上が望ましいといわれている。この耐剥離性改善のほかに、 $\beta$ -CoAl 相への固溶による Al の固着作用や Hf 富化酸化皮膜の外側形成による拡散障壁作用などが耐久性向上の理由に挙げられている。

(ii) Si, Ti, Zr, Ta などの添加

これらは単独もしくはYとの併用で添加されその量もYと比較してやや多い。

Si は融点の大幅な低下や延性の低下を招くおそれがあるが、図 11 や 12 に示すように耐酸化性の改善効果は顕著であり、これは図 4 の Activity map にみられるように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成促進元素として作用するためといわ

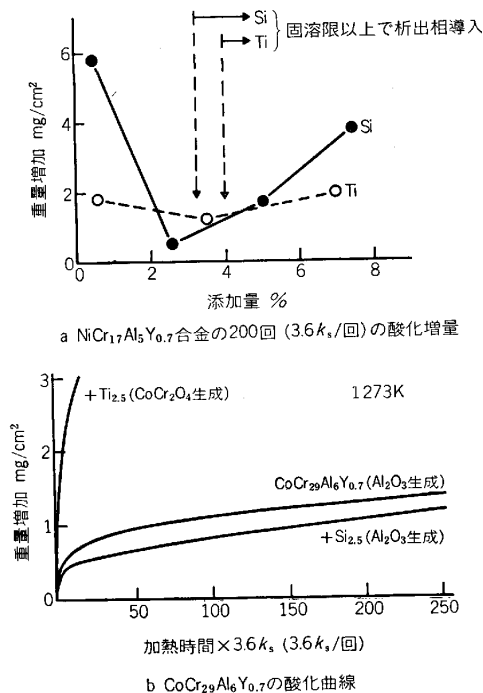


図12 MCrAlY 合金の繰り返し酸化挙動におよぼす Si, Ti の影響<sup>17)</sup>

れている。MCrAlY への固溶限は図 12 a に示すように 2.5~3.5% といわれ約 2% 添加が最適であるとの報告もある<sup>17)</sup>。また耐ホットコロージョン性では Si がとくに V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含む酸化性の腐食に対して非常に有効であるといわれている。

Ti も図 12 a に示すように耐酸化性改善のため種々適用が試みられているが、図 12 b で示すように CoCr<sub>29</sub>Al<sub>6</sub>Y<sub>0.7</sub> への 2.5% 添加のように酸化皮膜が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から CoCr<sub>2</sub>O<sub>9</sub> に変質し急に特性劣化を招く事例もある。

各種の添加元素の室温の耐エロージョン性への影響を図 13 に示すが、Ti 添加は基材・酸化皮膜界面が楔状とならず、改善効果はみられない。

Zr は酸化皮膜が多孔質化する傾向にあり耐エロージョン性は最も劣り、やはり Hf, Y が良好な結果となっている。

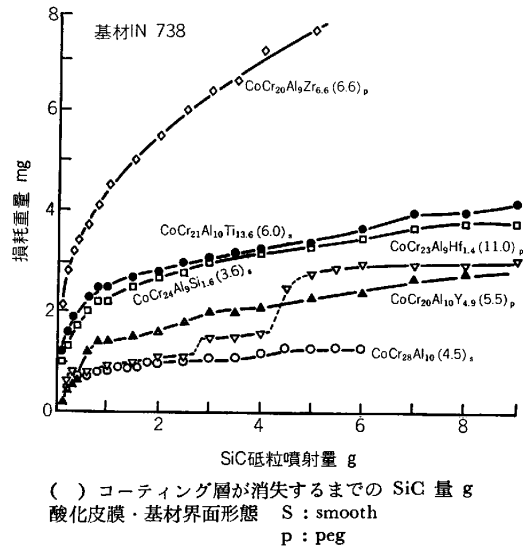


図13 EB-PVD CoCrAlX コーティングの室温耐エロージョン性におよぼす各種 X の影響<sup>28)</sup> (試験前に 1273K 360k<sub>s</sub> の酸化処理施工)

Ta は耐酸化性改善の目的で添加されるが、Ta のコーティング層中への固溶量が増すと脆化し低サイクル疲れでのき裂発生など悪影響もあるといわれている。

(iii) Pt や分散酸化物の添加

Pt はアルミナイズ処理では PtAl<sub>2</sub> 相として Al を固着するため非常に効果がある。しかし CoCrAlY においては表 5 に示すように耐ホットコロージョン性に対し有効であるが、その改善度合はアルミナイズ処理の場合ほどではない。なお、γ/γ'-δ 共晶合金の耐酸化性については NiCrAlY+Pt は有効であり、そのおもな理由の一つとして Pt による熱膨張係数 α<sub>c</sub> の低下があげられている。(図 6 参照)

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や ThO<sub>2</sub> の分散酸化物の添加は図 7 に示すように繰り返し酸化における耐剥離性に有効なことはよく知られている。この分散酸化物の効果を応用しサーメットを MCrAlY の内層に適用して内方拡散の障壁とする試みがみられる<sup>22)</sup>。

以上のように、MCrAlX 合金における各種の活性化

表 5 CoCrAlY コーティングの高温耐食性に及ぼす Pt の影響<sup>31)</sup>

コーティング	膜厚×10 <sup>-6</sup> m		基材	破損寿命回数 (3.6k <sub>s</sub> /回)	コーティング寿命 ×3.6k <sub>s</sub> /μm
	ATD-2*	Pt			
(a) 1173K のバーナーリグホットコロージョン試験					
ATD-2	127	—	×-40	1317	10
ATD-2+Pt	132	3.8	"	> 2196	>17
"	131	7.6	"	> 2693	>21
(b) 1063K のバーナーリグホットコロージョン試験					
ATD-2	100	—	1N-738	770	9
ATD-2+Pt	152	3.8	"	> 2600	>17
(c) 1368K の炉中繰り返し酸化試験					
ATD-2	140	—	1N-738	1025	7
ATD-2+Pt	140	3.8	"	1325	10
"	127	6.4	"	1400	11

\* ATD-2: EB-PVD CoCr<sub>22</sub>Al<sub>12</sub>Y<sub>0.3</sub>



添加物質Xの機能や効果に関しては最近の知見も増し、これらの適量を単独または複合添加することによって MCrAlX 合金の特性を大幅に向上することができることが明らかとなっている。

### 5. MCrAlX 合金の特性例

1で述べたように MCrAlX 合金は耐熱 Overl. Ct. や TBC の結合層に実用化され、また金属複合材料の母相としても開発中である。そこで MCrAlX 合金のおもな性質を用途別にして今までのデータとともに紹介し、その大まかな挙動を示すこととする。

#### 5.1 耐熱コーティングの例

##### 5.1.1 施工プロセスについて

MCrAlX 合金の Overl. Ct. の特性は当然、施工条件に大きく依存する。ここでは詳細な施工技術の説明は省略するが、まず、施工にかかわる問題をみると (イ) Overl. Ct. 時の状況 (コーティング層内の欠陥発生、Yの偏析や介在物を含む金属組織など) (ロ) 拡散処理など後熱処理時の状況 (焼結による欠陥の解消や基材との拡散反応) に大別して考えるべきであろう。

この Overl. Ct. 施工方法はイ) PVD (EB 蒸着, イオンプレーティング, スパッタリング) ロ) プラズマ溶射 (アルゴン中溶射: APS, 低圧プラズマ溶射: LPC) およびハ) クラッド法などに大別できるが、このうち高質の MCrAlX 合金 Overl. Ct. としては EB-PVD 法とイオンプレーティング法が実用され、LPC も開発が

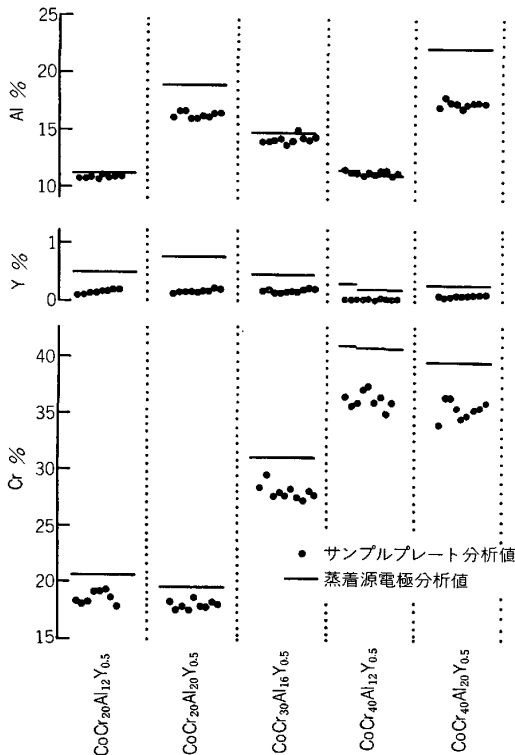


図14 各種の CoCrAlY における EB-PVD 中の組成変化<sup>29)</sup>

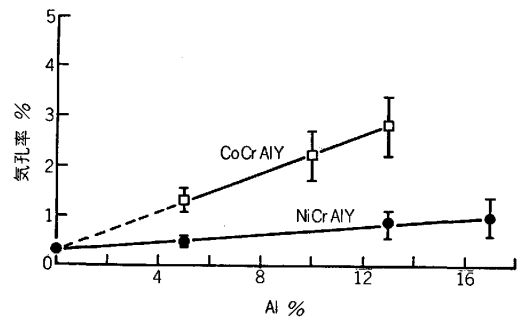


図15 LPC による MCrAlY 皮膜中の気孔率におよぼす Al 量の影響<sup>3)</sup>

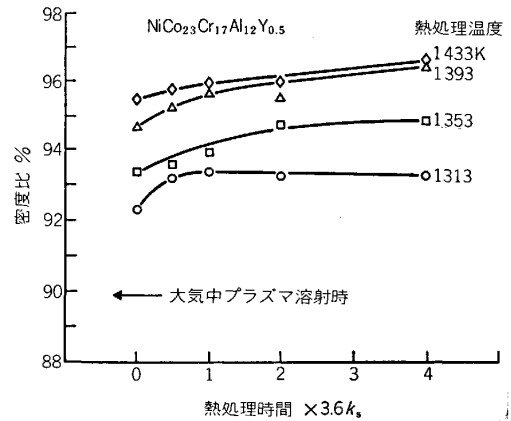


図16 大気中プラズマ溶射 NiCoCrAlY の真空熱処理における密度の変化<sup>26)</sup>

進み施工費が相当低減される見通しから実用化の期待は大きい。

この LPC 法は EB-PVD 法と比較してつぎの長所があるといえよう。

い) 図 14 に示すように EB-PVD 法では各元素の蒸発性が異なるため組成の変動を招きやすいが<sup>27)</sup>, LPC は変動が少なく組成選択の自由度も大きい。

ろ) 基材劣化につながりやすい EB-PVD 特有の leader<sup>32)</sup> など縦方向の欠陥が少ない。

は) 膜厚形成速度が速く、多層構造が構築しやすい。

逆に、LPC においては図 15 に示すように溶射特有の気孔が残留することがある。

いずれの方法でも皮膜と基材との密着性を改善し、皮膜中の欠陥を消滅させる目的で拡散処理を行う。通常のプロズマ溶射層の真空中の拡散熱処理の例を図 16 に示すが、これらの実験から一般に 1353 K, 14.4 k<sub>s</sub> の条件が標準となっている。また、EB-PVD 法では欠陥除去を促進するためグラスピーニングをあらかじめ拡散処理の前に行う。

この EB-PVD 法やプラズマ溶射法の基本的な欠点は直進性 (Line of Sight, LOS) にある。タービン翼の内部コーティングなどのため CVD, スラリー法, めつき+アルミナド処理法などつき廻り性が期待できる方法も開発中である。

5.1.2 耐熱コーティングの特性例

まず耐酸化性についてみると、EB-PVD 法の MCr-AlY では図7に示したように一般に CoCrAlY は Ni-CrAlY よりすぐれ、さらに NiCoCrAlY よりもすぐれていることが図11のバーナーリグ試験でも見られるが、約1203K以上での耐酸化性は NiCrAlY が良いともいわれている。

つぎに耐ホットコロージョン性の比較をみると図17に示すように CoCrAlY の優位性は明白である。また、1023K の低温側の試験でもその優位性は確認されている。このように高温耐食性を主目的とする MCrAlX 合金の選択では CoCrAlX が推奨され、船用ガスタービンの静翼では CoCrAlHf で 3.6 Ms レベルの寿命評価が終わり、従来のコーティングより大幅な改善がなされている。

変動応力条件が重視される部品では延性が重要となり、図5の出典から引用すると延性・脆性遷移温度(DBTT) および脆性領域の最小伸び  $\epsilon_{min}$  はそれぞれ Co-CrAlY では 923~1123K, 0.4%, NiCoCrAlY で 853K, 0.5%, NiCrAlY で 923K, 0.8% と後2者の延性は CoCrAlY より優れている<sup>27)</sup>。このため NiCrAlY が多く用いられる。Overl. Ct. による基材の強度の変化は、一般に短時間側の加速条件で評価するため基材のみに比較した場合のコーティング材の優位性は現れにくい。表6は EB-PVD の CoCrAlY の高温引張特性、図18は LPC-CoCrAlY のクリープ破断特性の結果であり、基材のみの特性と同等であれば良いと考えられている。同様の結果は低サイクル疲れ特性でも得られている<sup>3)</sup>。

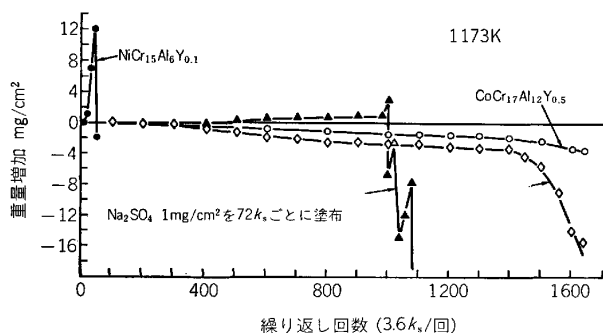


図17 MCrAlY 合金の炉中ホットコロージョン試験結果<sup>12)</sup>

る<sup>3)</sup>。

つぎに熱衝撃特性の2種の施工法による CoCrAlY と Pt-アルミナイズ処理と比較してみると、表7に示すように LPC-CoCrAlY はかたさが低く、しかも寿命も若干改善され、最近では EB-PVD 法のそれを凌駕する特性になりつつある<sup>31)</sup>。LPC-NiCoCrAlY の皮膜自体の引張り特性、かたさおよびクリープ曲線を表8、図19、20に示すが高温では相当に延性を示すことがわかる。

さらに高温での耐摩耗性向上のため爆発溶射法による CoCrAlYTaC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の開発も報告され<sup>37)</sup>、従来のハードフェーシング材より 1073~1273K ですぐれた特性を得ている。

5.2 TBC 結合層の例

TBC とは、高温冷却部品に低い熱伝導率のセラミックスを被覆してしや熱を果たすコーティング技術であり、ガスタービンの燃焼器ではすでに実用化され、ガスタービン翼への適用が精力的に進められている<sup>9)</sup>。

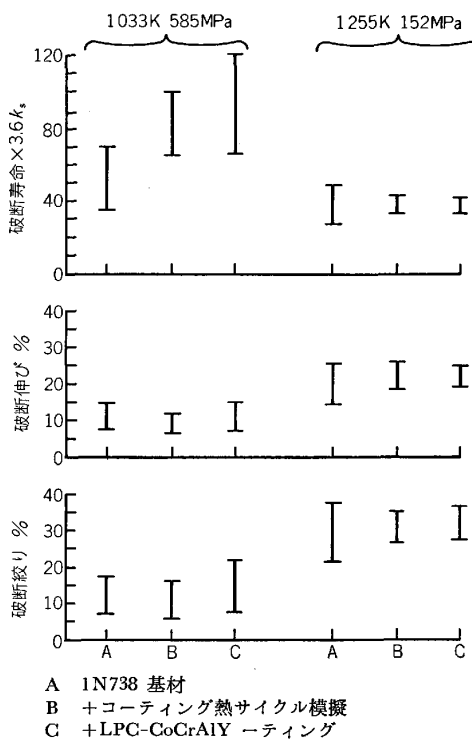


図18 1N738 合金のクリープ破断特性におよぼす LPC-CoCrAlY コーティングの影響<sup>3)</sup>

表 6 NASA-TRW VI-A 超合金の高温引張特性におよぼす EB-PVD CoCrAlY コーティングの影響<sup>29)</sup>

コーティング	0.02%耐力 MPa	0.02%耐力 MPa	引 張 強 さ MPa	室 温 延 性 %		
				伸 び	絞	り
1033K 引張試験						
—	691, 718	892, 900	979, 1074	2.0		6.2, 4.5
CoCr <sub>20</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub>	718, 780	910, 936	1090, 1117	2.7, 3.5		6.1, 6.8
CoCr <sub>25</sub> Al <sub>14</sub> Y <sub>0.5</sub>	820, 800	978, 948	1114, 1009	3.1, 2.4		3.9, 5.4
1255K 引張試験						
—	376, 364	500, 515	638, 643	2.1, 3.3		4.6, 4.1
CoCr <sub>20</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.5</sub>	326, 410	464, 536	380, 634	2.5, 2.0		3.7, 2.2
CoCr <sub>25</sub> Al <sub>14</sub> Y <sub>0.5</sub>	347, 379	485, 530	563, 651	1.2, 2.0		2.1, 4.7

表 7 くさび型 U-710 合金の各種コーティング施工による流動床熱衝撃試験結果<sup>30)</sup>

被 覆	被 覆 組 成	熱衝撃寿命回数*	被覆層平均かたさ HV
Pt-Aluminide A	Ni-Al <sub>27</sub> Pt <sub>40</sub>	400	876
Pt-Aluminide B	NiAl <sub>36</sub> Pt <sub>26</sub>	850	710
LPC-CoCrAlY	CoCr <sub>25</sub> Al <sub>13</sub> Y <sub>0.3</sub>	> 1000	512
EB-PVD CuCrAlY	CoCr <sub>21.5</sub> Al <sub>12</sub> Y <sub>0.32</sub>	1000	598

\* 300K/1319K 流動床で 240s 滞留条件で 0.25mm のき裂発生回数

表 8 LPC による NiCo<sub>21</sub>Cr<sub>15</sub>Al<sub>13</sub>Y<sub>0.5</sub> コーティング層自体の引張特性

状 態	試験温度 K	ヤング率 MPa	降伏応力 MPa	引張強さ MPa	伸び%	絞り%	き裂発生時のひずみ%
LPC+熱処理* <sup>1</sup>	297	19700	141.3	161.2	2.0	3.6	2.3
" +HIP* <sup>2</sup>	"	25700	134.0	185.7	309	5.0	4.7
"	1253	—	5.5	6.8	185.0	81.5	—

\*<sup>1</sup> 1353K Ar 中 14.4k<sub>s</sub> 拡散処理 \*<sup>2</sup> 1486 K 20.7 MPa 10.8k<sub>s</sub> 処理

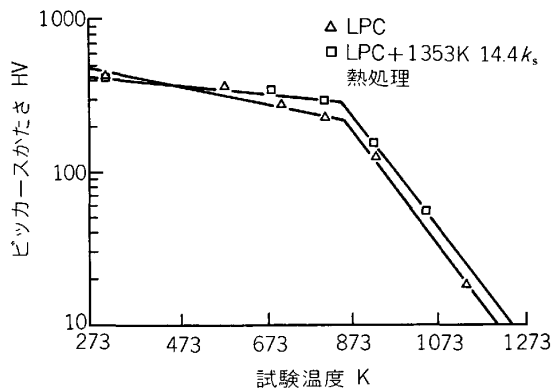


図19 LPC-NiCo<sub>21</sub>Cr<sub>15</sub>Al<sub>13</sub>Y<sub>0.5</sub> 層の高温かたさ

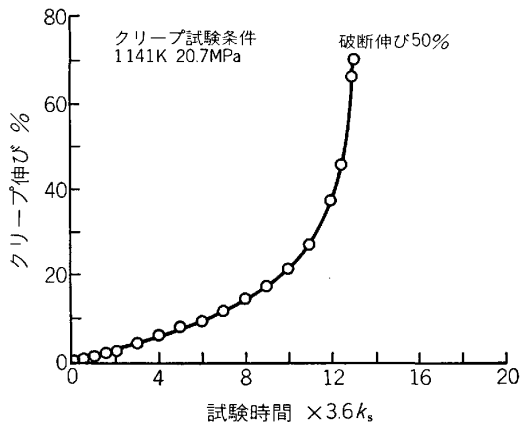
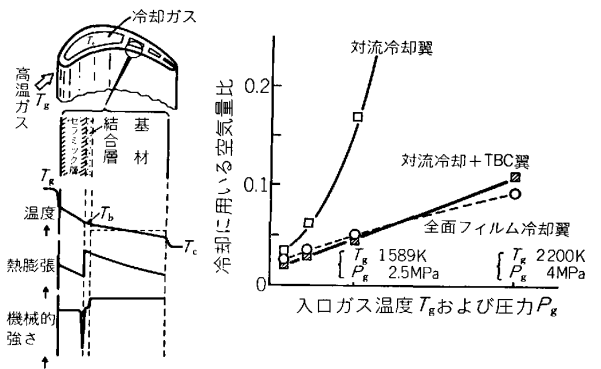


図20 LPC-NiCo<sub>21</sub>Cr<sub>15</sub>Al<sub>13</sub>Y<sub>0.5</sub> 層のクリープ曲線

この冷却翼の TBC の考え方の模式図と冷却性能効果を図 21 に示す。強制冷却の条件が効くため厚さがわずか約 300 $\mu$  のセラミック層でも約 100K 程度と大幅なしや熱効果が得られ、従来の対流冷却法と TBC の組み合わせで精密な微細加工が必要なフィルム冷却方式と同等の冷却性能が達成できる。

TBC の構成は模式図に示したように、セラミック層と、基材とセラミック層をむすぶ結合層から成る 2 層構造が基本となり、この 2 層の間に両層の熱膨張差を緩和するため、両者混合のサーメット層を比率をかえ挿入す



a しや熱コーティング模式図 b ガスタービン翼冷却性能の比較  
図21 ガスタービン冷却翼の 2 層式 TBC の模式図と冷却性能の比較<sup>9)</sup>

ると 3 層、多層および連続多層構造となつていく。

熱膨張係数の小さいセラミック層と基材をむすぶ役割の結合層用合金は (イ) 高温耐食性、(ロ) 耐熱合金基材との整合性、(ハ) 延性などの点を考慮して選択するが、図 21 a に示すように結合層とセラミック層の界面が TBC の耐久性を律するといえる。事実、TBC ガスタービン翼の耐久性の管理では結合層の使用温度  $T_b$  が主要な因子と考えられ、この結合層に MCrAlX 合金が用いられるようになり TBC の特性が大幅に向上してきた。その一例として炉中酸化試験で従来合金の結合層と比較すると、NiCrAlY では大幅な寿命改善が達成できる (図 22)。MCrAlX 合金組成の最適化実験をバーナー試験の評価でみると図 23 に示すように、合金組成により 300~3000 回の範囲にまたがる寿命値を示し、それだけ改善効果があるといえる。

機械的強度が重要なガスタービン翼では、結合層は延性の観点から NiCrAlX や NiCoCrAlX 合金が用いられ、高温耐食性を最優先する燃焼器では CoCrAlX 合金が多用される。ここでは耐酸化性の紹介に止めるが、耐ホットコロージョン性など各種の特性について詳細に検討が行われている。TBC は用途に合わせた部品化技術

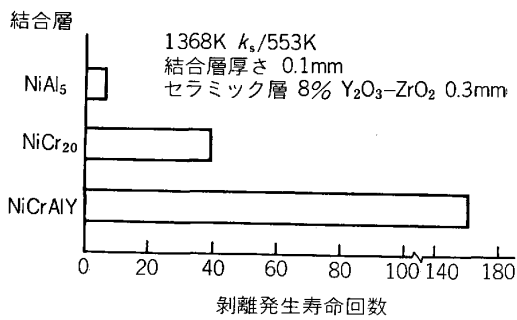


図22 各種結合層による TBC の炉中繰り返し加熱試験の結果

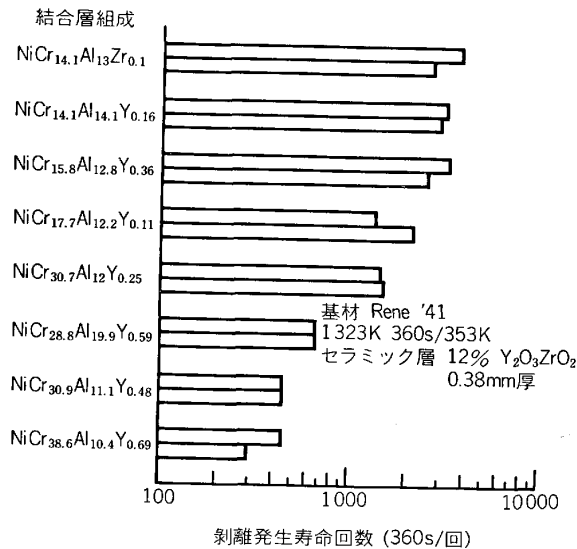


図23 TBC のパーナード酸化寿命におよぼす結合層 NiCrAlX 組成の影響<sup>48)</sup>

を基本とし、セラミック材料、施工技術に加え結合層の MCrAlX 合金の材料技術が重要であり、その考え方は今まで述べた Overl. Ct. のそれと共通のものである。

5.3 耐熱複合材料の母相の例

金属基材の耐熱複合材料は、耐熱温度向上の有力な手段の一つと考えられ繊維強化や分散強化の機構がとりあげられている。これらの強化機構を活かすためにも母相の高温耐食性が母材選択の重要な因子となり、この観点で MCrAlX 合金の考え方が適用されよう。

その例に簡単に触れれば、W繊維強化複合材料では初期には Ni 合金が母相として検討されたが、W繊維と母相の高温での拡散反応抑制するためにも現在では FeCr<sub>24</sub>Al<sub>5</sub>Y<sub>1</sub> 合金が開発の対象となつている<sup>49)</sup>。

また、分散強化合金では X を分散酸化物とした図 7 の NiCrAl-ThO<sub>2</sub>, CoCrAl-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のほかにも FeCr<sub>20</sub>Al<sub>4.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>-0.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA 956), NiCr<sub>16</sub>Al<sub>4</sub>-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>50)</sup>, NiCr<sub>20</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.5</sub>-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA 754), NiCr<sub>15</sub>-Al<sub>4.5</sub>Ti<sub>2.5</sub>W<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>-1.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MA 6000E) などが代表として挙げられ、ほとんどが MCrAl の主要組成を用いたものである。そしてこれらの組成の選定には粉末冶金上の考慮

も入っているが、前述までの Overl. Ct, MCrAlX 合金と共通する考え方が適用されている。

6. おわりに

筆者の一人はさきに、TBC の技術について部品化の立場やセラミック材料の立場からその考え方を整理してみた<sup>9)51)</sup>。その過程で結合層としての MCrAlX 合金の材料技術の重要性を痛感した。他方、高温合金の中心として長い歴史を有する電熱線は、Ni-Cr 系にしる、Fe-Cr-Al 系にしる、その開発の軌跡をみると MCrAlX 合金と近似した技術であるといえ、さらに耐熱複合材料の母相への応用の展開などをみると、この合金の考え方をある程度統一的に整理する必要性を認識した。

MCrAlX 合金は最近、とみにその種類が増加し牧羊にいとまではなく、また初期の CoCrAlY や NiCrAlY から目的に合わせた NiCoCrAlYHfSi のように 6~7 元素を配する複雑な組成の合金や、低 Al 合金開発へと発展しつつある<sup>9)</sup>。このような材料改善を果たすためにも MCrAlX 合金に対する考え方を整理し確立することが必須となろう。本合金の特性は施工法に大きく依存し、その系統的な資料が少ない状況ではあるが、できるだけ多くのデータを厳選し合金組成を中心に私なりに整理した。しかし、紙面の都合で MCrAlX 合金に含まれる各種元素の挙動やこれに関する原理的機構などには十分触れなかつた。いずれにせよ MCrAlX 合金は開発中の合金であり、一層の向上は材料技術者の責務と考え、異論や御指摘を期待するためにも本文を執筆した次第である。

なお、本資料は東京都立大学宮川大海教授の御示唆でまとめたことを付記し謝意を表する。

文 献

- 1) 田中良平: 材料, 31 (1982), p. 21
- 2) 山崎道夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 1, p. 17
- 3) S. SHANKER, D.E. KOENING, and L.E. DARDI: J. Met., 33 (1981) 10, p. 13
- 4) R.P. SEELING and R.J. STUEBER: High Temp-High Press., 10 (1978), p. 207
- 5) S.R. LEVINE: Metall. Trans. A, 9A (1978) 9, p. 1237
- 6) G.W. GOWARD: J. Met., 25 (1973) 10, p. 31
- 7) S.R. LEVINE: NASA TM-73877 (1978)
- 8) R.J. HILL and D.H. BOONE: Proc. 7th ICVM (1982), p. 338
- 9) 霜鳥一三, 竹田博光: 日本機械学会誌, 83 (1980) 745, p. 1476
- 10) 宮川大海, 吉葉正行: 日本機械学会誌, 80 (1977) 702, p. 430
- 11) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, 31 (1982) 6, p. 412
- 12) F.S. PETTIT, C.S. GIGGINS, J.A. GOEBEL, and E.J. FELTEN: Alloy and Microstructural Design, ed. by J.K. TIEN et al. (1976), p. 349 [Academic Press]

- 13) D. DELAUNAY and A.M. HUNTZ: *J. Mat. Sci.*, 17(1982), p. 2027
- 14) J.K. TIEN and F.S. PETTIT: *Metall. Trans.*, 3(1972), p. 1587
- 15) J.R. RAIRDEN: *Thin Sol. Films*, 53(1978)2, p. 251
- 16) C.M. PACKER and R.A. PERKINS: *Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments*, ed. by I. KIRMAN et al. (1980), p. 813[*The Metals Soc.*]
- 17) A.R. NICOLL and G. WAHL: *Thin Sol. Films*, 95(1982), p. 21
- 18) T.E. STRANGMAN, E.J. FELTEN, and R.S. BENDEN: NASA CR-135103(1976)
- 19) M.G. GEDWILL, T.K. GLASGOW, and S.R. LEVINE: *Thin Sol. Films*, 95(1982), p. 70
- 20) A. KUMAR, M. NASRALLAH, and D.L. DOUGLASS: *Oxid. Metals*, 8(1974)4, p. 227
- 21) J.R. RAIRDEN: GE Report(1979)
- 22) M.G. GEDWILL, T.K. GLASGOW, and S.R. LEVINE: *Thin Sol. Films*, 95(1982), p. 65
- 23) C.J. SPENGLER and S.Y. LEE: *Thin Sol. Films*, 64(1979), p. 263
- 24) J.R. VARGAS, N.E. ULION, and J.A. GOEBEL: *Thin Sol. Films*, 73(1980), p. 407
- 25) F.J. PENNISI and D.K. GUPTA: *Thin Sol. Films*, 84(1981), p. 49
- 26) R.C. TUCKER, T.A. TAYLOR, and M.H. WEATHERLY: 3rd Intn. Conf. on Gas Turbine Mat. in a Marine Environment, Bath England (1976)
- 27) A.R. NICOLL, G. WAHL, and O.H. HILDEBRANDT: *Materials and Coatings to Resist High-Temperature Corrosion*, ed. by D. R. HOLMES et al. (1978), p. 233[*Applied Sci. Pub.*]
- 28) J. MAASBERG, D.H. BOONE, D. P. WHITTLE, and A. LEVY: *Thin Sol. Films*, 84(1981), p. 315
- 29) F.P. TALBOOM, R.C. ELAM, and L.W. WILSON: NASA CR-72813(1970)
- 30) A.T. SANTHANAM and C.G. BECK: *Thin Sol. Films*, 73(1980), p. 387
- 31) R. LOWRIE and D.H. BOONE: *Thin Sol. Films*, 45(1977), p. 491
- 32) D.H. BOONE, T.E. STRANGMAN, and L.W. WILSON: *J. Vac. Soc. Tech.*, 11(1974)4, p. 641
- 33) E.V. EPPINGER and W.K. HALNAN: *Thin Sol. Films*, 73(1980), p. 415
- 34) C.S. GIGGINS and F.S. PETTIT: AD-A024104 (1975)
- 35) J.J. GRISIK, R.G. MINER, and D.J. WORTMAN: *Thin Sol. Films*, 73(1980), p. 397
- 36) D.H. BOONE, S. SHEN, and R. MCKOON: *Thin Sol. Films*, 64(1979), p. 299
- 37) J.M. QUETS and R.C. TUCKER: *Thin Sol. Films*, 84(1981), p. 107
- 38) A. TAYLOR and R.A. FLOYD: *J. Inst. Met.*, 81(1952-53), p. 451
- 39) C.A. BARRET and C.E. LOWELL: NASA TN D-8255(1976)
- 40) C.G. GIGGINS and F.S. PETTIT: *J. Electrochem. Soc.*, 118(1971)11, p. 1782
- 41) G.J. SANTORO and C.A. BARRETT: NASA TMX-73664(1977)
- 42) C.E. LOWELL, R.H. GARLICK, and B. HENRY: *Metall. Trans.*, 7A(1976), p. 655
- 43) 本間禎一: 防食技術, 25 (1976) 4, p. 251
- 44) 安藤安俊: 鉄と鋼, 65 (1979) 7, p. 747
- 45) 根本力男: 日本金属学会報, 18 (1979) 3, p. 192
- 46) 永井 宏: 日本金属学会報, 21 (1982) 12, p. 972
- 47) J. STRINGER, I.M. ALLAM, and D.P. WHITTLE: *Thin Sol. Films*, 45(1977), p. 377
- 48) S. STECURA: NASA TM-79206(1979)
- 49) D.W. PETRASEK, E. A. WINSA, L. J. WESTFALL, and R.A. SIGNORELLI: NASA TM-79094 (1979)
- 50) D.H. BOONE, D.A. CRANE, and D.P. WHITTLE: *Thin Sol. Films*, 84(1981)1, p. 39
- 51) 霜鳥一三, 鈴木隆夫: セラミックス, 16 (1981) 3, p. 163