

遮熱コーティングを施した Ni 基超合金の 低サイクル疲労強度に及ぼす試験温度の影響*

西野 精一^{*1}, 塩澤 和章^{*1}, 横井 信安^{*2}
春山 義夫^{*2}, 伊井 稔^{*3}, 中村 友勝^{*3}

Influence of Testing Temperature on Low-Cycle Fatigue Strength of Thermal Barrier-Coated Ni-Base Superalloy

Seiichi NISHINO^{*4}, Kazuaki SHIOZAWA, Nobuyasu YOKOI,
Yoshio HARUYAMA, Minoru II and Tomokatsu NAKAMURA

^{*4} Toyama University, Faculty of Engineering, Gofuku 3190, Toyama, Toyama, 930-8555 Japan

Thermal barrier coating process has been established in gas turbine and was used for some parts operating at elevated temperature. Thermal barrier coating was constructed with ceramics layer and bond layer as MCrAlY alloy (where M is Ni, Co or Fe). The mechanical properties such as ductility of CoNiCrAlY alloy change drastically with temperature. Then it is important to clarify the influence of temperature on low-cycle fatigue property of thermal barrier coated material. Low cycle fatigue tests of thermal-barrier coated Ni-base superalloy were performed at room temperature, 773 K, 973 K and 1 088 K. From the experimental results, decrease in fatigue life of the thermal-barrier coated Ni-base superalloy was observed at room temperature as compared with that of the uncoated one. On the other hand, fatigue life of the coated one was increased as compared with that of the uncoated one at 1 088 K. Difference in fatigue life between coated and uncoated material was explained by a crack initiation behavior, which was obtained by A. C. potential method and observation by optical microscope. The number of cycles to crack initiation of coated specimen is smaller than that of uncoated one at room temperature. On the other hand, crack initiation life of coated specimen is larger than that of uncoated one. It was discussed from the experimental results that crack initiation and fatigue life were affected by the ductility of the bond layer.

Key Words: Low-Cycle Fatigue, Fatigue at Elevated Temperature, Nonferrous Metal, Thermal Barrier Coating, Ni-Base Superalloy, CoNiCrAlY Alloy, Crack Initiation

1. 緒 言

高温機器の高性能化, 高効率化に伴い, 高温下で使用される機械構造材料はより苛酷な条件にさらされており, 部材の耐熱性, 耐腐食性, 耐摩耗性向上のために材料表面にそれらの特性が優れた材料をコーティングする技術の開発および実用化が行われている⁽¹⁾⁽²⁾. 例えば, 近年の発電用ガスタービンの動翼に対しては MCrAlY (M は Ni, Co, Fe) 合金がコーティングされ, 耐食性や耐酸化性の向上が図られており, 静翼には MCrAlY を溶射した後, 遮熱を目的としたセラミックス層のコーティングが施されている. このようなコーティングが施された部材を使用する場合, コーティングによって向上した耐熱性や耐食性, 耐酸化性等の特

性評価だけでなく, コーティングを施すことによる疲労強度等の機械的特性への影響を把握しておく必要がある.

耐食コーティングとして利用されている MCrAlY 合金をコーティングした材料の強度特性に関する研究に関しては, クリープ強度特性^{(1),(3)}, 高サイクル疲労^{(1),(4)}および低サイクル疲労強度特性^{(1),(5)-(8)}等多くの研究が行われている. 遮熱を目的としたコーティング材の高温下での疲労強度に関する研究例としては, 園家らによる 1Cr-0.5Mo 鋼に CrC セラミックスをコーティングした材料の高温低サイクル疲労強度に関する報告⁽⁹⁾や, W.A.Kaysser らによるジルコニアをコーティングした材料の熱疲労に関する研究例⁽¹⁰⁾等がある. 著者らはこれまでに SUS304 ステンレス鋼にジルコニア系のセラミックスをコーティングした材料を用いて, 高温低サイクル疲労試験を行い, 遮熱コーティング材の疲労強度はコーティングを施していない材料と比べて低下し, 低下の程度は低ひずみ範囲側で大きくなることを報告した⁽¹¹⁾.

* 原稿受付 1999年5月26日.

^{*1} 正員, 富山大学工学部 (☎ 930-8555 富山市五福 3190).

^{*2} 正員, 富山県立大学 (☎ 939-0361 富山県射水郡小杉町黒河 5180).

^{*3} 富山県立大学大学院.

E-mail: snishino@eng.toyama-u.ac.jp

遮熱コーティングは基材とセラミックス層の密着性向上および両材間で生じる熱応力の緩和のため、中間層に耐食コーティングとしても利用されている CoNiCrAlY 合金等の合金コーティングが施されている。この CoNiCrAlY 合金の機械的特性は温度に依存して大きく変化し、973K 以上の温度域では延性が 100% 以上であるのに対して、773K 以下の温度域では Ni 基超合金よりも延性が低いことが報告されている^{(6),(12)}。遮熱コーティングを施した材料を使用する場合、起動・停止による温度変化を考慮すると、高温下での疲労強度特性だけでなく結合層の延性の低い温度条件下での特性も把握しておく必要があり、このことは温度変動による熱疲労特性を把握する基礎的データの収集にもつながると考えられる。

本研究では、遮熱コーティングを施した Ni 基超合金を用いて、結合層の延性の変化を考慮した 4 種類の温度条件下で低サイクル疲労試験を行い、遮熱コーティング材の疲労強度に及ぼす試験温度依存性について検討した。

Table I Chemical compositions of Ni-base superalloy (wt.%).

C	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	B	Ni
0.15	13.9	9.2	4.0	4.0	4.9	3.02	0.014	bal.

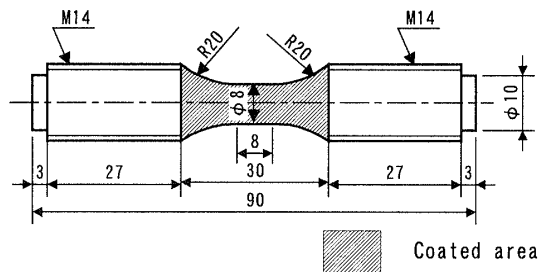


Fig.1 Shape and dimensions of tested specimen.

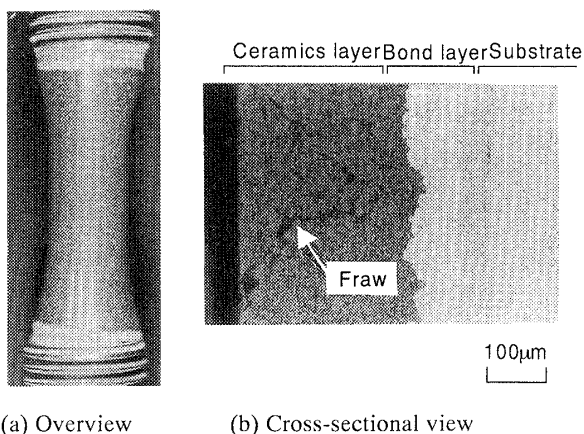


Fig. 2 Overview and cross-sectional view of test specimen.

2 供試材および実験方法

2・1 供試材 本研究に用いた供試材は表 I に示す化学組成の Ni 基超合金（以下、裸材と称す）および同材に結合層として Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y を約 0.1mm 溶射した後、セラミックス層(ZrO₂-6Y₂O₃)を約 0.3mm 溶射した材料（以下、コーティング材と称す）である。裸材の試験片形状は図 1 に示す最小断面直径 8mm, 平行部長さ 8mm の中実丸棒であり、コーティング材の場合、図中の斜線部にコーティングを施した。コーティングの作製工程は以下のとおりである。

- ①粗面化処理（アルミナグリッド(#24), 投射圧力 5.5kg/cm²)
- ②調質処理（1477K×2h, 10⁻⁴Torr 以下）
- ③結合層溶射（50~100Torr, 粉末粒径 44μm 以下, 基盤温度約 973K）
- ④セラミックス層溶射（大気中, 粉末粒径 44μm 以下, 基盤温度約 423K）
- ⑤拡散処理（1325K×4h, 10⁻⁴Torr 以下→1116K×16h, 10⁻⁴Torr 以下, Ar ガス冷却）
- ⑥表面研磨（エメリー紙#800）

なお、裸材に対してもコーティング材と同一条件の熱処理（②及び⑤）を施した。

コーティング材の試験片外観写真および縦断面の観察結果を図 2 に示す。図より、セラミックス層の表面には溶射後の熱処理時に熱膨張係数の違いにより生じた割れが多数認められる。この割れは、図 2(b)に示す縦断面観察結果から、結合層の界面まで達しているが、結合層には割れは認められなかった。また、前報⁽¹¹⁾の SUS304 鋼に遮熱コーティングを施した材料の場合、結合層と母層との界面に Al-Ni の化合物層が約

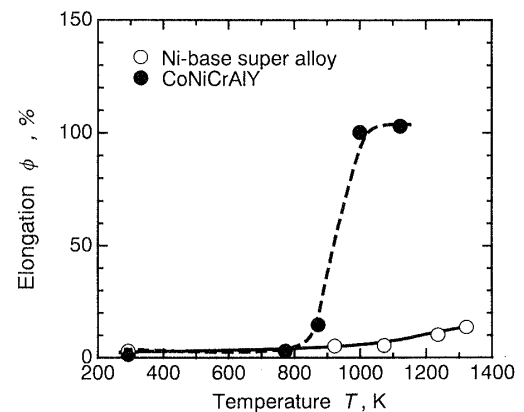


Fig. 3 Relationship between elongation, ϕ , and temperature obtained from static tensile tests⁽⁶⁾.

10 μ m 程度均一に形成されていたが、本 Ni 基超合金の場合そのような均一な化合物層の形成は認められなかった。

2.2 実験方法 実験は抵抗線電気炉付電気・油圧サーボ疲労試験機を用い、大気中で室温、773K、973K、1088K の 4 温度条件で全ひずみ範囲制御の低サイクル疲労試験を行った。ひずみ波形はひずみ速度 0.1%/s の完全両振り対称三角波とした。試験片のひずみは、試験片平行部（標点間距離 7.5mm）に差動変圧器を具備した伸び計を押し当てて計測した。なお、本実験で採用した温度条件は、図 3 に示した松田らによって報告されている引張試験で得られた延性と温度との関係⁽⁶⁾において、CoNiCrAlY 合金の延性の低い温度領域（室温）と延性の高い温度領域（1033K）並びに延性が遷移する温度域近傍（773K、973K）に対応する。

本研究では、疲労試験中の繰返し毎の引張側の最大応力が定常値の 3/4 に低下した繰返し数を破損繰返し数 N_f として定義した。また、き裂発生繰返し数 $N_{0.9}$ を交流電位差法で測定した。交流電位差法によるき裂発生繰返し数の測定方法は前報⁽¹¹⁾と同様、試験片つかみ部より 50Hz の交流く形波(500mA)を通電し、試験片肩部の電位差で計測した電位差の 100Hz の成分が繰返しの初期から 0.5%増加した繰返し数として定義した。な

お、裸材を用いた温度 1088K、全ひずみ範囲 0.7%の条件での中断試験の結果、電位差比が 0.5%増加した時点での表面最大き裂長さは 0.9mm であった。

3. 実験結果

3.1 疲労破損寿命 図 4 に本実験で得られた各試験温度におけるコーティング材と裸材の全ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_t$ と破損繰返し数 N_f との関係を示す。図より、室温条件下ではコーティング材は裸材と比較して著しく短寿命であるが、773K と 973K ではその差は小さく、1088K ではコーティング材の方が長寿命であることがわかる。また、コーティング材と裸材の破損寿命の大小関係に明確なひずみ範囲依存性は認められない。

3.2 き裂発生および伝ば繰返し数 図 5 に交流電位差法で得られたコーティング材と裸材の全ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_t$ とき裂発生繰返し数 $N_{0.9}$ およびき裂伝ば繰返し数 $N_p(=N_f - N_{0.9})$ との関係を示す。図より、コーティング材のき裂発生繰返し数は前節で示した破損繰返し数と同様、室温条件下では裸材のそれよりも小さな値であるのに対して 1088K では裸材よりも大きな値であり、773K と 973K では裸材とほぼ同程度であることがわかる。

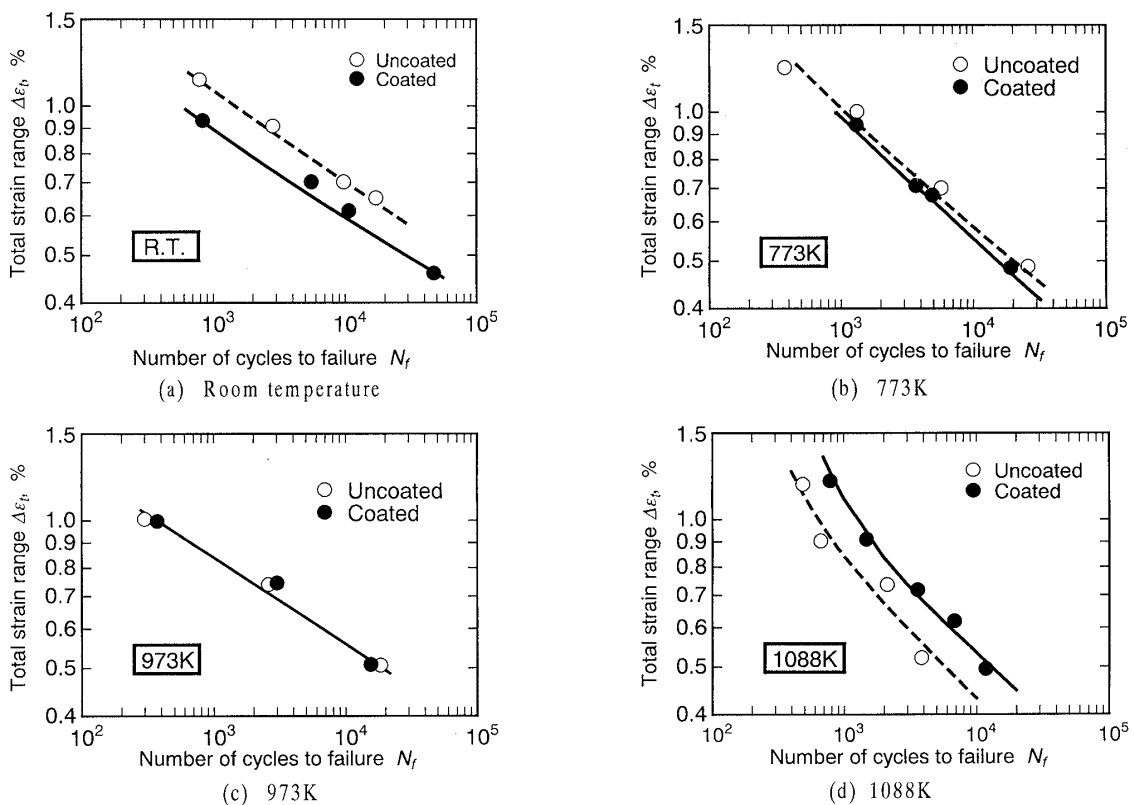


Fig.4 Relationship between total strain range, $\Delta\epsilon_t$, and number of cycles to failure, N_f , obtained from low-cycle fatigue test.

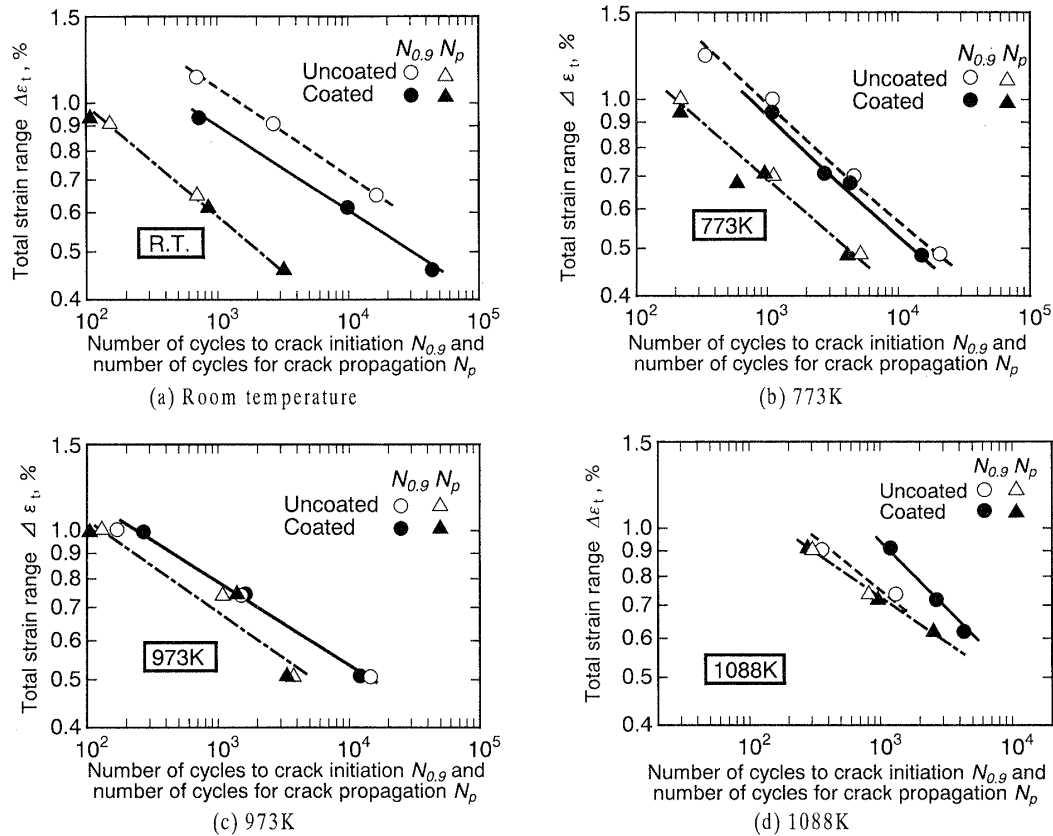


Fig. 5 Relationship between total strain range, $\Delta\epsilon_t$, and number of cycles to crack initiation, $N_{0.9}$, or number of cycles for crack propagation, N_p .

一方、き裂伝ば繰返し数 N_p にはいずれの温度条件下でもコーティング材と裸材との差は認められないことがわかる。なお、一般に高温下で低サイクル疲労負荷を受ける場合、き裂は寿命の約 10%以下で発生することが報告されている⁽¹³⁾が、図 5 においてはき裂伝ば寿命の方が発生寿命よりも小さな値となっており、1088K の条件下でも裸材のき裂発生寿命が破損寿命の 50%程度となっている。これは本実験で定義したき裂発生繰返し数が比較的長いき裂(表面き裂長さ 0.9mm)に達するまでの繰返し数に対応するためである。松田ら⁽¹⁴⁾は Ni 基超合金を用いた 1088K での低サイクル疲労試験を行い、レプリカ法で求めた表面き裂長さが 1mm に達するまでの繰返し数が破損寿命の約 50%であることを報告しており本実験結果と対応する。

以上のことから、コーティング材と裸材の破損寿命の差はき裂発生及び初期き裂成長に費やされる繰返し数の違いにより生じており、その後のき裂伝ばの過程にはコーティングの影響はないものと判断される。

3. 3 き裂観察結果 き裂発生に及ぼすコーティングの影響を検討するため、疲労試験後の試験片の縦断面観察を行った。図 6 に 1088K での疲労試験終了後のコーティング材のき裂観察例を示す。コーティング材

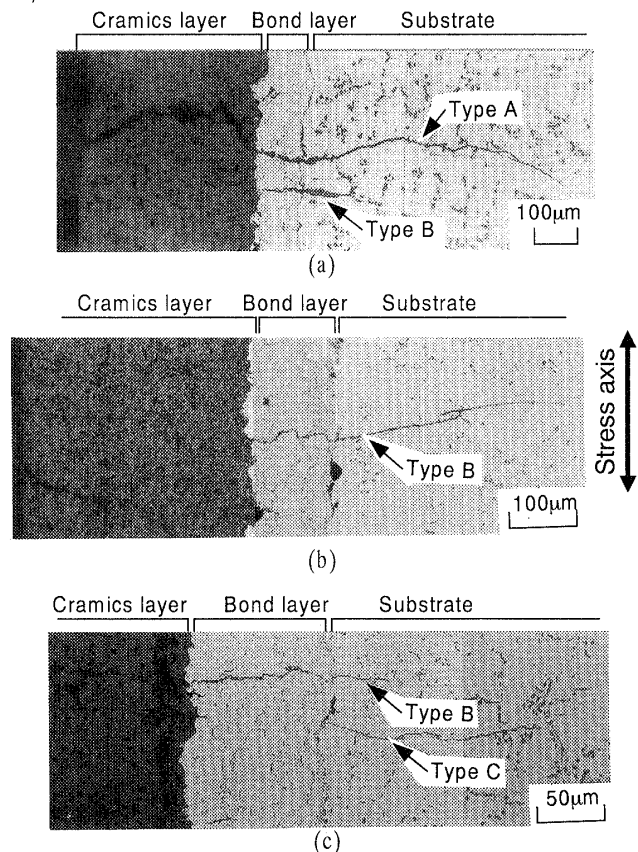


Fig. 6 Cross-sectional observation of thermal-barrier coated specimen after low-cycle fatigue test at 1088K.

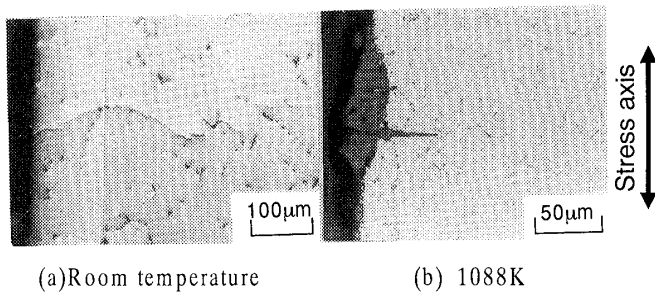
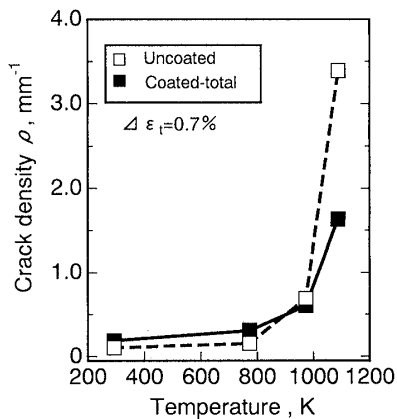
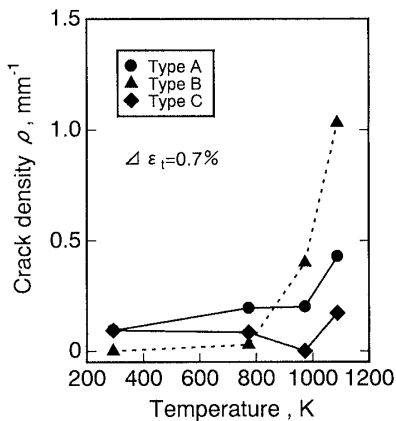


Fig.7 Microscopic observation of crack in uncoated specimen.

Fig. 8 Relationship between crack density, ρ , and testing temperature of coated and uncoated specimen after low-cycle fatigue test.Fig. 9 Relationship between crack density, ρ , and testing temperature of coated specimen after low-cycle fatigue test.

のき裂には、セラミックス層表面の割れを起点として発生したもの (Type A) やセラミックス層と結合層の界面付近を起点に発生したもの (Type B) および結合層と母材との界面付近を起点に発生したもの (Type C) が観察された。また、他の温度条件で疲労試験を行った試験片にも同様のき裂が観察された。

一方、裸材の場合、図 7(a)に示すように室温では表面の結晶粒内のすべりと思われる箇所からき裂が発生するのに対して、1088K では同図(b)に示す様に酸化の

著しい箇所から発生している様子が観察された。なお、伊藤ら⁽⁵⁾は Ni 基超合金 IN738LC および同材に種々の MCrAlY 合金をコーティングした材料を用いた低サイクル疲労試験の結果、IN738LC 裸材ではき裂は材料表面に存在する铸造欠陥から発生し、MCrAlY 合金コーティング材の場合には材料内部の铸造欠陥から発生することを報告している。本研究の場合、縦断面及び破面の走査型電子顕微鏡観察の結果、コーティング材、裸材とも铸造欠陥からのき裂発生は認められなかった。

図 8 に縦断面観察より求めた各試験温度での $\Delta\epsilon_t=0.7\%$ の試験で得られた裸材とコーティング材のき裂密度を示す。ここで、き裂密度は試験片の基材平行部で観察された深さ $20\mu\text{m}$ 以上のき裂の軸方向単位長さ当たりの本数として定義した。図より、コーティング材、裸材とも試験温度が高いほどき裂密度が増加することがわかる。また、両材のき裂密度を比較すると室温、773K および 973K の条件では有意な差は認められないが、1088K ではコーティング材のき裂密度が裸材のそれと比較して低いことがわかる。なお、 $\Delta\epsilon_t=0.9\%$ の試験を行った試験片においても前述と同様の傾向が認められた。

図 9 にコーティング材で観察されたき裂を前述の発生起点別に分類して求めたき裂密度と温度との関係を示す。図より室温と 773K ではセラミックス層の表面から発生した Type A のき裂の割合が多いのに対して、973K と 1088K ではその割合が小さくなる傾向にある。なお、 $\Delta\epsilon_t=0.9\%$ の試験を行った試験片においても前述と同様の傾向が認められた。従って、温度条件によりセラミックス層の割れがき裂発生に及ぼす影響が変化するものと思われる。

4. 考察

Ni 基超合金および同材に遮熱コーティングを施した材料を用いて 4 種類の温度条件下で低サイクル疲労試験を行った結果、室温条件下ではコーティング材の破損寿命は裸材のそれと比較して低下するのに対して、1088K ではコーティング材の方が長寿命となった。交流電位差法により求めたき裂発生繰返し数も同様の挙動を示したのに対してき裂伝ば寿命にはコーティング材と裸材との間に有意な差は認められなかった。従って、遮熱コーティング材と裸材との破損寿命の違いは、き裂発生および初期き裂伝ばに費やされる繰返し数の違いによるものであると考えられる。

図 10 にコーティング材と裸材のき裂発生寿命および

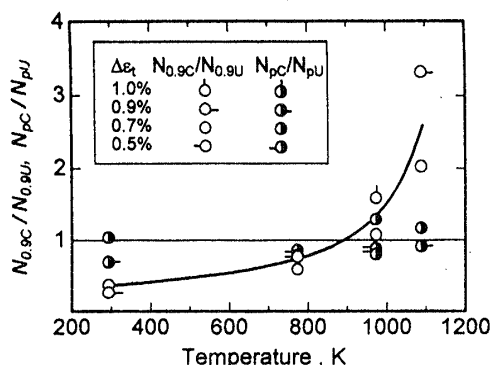


Fig.10 Relationship between $N_{0.9C}/N_{0.9U}$, N_{PC}/N_{PU} and temperature.

き裂伝ば寿命の比 $N_{0.9C}/N_{0.9U}$, N_{PC}/N_{PU} と試験温度との関係を示す。図中には裸材とコーティング材とを同じ試験条件で行った結果を示している。図より、全ひずみ範囲によらず N_{PC}/N_{PU} の値はほぼ 1 であり試験温度の依存性は認められないが、 $N_{0.9C}/N_{0.9U}$ の値は 773K ~ 973K の温度域を境に 1 以下から 1 以上へ変化しており、図 2 に示した結合層の延性が大きく変化する温度域とほぼ対応している。従って、コーティング材のき裂発生には、結合層の延性が大きな影響を及ぼしているものと推察される。

著者らはこれまでに、室温条件下で使用される炭素鋼(JIS S35C)に高硬度のセラミックス層(TiN)をコーティングした場合、疲労負荷によりセラミックス層に割れを生じないような低ひずみ範囲条件では疲労寿命は向上するがセラミックス層に割れを生じるような高ひずみ範囲の条件下では、セラミックス層の割れからの早期のき裂発生により疲労寿命が低下することを報告してきた^{(15),(16)}。すなわち、表面のコーティング層に割れが存在しない場合は、コーティングはき裂の発生を抑制する効果があり、疲労強度を向上させるが、割れが存在する場合にはき裂発生の起点となり寿命低下をもたらす。

本研究で用いた遮熱コーティング材の場合、遮熱コーティングの作製時からセラミックス層に割れが存在しており、その割れからのき裂発生に対して結合層の延性が影響するものと考えられる。すなわち、室温では結合層は高強度であるが低延性であることから切欠き感受性が高いことが推察され、このためセラミックス層の割れを起点にき裂が早期に発生し、破損寿命低下の原因となったものと考えられる。一方、1088K では結合層の延性が高いためセラミックス層の割れに対しては鈍感となり、むしろ基材の酸化を抑制する効果により疲労寿命が向上するものと考えられる。

以上のことから、遮熱コーティングを施した部材に結合層の延性の低い温度域で荷重がかかる場合にはき裂発生を早め、強度低下を引き起こす可能性があり十分な注意が必要である。実際に遮熱コーティングが施された部材は起動・停止に伴う熱疲労負荷を受ける。遮熱コーティングを施した部材の設計や寿命評価に当たっては、本実験結果のようにコーティングを施すことにより低温条件下での疲労強度が低下するため、高温側の疲労強度特性のみを利用した場合危険側の評価をする可能性がある。今後、結合層の延性の変化を考慮した熱疲労試験等による遮熱コーティング材の強度評価法の確立が必要であると思われる。

5. 結 言

遮熱コーティングを施した Ni 基超合金を用いて 4 種類の温度条件下で低サイクル疲労試験を行い、遮熱コーティング材の疲労強度に及ぼす試験温度依存性について検討した。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) コーティング材の破損寿命は裸材のそれと比較して、室温条件下では短寿命となるが、773K および 973K ではほぼ同程度であり、1088K ではコーティング材の方が長寿命となった。
- (2) 交流電位差法でき裂発生繰返し数を測定した結果、全ひずみ範囲によらず室温条件下ではコーティング材の方が裸材よりも早期にき裂が発生するのに対して、1088K ではコーティング材のき裂発生寿命が裸材のそれよりも長寿命となる。また、き裂伝ば繰返し数にはコーティング材と裸材との差はないことが明らかとなった。従って、コーティング材と裸材に破損寿命の差が生じたのはき裂発生繰返し数の違いである。
- (3) 試験終了後のき裂観察の結果、コーティング材の破損寿命が裸材と比較して長寿命であった 1088K ではき裂密度が低いことが明らかとなった。
- (4) コーティング材の破損寿命は、室温条件下では結合層が低延性であるためセラミックス層の割れを起点にき裂が早期に発生し、裸材と比べて破損寿命が低下すると考えられる。一方、1088K では結合層の延性が高いためセラミックス層の割れに対しては鈍感となり、むしろ基材の酸化を抑制する効果により疲労寿命が向上するものと推察された。

終わりに、本研究の遂行に協力を得た富山大学工学部技官・友坂敏信氏ならびに卒業研究の一環として協力を得た当時富山県立大学生、南保裕氏、百濟愛良氏、

前田泰志氏, 当時富山大学生福沢正明氏, 川口隆裕氏
に謝意を表す.

文 献

- (1) K.Schneider and H.W.Grunling, Thin solid films, **107** (1983), 395-416.
- (2) 伊藤義康, 機械の研究, **44-2** (1992), 257-263.
- (3) 伊藤義康, 斉藤正弘, 石渡裕, 溶接学会論文集, **15-4** (1997), 657-663.
- (4) 伊藤義康, 斉藤正弘, 石渡裕, 溶接学会論文集, **15-2** (1997), 359-364.
- (5) 伊藤義康, 斉藤正弘, 石渡裕, 溶接学会論文集, **15-1** (1997)141-147.
- (6) 松田憲昭, 梅沢貞夫, 児島慶享, 材料, **40-449** (1991), 165-171.
- (7) M.I.Wood, Mat. Sci. Engng., **121, A**(1989), 633-643.
- (8) K.Schneider and H.W.Grunling, Thin Solid Films, **107**, (1983), 394-416.
- (9) 園家啓嗣, 富沢幸雄, 北川正樹, 梶谷一郎, 日本材料学会第 30 回高温強度シンポジウム前刷集,(1992-12), 33.
- (10) W.A.Kaysser and M.Bartsch, Proc. of the Seventh Int. Fatigue Cong., **3** (1999-6), 1897-1904.
- (11) 塩沢和章, 西野精一, 横井信安, 春山義夫, 機論 **60-575, A** (1997), 1510-1516.
- (12) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生, 材料, **43-489** (1994), 690-695.
- (13) 桜井茂雄, 宇佐美三郎, 宮田寛, 機論 **53-487, A** (1987), 451-458.
- (14) 松田憲昭, 梅沢貞夫, 宮田寛, 材料, **38-430** (1989), 809-815.
- (15) 塩沢和章, 西野精一, 半田圭一, 機論, **57-540, A** (1991), 1687-1694.
- (16) 塩沢和章, 西野精一, 韓玲, 機論 **60-569, A**(1994),9-16.