減圧プラズマ溶射 MCrAlY 合金皮膜の機械的特性†

伊藤 義康* 斉藤 正弘**

宮崎 松生** 本多 啓三**

Mechanical Properties of Low-Pressure-Plasma Sprayed MCrAlY Coatings

by

Yoshiyasu ITOH*, Masahiro SAITOH**, Matsuo MIYAZAKI**

and Keizo HONDA**

The low-pressure-plasma spray (LPPS) process is used to overlay coatings of MCrAlY alloy for protection against high temperature corrosion and oxidation. This coating process has been found to be very effective for gas turbine components. However, mechanical properties of LPPS MCrAlY alloy, which have an important effect on coating life, have not always been clarified. Five kinds of free-standing MCrAlY specimens (CoCrAlY, CoNiCrAlY, CoNiCrAlY + Ta, NiCrAlY, NiCoCrAlY) were machined from the thick LPPS coatings. Also, the heat treated MCrAlY specimens (1393K, 2 h, Ar atmosphere) were used in experiments. The Vickers hardness, Young's modulus, Poisson's ratio and four point bending strength of the LPPS MCrAlY alloy were measured at room temperature in comparison with a nickel-base super-alloy, IN738LC. The experimental results suggest that the volume percentage of precipitated aluminum composite in the LPPS MCrAlY alloy has an important effect on the mechanical properties. Namely, there is a tendency that the Vickers hardness and Young's modulus increase with increasing the volume percentage of aluminum composite, and conversely the bending strength decreases with increasing the volume percentage of aluminum composite.

Key words : Low-pressure-plasma spray, MCrAlY alloy, Coating, Bending strength, Young's modulus, Hardness

1 緒 言

発電用ガスタービンでは、作動温度の高温化が発電効率の向上に直接つながることから、従来より継続的に高温化を目指した研究開発が進められている。特に、ガスタービンの入口温度が1300Kを越える現状においては、高温強度に優れたタービン翼材料の開発と共に、高温耐食コーティング技術の開発が必須課題となっている。現在、ガスタービン動翼の高温耐食コーティングには、減圧プラズマ溶射プロセスが実用化されており高温での耐酸化性、耐食性に優れた種々の MCrAlY (M は Ni, Co, Fe) 合金が開発され、コーティング材料として用いられている¹⁾。

ところで、減圧プラズマ溶射プロセスにより形成された MCrAlY 合金皮膜の耐食、耐酸化特性については、当然のことながら数多くの研究が従来より行われてきている¹⁾。しかしながら、高温耐食コーティング翼の寿命特性は、皮膜の耐食、耐酸化特性以外に、皮膜に生じる熱応力や皮膜の材料強度などの機械的特性によっても、大きな影響を受けることが示されている²⁾。

すなわち、高温耐食コーティング皮膜の機械的特性の把握は重要な課題と考えられるが、皮膜試験片の製作と評価試験自体が困難なこともあり、CoCrAlY^{3),4)}、NiCoCrAlY^{1),6)} など一部の皮膜材料について検討されているが、必ずしも系統的には明らかにされていないのが現状である。

以上より、本研究では代表的な Co 基、Ni 基の種類の MCrAlY コーティング皮膜について、ヤング率、ポアソン比、曲げ強度などの機械的特性を明らかにし、比較を行うことを目的とする。さらに、MCrAlY コーティング皮膜の曲げ破壊挙動について考察を加える。

2 実 験

実験に供した皮膜原料は、市販の MCrAlY 合金粉末の中から、CoCrAlY, CoNiCrAlY, CoNiCrAlY + Ta, NiCrAlY, NiCoCrAlY の5種類を選択した。Table I には、使用した溶射粉末の化学組成と粉末粒度をまとめて示す。試験片は減圧プラズマ溶射装置 (Plasma Technik A-2000V VPS System) を用い、

† 原稿受理 平成5年7月2日 Received July 2, 1993

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市中区鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab, Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

** (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市中区鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab, Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

Table I. Chemical compositions of spraying powders used.

Materials	Chemical compositions (wt. %)					
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ta
CoCrAlY -400 mesh	Bal.	<0.10	28.9	6.15	0.28	—
CoNiCrAlY -400 mesh	Bal.	32.08	21.22	8.33	0.39	—
CoNiCrAlY+Ta -400 mesh	Bal.	9.7	24.6	7.0	0.48	5.5
NiCrAlY -400 mesh	—	Bal.	31.45	11.55	0.825	—
NiCoCrAlY -325 mesh	23.23	Bal.	16.94	12.47	0.49	—

予熱温度 843K, 電圧 64 V, 電流 685 A, Ar 雰囲気 6 kPa, 溶射距離 270 mm で形成した厚さ 2 mm 程度の皮膜から, 機械加工により切り出して作製した. また, 試験片は溶射のまま (As sprayed) の場合と, 1393K, 2 h, Ar 冷却の拡散熱処理を施した溶射皮膜の場合について切出し加工をし, 特性比較の実験に供した. 一般に, この拡散熱処理は減圧プラズマ溶射によって基材が受けた熱的ダメージを回復させると共に, 基材と皮膜との密着強度, 皮膜自体の特性改善を目的に実施される. Table II には比較のため実験に供した IN738LC 精密鑄造材料の化学組成と機械的性質についてまとめて示す.

実験は 50×5×1.5 mm の四点曲げ試験片を用いて,

Table II. Chemical compositions and mechanical properties of IN738LC.

Material	Chemical compositions (wt. %)								
	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Nb	Ta
IN738LC	Bal.	15.8	2.46	1.78	8.11	3.45	3.60	0.92	1.92

Tensile test at room temperature

0.2% proof stress	Tensile strength	Elongation	Hardness (HRC)
936 MPa	1149 MPa	7%	41.5

Heat treatment; 1393K×2 h Ar cooled,
1116K×24 h Ar cooled.

室温においてアルキメデス法 (水浸法) により密度測定を実施し, 試験片端部で硬さ測定を行った後に, オートグラフ (島津製作所製) を用い, 変位速度 0.1 mm/min. で曲げ強度の測定を行った. また, 四点曲げ試験でひずみゲージ法により, ヤング率, ポアソン比の測定も行った.

3 皮膜の機械的特性

3・1 皮膜組織と密度, 硬さ

Fig. 1 には, 減圧プラズマ溶射プロセスにより形成した CoCrAlY 合金皮膜の, As sprayed の場合と拡散熱処理を施した場合の断面組織写真の一例を示す. 図から明らかなように, 大気中プラズマ溶射プロセスの場合と比べて, 減圧プラズマ溶射プロセスで形成した皮膜は, As sprayed の場合においても十分に密であることが分る.¹⁾ また, As sprayed の場合の皮膜組

Fig. 1. Microstructures of low-pressure-plasma-deposited CoCrAlY coating.

Fig. 2. Relative density of LPPS MCrAlY alloy.

織には、未溶融粒子と共に積層様相が明瞭に認められるが、拡散熱処理を施すことにより方向性のない均質な組織に改善されることも明らかである。実験に供した他の MCrAlY 合金皮膜についても、未溶融粒子、気孔の多少に差は認められるものの、ほぼ同様の様相を示した。

Fig. 2 には、皮膜の相対密度を測定した結果についてまとめて示す。ただし、各 MCrAlY 合金皮膜の真密度は、溶射粉末を用いてピクノメータ法 (JIS M8717) により測定した。図から明らかなように、As sprayed の溶射皮膜の相対密度は、Co 基の MCrAlY 合金皮膜、Ni 基の MCrAlY 合金皮膜共に、Al, Cr, Ta の添加量の多いものほど低くなる傾向を示す。また、1393K の拡散熱処理を施すことにより、いずれの MCrAlY 合金皮膜も 95% 以上の相対密度を示すことが分かる。図中には、1523K の拡散熱処理を施した場合の結果も示すが、各 MCrAlY 合

Fig. 3. Vickers hardness of LPPS MCrAlY alloy.

金皮膜ともに拡散熱処理温度を上げることで、相対密度も上昇する傾向にあることが分かる。

一方、Fig. 3 に示すように、As sprayed の状態で十分に密化している NiCoCrAlY, CoNiCrAlY, CoCrAlY は、拡散熱処理を施すことにより皮膜硬さが低下する傾向を示す。これは溶射時の急冷凝固により、As sprayed 皮膜の組織が比較的に細かいのに対して、拡散熱処理を施すと皮膜組織が粗大化するためと考えられる。逆に、As sprayed で密化が十分でない NiCrAlY, CoNiCrAlY+Ta は、拡散熱処理により密度が向上し、顕著な硬さ上昇を示す。また、皮膜硬さに及ぼす Al+Cr+Ta 添加量の影響については、その増加が MCrAlY 合金皮膜中の金属間化合物の形成量を増すと考えられるため、Al+Cr+Ta 量の増加するほど、硬さは高くなる傾向を示すことが分かる。

3・2 ヤング率, ポアソン比

各種 MCrAlY 合金皮膜の室温におけるヤング率、ポアソン比の測定結果を Fig. 4, 5 にまとめて示す。図から明らかなように、Co 基、Ni 基の MCrAl 合金皮膜は共に拡散熱処理を施して皮膜がち密化すると、ヤング率は高くなる傾向を示す。このヤング率が高くなる傾向は、いずれの MCrAlY 合金皮膜でも同程度に生じている。また、As sprayed, 拡散熱処理、いずれの場合についても、MCrAlY 合金皮膜中の Al+Cr+Ta 添加量が増すと、ヤング率は高くなる傾向を示すようである。しかし、Fig. 3 で示した硬さの測定結果と同様に、Al+Cr+Ta > 30 atm % 以上ではヤング率の上昇は認められない。

ポアソン比の測定結果については、Fig. 5 から明らかなように、Co 基、Ni 基の MCrAlY 合金皮膜間で顕著な差は認められない。また、Al+Cr+Ta 添加

Fig. 4. Young's modulus at 298K of LPPS MCrAlY alloy.

Fig. 5. Poisson's ratio at 298K of LPPS MCrAlY alloy.

量の効果についても、0.3 から 0.25 程度まで若干低下する傾向も認められるが、顕著な影響は無いようである。

一方、図中には比較のためガスタービン翼材として良く知られている IN738LC 素材について、MCrAlY 合金皮膜の場合と同様の方法で測定したヤング率とポアソン比の結果を示す。本研究の範囲内では Co 基、Ni 基の MCrAlY 合金皮膜共にヤング率は IN738LC

Fig. 6. Four point bending strength of LPPS MCrAlY alloy.

素材よりも低目の値を示し、ポアソン比については高目の値を示す傾向が認められる。

3・3 四点曲げ強度

Fig. 6 には、各 MCrAlY 合金皮膜の室温における四点曲げ強度の試験結果をまとめて示す。実験においては、CoNiCrAlY 合金皮膜のみが最高荷重点を示して分離破壊には至らなかったが、他の MCrAlY 合金皮膜についてはいずれも荷重-たわみ関係がほぼ線形

Fig. 7. Fracture surface morphologies of LPPS CoNiCrAlY+Ta alloy.

の状態で破壊に至った。したがって図には、CoNiCrAlY 合金皮膜の場合には最高荷重点、他の MCrAlY 合金皮膜については破壊荷重から曲げ強度を求めて示した。実験結果から明らかなように、Co 基、Ni 基の MCrAlY 合金皮膜は共に拡散熱処理を施して皮膜がち密化すると、曲げ強度は高くなる傾向を示す。この傾向に関して MCrAlY 合金皮膜の種類による差は顕著ではない。また、Co 基、Ni 基の MCrAlY 合金皮膜との間で、曲げ強度には顕著な差が認められる。すなわち、Al+Cr+Ta の添加量が増加するほど、四点曲げ強度は低下する傾向にある。この傾向は Al+Cr+Ta 添加量の増加が、MCrAlY 合金皮膜中にじん性の低い金属間化合物の形成量を増すためと考えられる。Co 基の MCrAlY 合金において、この強度低下傾向は顕著である。特に CoNiCrAlY 合金皮膜は高い強度を示すが、さらに拡散熱処理を施すことにより、顕著な強度と延性の改善が認められた。しかし、Ni 基の MCrAlY 合金皮膜では、Al+Cr+Ta 添加量の影響は小さい。

Fig. 7 には一例として CoNiCrAlY+Ta 合金皮膜の破面 SEM 観察結果を示す。As sprayed の場合にはマクロな破面が極めて平坦であることが分かる。また、ミクロに観察すると破面の所々に最大数十 μm 程

度の大きさの不規則形状の気孔や、球状の未溶融粒子の形跡が認められる。しかしながら、拡散熱処理を施すことによりマクロな破面の凹凸が顕著となり、ミクロに観察しても明瞭な欠陥の存在が認められない。破面形態については、観察ができなかった CoNiCrAlY 合金皮膜を除き、他の MCrAlY 合金皮膜についてもほぼ同様であった。すなわち、As sprayed 皮膜の強度が低い原因は、皮膜中の気孔や、未溶融粒子の存在にあるということが出来る。

4 考 察

前章で示したように、MCrAlY 合金皮膜の機械的特性は、Al+Cr+Ta 添加量に依存することが明らかである。保護性酸化皮膜の生成元素である Al, Cr, あるいは保護性酸化皮膜の補強維持機能を有すると考えられる Ta の添化量の増大は、MCrAlY 合金皮膜の耐酸化性、耐食性の向上に有効であることが知られている。しかし、Al, Cr 添加量の増大は、一般に皮膜延性の低下を生じるといわれている¹⁾。

Fig. 8 には、一例として CoNiCrAlY, NiCrAlY 合金皮膜組織を SEM により観察した結果を示す。図中には金属間化合物相の区別を行うために、Al 成分の EPMA 線分析結果を併せて示す。従来より MCrAlY 合金皮膜の組織は、NiCr, あるいは CoCr

Fig. 8. Microstructures of LPPS CoNiCrAlY and NiCrAlY alloy.

Fig. 9. Volume percentage of precipitated Al composite for various MCrAlY alloy.

Fig. 10. Microstructures near fracture surface and branching crack.

の固溶体マトリックスの中に NiAl 系, あるいは CoAl 系の金属間化合物が析出した 2 種類以上の相より構成されていることが知られている。^{1), 6)} 図から明らかのように, As sprayed の場合には, 溶射過程において溶融粒子が急冷されて皮膜が形成されるために, 組織は比較的微細であることが分る。しかし, 拡散熱処理を施すことにより, 微細に析出した金属間化合物相は凝集し粗大化する傾向にある。また, CoNiCrAlY 合金皮膜の場合には固溶体マトリックスと析出した金属間化合物の体積比は, ほぼ同程度であり, 金属間化合物はばらばらに存在していることが分る。しかし, NiCrAlY 合金皮膜の場合には金属間化合物の体積比が約 80% と高く, 金属間化合物相が連結した構造になっていることが分る。

Fig. 9 には拡散熱処理を施した各 MCrAlY 合金皮膜について, Fig. 7 で示したようなミクロ組織観察結果から求めた Al 系金属間化合物析出相の体積比率を示す。得られた結果は Fig. 3 の硬さ, Fig. 4 のヤング

率, Fig. 6 に示した曲げ強度と非常に良い傾向の一致を示していることが分る。すなわち, Al 系金属間化合物の体積比の多い MCrAlY 合金皮膜ほど, 硬さ, ヤング率が高く, 曲げ強度の低下が著しい。特に, Ni 基の MCrAlY 合金皮膜は, Co 基の MCrAlY 合金皮膜よりも高ヤング率, 低強度となるのは, 金属間化合物の体積比が大きいためと考えられる。曲げ試験を行った CoCrAlY 合金皮膜の破断部組織の観察結果を Fig. 10 に示す。図中には分岐した停止き裂も観察されるが, き裂はじん性の低い金属間化合物相を連ねるように進展している様子が認められる。

5 結 論

(1) Al+Cr+Ta 添加量の多い MCrAlY 合金皮膜ほど, 減圧プラズマ溶射時に気孔や未溶融粒子が残り易く, 皮膜の密度や硬さが低くなる傾向を示す。しかし 1393K, 2 h の拡散熱処理を施すことにより, 皮膜は密度 95% 以上に十分密化でき, 硬さも高くなる傾向を示す。

(2) As sprayed, 拡散熱処理に関係なく, Al+Cr+Ta 添加量の多い MCrAlY 合金皮膜ほど, ヤング率は上昇する傾向が認められる。しかし, ポアソン比は皮膜材料による顕著な差は認められず, 0.25~0.3 である。

(3) Co 基の MCrAlY 合金皮膜では, Al+Cr+Ta 添加量の多いほど四点曲げ強度は顕著に低下する。しかし, Ni 基の MCrAlY 合金皮膜ではほとんど影響を受けない。また, 拡散熱処理により, 皮膜の曲げ強度は改善される。

(4) MCrAlY 合金皮膜のヤング率, 曲げ強度は皮膜中の Al 系金属間化合物相の体積比率と良い傾向の一致を示す。すなわち, 金属間化合物相の体積比率が高いほどヤング率は高く, 曲げ強度は低くなる。

参 考 文 献

- 1) 伊藤義康, 斎藤正弘, 機械の研究, **44**-2, 257 (1992); **44**-3, 369 (1992).
- 2) 吉岡洋明, 斎藤大蔵, 村上 格, 藤山一成, 岡部永年, 材料, **41**, 1724 (1992).
- 3) R. W. Smith, Thin Solid Films, **84**, 59 (1981).
- 4) M. I. Wood, Surface and Coating Technology, **39/40**, 29 (1989).
- 5) K. Schneider and H. W. Grunling, Thin Solid Films, **107**, 395 (1983).
- 6) J. M. Veys, A. Riviere, R. Mevrel, 1st Plasma-Tech-nik-Symposium, **2**, 115 (1988).