「超」あるいは「極」の技術と高温強度

5. 高温材料・部材の新しい試験技術[†]

坂根 政 男* 吉 岡 洋 明**

Materials Science Toward “Super-” and “Ultra-” High Temperature Technologies V : New Testing Methods for High Temperature Materials and Components

by

Masao SAKANE* and Yomei YOSHIOKA**

Key words : High temperature, Testing method, Solder, Superalloy, Coating, Mutiaxial stress, Creep, Fatigue, Thermal stress

1 はじめに

本稿では、高温強度に関わる新しい材料や部材の試験技術について解説する。取上げる話題は、① はんだの試験技術、② 多軸応力下での試験技術および③ 超合金コーティングの信頼性評価と関わる試験技術である。

はんだの試験法は、電子デバイスの信頼性評価、とくに、環境問題の点から非鉛系はんだへの移行と関わって重要な技術課題となっている。多軸応力下での試験法は、最近の数値解析の発展から、多軸応力が負荷される部材の存在が次第に認識されつつあるが、一般には広く知られていないことから、最近の多軸応力下での試験法について解説を行う。超合金は、主としてガスタービンで使用されており、しかも1700Kを越える極限環境で使用されている材料である。極限状態で使用される例として、超合金の遮熱コーティング試験技術について解説する。

2 はんだの試験法

はんだは低融点、軟金属という特徴のある金属である。前者からは常温でもクリープ挙動が顕著、後者からは容易に非弾性変形を生じるという特徴がある。また、はんだは casting 状態で使用されることが多く、 casting 法によって大きく組織が異なり、そのことが強度特性に大きなバラツキを生じる可能性がある。^{1), 2)} 安定的なはんだの強度データの取得のために、日本材料学会高温強度部門委員会内に、「はんだの強度評価法ワーキンググループ」が設置され、2000年9月に「はんだの引張試験法標準」¹⁾および「はんだの低サイクル疲労標準」²⁾が発行された。以下では、その概要について述べる。

2・1 試験片作成方法^{1)~3)}

試験片は、電子機器に使用されているはんだが一旦溶解して使用される履歴を考慮して、 casting で作成することが推奨されている。また、 casting による組織を出来る限り

図1 鋳型の形状・寸法^{1), 2)}

一定とするため、鋳型の形状や casting 方法が規定されている。図1に鋳型の形状寸法を示す。鋳型の材料は、ステンレス鋼、鋳鉄またはカーボンを使用し、鋳型の肉厚 $(d_2-d_1)/2$ は15mmと規定されている。 casting 温度は液相線+100K、 casting 時間は10秒以内と規定されている。鋳型の内径 (d_1) は試験片平行部の直径+20mm以上とるようにされている。これらの規定は、それぞれ、鋳型の元素が不純物としてはんだに混入するのを防止するため、冷却速度を簡易な形でできる限り一定として組織に大きな差が生じないようにするため、試験片平行部に柱状組織が入るのを避けるためである。なお、はんだは常温においても組織変化を生じる。安定的な組織とするため、試験片に機械加工後、絶対温度表示で融点比の 0.87 ± 0.01 で1時間の焼きなましをするように規定されている。この熱処理は、約5年間の常温放置の組織変化対応とされている。

† 原稿受理 平成14年1月15日 Received Jan. 15, 2002

* 正会員 立命館大学理工学部機械工学科 〒525-8577 草津市野路東, Dept. of Mech. Eng., Faculty of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., Nojihigashi, Kusatsu, 525-8577

** 正会員 (株)東芝 電力・産業システム技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power & Industrial Systems Res. and Development Center, TOSHIBA CORPORATION, Turumi-ku, Yokohama, 230-0045

2・2 はんだの引張試験法標準¹⁾

引張試験に用いる試験片形状は、直径 10mm、標点距離 50mm を基本とし、その寸法が確保出来ない場合には直径 (d) を 6mm として平行部を 5d となるように設定する。はんだは、常温においても相対融点比が高いことから、試験温度が異なると異なった応力-ひずみ関係を生じることがある。このことから、はんだの引張試験においては、温度制御をすることになっている。温度は、線径 0.3mm 程度の K (クロメル-アルメル) または T (銅-コンスタンタン) 熱電対で計測することを原則とし、場所および時間的に標点部の温度が 233K ~ 302K の範囲では ± 5.0 K、同 303K ~ 398K の範囲では ± 1.5 K の許容範囲内になければならないとされている。熱電対の取付けについては、図 2 に示すように、接着剤または粘着テープを用いて試験片を傷つけないように取付けるように推奨されている。

荷重負荷方法は、公称ひずみ速度 (クロスヘッド速度) 一定で、ひずみ速度は 2.0%/s と規定されている。このひずみ速度は、クリープ変形を含まない非時間依存のひずみ速度として推奨されている。

引張試験での報告事項としては、試験条件とともに試験結果として、① 応力-ひずみ関係、② ヤング率、③ 比例限度、0.02% 耐力、0.2% 耐力、④ 引張強さ、⑤ 破断伸び、⑥ 絞り、等が指定されている。従来の引張試験においては、明瞭な降伏現象を示さない材料に対しては、0.2% 耐力を採用するようにされてきた。しかし、図 3 の Sn-37Pb の応力-ひずみ関係からわかるように、0.2% 耐力を採用すると相当量の非弾性変形が含まれてしまう。このことから、0.2% 耐力に加えて、はんだの引張試験法標準では、0.02% 耐力も求めるように推奨されている。

2・3 はんだの低サイクル疲労試験法標準²⁾

はんだを用いて低サイクル疲労試験を実施する際の、材料の鋳造法、試験片加工後の熱処理等については、引張試験法のそれらと同様である。試験片形状は、標点部直径 (D) が 8 ~ 10mm、標点部長さ $2D \pm D$ の試験片形状が推奨されている。

応力制御の低サイクル疲労試験では、はんだは顕著なラチェット現象を呈することから、応力制御の試験ははんだの場合には不適あり、ひずみ制御の試験が推奨されている。ひずみ制御の試験では、試験片平行部に伸び計を設置する必要があるが、はんだは軟金属であるため、伸び計を直接試験片に押し当てると、試験片にへこみが

図 3 Sn-37Pb はんだの 398K におけるヤング率、比例限度および 2 つの耐力の定義例⁷⁾

生じ、き裂の発生起点となる。このことを避けるために、試験片の標点位置にエポキシ系接着剤でこぶを設け、こぶの中央に機械加工もしくは接着剤の硬化時に型を押しつけることによってくぼみを設ける。このくぼみ部分に伸び計の先端を押し当ててひずみの計測を行うように推奨されている。

2・4 はんだの微小サイズ試験

実際に用いられるはんだ接合部は寸法が微小であるため、はんだの標準試験法で推奨された直径 8 ~ 10 mm 程度の結果を数百 μm オーダーの実際のはんだ接合部へ適用できるかどうかという問題がある。この点に関して、直径が 100 μm 程度のはんだのマイクロボールを用いた低サイクル疲労やクリープ疲労試験が図 4 に模式図を示す装置を用いて実施されており、はんだボールの直径が小さくなると低サイクル疲労やクリープ疲労寿命はバルク試験片に較べて小さくなることが報告されている。⁴⁾ なお、微小試験片を用いた試験の場合には、高分解能の伸び計を使用し、熱膨張を極力小さく抑えるための温度管理が必要となる。同図に示した試験装置では、分解能 0.01 μm のレーザー変位計 2 台を使用し、2 重の恒温槽を使用することによって、はんだボールに生じるひずみの高精度計測や試験期間中の温度変動を 0.1K 程度以下に抑えている。

また、これまではんだのクリープ変形やクリープ破断についての寸法減少に伴う両物理量の変化を実証的に研

図 2 熱電対の溶接方法と試験片への取付け方法^{1), 2)}

図4 はんだのマイクロボールのクリープ疲労試験装置の構成⁴⁾

究した例はない。この点に関して、筆者らの1人は、直径 $300\mu\text{m}$ のはんだのクリープ試験片の製作は技術的に可能であることを確かめており、この試験片を用いたこれからの研究成果が待たれる。

3 多軸試験法

これまでの多軸低サイクル疲労試験には、引張・圧縮・繰返しねじり試験が実験の簡便さや応力・ひずみを直接計測することができるという利点から多く使用されてきた。しかし、この試験法では、最大主ひずみを ε_1 、最小主ひずみを ε_3 、主ひずみ比を $\phi = \varepsilon_3/\varepsilon_1$ としたとき、実験可能な多軸ひずみ状態は $-1 \leq \phi \leq -0.5$ の範囲に限られている。等二軸引張・圧縮を含めた、 $-1 \leq \phi \leq 1.0$ の主ひずみの範囲の実験を実施するために、図5に示す十字型や三軸試験片を用いた低サイクル疲労やクリープ試験が実施されてきている。^{5)~10)}

(b) 十字型クリープ試験片^{7)~9)} (a) 十字型クリープ疲労試験片^{5) 6)} (c) 三軸クリープ試験片¹⁰⁾

図5 十字型および3軸試験片の例

図 5 (a)^{5), 6)}, (b)^{7)~9)}に示した十字型試験片では, 直交する 2 方向のひずみは 2 個の伸び計を装着することにより, 実験時に計測・制御することは可能である。しかし, 標点部外側のリガメント部も試験片の腕に負荷された荷重を支えることから, 試験片標点部の応力は腕に負荷された荷重から実験的に求めることはできない。標点部の応力は通常, 有限要素法解析を用いて求められる。

図 5 (c) に示した三軸試験片を用いた多軸応力下のクリープの研究も最近になって行われている。¹⁰⁾ 従来, この種の試験片を用いた実験研究では, 腕のつけ根の部分から試験片が破断したために, 多軸負荷を受ける部分の正確な破断時間を求めることができなかった。この点を克服するために, 等三軸応力下で予損傷を与え, その後, 三軸負荷を受けた部分から直径 2mm 程度のミニチュアクリープ試験片を切り出し, 同試験片のクリープ破断時間を利用して, 三軸負荷期間中の損傷を求めている。また, 試験片中央の切欠き部に 3 対の伸び計を挿入して, 試験片中央部の変形も実験的に求められている。¹⁰⁾

主ひずみ比が $-1 \leq \phi \leq 1.0$ の範囲での低サイクル疲労やクリープ疲労については, これまで一連の研究が実施され, 種々のひずみパラメータやクリープ疲労損傷則の適用性が考察されている。^{5)~7)} しかし, 十字型の三軸試験片を用いたクリープ損傷の研究においては, 応力多軸性はボイドの発生成長には大きな影響が確認されているものの,⁹⁾ 応力多軸性は短時間のクリープ破断時間には大きく影響しないとされている。⁹⁾ ボイドの発生, 成長が支配的となる破壊領域での実験的検証が期待されている。

4 超合金遮熱コーティングの試験技術

近年のガスタービンでは, 燃焼ガス温度の高温化に伴ない, 遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) により断熱し, 基材表面のメタル温度を許容温度まで下げて用いる設計を採用するようになってきている。このため, TBC のはく離は機器の寿命低下に繋がることから, この評価技術は, 損傷機構の解明とともに重要である。TBC の寿命には, 起動停止に伴う熱/ひずみサイクル, 定格運転時の温度こう配による熱応力, TBC とボ

ンド層界面の酸化等の影響を考慮する必要がある。ここでは, この損傷機構を解明するとともに, 寿命評価を行なう手法として開発されたバーナー加熱式高速熱サイクル試験法について解説する。

4.1 TBC の最近の評価技術

TBC の開発および信頼性評価技術として, 電気炉を用いた熱サイクル試験法が簡易的に行なえることから一般的に用いられている。実機を模擬した温度と温度こう配の再現を意図した評価法としては, ジェットエンジンサーマルシミュレーション試験法, 高速バーナーリグ試験法, 電子ビームサーマルグラディエント試験法, アークプラズマ試験法等がある。¹¹⁾ いずれの試験法も大掛かりな装置であり, 長時間の評価が課題となっている。

4.2 バーナー加熱式高速熱サイクル試験

(1) 試験法

バーナー加熱式高速熱サイクル試験装置とその試料の概念図を図 6 および図 7 に, 試験装置の写真を図 8 に示す。同装置は, バーナー加熱部, 燃料制御部, 温度測定部, 計測・制御・データ解析部からなり, 酸素とメタンを混合し燃焼させたガスを TBC 表面に直接噴射することにより急速加熱を行う。冷却時は火炎をシールド板

図 7 試験片および温度解析例

図 6 バーナー加熱式高速熱サイクル試験^{12)~14)}

図8 バーナー加熱式高速熱サイクル試験風景¹²⁾

で遮へいし、連続試験時にサイクルタイムが稼げるようなシステムとしている。^{12)~14)} 試料の表面はTBCをコーティングし、裏面は水冷しており、TBCの表面からこの裏面までの大きな温度こう配を形成させるとともに、冷却速度を稼いでいる。TBC表面の温度は放射温度計を用いて計測しており、また、試料基材中の温度は、中央に等間隔に、3点挿入した熱電対で計測し、求めた温度こう配からTBC下の基材表面温度、熱流束およびTBCの熱伝導度を求めている。基材長は、熱流束が実機の翼が受ける熱流速になるように設定している。この熱流束 Q は、埋め込んだ熱電対により求めた温度こう配と基材の熱伝導度 λ_{sub} から、以下の式で求めている。

$$Q = \lambda_{sub} \cdot (T_1 - T_3) / (X_3 - X_1) \quad (1)$$

また、TBCの有効熱伝導率 λ_{eff} は、この Q とTBCの厚さ X_c 、TBCの表面温度 T_s 、熱電対の計測値から外装したTBCの裏面温度（基材の表面温度） T_b から、以下の式により求めている。¹⁴⁾

$$\lambda_{eff} = Q \cdot X_c / (T_s - T_b) \quad (2)$$

両式より、熱伝導率の経時変化を求めることが可能であり、TBCの遮熱性能評価もあわせて行うことができる。

TBCは、表面観察および断面組織観察により、き裂の発生および進展状態を観察し、損傷メカニズムの解析を行なう。このき裂発生の時期に関しては、試験片ホルダーに装着したAEセンサーにより計測する。

(2) 評価試験例

実機の熱流束に合わせて試験片を設計するとともに、コーティングは、異なる気孔率の3種類のTBCを用い評価を通して、本試験法の評価を試みる。¹³⁾

まず、実機の熱流束 Q を 0.6 MW/m^2 と想定し、¹³⁾式(1)から基材長を、また、径は使用したバーナーの火炎サイズにあわせ、 $\phi 14 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ とした。試験片表面をグリットブラストにて荒らした後、NiCoCrAlYのボンドコーティングを $200 \mu\text{m}$ 、トップコートは異なる3種類の気孔率の $8\% \text{ Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (No. 1: 18.6%, No. 2: 14.2%, No. 3: 5.1%) を $600 \mu\text{m}$ の厚さに、いずれも大気プラズマ溶射機を用いて施工した。なお、試料は、実機の使用条件および材料に合わせて選定し評価することが可能である。

TBC表面を、酸素とメタンの混合比を2:1の燃焼ガ

スで加熱し、その後遮へい板を下ろし、冷却した場合のNo. 2のサンプルの温度履歴を図9に、また、熱流束の計算結果を図10に示す。設計どおりの熱流束が得られていること、240秒でTBC下の基材温度は 900°C に達し、同じく240秒で 100°C 以下に低下することも確認した後、他の試験片も同一条件で、最大100回までの熱サイクル試験を実施した。

この結果、3種類のTBCのはく離寿命は、No. 1が16回、No. 3が5回であり、No. 2はき裂のみではく離は生じていなかった。断面観察の結果を図11に、AEの計測結果を図12に示す。No. 1とNo. 3のはく離はボンドコートとトップコートの界面近傍で生じており、No. 2は縦き裂のみで、はく離あるいは横方向のき裂は認められなかった。AEの計測結果、その発生は、降温開始の直後のTBC表面と基材表面の温度差が最大となる時にいずれの試料で検出されており、はく離あるいはき裂の発生時期が近づくと、近くで発生頻度は高くなる傾向が認められた。

これらの結果から、No. 1とNo. 3のはく離は界面における熱応力と界面結合力、縦き裂により応力緩和が図

図9 No.2試験片の1熱サイクルの温度履歴¹³⁾ 図10 1熱サイクルにおける熱流束計測結果¹³⁾

図 11 熱サイクル試験前後の TBC 断面組織観察結果¹³⁾ 図 12 熱サイクル試験中の AE 計測結果¹³⁾

れ、はく離の生じなかった No. 2 は、コーティング層自体の強度を絡めた評価が必要である。詳細な解析は、発生応力、材料強度の評価とともに他報¹³⁾に譲るが、本試験法は、TBC の実機環境下で受ける損傷を解析するのに必要な諸物理定数の経時変化を連続的に計測し評価することが可能であり、TBC の開発、開発材の損傷機構解明および寿命評価として期待できる試験法である。

5 ま と め

高温強度の最近の試験技術と関わって、はんだ、多軸および TBC の試験法・評価技術について概説した。こ

れらの研究分野は、未解決な研究課題が多く、しかも、実験的検証を通じて初めて解決方向が示される研究領域である。多くの人々のこれらの研究分野への取組みを期待したい。なお、本稿は関連分野について、系統的な文献調査に基づいて記述したものではないため、また、紙面の都合からほとんどの部分が著者の知得る範囲の研究の引用となった。今回述べた課題で引用されなかった研究も多々あると思われるが、それらは筆者の浅学の責である。この講座が、前述した 3 つの課題の現状の認識と理解に役立てれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 日本材料学会, はんだの引張試験法標準, JSMS-SD-2-00 (2000).
- 2) 日本材料学会, はんだの低サイクル疲労試験法標準, JSMS-SD-3-00, (2000).
- 3) Factual Database on Tensile and Low Cycle Fatigue Properties of Sn-37Pb and Sn-3.5Ag Solders, The Society of Materials Science, Japan, (2002).
- 4) M. Sakane, Y. Tsukada, H. Nishimura and E. Nakamura, Proc., 8th International Conference Mechanical Behavior of Materials, 512 (1999).
- 5) T. Itoh, M. Sakane and M. Ohnami, Trans. ASME, JEMT, **116**, 90 (1994).
- 6) 向井将一, 小松康広, 土田大輔, 板根政男, 大南正瑛, 鶴井孝文, 材料, **46**, 1083 (1997).
- 7) T. Ogata and Y. Takahashi, Multiaxial Fatigue and Fracture, ed. E. Macha et al.,ESIS Publication 25, 101 (1999).
- 8) 向井将一, 高田登志元, 板根政男, 大南正瑛, 鶴井孝文, 材料, **45**, 559 (1996).
- 9) 藤本正義, 板根政男, 伊達新吾, 吉田博明, 日本材料学会第 39 回高温強度シンポジウム前刷集, 116 (2001).
- 10) M. Sakane and T. Hosokawa, IUTAM Symposium on Creep on Structures, Kluwer Academic Publishers, 411 (2000).
- 11) M. K. Ferber, Advanced Turbine Systems Annual Review (1999).
- 12) 古村一朗, 日本機械学会第 76 期全国大会講演論文集 (VI), 34 (1998).
- 13) M. Takahashi, M. Saito, K. Takaishi and T. Kawasaki, Proceedings of United Thermal Spray Conference 99, 565 (1999).
- 14) 高木健太, 脇 拓朗, 川崎 亮, 渡辺龍三, 粉末および粉末冶金, **44**, 734 (1997).