WC-12Co を HVOF 溶射した Ni 基超合金 Alloy718 の高温疲労特性*菅間良太^{*1}, 山岸郷志^{*2}, 阪口基己^{*2}, 岡崎正和^{*3}, 深沼博隆^{*4}**High Temperature Fatigue Failure Behavior of Alloy718 Superalloy Coated with WC-12Co Alloy by HVOF Thermal Spraying**Ryohta KAMMA^{*1}, Satoshi YAMAGISI, Motoki SAKAGUCHI,
Masakazu OKAZAKI and Hirotaka HUKANUMA^{*1}Nagaoka Univ. of Tech., Dept. of Material Engineering
1603-1 Kamitomioka-machi, Nagaoka, Niigata, 940-2188 Japan

In order to explore a potential ability of WC-12Co coating for high temperature application, the mechanical properties and high cycle fatigue property of the HVOF sprayed Alloy718 were investigated at high temperature. It was found that the microstructure and Vickers hardness of WC-12Co coating were significantly changed and decreased during the thermal exposure at 650°C associating with progressings of oxidation and carbonization, while they were not significant in case of thermal exposure at 480°C even after 100hrs. The high cycle fatigue (HCF) tests indicated that the life of the coated specimen was almost comparable to that of the bare specimen at 480°C, while the life degradation of coated specimen was pronounced at 650°C. The delamination and the spallation of coating layer were seen at early stage of fatigue loading at 650°C. It was suggested that the HCF life degradation at 650°C for coated specimen was attributed to the stress concentration on the roughened substrate surface which was promoted by the blast process and was exposed by the spallation of coating layer.

Key Words : Fatigue, High Temperature, Coatings, HVOF(High Velocity Oxygen Fuel), WC-12 Alloy**1. 緒 言**

Ni 基超合金は高強度・耐クリープ特性を有するためガスタービンなどの高温部材に広く用いられており、高機能化の目的で種々の表面改質が付与されて使用されることも多い。これまで耐食・耐摩耗用表面改質手法として広く使われてきた硬質クロムメッキには人体に極めて有害な 6 価クロムが使用されており、近年、RoHS 指令や ELV 指令等の環境規制によって世界的に制限されつつある⁽¹⁾。一方、炭化タングステン (WC) は高硬度な代表的なサーメットであり、HVOF 溶射法で成膜することにより高硬度・高密度の皮膜が得られるため、硬質クロムメッキに代わる表面改質材として期待されている⁽¹⁾。一般にこの種の皮膜は高温環境となる回転軸や工業用ロールなどの耐摩耗用途に用いられることが多いが、WC 皮膜そのものやそれによる改質材の高温特性に関する情報は限られている。本研究では、WC-12Co を HVOF 溶射法によって成膜した Ni 基超合金試験片を作成し、高温環境下での皮膜特性変化と成膜によって生じる残留応力を評価するとともに、高温疲労特性についても検討した。

2. 実験方法**2・1 供試材および試験片**

本研究では、基材として Ni 基超合金 Alloy718、皮膜材料には WC-12Co (Amperit 519.074 (H.C. Starck)) を用

* 原稿受付 2011 年 9 月 24 日

^{*1} 学生員, 長岡技術科学大学大学院 工学部 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)^{*2} 正員, 長岡技術科学大学^{*3} 正員, フェロー, 長岡技術科学大学^{*4} プラズマ技工工業(株)

(〒171-0021 東京都豊島区西池袋 1-18-2 藤久ビル西 1 号館 6F)

E-mail: kanma@stn.nagaokaut.ac.jp

いた。皮膜材料粉末の粒径は $45 \pm 15 \mu\text{m}$ である。皮膜の特性評価と残留応力測定には $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ 厚さ 3mm の平板基材を、一方、高サイクル疲労 (HCF) 試験には評点部寸法が直径 $\phi 4\text{mm} \times$ 長さ 13mm の中実丸棒形の基材試験片を準備した。両試験片基材は機械加工後、皮膜施工部を #1500 までの SiC 研磨紙を用いて研磨を行い、加工による影響を除去した。その後、皮膜施工部の表面に対して Al_2O_3 粉末 (#36) を用いてブラスト処理を行い、その後、表 1 に示す条件で溶射した。溶射には TAFA-JP5000 (Praxair, Inc.) を用い、燃料には kerosene+酸素を用いた。皮膜施工厚さは平板基材上には $600\mu\text{m}$ 、HCF 試験片には評点部全体に $400\mu\text{m}$ とした。残留応力測定には平板基材試験片をワイヤ放電加工によって長さ $50\text{mm} \times$ 幅 10mm に切り出した短冊状試験片を使用した。一方、疲労試験にはコーティング試験片、および、ブラスト処理を行っていない基材単体試験片の二種類を準備した。

Table 1 HVOF spraying parameters

Powder feeding rate	Kerosene flux	Oxygen flux	Kerosene pressure	Oxygen pressure	Pre-heating
85.5 [g/min]	0.32 [l/min]	890 [l/min]	0.77 [MPa]	1.00 [MPa]	300°C

2・2 実験方法

2・2・1 高温曝露による HVOF 溶射皮膜の特性変化

高温環境下での皮膜の特性変化について検討するため、平板基材のコーティング試験片に 480°C および 650°C の大気雰囲気中で 10 時間、100 時間の曝露を与え、曝露後の試験片断面の皮膜組織観察とヴィッカース硬さ試験を行った。皮膜の微視組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM)、硬さ試験には島津微小硬さ試験機 M 型を用いた。

2・2・2 残留応力測定

本研究では切出し法により残留応力を測定した。成膜後の平板試験片に対し、まず、皮膜を施工していない面 (基材底面) の長手方向中央にひずみゲージを貼り、その後、平面研削盤で皮膜を除去しながら、その過程に生じる基材底面のひずみの変化 (ε_s) を計測し、積層はり理論を用いて残留応力の分布を推定した。ひずみ測定には、試験片長さに対して十分に小さい長さ 2mm のひずみゲージを用いた。その手法の概要を以下に示す。

皮膜施工によって生じる変形は、異なる物性を持つ皮膜と基材の弾性的な変形がバランスした結果であると考えられる。いま、異なる長さを持つ 2 種類の材料の接合を考えると、(図 1(a))。接合によって接合体には軸方向の荷重 P_0 と $-P_0$ が生じる。加えて、実際の変形では P_0 と $-P_0$ が偶力をなすため、これらは軸力と同時に曲げモーメント M としても作用し、接合体に曲率 (ρ) が生じる (図 1(b))。ここで P は、積層はりモデルに基づき、曲げモーメントと二層はりに生じたはりの曲率 (ρ) の関係を求め (図 1(c))、応力の釣合い、ならびに、基材底面の実測ひずみ ε_s から求められる⁽²⁾。

$$P_0 = \frac{\varepsilon_s}{\frac{1}{E_s} \left(\frac{1}{A_s} - \frac{E_s(t_c + t_s)y_{sb}}{2(E_s I_s + E_c I_c)} \right)} \quad (1)$$

ここで、 E は弾性係数、 A は断面積、 t は各層の厚さ、 I は断面二次モーメント、 y_{sb} は中立軸から基材底面までの距離であり、各文字の添え字 c, s はそれぞれ皮膜と基材を表している。皮膜と基材に生じた残留応力 (σ_{rc} , σ_{rs}) は軸方向応力と曲げ方向応力の重ね合せから、つぎの式(2)により表わされる。

$$\sigma_{rc} = \left(-\frac{P_0}{A_c} - \frac{E_c(t_c + t_s)y_n}{2(E_s I_s + E_c I_c)} P_0 \right), \quad \sigma_{rs} = \left(\frac{P_0}{A_s} - \frac{E_s(t_c + t_s)y_n}{2(E_s I_s + E_c I_c)} P_0 \right) \quad (2)$$

式(2)は、試験片内部の残留応力が変形の中立軸からの距離 y_n に依存した分布を持つことを示している。(図 1(c) 参照)

本研究では、残留応力の算出に必要な皮膜の弾性係数を振動リード法により測定した。測定は真空中 (10^{-3}torr 程度)、室温で行った。試験片は、平板試験片の基材部分をワイヤ放電加工と研磨によって除去し、皮膜表面を研磨して作製した。

Fig.1 Illustrations on the deformation of a two layered beam.

2・2・3 高温疲労試験

HCF 試験は 480℃と 650℃で行った。試験は、MTS 社製単軸疲労試験装置を用いて荷重制御で行い、試験周波数は 10Hz、応力比は $R_\sigma = -1$ とし、試験片の加熱には高周波加熱装置を用いた。試験片評点部の温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内となるように調整した。本研究では試験片が破断した時点をも寿命と定義した。

3. 実験結果と考察

3・1 高温曝露による HVOF 溶射皮膜の特性変化

650℃および 480℃において 10, 100 時間曝露した平板試験片断面の SEM 観察結果を、曝露前のそれと比較して図 2 に示す。高温曝露前後の皮膜を比較すると、480℃で 10, 100 時間曝露した場合には、皮膜/基材界面と垂直な方向に複数のき裂が生じていたが、皮膜組織そのものに大きな変化は見られなかった (図 2(b), (c))。一方、650℃で曝露した試験片を見ると、10 時間曝露した皮膜の表面付近には、熱曝露によって顕著な皮膜組織の変化が生じ、皮膜内には皮膜/基材界面と平行な方向の大きなき裂が複数生じていた (図 2(d))。そして 100 時間曝露した皮膜では、皮膜が皮膜/基材界面から全面ではなく離し、基材から脱落した。このときのはく離した皮膜の厚さは曝露前の約 2 倍にまで増加していた (図 2(a)と(e)比較。ここで、図 2(e)は脱落后の皮膜と基材を並べている。)

650℃で曝露した際の皮膜組織の変化を検討するため、as-coat 試験片と 650℃で 100 時間曝露した試験片の皮膜表面に対し X 線回折解析を行った。その結果を図 3 に示す。as-coat の皮膜では WC のピークが最も主体的だったが、650℃で曝露した皮膜の回折パターンでは主に $\text{W}_{20}\text{C}_{58}$ と Co_3O_4 のピークが観察された (図 3)。熱曝露による皮膜組織の変化と合わせて考えると、本皮膜は 650℃大気雰囲気中で曝露すると、皮膜の表面からの酸化・炭化反応が進行することにより皮膜は膨張し、図 2 (d) に示したような皮膜/基材界面と平行な層状の分離が生じる。そして曝露時間がより長期間になると、皮膜が基材から脱落するようである。(図 2(e))

つぎに、皮膜組織観察と同じ断面に対してヴィッカーズ硬さ試験を行った結果を図 4 に示す。図 4 を見ると、480℃で 100 時間曝露した皮膜の硬さは $\text{Hv}1000 \pm 200$ であり熱曝露前 (約 $\text{Hv}1100$) と比較してほとんど変化しなかった。他方、650℃で曝露した場合は、10 時間曝露した試験片の硬さは曝露前よりやや低下した程度であったが、100 時間曝露した皮膜の硬さは曝露前の 1/5 以下に低下していた。

650℃熱曝露による皮膜硬さ低下の原因について検討するため、皮膜厚さ 800 μm の試験片に 650℃で 100 時間の熱曝露を行った。この試験片は皮膜表面近くでは組織が変化した領域を、皮膜/基材界面近傍には組織変化が見られない領域が同時に形成されている。これらの各領域の硬さを測定した結果、組織変化した領域の硬さは 650℃で 100 時間熱曝露した皮膜と同等であったのに対し、皮膜組織が変化していない領域の硬さは低下しているものの、曝露前とほぼ同等だった (図 4)。これより、650℃で熱曝露したことによる皮膜硬さの顕著な低下は、高温による時効ではなく、主として皮膜の酸化・炭化に伴う皮膜組織の変化によるものであることが示唆された。

Fig.2 Comparison of microstructural changes exposed at 480℃ and 650℃

Fig.3 XRD patterns of WC-12Co coating
(a) as-coated and (b) exposed at 650°C.

Fig.4 Change of Vickers hardness of the coating after thermal exposure at 480°C and 650°C

3・2 残留応力測定

切出し法により皮膜除去中の試験片基材底面のひずみ変化： ε_s を測定し、式(2)に代入して算出した試験片内の残留応力の分布を図5示す。ここで、皮膜の弾性係数は振動リード法で測定した値（約150GPa）を用いた。図5より皮膜/基材界面の基材側では引張の、基材底面では圧縮の残留応力が存在していることがわかる。そして皮膜内での残留応力の大きさはおよそ-1000MPa前後（圧縮）と極めて高い。他の報告によれば、HVOF法で成膜した厚さ300 μ mのWC-12Co皮膜では約-200MPa⁽³⁾、大気プラズマ溶射したCoNiCrAlY皮膜では約-30MPaの残留応力となっており⁽⁴⁾、本研究で得られた残留応力の値は膜厚が半分である前者の皮膜の約5倍、後者の大気プラズマ溶射皮膜の約20倍の値となった。

Fig.5 Residual stress distribution in an as-coated HVOF sprayed specimen.

3・3 高温疲労試験

480°C、および650°Cで行ったHCF試験結果を図6に示す。グラフの縦軸には皮膜厚さを含まない基材評点部断面積のみで算出した応力振幅 σ_a を、横軸には破断サイクル数をとっている。また、図中の矢印は負荷サイクル数が 10^7 回を超えても破断しなかったことを示している。コーティング試験片と基材試験片の寿命を比較すると、480°Cではほぼ同等かコーティング試験片でやや短く、650°Cではコーティング試験片の寿命が短いことがわかる。

疲労試験中の試験片観察によれば、480°C、650°Cいずれの試験温度においても試験初期段階に試験片の皮膜表面に多数の周方向き裂が生じた。その後、480°Cにおいては長時間の試験でも皮膜は脱落しなかった。一方、650°Cの試験においては、試験期間の長期化に伴って皮膜表面にも軸方向き裂が発生し、これらがそれ以前に発生していた周方向き裂と交差、連結して、皮膜の脱落が同時進行的に生じ、試験総時間が100時間をこえる条件下ではほぼ全ての皮膜が脱落した。

以上のような皮膜の脱落が疲労寿命に与える影響等について検討するため、途中止め試験片の縦断面をSEMを用いて観察した（図7）。図7(a)より480°Cで試験した試験片では周方向き裂は生じているが、皮膜は基材に密着したままである。他方、650°Cで試験した試験片では、周方向き裂の発生に伴い、皮膜外表面だけでなく、周方向き裂近傍の皮膜/基材界面でも皮膜組織変化が生じ、皮膜の一部がすでに脱落している（図7(b)）。本研究で観察された皮膜組織の変化は体積膨張を伴うため（図2参照）、650°CのHCF試験中に観察された皮膜の脱落には、皮膜/基材界面で生じた皮膜の組織変化も寄与しているようである。

これまでに報告されている HVOF 溶射皮膜を持つ試験片の HCF 寿命に関する研究によれば、ブラスト処理による皮膜/基材界面の粗さの増大と界面に残留したブラスト粒子による応力集中効果によってき裂発生が加速され、皮膜付試験片の疲労寿命が基材試験片に比べて著しく短くなることが示されている⁽¹⁾。その一方で、皮膜が基材と強固に密着している試験片では、皮膜の荷重分担能による基材応力の低下効果がブラスト処理による寿命短縮効果を上回り、寿命を延伸する働きを持つ場合があることも報告されている⁽⁴⁾。

これらの報告内容と合わせて本研究の HCF 試験結果を考察すると、650℃では皮膜の酸化・炭化反応の進行に伴う皮膜組織の変化によって生じた皮膜のはく離と脱落の結果、ブラスト処理した基材が露出し、ブラスト処理面での応力集中による寿命短縮効果が直接反映されたものと思われる。これに対して、480℃では皮膜の変化、脱落が生じなかったため、その寿命短縮効果が緩和されたものと考えられる。また、成膜によって生じた試験片内の残留応力は、480℃、650℃いずれの試験温度でも、試験片周方向のき裂が試験初期に発生したことによって解放されたため、コーティング試験片の残留応力が疲労寿命に及ぼす影響は小さかったものと推察される。

Fig.6 Summary of HCF tests

Fig.7 Comparing of coating morphology on the ruptured HCF test specimens.

4. 結言

本研究で得られた結果は以下の通りである。

(1) WC-12Co を Ni 基超合金基材上に HVOF 溶射したコーティング試験片を 480℃および 650℃で熱曝露した結果、480℃条件下では皮膜の微視組織と硬さは曝露前と比べてほとんど変化しなかったが、650℃条件下では、皮膜の酸化・炭化反応に伴う皮膜内微視組織の変化と硬さの低下が生じた。

(2) 同皮膜を成膜したときの残留応力を、切出し法と積層はり理論を用いて測定した。その結果、溶射ままの試験片の皮膜内には約 1000MPa 程度の圧縮、皮膜/基材界面の基材側では引張の残留応力が存在していることがわかった。これは厚さ約半分の同種の皮膜に関する研究で報告されている値の約 5 倍である。

(3) コーティング試験片と基材試験片の高サイクル疲労寿命を比較すると、480℃試験条件下では両試験片の寿命はほぼ同等かコーティング試験片でやや短く、650℃試験条件下ではコーティング試験片の寿命が顕著に短かった。これは 650℃では皮膜の酸化・炭化反応の進行に伴う皮膜組織の変化によって皮膜のはく離・脱落した結果、露出した基材のブラスト処理面の凹凸による応力集中によって寿命が短くなったのに対して、480℃では皮膜の変化、脱落が生じなかったため、その寿命短縮効果が緩和された結果であると考えられる。

文 献

- (1) E. S. Puchi-Cabrera, M. H. Staia, M. J. Ortiz-Mancilla, J.G. La Barbera-Sosa, E.A. Ochoa Pérez, C. Villalobos-Gutiérrez, S. Bellayer, M. Traisnel, D. Chicot and J. Lesage, "Fatigue behavior of a SAE 1045 steel coated with Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spray", *Surface and Coating Technology*, Vol.205, (2010), pp.1119-1126.
- (2) S. Timoshenko, "*STRENGTH OF MATERIAL Part1: Elementary Theory and Problems*", third ed., D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1955.
- (3) R. Ahmed, H. Yu, V. Stoica, L. Edwards and J. R. Santisteban, "Neutron diffraction residual strain measurement in post-treated thermal spray cermet coatings", *Material Science and Engineering, A* Vol.498, (2008), pp.191-202.
- (4) H. Waki and A. Kobayashi, "Influence of the mechanical properties of CoNiCrAlY under-coating on the high temperature fatigue life of YSZ thermal-barrier-coating system", *Vacuum*, Vol.83, (2009), pp171-174.