高温耐食コーティング部材のクリープ寿命特性*

伊藤 義康^{*1}, 斉藤 正弘^{*1}, 宮崎 松生^{*2}

Creep Life Properties of High-Temperature Protective-Coated Systems

Yoshiyasu ITOH, Masahiro SAITOH and Matsuo MIYAZAKI

The low pressure plasma spray coating process has been established in gas turbines and is used for some parts, such as turbine blades and duct segments, which are exposed to corrosive gases at high temperatures. Overlay coatings based on the MCrAlY alloy system (M is Ni, Fe or Co) are commonly employed as oxidation and corrosion resistant coatings. Mechanical properties, such as short time tensile strength and creep-rupture lives, of CoCrAlY and CoNiCrAlY coated systems were investigated at high temperature and compared with the uncoated substrate IN738LC. Tensile properties of the MCrAlY coated IN738LC at room temperature (293 K) were affected by the high strength and low ductility of MCrAlY coatings. However, the tensile properties at high temperature (1123 K) were not affected by the coatings for an increase in ductility of MCrAlY coatings. Also, there was no difference of creep lives between the MCrAlY coated systems and the uncoated substrate IN738LC. This was because creep cracks initiated and grew inside the substrate in all cases and the creep crack initiation due to coatings could not be observed. It appears to be possible to select MCrAlY coatings without causing marked effects on the creep lives of the substrate at high temperature.

Key Words: Low Pressure Plasma Spraying, MCrAlY Coating, Crack Initiation and Growth, Gas Turbine, High Temperature Protective Coating, Creep Life

1. 緒 言

蒸気タービンとガスタービンを組み合わせたコンバインドサイクル発電は、発電効率向上と負荷調整電源としての機動性に優れ、今後の火力発電プラントの主流と考えられている。近年、実用化段階に入ったタービン入口温度1300°Cの改良形コンバインドサイクルでは、発電効率が48%と言われている。このような現状において、高温酸化や硫化腐食などの苛酷な環境に耐える耐熱超合金は開発されておらず、高温耐食コーティングは必須技術として適用されている。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MCrAlY合金(MはNi, Co, Fe)がコーティング材料として広く用いられている⁽¹⁾。しかしながら、MCrAlY合金の強度や延性などの機械的特性は、動翼基材であるNi基超合金に比べて必ずしも優れているとは言い難い⁽²⁾。その結果コーティング部材の寿命特性は、耐酸化性、耐食性以外に、

皮膜に生じる残留応力や皮膜自体の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明らかにされている⁽³⁾⁽⁴⁾。そこで基材の優れた高温強度を損なうことのない耐酸化性、耐食コーティング材料の選択と、コーティング施工技術の開発が重要である。しかしながら、コーティング材料選択の観点からはバーナ加熱などによる比較試験が主として行われており、必ずしも機械的特性に関して十分な定量的研究が行われているとは言い難いのが現状である。

著者は従来より勘と経験に負うところの多いコーティング技術の分野において、信頼性の向上を図るためにはコーティング設計が重要であることを示してきた⁽⁵⁾。そして既報⁽⁶⁾では、一例としてコーティング皮膜に生じたき裂が基材に進展する場合の応力拡大係数を解析し、皮膜と基材の材料定数がき裂の進展特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。また、この結果に基づいて耐酸化、耐食コーティングを施したNi基超合金の高温域での高サイクル、低サイクル疲労の損傷メカニズムを明らかにし、コーティング部材の疲労寿命の定量的評価手法について考察を加えた⁽⁷⁾。本研究では耐酸化、耐食コーティングを施したNi基超合金を対象とし、高温引張試験とクリープ試験を実施した。得られた結果をコーティングを施して

* 原稿受付 1995年2月23日。

^{*1} 正員、(株)東芝重電技術研究所(〒230 横浜市鶴見区末広町2-4)。^{*2} (株)東芝重電技術研究所。

いない基材の試験結果と比較することにより、コーティング部材の静的負荷による破壊メカニズムを明らかにし、コーティング設計について考察を加えた。

2. 実験

2.1 供試材料 実験に供した基材はIN738LCの精密鍛造材料であり、表1にその化学組成と機械的性質を示す。また、コーティング材料は、市販のMCoCrAlY合金の中からCoCrAlY、CoNiCrAlY、CoNiCrAlY+Ta、NiCrAlY、NiCoCrAlYの5種類を選択し実験に供した。表2には使用した溶射粉末の化学組成を示す。図1(a)クリープ試験片、(b)高温引張試験片に示す丸棒試験片を精密鍛造で作製した後に、減圧プラズマ溶射装置(Plasma Technik A-2000 V VPS System)を用い、CoCrAlY、CoNiCrAlY、NiCrAlY粉末を予熱温度843 K、電圧64 V、電流685 A、アルゴン雰囲気圧6 kPa、溶射距離270 mmの条件でコーティングを施した後に、アルゴン雰囲気中で1393 K-2 h、1116 K-24 hの熱処理を施し、皮膜表面をピーニング処理により表面粗さ $R_a=1.0\text{ }\mu\text{m}$ に仕上げて実験に供した。コーティング部位は図1に示す斜線部分であり、試験片平行部の最終仕上げ皮膜厚さは250 μm である。

また、比較材として図1に示す形状の、コーティングを施さないIN738LC基材の試験片を作製した。試験片の表面粗さは軸方向に#600エメリーパーパで $R_a=0.2\text{ }\mu\text{m}$ に仕上げて実験に供した。

2.2 実験方法 引張試験はストローク制御、負荷速度1 mm/minで、大気中において常温(293 K)と

電気炉加熱による1123 Kの条件でJIS G 0567に従って実施した。293 Kではひずみゲージ、1123 Kでは試験片平行部の標点距離16 mmでの軸方向変位を押し当て式変位計により測定した。クリープ破断試験は縦形単テコ荷重式自立形クリープ試験装置を用いて、大気中において電気が加熱により1123 Kと1173 Kの条件でJIS Z 2271に従って実施した。クリープ伸びの測定は差動トランスにより行った。試験片に作用する応力の算出にはコーティング皮膜の厚さを考慮せず、荷重を基材断面積で割ることにより求めた。

また、コーティング皮膜の四点曲げ強度の測定は、皮膜のみからなる50×5×1.5 mmの試験片を切り出し加工で製作し、オートグラフ(島津製作所製AG-10 T)により測定を行った。同様に5×10×5 mmの試験片を切り出し加工により製作し、高温硬さ計(Nikon-QM)により、測定荷重2.9 N、負荷時間15 sで測定を行った。

3. コーティング部材の高温引張特性

耐酸化、耐食コーティング設計において、基本となるのはコーティング材料自体の優れた耐酸化性、耐食性は当然のことであるが、基材とコーティング材料のマッチングが重要である。特に、コーティング材料が基材の機械的特性を著しく損なう材料選択は避ける必要がある。このような観点から図2にはIN738LC基材と比較して、CoCrAlY、CoNiCrAlYコーティング試験片の常温(293 K)と1123 Kでの引張試験結果をまとめて示す。図から明らかのように、IN738LC基材の0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ と引張強さ σ_u は、コーティングを施すことで顕著な低下は認められない。むしろ、試験温度1123 Kではコーティング部材の強度は向上する傾向が認められるようである。しかし、破断時の伸び、絞り(R. A.)についてはコーティングを施すことで

Table 1 Chemical composition of substrate used

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 x 2h Ar cooled, 1116K x 24h Ar cooled

Table 2 Chemical composition and powder particle size of sprayed 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	-

Fig. 1 Geometry of specimens

IN738LC 基材よりも低下する傾向が認められる。特に、この傾向は常温の試験結果において明りょうであり、CoNiCrAlY よりも CoCrAlY コーティング試験片において顕著に認められる。

CoCrAlY コーティング試験片の常温(293 K)と 1123 K での引張破断状況を図 3 に示す。常温においては、破断部以外にも引張軸方向と垂直に多数の表面き裂が生じていることがわかる。観察される多数のき裂は、いずれも CoCrAlY コーティング皮膜内で生じており、基材には達していないことを確認している。一方、図 4 には CoNiCrAlY コーティング試験片の引張破断状況を示すが、常温におけるき裂発生は破断部近傍に限定されている。このような状況から、図 2 に示すコーティング試験片の常温における破断時の伸び、絞り R.A. の低下は、引張試験の過程で低延性の

CoCrAlY コーティング皮膜⁽³⁾⁽⁴⁾にき裂が生じたためと考えられる。高温では図 3、4 から明らかなように、コーティング試験片はいずれも十分な延性を示して破断している。すなわち、CoCrAlY、CoNiCrAlY コーティング試験片とで外観上は明りょうな差は認められないが、破断時の伸び、絞りの低下は図 2 に示した通りである。

4. コーティング部材のクリープ寿命

クリープ曲線の測定結果の一例として試験温度 1123 K、負荷応力 353 MPa における IN738LC 基材、CoCrAlY、CoNiCrAlY、NiCrAlY コーティング試験片の結果を図 5 に示す。このように耐酸化、耐食コーティングを施すことで、クリープ曲線の形態に大きな差が認められることはない。図 6 には試験温度

Fig. 2 Tensile test results

Fig. 3 Fracture appearance of CoCrAlY coated IN738LC

Fig. 4 Fracture appearance of CoNiCrAlY coated IN738LC

Fig. 5 Creep curves

Fig. 6 Creep rupture curves

1123 K, 1173 K におけるクリープ破断曲線を示す。当然のことであるが試験温度が高いほど、負荷応力が高いほどクリープ破断寿命は低下する傾向を示す。この傾向は本実験の範囲内では IN738LC 基材と CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング試験片とで顕著な差は認められない。すなわち、CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング皮膜の荷重分担は、試験温度 1123 K, 1173 K においては無視できると考えられる。また、わずかではあるが高温、長時間になるほど IN738LC 基材のクリープ破断寿命はコーティング試験片と比べて短寿命となる傾向を示す。これは IN738LC 基材の高温酸化による断面減少の影響によるものと考えられる。

図 7 は、試験温度 1123 K, 1173 K におけるクリープ破断伸びについてまとめた結果である。実験値にばらつきが著しいものの、試験温度が高く、負荷応力が高いほどクリープ破断伸びは大きくなる傾向を示す。また、IN738LC 基材と CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング試験片とでクリープ破断伸びには大きな差は認められないことがわかる。

一方、従来から最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{\min}$ と、破断寿命 t_b の間には反比例関係が成立することが知られてい

る⁽⁸⁾。

$$\dot{\epsilon}_{\min} \cdot t_b = \text{const.} \dots \dots \dots (1)$$

図 8 は、本研究において得られたクリープデータをプロットした結果である。図中に実験点を連ねるように 45° の傾きの直線を示すが、式 (1) が本研究においても成立することがわかる。さらに、CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング試験片の結果も IN738LC 基材と同じ直線で表されることも明らかである。また、低クリープ速度、長寿命側では直線の傾きが 45° よりも急になる傾向が耐熱鋼で得られているが、本研究においても同様な傾向が認められる。

クリープき裂の進展状況を明らかにするため、試験条件 1123 K, 353 MPa で実施した IN738LC 基材と CoNiCrAlY コーティング試験片の縦断面を光学顕微鏡により観察した結果を図 9 に示す。図から明らかなように、クリープき裂は IN738LC 基材のデンドライト粒界に沿って発生、進展していることがわかる。しかし、基材がクリープ損傷を受けているにもかかわらずコーティング皮膜には明りょうなき裂は観察されなかった。したがって、MCrAlY コーティング部材のクリープ寿命は IN738LC 基材のクリープ寿命で規定され、MCrAlY コーティング皮膜は荷重分担を行わな

Fig. 7 Creep elongation

Fig. 8 Minimum creep rate curve

Fig. 9 Macrophotographs of creep void growth

Fig. 10 Four point bending strength for various MCrAlY coatings

いととも、クリープき裂の発生要因にもならないことがわかる。

5. 破壊メカニズムとコーティング設計

MCrAlY コーティング部材の破壊メカニズムを明らかにするため、各種 MCrAlY コーティング皮膜自体の常温(293 K)での四点曲げ強度を測定した結果を図 10 に示す。実線は Co 基、破線は Ni 基の MCrAlY 合金の強度を連ねて示す。参考のために As sprayed の皮膜強度を併せて示すが、溶射後に熱処理を施すことで高強度になる。一般に、MCrAlY 合金中に含まれる酸化皮膜生成元素である Al, Cr 量が増すと、耐酸化性、耐食性がよくなる傾向を示すが、図から明らかなように、MCrAlY 合金皮膜自体の強度は逆に低下する傾向を示すことがわかる。すなわち、比較的 Al, Cr 量の少ない CoNiCrAlY 合金皮膜は高い曲げ強度を示すととも常温でも優れた延性を示し、曲げ角度 90°でもき裂は生じなかった。これに比べて Al, Cr 量の多い CoCrAlY, NiCrAlY 合金皮膜は曲げ強度が低下するとともに、荷重-たわみ関係が線形の状態で脆性的に破断した。これは MCrAlY 合金中に含まれる Al, Cr 量が多いと、脆性な Al 系金属間化合物析出相の量が増加するためである⁽²⁾。図 2 で示した常温引張試験において、CoCrAlY コーティング部材と CoNiCrAlY コーティング部材に認められた伸び、絞りの差は、このコーティング皮膜の延性の差によるものと考えられる。すなわち、CoCrAlY 皮膜に生じたき裂は、すぐに IN738LC 基材に進展することはないが、ひずみ集中源となりコーティング部材の伸び、絞りを低減させる。また、MCrAlY コーティング部材には、基材と MCrAlY 皮膜との熱膨張係数差により残留応力が常温で生じる。特に、CoCrAlY や CoNiCrAlY コーティング皮膜には、60~70 MPa の引張残留応力が X 線法により測定されており⁽⁹⁾、常温引張試験過程で

の低延性材料である CoCrAlY 合金皮膜におけるき裂発生を、この引張残留応力が助長していると考えられる。

一方、図 11 には各種 MCrAlY コーティング皮膜の硬さの温度依存性を示す。MCrAlY 合金皮膜は常温付近では高強度、低延性を示し、硬さも高いことがわかる⁽²⁾。しかし、900 K 程度を境にして硬さが急激に低下し、顕著な低強度、高延性化を示す⁽³⁾⁽⁴⁾。図から、本研究で実験に供した MCrAlY 合金皮膜の脆性 延性遷移温度は 900~1 000 K と考えられる⁽³⁾⁽⁴⁾。したがって、本研究で実施した高温引張試験、ならびにクリープ試験は 1 100 K 以上の温度域であり、IN738LC 基材と比べて十分に硬さが低下しており、MCrAlY 合金皮膜は低強度、高延性を示すことがわかる。また、1 100 K 以上の試験温度域では MCrAlY 合金皮膜の硬さに大きな差は認められないことも明らかである。したがって、本研究で実施した高温引張試験、ならびにクリープ試験の温度域では、MCrAlY 合金皮膜は低強度のため、ほとんど荷重負担を行わず、高延性のためにき裂発生要因ともならないことが理解できる。

以上で示した破壊メカニズムに関する考察結果より、MCrAlY 合金皮膜による耐酸化、耐食コーティング部材のコーティング設計の考え方は、MCrAlY 合金皮膜の脆性 延性遷移温度の以上と以下とで変える必要のあることが明らかである。すなわち、MCrAlY 合金皮膜の脆性 延性遷移温度以上については、耐酸化性、耐食性は皮膜が受けもち、高温引張強度やクリープ寿命などの静的負荷による機械的特性は基材が受けもちと考える、機能分離による設計が可能である。しかし、脆性 延性遷移温度以下においては、MCrAlY 合金皮膜にき裂が生じるため、基材の機械的特性を著しく損なうことを考慮する必要がある。高延性の MCrAlY 合金皮膜材料を選択することが有効と考えられる。

6. 結 論

(1) 常温(293 K)と 1 123 K の引張試験により IN738LC 基材の 0.2%耐力と引張強さは、CoCrAlY や CoNiCrAlY コーティングによる顕著な強度低下は認められない。しかし、CoCrAlY コーティングの場合に引張試験過程で皮膜にき裂が生じることで破断時の伸び、絞りは基材よりも低下する傾向が認められた。

(2) 試験温度 1 123 K, 1 173 K のクリープ試験により、クリープ破断曲線、クリープ破断伸び、最小クリープ速度に関して IN738LC 基材と CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング試験片との間に

Fig. 11 Temperature dependency of vickers hardness for various MCrAlY coatings

大きな差は認められず, MCrAlY 合金皮膜は, ほとんど荷重負担を行わないと考えられる。

(3) MCrAlY コーティング部材においても, クリープき裂は IN738LC 基材のデンドライト粒界に沿って発生, 進展しており, クリープ寿命は IN738LC 基材の寿命で規定されている。すなわち, MCrAlY コーティング皮膜はクリープき裂の発生要因にならない。

(4) MCrAlY 合金皮膜の脆性-延性遷移温度以上では, 耐酸化性, 耐食性は皮膜が受けもち, 高温強度やクリープ寿命などの静的負荷による機械的特性は基材が受けもつと考える, 機能分離による設計が可能である。しかし, 脆性-延性遷移温度以下では MCrAlY 合金皮膜にき裂が生じ, 基材の機械的特性を著しく損

なうことを考慮する必要がある。

文 献

- (1) 伊藤義康・斎藤正弘・ほか 3 名, 機械の研究, **44** 2(1992), 257-263, **44** 3(1992), 369-376.
- (2) 伊藤義康・斎藤正弘・ほか 2 名, 材料, **43** 489(1994), 690-695.
- (3) Schneider, K. and Grunling, H. W., *Thin Solid Films*, **107**(1983), 395-416.
- (4) Wood, M. L., *Mater. Sci. Eng., A*, **121**(1989), 633-643.
- (5) 伊藤義康, 機講論, No. 940 10(1994 3), 263-265.
- (6) 伊藤義康・ほか 2 名, 機論, **60** 579, A(1994), 2538-2543.
- (7) 伊藤義康・ほか 2 名, 機論投稿中.
- (8) Monkman, F. C. and Grant, N. J., *Proc. ASTM*, **56** (1956), 600-602.
- (9) 伊藤義康・ほか 2 名, 機論, **60** 569, A(1994), 141-146.