ZrO₂/CoNiCrAlY コーティングを施した金属間化合物 TiAl 合金の 高温疲労特性*

沼田 真一^{*1}, 片平 和俊^{*1}
鈴木 秀人^{*2}, 深沼 博隆^{*3}

Fatigue Property of Intermetallic Compound TiAl alloy Coated with ZrO₂ and CoNiCrAlY at Elevated Temperature

Shin-ichi NUMATA, Kazutoshi KATAHIRA,
Hideto SUZUKI and Hirotaka HUKANUMA

The fatigue mechanism of a intermetallic compound TiAl alloy, coated with ZrO₂ and CoNiCrAlY alloy by the plasma spraying, was studied in vacuum at 1 073 K using a SEM-servo testing machine. Especially, the mechanism of crack growth in coating layer and the fatigue process near the interface between TiAl substrate and coating layer were observed from the mesoscopic viewpoint. The results indicate that the fatigue strength of coated TiAl alloy and uncoated TiAl alloy are almost similar. The fatigue property of coated TiAl alloy is controlled by the mechanism of mesoscopic crack initiation and growth in coating layer and the fatigue process near the interface with delamination. It was successful for coated TiAl alloy to apply the mesoscopic fracture mechanics to reveal the factor controlling fatigue life.

Key Words: Crack Propagation, Fatigue at Elevated Temperature, Reliability, In-situ Observation Intermetallic Compound TiAl Alloy, ZrO₂/CoNiCrAlY Coating

1. 緒 言

近年、高温機器の使用環境の過酷化に伴い、耐熱材料の開発と同時に高温耐食コーティングの実用化が急務となっている。この高温耐食コーティングプロセスに関しては減圧プラズマ溶射法^{(1)~(8)}が現在注目されており、コーティング材料としては各種セラミックス、MCrAlY 合金等⁽⁴⁾⁽⁵⁾が用途に応じて開発適用されている。

しかしながら、高温耐食コーティングに対する従来の知見は、必ずしもその有効性を保証するものばかりではない。コーティング材料の多くはコーティング層にまずき裂が生じ、それが引き金となって部品の強度低下を招くことが懸念される。すなわち、高温耐食コーティング材料の信頼性を支配するのは、基材の強度よりむしろコーティング層自体の破壊特性であるといわれている。

一方、基材としては、金属間化合物 TiAl 合金^{(9)~(23)}(以下 TiAl 合金)が軽量かつ耐熱性に優れることから、

次世代耐熱材料として期待されている。しかしながら、TiAl 合金に関する研究成果のほとんどは、変形挙動や静的強度に関する報告であり、高温耐食コーティングを施した TiAl 合金の実働環境下を意図した研究例は皆無である。

本研究では、プラズマ溶射コーティングを施した TiAl 合金の高温疲労破壊機構について、前報^{(9)~(11)}の結果と比較しつつ実証的解析を試みた。その際特に、コーティング層と基材の界面に展開される特徴的な機能発現機構に焦点を合わせ、メゾスコピック尺度(1 μm~1 mm)から詳細な検討を行った。なお、高温酸化の影響を排除し、疲労損傷特にコーティング層と界面付近で展開される損傷挙動を観察するために走査電子顕微鏡内で実験を行った。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材および試験片形状 本研究では、以下のような供試材を用いた。基材はガスタービン動翼用材料として期待される TiAl 合金である。その化学組成を表 1 に示す。プラズマ溶射により製造された同材のインゴットをもとに、図 1 に示すようなダンベル形平板試験片を採取した。

得られた試験片に対しプラズマ溶射装置によりオー

* 原稿受付 1998 年 1 月 20 日。

^{*1} 准員, 茨城大学大学院 (〒316 8511 日立市中成沢町 4-12 1)。

^{*2} 正員, 茨城大学工学部。

^{*3} プラズマ技研工業(株) (〒335-0032 戸田市美女木東 2-4 2)。

E mail: numata@hit.ipc.ibaraki.ac.jp

バレイトコーティングを行った。ただし、コーティング箇所は図1に示すように試験片の両側面のみとした。すなわち本実験は、特にコーティング層と基材の界面におけるき裂発生・成長挙動を明らかにすることを目的としている。溶射条件は表2に示すとおりである。コーティング用合金粉末には、トップコートに ZrO₂ 8% Y₂O₃, アンダコートに CoNiCrAlY を選択した(以下それぞれ ZrO₂ 層, CoNiCrAlY 層と略記する)。ZrO₂ 層および CoNiCrAlY 層の合金粉末の化学組成をそれぞれ表3, 4に示す。なお、図1のAで示すように、コーティング層の厚さはZrO₂ 層が約300 μm, CoNiCrAlY 層が約100 μmである。溶射皮膜の組織写真を図2に示す。ZrO₂ 層は溶射時に発生する気孔を多く含んでいる。一方、CoNiCrAlY 層は8 μm

程度の薄い層がいくえにも重なる積層構造組織である。さらに Ar 雰囲気中で 1379 K×2 h の拡散熱処理を行った。試験片表面は、#2000 のエメリー紙を用いて研磨した後、アルミナ粉末(1 μm)によって鏡面に仕上げた。

2.2 実験装置および実験方法 実験装置は、走査形電子顕微鏡(SEM)と電気油圧式高温疲労試験機を組合せた SEM サーボである。本装置を用いることにより、疲労試験中の部材表面に生じるメソスコピック尺度の損傷挙動をその場観察することが可能である。疲労試験は表5に示す条件下で実施した。

3. 実験結果

図3は、応力振幅 S と破断繰返し数 N_f の関係を示

Table 1 Chemical composition of Ti 34 wt.%Al [wt.%]

Material	Al	C	N	O	H	Ti
Ti34wt.%Al	33.9	0.01	0.004	0.112	0.0024	Bal.

Table 2 Spraying condition and spraying method

	CoNiCrAlY	ZrO ₂ 8%Y ₂ O ₃
Spraying method	VPS	APS
Preheating	843K	—
Voltage	65V	38V
Ampere	500A	850A
Spraying distance	300mm	100mm
Environment	60Torr	—

Table 3 Chemical composition of ZrO₂8Y₂O₃ [wt.%]

Material	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	U+Th	CaO	MgO
ZrO ₂ 8%Y ₂ O ₃	Bal.	7.08	1.70	0.19	0.08	0.05	0.03	0.02	0.01

Table 4 Chemical composition of CoNiCrAlY [wt.%]

Material	Co	Ni	Cr	Al	Y	TaO	C	N	H
CoNiCrAlY	Bal.	32	21	8.5	0.52	0.27	0.016	0.06	0.031

Table 5 Testing condition

Stress waveform	Sinusoidal
Frequency	30Hz
Stress ratio	R=0.1
Temperature	1073K
Environment	in vacuum (5.0×10^{-5} Torr)

Fig. 1 Specimen geometry

Fig. 2 Microstructure

Fig. 3 S-N diagram

した $S-N$ 線図である。なお、図3の応力振幅 S は、コーティング層は荷重分担しないという機能分離の考えより基材部の断面積のみを考慮して評価した公称応力である。また、比較のため TiAl 未処理材の実験結果を併記した。図3から、未処理材が比較的ばらつきの大きい材料であることを考慮するとコーティング材は未処理材とほぼ同程度の疲労強度を有していることがわかる。一般に、耐熱材料にコーティングを施した場合、耐熱性・耐食性の向上は認められるが、耐疲労性は著しく低下するといわれている^{(2)~(5)}。しかしながら、本実験の範囲においては、コーティングは部品の強度低下を招くことはなく、むしろ耐熱性・耐食性に加え疲労信頼性も保証し得ることが明らかとなった。4章ではコーティング材の機能発現過程を明らかにするため、疲労き裂の発生・成長挙動について詳細な検討を試みた。

4. 考 察

4.1 き裂発生・成長挙動のマクロスコピックな解析 上記の $S-N$ 線図から理解された疲労特性の本性を明らかにするため、まずマクロスコピックな観点から検討を試みた。図4はコーティング材の典型的な

Fig. 4 Morphology of fractured surface ($S=140$ MPa, $N_f=8.49 \times 10^5$ cycle)

Fig. 5 $a-N/N_f$ diagram ($S=120$ MPa, $N_f=3.17 \times 10^6$)

マクロ破面の一例である。図4より、本材のマクロスコピックな破壊挙動とは、ZrO₂ 層より発生したき裂が CoNiCrAlY 層を貫通した後基材へおよび、最終破断を導くものと理解できる。

そのき裂発生から破断に至るまでの成長過程をその場観察によりとらえ、き裂長さ a と寿命比 N/N_f の関係に整理し図5に示す。全寿命の約10%で ZrO₂ 層に発生したき裂は約20%で CoNiCrAlY 層まで達し、その後 CoNiCrAlY 層内を比較的安定に進展する。さらに成長を続けるき裂は約40%で CoNiCrAlY 層と基材の界面まで達するが、ここでしばらく停留する。き裂が停留している状態から基材へ進行し始める寿命は約80%であり、その後急速破壊へと至る。

したがって、本材の疲労寿命を支配しているのはコーティング層内のき裂成長挙動およびき裂を停留させるコーティング層と基材の界面状態であるといえる。すなわち、本材を用いた高温機器設計・信頼性保証にあたっては、コーティング層および基材界面におけるき裂発生・成長挙動のさらに詳細な解析を必要とする。4.2節ではコーティング層内に展開されるき裂発生・成長挙動をメゾスコピック尺度まで掘り下げるこ

Fig. 6 In-situ observation of crack initiation in ZrO₂ layer ($S=120$ MPa, $N/N_f=10\%$)

Fig. 7 Morphology of pores on fractured surface

とにより検討を加えた。

4.2 き裂発生・成長挙動のメソスコピックな解析

図6は、疲労寿命の約10%でZrO₂層内に発生したメソスコピックサイズのき裂をその場観察によりとらえた様子である。主き裂以外にも10~30 μm程度のメゾき裂が多数発生しているのが確認できる(図中矢印)。これらのメゾき裂はZrO₂層内に存在する気孔が起点となり発生したものである。さらにZrO₂層に焦点を絞った破面の拡大写真を図7に示すが、表面と

Fig. 8 Distribution of pore size

Fig. 9 Schematic illustration of crack initiation mechanism in ZrO₂ layer

Fig. 10 In-situ observation of crack growth in CoNiCrAlY layer ($\sigma=120$ MPa, $N/N_f=40\%$)

同様多数の気孔の存在が認められた(図中矢印)。これら表面と破面に観察された気孔の寸法を測定し、その分布を図8に示す。破面に観察された気孔は表面のそれに比べ全体的に大きいことがわかる。すなわち、寿命初期における本材のき裂発生メカニズムは、図9に示すようにZrO₂層内の気孔から発生した多数のメゾき裂が優先的に合体・連結を繰返し主き裂へと成長するものであると理解できる。

上記のメカニズムでZrO₂層内に発生したき裂はさらにCoNiCrAlY層へ進展を開始する。その場観察結果を図10に示すが、主き裂先端にわずかに先行してメゾき裂の発生が認められる(図中矢印)。すなわち、CoNiCrAlY層内におけるき裂成長メカニズムは図11に模式的に示すように、まずメゾき裂が主き裂に先行して積層組織間に発生し、それが主き裂を引き込む形で連結・成長すると考えられる。CoNiCrAlY層内における安定的なき裂進展特性は、このようなメソスコピックな成長挙動に起因している。

さらに、き裂は図12に示すように寿命の約40%でCoNiCrAlY層と基材の界面に達する。ここで、き裂は直ちに基材へ進展せず一時停留する。それに代わりコーティング層と基材の界面がはく離し始め、寿命の約40~80%の間で徐々に広がっていく。この間、繰

Fig. 11 Schematic illustration of crack growth in CoNiCrAlY layer

Fig. 12 Morphology of interface between coating layer and TiAl substrate ($\sigma=120$ MPa, $N=1.5 \times 10^6$ cycle)

返し負荷が与えるき裂成長のエネルギーは界面はく離に費やされると解釈される。

一方、その場観察によりとらえたこのはく離とは試験片裏側まで貫通しておらず、主き裂先端の一部は基材と接した状態に留まっている(図13)。そのため、ある程度はく離した後、繰返し負荷によるエネルギーは再びき裂成長へと費やされ、寿命の約80%に達した時点で基材への進展を開始する。その際、き裂先端のはく離していない部分が基材へのき裂進展を誘起する。以上の知見を整理し、プラズマ溶射を施した TiAl 合金の疲労メカニズムと寿命との関係を図14に模式的に示す。

一般に、コーティング材料においては、コーティング層の破壊がただちに部材全体の急速破壊を引き起こすため、著しい強度低下を示すことが懸念される。こ

Fig. 13 Schematic illustration of crack growth near the interface

Fig. 14 Schematic illustration of fatigue mechanism

れに対し、本実験で得られた結果は、コーティング層の破壊がただちに部材の破壊をもたらすことなく、むしろ優れた疲労信頼性を発現し得ることを示唆している。このように、コーティング層破断時の挙動(いわば“死に際”)が部材全体へ及ぼす影響を明確にすることは、フェールセーフを念頭に置いた高温機器設計において重要視すべき問題である。4.3節では、“死に際”の信頼性を評価するため、未処理材の実験結果と併せてメゾ破壊力学的観点から検討を加える。

4.3 メゾ破壊力学的検討 これまで得られた知見より、コーティング材の寿命支配因子は、コーティング層内で展開されるメゾスコピックなき裂成長機構およびコーティング層破断時の挙動であるといえる。そこで、コーティング材については図15(a)に示すように、コーティング層から基材界面までの範囲 h をメゾ構造因子とみなし、これを式(1)に代入することによりメゾ破壊力学パラメータ K_{meso} を算出した。なお、式中の S は最大荷重応力である。

$$K_{meso} = FS\sqrt{\pi h} \dots\dots\dots (1)$$

なお F は以下で近似される形状補正係数である。

$$F = \sqrt{\frac{2}{\pi\zeta} \tan \frac{\pi\zeta}{2}} \cdot \frac{(0.752 + 2.02\zeta + 0.371 - \sin \frac{\pi\zeta^2}{2})}{\cos \frac{\pi\zeta}{2}}$$

ただし $\zeta = h/W$ (W : 試験片幅)。

一方、未処理材においてもメゾスコピックな組織制御が疲労寿命を支配している⁽⁹⁾。未処理材の典型的なき裂発生様相を図16に示す。き裂は鑄造欠陥を起点として発生している(図中矢印)。さらに、き裂発生部の周辺には、微視組織の影響を顕著に受けるメゾき裂形成ゾーン^{(24)~(26)}が認められる(図中点線の範囲)。著者らは、欠陥寸法に加えてこのメゾき裂を含めた寸法こそが、本質的に疲労信頼性を支配するメゾ構造因子であるという認識に至っている。図15(b)にその模式図を示す。図中 a は起点となった欠陥の寸法、 c はメゾき裂寸法である。なお、破断したすべての試験

(a) Ti 34 wt.%Al-CoNiCrAlY/ZrO₂ (b) Ti 34 Wt.%Al

Fig. 15 Schematic illustration of mesoscopic-factor

Fig. 16 Morphology showing fracture origin of uncoated TiAl alloy (TiAl substrate, $S=160$ MPa, $N_f=1.3 \times 10^6$)

Fig. 17 $K_{\text{meso}}-N_f$ diagram

片の破壊起点部を調査し, a, c を求め, 式(2)によって上記メゾ破壊力学パラメータ K_{meso} を算出した。

$$K_{\text{meso}} = FS\sqrt{\pi(a+c)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

なお F は以下で近似される。

$$F = (1 - 0.025\zeta^2 + 0.06\zeta^4) \sqrt{\sec \frac{\pi\zeta}{2}}$$

ただし $\zeta = (a+c)/W$ (W : 試験片幅)

以上, コーティング材および未処理材の K_{meso} の値と破断繰返し数 N_f の関係を $K_{\text{meso}}-N$ 線図に整理し図 17 に示す。コーティング材と未処理材は $K_{\text{meso}}-N$ 線図上においてほぼ一直線上に表される。よって, コーティング材の疲労寿命は未処理材と同様にメゾ構造因子の認識により有効に評価し得ることが理解できよう。このようなメゾ破壊力学パラメータ K_{meso} の概念は, TiAl 合金製高温機器のコーティング部材設計に対して実用的に有効であると考えられる。なお, コーティング層の“死に際”の評価については, 他のコーティング材を用いてさらに実験を継続し, K_{meso} の本質的な意味を含め今後より深く掘り下げて検討する必要がある。

5. 結 言

プラズマ溶射コーティングを施した TiAl 合金の高温疲労破壊機構について実証的解析を試みた。特に, コーティング層と基材の界面に展開される特徴的な機能発現機構に焦点を合わせ, メゾスコピック尺度から詳細な検討を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) コーティング材は未処理材とほぼ同程度の疲労強度を有している。すなわち, 本材においてコーティングは部品の強度低下を招くことはなく, むしろ耐熱性・耐食性に加え疲労信頼性も保証し得る。

(2) コーティング材の寿命支配因子は, コーティング層内で展開されるメゾスコピックなき裂成長機構およびコーティング層破断時の挙動である。すなわち, ZrO₂ 層内におけるメゾき裂発生・成長挙動および CoNiCrAlY 層内における安定的なき裂進展, さらにコーティング層/基材界面におけるき裂の停留および界面のはく離, これらが重畳することにより優れた疲労信頼性が発現される。

(3) コーティング材および未処理材の寿命を支配するメゾ構造因子をそれぞれ同定したうえでメゾ破壊力学パラメータ K_{meso} に基づいて評価し, これらと疲労寿命の間に良好な相関性があることを見出した。

終わりに, 本研究の一部は日本機械学会研究協力部会“表面改質による機能発現に関する調査研究分科会”および(財)日本科学協会笹川科学研究助成により行われたことを記し, 感謝の意を表す。また, 本研究を遂行するにあたり, 茨城大学サテライトベンチャービジネスラボラトリーからいただいた多大なご援助に対し厚くお礼申し上げる。

文 献

- (1) 鈴木秀人・植木忠司・福本昌宏, 機論, **57**-537, A(1991), 1062-1066.
- (2) Schneider, K. and Grunling, H. W., *Thin Solid Films*, **107** (1983), 395.
- (3) Miner, R. U., Gayda, J. and Hebsur, M. G., *ASTM STP*, 942 (1988), 371.
- (4) 伊藤義康・斉藤正弘・宮崎松生, 機論, **60**-569, A(1994), 141-146.
- (5) 貞末照輝・岡崎正和・武藤睦治・伊藤義康・斉藤正弘, 材料, **46**-1(1997), 32-38.
- (6) 高木圭介・坂根政男・大南正瑛・岡部永年・藤山一成, 材料, **46**-1(1997), 58-64.
- (7) 吉岡洋明・斉藤大蔵・村上格・藤山一成・岡部永年, 材料, **41**-471(1992), 1724-1728.
- (8) 橋田俊之・石川幹・戸邊務・高橋秀明, 機論, **58**-545, A(1992), 15-19.
- (9) 鈴木秀人・沼田真一・片平和俊, 機論, **63**-616, A(1997), 2679-2685.
- (10) 沼田真一・片平和俊・鈴木秀一, 機論, **64**-619, A(1998),

- 567-602.
- (11) 鈴木秀人・沼田真一・西野創一郎, 機論, **63**-610, A (1997), 1141-1146.
- (12) 岩城信也, 鉄と鋼, **73**-16(1987), 2187-2196.
- (13) 横島重信・山口正治, まてりあ, **35**-5(1996), 542-550.
- (14) 信木稔・橋本健紀・辻本得蔵, 金属学会会報, **30**-1(1991), 49-53.
- (15) 細見政功・前田尚志, 鉄と鋼, **82**-3(1996), 255-260.
- (16) Chan, K. S. and Kim, Y. W., *Met., Trans., A*, **23** (1992), 1663-1677.
- (17) 堤三佳・大谷隆一・北村隆行・高野伸一・大嶋隆司, 材料, **44**-501(1995), 769-775.
- (18) Rajippa, Gnanamoorthy・武藤睦治・正橋直哉・水原洋治, 材料, **45**-8(1996), 919-926.
- (19) 秋庭義明・田中啓介・木村英彦・小越慎, 材料, **46** 11(1997), 1261-1267.
- (20) Davidson, D. L. and Campbell, J. B., *Met., Trans., A*, **24** (1993), 1555-1574.
- (21) Aswath, P. B. and Suresh, S., *Met., Trans., A*, **22** (1991), 817-828.
- (22) 鞘師守・野田俊治・真木邦雄・岡部道生・江平淳・ほか 2 名, アルトピア, **7**(1996), 9-16.
- (23) 南方俊一・藤岡順三・日野春樹・宮下卓也・荒木俊光, 川崎重工技法, **111**(1991), 37-44.
- (24) 鈴木秀人, 機論, **61**-585, A(1995), 906-912.
- (25) 片平和俊・鈴木秀人, 機論, **63** 612, A(1997), 1607-1611.
- (26) 中谷幸一郎・鈴木秀人・片平和俊・齋藤一樹・佐藤秀之, 機論, **63**-616, A(1997), 2673-2678.