イオンプレーティング被膜によるタービン動翼材の耐エロージョン性の向上

江原隆一郎* 尾土平俊彦** 和田哲義***

1. はじめに

近時、石油化学プラント用の機械駆動タービンには省エネルギー、省メンテナンスの観点から5年以上の連続運転が要求される傾向にある。連続運転期間中のタービンの効率および信頼性を確保するための必要条件の1つに動翼の耐エロージョン性の向上があげられる。通常、動翼のエロージョン防止のために動翼の表面にステライト板を銀ロウ付けしている。しかしながら、銀ロウ付けには(1)銀ロウに含まれるカドミウムは人体に有害である。(2)銀ロウ付けには熟練作業を要し、コストが割高である。(3)銀ロウ部の微小欠陥から疲労き裂が発生することがある、等の不具合があり、ステライト板に代る耐エロージョン被膜の開発が望まれている。著者らは耐摩耗被膜として最近進歩の著しいPVDセラミックス被膜に着目し、同被膜による動翼材の耐エロージョン性

の向上に関する研究を行なっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

本資料では、著者らが開発したPVD多層被膜⁽⁴⁾の耐エロージョン性と挙動、耐エロージョン性の向上に及ぼす影響因子について著者らの研究結果を中心にとりまとめた。また、動翼材の疲労強度、耐熱衝撃性等に及ぼす被膜効果について言及した。さらに、同被膜の実機タービンへの適用状況についても概要を述べた。

2. イオンプレーティング多層被覆材の耐エロージョン性

(1) 各種被覆材の耐エロージョン性および被膜の脱離挙動

供試材は表1に示す化学組成と機械的性質を有するタービン動翼材 13Cr ステンレス鋼(SUS410J1)である。実験に供した被膜の種類、厚さおよび硬さを一括して表2に示す。Cr、TiNおよびCrNはHCD法(Hollow

表1 供試材の化学組成と機械的性質。

化 学 組 成 (%)									機 械 的 性 質					
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	降伏応力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸 び (%)	し ぼ り (%)	2 mm U ノッチシ ャルビー 衝撃値 (10 ⁴ J/ m ²)	ブリネル 硬 さ, HB
SUS410J1*	0.13	0.38	0.49	0.022	0.003	0.49	12.10	0.36	570	735	27.3	68.2	263	217

* 焼入れ 1243 K-2.7 ks 加熱後油冷、焼戻し 983 K-10.8 ks 加熱後空冷。

* 三菱重工業株式会社広島研究所材料強度研究室主務
** 三菱重工業株式会社基盤技術研究所機能材第二研究室室長
*** 三菱重工業株式会社基盤技術研究所機能材第二研究室主任

Improvement of Drain Erosion Resistibility of Ion-Plated Turbine Blading Materials; Ryuichiro Ebara, Toshihiko Odohira, Tetsuyoshi Wada (Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Hiroshima)
Keywords: ion-plating, drain erosion, turbine blade, adhesive force, residual stress, ferritic stainless steel, nitride coating
1987年5月15日受理

表2 被膜材料。

材 料	厚 さ(μm)	硬さ(HV _{0.05})
Cr	12	441
TiN	3.5	1880
TiN	12	1880
Cr-CrN	18 (Cr:13, CrN:5)	1290
Cr-TiN	15.5(Cr:13, TiN:2.5)	1530
ステライト(バルク)	—	593

Cathode Discharge Process)により母材(13Crステンレス鋼)にイオンプレーティングした。蒸着の際の窒素導入圧は $(5.6\sim 6.7)\times 10^{-2}$ Pa, 窒素とアルゴンの混合ガスの導入圧は 1.1×10^{-1} Paとした。また, CrおよびTiN被膜に対してはバイアス電圧0~130 Vを印加した。

キャビテーション・エロージョン試験は図1に示す形状と寸法を有する試験片を用い, 試作のキャビテーション・エロージョン試験装置(図2)により ASTM G32-77にしたがって実施した。試験速度は18.3 kHz, 試験片先端の振幅は40 μm とした。なお, 試験中のイオン交換水の温度は290 Kに保った。

図3に各種の被膜をイオンプレーティングした試験片のキャビテーション・エロージョン試験結果を示す。同

図1 キャビテーション・エロージョン試験片。

図2 キャビテーション・エロージョン試験装置。

図3 キャビテーション・エロージョン試験結果。

図から, キャビテーション・エロージョンによる被覆材の質量減は母材よりも小さく, 各種の被覆材の中でCr-TiN被覆材の耐キャビテーション・エロージョン性が最も優れているのが明らかである。SEMによる試験片表面の観察の結果, 母材の表面はほぼ全面がエロージョンにより損傷していたが, Cr-TiN被覆材の表面では一部が損傷しているだけであった。松村ら是对向型振動法試験装置を用いてキャビテーション・エロージョン試験を実施したTiN被覆材の表面の経時変化を詳細に観察した結果, TiN被膜の脱離挙動を図4に示す断面模式図により下記のように推察している⁽⁵⁾。被膜の脱離は,

(1) 被膜施行時に生じた微小欠陥を発生源として小穴が生じ, その面積はほとんど変わらないが, 深さだけが徐々に増加して母材に達する(図4A~C)。

(2) その後, 小穴の周囲に薄く貝殻状の脱離が発生する(図4D)。

(3) さらに, 貝殻状の部分が薄片状に剥げて脱離面積が増加する(図4E~G)。

という3つの過程を経て生ずると考察している。エロージョンによる損傷の起点となる微小欠陥は母材表面に研磨の際に生じたきずによることが多い。図5にCr-TiN被膜の表面に観察された微小欠陥の一例を示す。

図4 TiN被覆材のエロージョンによる脱離過程(松村ほか⁽⁵⁾)。

図5 母材表面の微小欠陥。

(2) 被覆材の耐エロージョン性に及ぼす諸因子の影響

(i) 被膜条件

被覆材の耐エロージョン性は被膜の機械的性質および

物理的性質の影響を受ける。被膜条件としては、特に、母材の温度および表面粗さ、バイアス電圧が重要である。母材の温度は母材に対する被膜の付着力および被膜のミクロ組織に強い影響を与える。これまでの研究では母材の温度が高いほど付着力の強い被膜が得られるという結果が TiN および Cr に対して得られている⁽⁶⁾。なお、

図6 Cr-TiN 被覆材の耐エロージョン性に及ぼす母材の表面粗さの影響。

図7 Cr-TiN 被覆試験片断面のミクロ組織。

図8 Cr-TiN 被覆材の曲げ破断面のSEM 観察結果。

機械的性質に劣化を生じさせない 13Cr ステンレス鋼の上限の加熱温度は 773 K である。図 6 は耐エロージョン性に及ぼす母材の表面粗さおよびバイアス電圧の影響を示したものである。母材の表面粗さが小さいほど耐エロージョン性は向上している。また、TiN へのバイアス電圧の印加は耐エロージョン性を向上させるが、Cr に対しては効果がない。

(ii) 被膜の構造

図 7 は Cr-TiN 被覆試験片の断面のミクロ組織を示す。TiN-Cr, Cr-母材共に均一に付着しておりそれぞれの境界部に欠陥も認められない。また、母材は健全なマルテンサイト組織を有し、結晶粒の粗大化等の劣化は認められない。図 8 は Cr-TiN 被覆試験片の液体窒素中における曲げ破断面の SEM による観察結果である。Cr および TiN 共に微細な柱状晶組織を有し、TiN-Cr, Cr-母材の境界部は健全である。境界部の健全性は高分解能透過電顕(HRTEM)による観察によっても確認している。HRTEM による観察では、耐エロージョン性

図9 Cr-TiN 被膜の X 線回折結果。

に秀れた Cr-TiN 被覆材においては、Cr および TiN は微細な組織から成っている等の知見が得られている⁽⁷⁾が、詳細は別途報告の予定である。

図 9 に、Cr および TiN 被膜の X 線回折結果を示す。各被膜の d 値は標準回折パターンとはほぼ一致しているが、優先配向はバイアス電圧印加の影響を受けている。すなわち、バイアス電圧の印加により、優先配向は TiN 被膜では (111)、Cr 被膜では (200) となっている。TiN (fcc) の (111) 面および Cr (bcc) の (110) 面は共に最密結晶面を示しており、Cr-TiN 被覆材の耐エロージョン性向上の一因となっているように思われる。

(iii) 付着力

各種条件下における Cr-TiN 被覆材のスクラッチ試験結果を図 10 に示す。同図から臨界荷重は母材の表面粗さが小さくなるほど大きくなり、被覆材の耐エロージョン性の向上の一因となっていることが明らかである。また、Cr-TiN 被覆材の TiN 被覆に対するバイアス電圧の印加は臨界荷重を増加させ付着力の向上に効果があることがわかる。

図 10 Cr-TiN 被覆材のスクラッチ試験結果。

(iv) 残留応力

Cr-TiN 被覆材の TiN 被覆の残留応力を $(2\theta - \sin^2 \phi)$ X 線応力測定法により測定した結果、同被膜には 1700~2400 MPa の圧縮残留応力が存在していた。図 11 は施行のままの TiN 被覆材と TiN 被覆後に焼戻し処理を行ない残留応力を除去した TiN 被覆材に関する対向型振動法によるキャビテーション・エロージョン試験結果である。焼戻し処理により被覆の損傷速度(直線の傾き)は変わらないが、母材の損傷速度は大きくなり裸材とはほぼ一致している。熱処理により被膜の性質は変わらず、母材のみの性質が裸材と同様になっている。このように、TiN 被膜に存在する圧縮残留応力が Cr-TiN 被覆材の耐エロージョン性を向上させていることが明らかであるが、被膜の圧縮残留応力は母材にバイアス電圧を印加することにより増加させ得る⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

図 11 エロージョン深さに及ぼす被覆の残留応力の影響(松村ほか⁽⁶⁾)。

3. Cr-TiN 被覆材の諸性質

(1) 機械的性質、疲労および腐食疲労強度

Cr-TiN 被覆材の引張強さ、伸び、シャルピー衝撃値、曲げ強さは裸材と同等で Cr-TiN 被膜による機械的性質の劣化は全く認められていない。

図 12 に Cr-TiN を被覆した丸棒平滑試験片の大気および 3% NaCl 水溶液滴下環境中の疲労試験結果を一括して示す。Cr-TiN 被覆材の大気中の疲労強度は裸材に比べわずかに大きい。これはイオンプレATINGにより試験片表面に発生した圧縮残留応力によるものと思われる。また、Cr-TiN 被覆材の疲労強度に及ぼす Al_2O_3 粉末のブラスティングの影響は全く認められていない。Cr-TiN 被覆材の腐食疲労強度は裸材と同等である。腐食疲労破面の SEM による観察では、腐食疲労き裂は Cr-母材の界面に生じた微小な腐食ピットから発生し、粒界破壊を伴いながら進展するとの結果を得た。この破面形態は 13Cr ステンレス鋼の腐食疲労に特有なもの⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾であり、Cr-TiN 被膜の微小なピンホールを通して母材に達した腐食液の作用で生じたものと思われる。Cr-TiN 被覆により Cr-TiN 被覆材の疲労強度が

図 12 Cr-TiN 被覆材の疲労試験結果。

低下しないことは実ブレードによる曲げ疲労試験でも確かめている⁽²⁾。

(2) 熱衝撃および蒸気酸化

Cr-TiN 被覆材に図 13 に示す加熱-冷却を 10 回繰返した結果、TiN 被覆の色調の変化および剥離は全く認められなかった。また、同被覆材を過熱蒸気中に 360 ks(100 h)保持後測定した酸化減量は約 1 g/m^2 (0.1 mg/cm^2) であった。この場合、TiN 被覆の色調は変化した、剥離は全く認められなかった。

図 13 熱衝撃試験における加熱-冷却パターン。

4. お わ り に

これまでの研究により、Cr-TiN イオンプレATING被覆はステライト板の銀ロウ付けの際に遭遇することのある疲労強度の低下を引起すこと無く、タービン動翼の耐エロージョン性を向上させ得る有効な被覆であるとの結論が得られている。

タービン動翼のドレイン・エロージョン挙動の定量評価法は未だ確立されていないので、キャビテーション・エ

ロージョン試験結果から実機タービン動翼のドレイン・エロージョン挙動を見積ることは容易ではない。しかしながら、国内向コンプレッサー駆動タービンの最終段動翼に適用した TiN 被覆翼には約 3 年間稼動した現在ドレイン・エロージョンは生じていない。また、Cr-TiN 被膜は米国の化学プラント用コンプレッサー駆動タービンに適用されている。研究室の試験データに実機からのデータを加味することにより、今後、更に耐エロージョン性に秀れた被膜が開発されるものと思われる。

文 献

- (1) T.Odohira, T.Wada, R.Ebara and T.Kobayashi: paper presented for the 14th Intern. Conf. on Metallurgical Coating, San Diego, USA, March (1987).
- (2) R.Ebara, H.Nakajima, T.Odohira, T.Wada and M. Hatano: paper submitted for the 16th Turbomachinery symposium, Houston, USA, October (1987).
- (3) 江原隆一郎, 山田義和, 重村貞人, 和田哲義: 第 183 回疲労部門委員会資料, 日本材料学会, (1986), 1~9.
- (4) 特願昭 60-096669, ほか.
- (5) 松村昌信, 岡 良則, 尾土平俊彦, 江原隆一郎, 和田哲義, 中嶋 宏: 日本金属学会誌, 51(1987), 419.
- (6) 尾土平俊彦, 和田哲義, 中川義清, 吉岡 肇, 樹神幸夫: 日本金属学会講演概要, (1985・10 月), 325.
- (7) 小林達正他; 未発表資料.
- (8) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生: 第 71 回学術講演大会要旨集, 金属表面技術協会, (1985), 74.
- (9) 稲川幸之助, 渡辺一弘, 田中一郎, 斎藤一也, 伊藤昭夫: プレーティングとコーティング, 4(1985), 34.
- (10) R.Ebara, T.Kai and K.Inoue: *Corrosion Fatigue Technology*, ASTM STP 642, Ed. by H.L.Craig, Jr. et al., (1978), p.155.
- (11) R.Ebara, T.Kai, T.Mihara, M.Kino, H.Katayama and K.Shiota: *Corrosion-Fatigue of Steam Turbine Blade Materials*, Ed. by R.I.Jaffee, Pergamon Press, (1983), p.4-150.