MCrAlY 合金コーティング部材のクリープ寿命特性*

—高温耐食コーティング部材の寿命特性に関する研究 (第3報)—

伊藤 義康**, 斉藤 正弘***, 石渡 裕***

Creep Life Properties of MCrAlY alloy coated Systems

—A study for Life Properties of High-Temperature Protective Coated Systems (Report 3)—

by Yoshiyasu ITOH**, Masahiro SAITOH***, Yutaka ISHIWATA***

The low-pressure plasma spray coating process has been established in gas turbine 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 and/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 substrates, such as equiaxial IN738LC, directional solidified CM247LC and single-crystal CMSX-2. As a result, it was clarified that MCrAlY coatings had no significant influence on the tensile strength and creep lives at high temperature. However, the tensile strength at room temperature was reduced for the low-ductility of MCrAlY coatings.

Key Words: Low-Pressure Plasma Spraying, MCrAlY Coating, Tensile Strength, Creep-Rupture Life, Gas Turbine, High-Temperature Protective Coatings

1. 緒 言

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 あるいは Co) がコーティング材料として広く適用されている¹⁾。しかしながら、MCrAlY 合金皮膜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、従来よりコーティング材料選択に関してはバーナー加熱などによる比較試験が主として行われており、必ずしもコーティング部材の機械的特性に関しては、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。

著者らは、このような観点から MCrAlY 合金コーティングを施した Ni 基超合金(普通鑄造材料、一方向凝固材料、単結晶材料)の高温域での疲労損傷メカニズムを明らかにし、Ni 基超合金の疲労寿命に及ぼすコーティングの影響について実験的検討を加えた。その結果、MCrAlY 合金コーティングは Ni 基超合金の高温低サイクル疲労寿命を低下させることはないが、高温高サイクル疲労については MCrAlY 合金コーティングにより寿命が低下することを明らかにした^{5,6)}。しかし、ガスタービン動翼の使用条件を考えると、クリープ寿命に関しても明らかにする必要がある。そこで、本研究では MCrAlY 合金コーティングを施した Ni 基超合金(普通鑄造材料、一方向凝固材料、単結晶材料)を対象とし、高温での引張試験とクリープ試験を実施した。また、得られた実験結果はコーティングを施していない基材の実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た。

2. 実 験

2.1 供試材料

実験に供した基材は、IN738LC 普通精密鑄造材料と、CM247LC 一方向凝固材料、ならびに CMSX-2 単結晶材料の3種類であり、Table 1にその化学組成と熱処理条件を示す。また、コーティング材料は、市販の MCrAlY 合金の

*原稿受付 平成9年2月5日 平成8年5月溶接法・溶接構造合同研究委員会が発表

**正 員 榊東芝 Member, Toshiba Corporation

*** 榊東芝 Toshiba Corporation

Table 1 Chemical composition of materials used.

Substrates	Chemical composition (mass %)									
	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Nb	Ta	Hf
IN738LC*1	Bal.	15.8	2.46	1.78	8.11	3.45	3.60	0.92	1.92	—
CM247LC*2	Bal.	8.04	9.38	0.51	9.31	5.63	0.72	0.01	3.27	1.56
CMSX-2*3	Bal.	7.73	7.89	0.59	4.56	5.66	1.03	<0.01	6.07	<75ppm

Heat treatment ; *1 1393K×2h Ar gas cooled, 1116K×24h Ar gas cooled
*2 1503K×2h Ar gas cooled, 1353K×4h Ar gas cooled, 1143K×20h Ar gas cooled
*3 1588K×3h Ar gas cooled, 1353K×4h Ar gas cooled, 1143K×20h Ar gas cooled

Coating powder	Chemical composition (mass %)						Powder size
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ta	
CoCrAlY	Bal.	<0.10	28.9	6.15	0.28	—	-400 mesh
CoNiCrAlY	Bal.	32.08	21.22	8.33	0.39	—	-400 mesh
CoNiCrAlY+Ta	Bal.	9.7	24.6	7.0	0.48	5.5	-400 mesh
NiCrAlY	—	Bal.	31.45	11.55	0.825	—	-400 mesh
NiCoCrAlY	23.23	Bal.	16.94	12.47	0.49	—	-325 mesh

Fig. 1 Geometry of specimens.

中から CoCrAlY, CoNiCrAlY, CoNiCrAlY+Ya, NiCrAlY, NiCoCrAlY の 5 種類を選択し、実験に供した。Table 1 には使用した溶射粉末の化学組成と粒度をまとめて示す。

Fig. 1 にはクリープ試験体と引張試験体を示す。丸棒を精密鑄造で作製した後に、減圧プラズマ溶射装置 (Plasma Technik A-2000V VPS System) を用い、CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY 合金粉末を予熱温度 843 K, 電圧 64 V, 電流 685 A, アルゴンガス雰囲気圧 6 kPa, 溶射距離 270 mm の条件でコーティングした後に、アルゴンガス雰囲気中で Table 1 中に示す拡散熱処理を施した。ただし、CM247LC と CMSX-2 は Table 1 中に示す 2 段目と 3 段目の熱処理を施した。皮膜表面は実機ガスタービン動翼に合わせて、ピーニング処理により表面粗さ $Ra=1.0\text{ }\mu\text{m}$ に仕上げて実験に供した。MCrAlY 合金コーティング部位は Fig. 1 に示す斜線部分であり、平行部の最終仕上げ皮膜厚さは $250\text{ }\mu\text{m}$ である。また、比較材として Fig. 1 に示す形状のコーティングを施さない基材のみの試験体を作製した。試験体の表面粗さは軸方向に #600 エメリペーパーを用いて $Ra=0.2\text{ }\mu\text{m}$ 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、大気中において室温 (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 では試験体平行部の標点距離 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型単テコ荷重式自立型クリープ試験装置を用い、

大気中で電気炉加熱により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。試験体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、荷重を基材のみの断面積で除することにより求めた。

また、MCoCrAlY合金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-10T)により変位速度1 mm/min.で測定を行った。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

耐食、耐酸化コーティング皮膜が基材の機械的特性を著しく損なうことは、ガスタービン翼の強度設計において大きな問題となる。すなわち、ガスタービン翼設計において強度は基材、耐環境性はコーティング皮膜が受け持つ機能分担が一般的な考え方である。このような観点から、Fig. 2には普通鑄造材料IN738LCと比較してCoCrAlY、CoNiCrAlY合金コーティングを施したIN738LC試験体について、室温(293 K)と1123 Kにおける引張試験を行った結果を比較して示す。図から明らかなように、室温(293 K)と1123 Kいずれにおいても、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強度

Fig. 2 Comparison of tensile test results between 293 K and 1123 K.

低下は生じないことが分かる。むしろ、試験温度1123 Kではコーティング部材の強度は基材単独よりも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、この傾向は室温の試験結果において明瞭であり、さらに CoNiCrAlY よりも CoCrAlY コーティング試験体の伸び、絞りの低下は顕著である。

Fig. 3 (a)には CoCrAlY コーティング試験体の室温 (293 K) と1123 K での引張破断状況、(b)には CoNiCrAlY コーティング試験体の引張破断状況を示す。図から明らかなように、CoCrAlY コーティング試験体の場合には、室温の引張試験では破断部以外にも引張軸方向と垂直に多数のき裂が生じていることが分かる。この観察された多数のき裂は、いずれも CoCrAlY コーティング層と、基材との間に形成された拡散層内で止まっており、破断部以外は基材に到達していないことが断面観察により確認された。一方、CoNiCrAlY コーティング試験体の場合には、室温の引張試験において皮膜に生じたき裂が最終破断位置となることが観察された。また、1123 K ではコーティング試験体についても十分な延性を示した後に破断した。このような観察結果から、MCrAlY コーティング試験体の室温における強度の向上と破断伸び、絞りの低下は、引張試験の過程で低延性の

MCrAlY コーティング皮膜^{3,4)}にき裂が生じ、この切欠き効果によるものと考えられる。

4. コーティング部材のクリープ破断寿命

実験の結果、Ni 基超合金基材と MCrAlY コーティング部材とで、クリープ曲線の形態には大きな差は認められなかった。そこで、IN738LC 普通精密鍛造材料と、CM247LC 一方向凝固材料、ならびに CMSX-2 単結晶材料と、その MCrAlY コーティング部材のクリープ破断寿命を Fig. 4 にまとめて示す。IN738LC 基材と、その MCrAlY コーティング部材の試験結果は試験温度1123 K, 1173 K におけるデータをまとめたものである。また、CM247LC, CMSX-2 基材と、その CoCrAlY コーティング部材の試験結果は、試験温度1173 K におけるデータをまとめたものである。また、図中に示す実線は従来より得られている各基材の実験データを連ねたものである^{3,7)}。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が、クリープ破断寿命は IN738LC < CM247LC < CMSX-2 の順に高くなることが分かる。また、これらの基材データと MCrAlY コーティング部材のデータの間に顕著な差は認められない。すなわち、MCrAlY コーティング皮膜の荷重分担は、本実験の範囲内では無視出来る程度と考えられる。クリープ破断寿命に関しても IN738LC, CM247LC, CMSX-2 基材と、それぞれの MCrAlY コーティング部材のデータの間に顕著な差は認められない。さらに、IN738LC の MCrAlY コーティング部材において、CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング部材のデータ間にも明瞭な差は認められない。

一方、従来から各種材料に関して、最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{min}$ と破断寿命 t_b の間には次式の関係が成立することが知ら

Fig. 3 Fractured appearance of tensile test specimens.
(a) CoCrAlY coated IN738LC.
(b) CoNiCrAlY coated IN738LC.

Fig. 4 Effect of MCrAlY coatings on master rupture curves.

Fig. 5 Effect of MCrAlY coatings on minimum creep rate curve.

れている⁸⁾.

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

Fig. 5 には、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を示す。ほぼ、図中に示す右下がり45°の傾きの直線にデータが乗ることから、短寿命側では式(1)が本研究においても成立することが分かる。さらに、Co-CrAlY, CoNiCrAlY, NiCrAlY コーティング試験体のクリープデータも IN738LC, CM247LC, CMSX-2 基材とはほぼ同一線上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 コーティング試験体の縦断面を光学顕微鏡により観察した結果を Fig. 6 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分かる。しかし、基材にクリープき裂が発生し、進展しているにもかかわらず、コーティング皮膜中には明瞭なき裂は観察されなかった。従って、MCrAlY コーティング部材のクリープ破断寿命は IN738LC 基材のクリープ破断寿命で決定され、MCrAlY コーティング皮膜は荷重分担を行わないと共に、クリープき裂の発生要因にもならないことが分かる。Fig. 7 には 1173 K で実施した CM247LC 基材と CoCrAlY コーティング試験体のクリープ破断後の縦断面を光学顕微鏡により観察した結果を示す。クリープき裂は CM247LC 基材の結

晶粒界において発生し、結晶粒内に進展することが確認された。この破断様相は CoCrAlY コーティング試験体においても変わりはなく、CoCrAlY コーティング皮膜中にク

Fig. 6 Macrophotographs of creep crack growth in case of IN738LC.

Fig. 7 Cross-section of creep ruptured specimen in case of CM247LC.
(a) CM247LC.
(b) Coated CM247LC.

Fig. 8 Cross-section of creep ruptured specimen in case of CMSX-2.
(a) CMSX-2.
(b) Coated CMSX-2.

リープき裂の発生は認められなかった。同様に、Fig. 8 には 1173 K で実施した CMSX-2 基材と CoCrAlY コーティング試験体のクリープ破断後の縦断面を光学顕微鏡により観察した結果を示す。単結晶基材においても、クリープき裂は多発し、連結しながら進展する様子が明らかである。この様相は CoCrAlY コーティング試験体においても変わりなく、CoCrAlY コーティング皮膜中にクリープき裂の発生は認められなかった。

5. MCrAlY コーティング部材の破壊メカニズム

各種 MCrAlY コーティング皮膜自体の、室温 (293 K) での四点曲げ強度を測定した結果を Fig. 9 に示す。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、一般に耐酸化性、耐食性が良くなる傾向を示すことが知られている。しかし、MCrAlY 合金皮膜自体の強度は、Ni 基あるいは Co 基それぞれで Al, Cr 量が増すと逆に低下する傾向を示すことが分かる。すなわち、比較的 Al, Cr 量少ない CoNiCrAlY 合金皮膜は高い曲げ強度を示すと共に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 量多い CoCrAlY, NiCrAlY 合金皮膜は曲げ強度が低く、荷重-たわみ関係が線形の状態ではぜい性的に破断した。これは MCrAlY 合金は、Table 1 に示す拡散熱処理を施すと数 μm 程度のぜい性な Al 系金属化合物が析出し、Al, Cr 量が 60 vol% を越える場合には、ネットワーク形状を示すためと考えられる²⁾。Fig. 2 で示した室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、MCrAlY コーティングを施した部材では、低延性の Co-

CrAlY 皮膜には低負荷段階でき裂が生じ、高延性の CoNiCrAlY 皮膜にはき裂が生じない。低延性の CoCrAlY 皮膜に生じたき裂は、直ぐに基材に進展しないが、ひずみ集中源となり MCrAlY コーティング部材の伸び、絞りを低下させると考えられる。

また、MCrAlY コーティング部材には、基材と MCrAlY 合金皮膜との熱膨張係数差による残留応力が室温で生じる。この残留応力は、ぜい性な MCrAlY 皮膜強度には大きな影響を及ぼすものと考えられる。このような観点から、板厚 5 mm の IN738LC 基材片面に膜厚 0.3 mm の MCrAlY 合金皮膜を形成した場合の残留応力を、X 線応力測定法により測定した。得られた結果からは、Fig. 10 に示すように CoCrAlY や CoNiCrAlY コーティング皮膜には 60~70 MPa の引張残留応力が、NiCrAlY コーティング皮膜には 70 MPa の圧縮残留応力が確認された。室温での引

Fig. 10 Residual stress of various MCrAlY coatings in case of IN738LC substrate.

Fig. 9 Four-point bending strength of various MCrAlY alloys at 293 K.

Fig. 11 Temperature dependency of Vicker's hardness for various MCrAlY coatings.

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は、この引張残留応力が助長していると考えられる。また、高温での引張強度、クリープ破断寿命に関しては、残留応力の影響は無いようである。

一方、Fig. 11 には各種 MCrAlY 合金皮膜の硬さの温度依存性を示す。MCrAlY 合金皮膜は一般に室温付近では高強度、低延性であり、図から硬さが高いことが分かる。しかし、900 K 程度を境にして硬さが急激に低下し、顕著な軟化傾向、すなわち低強度、高延性化を示す。図から、本研究で実験に供した MCrAlY 合金皮膜のぜい性-延性遷移温度は900~1000 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1100 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分かる。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 合金皮膜は基材に比べて低強度のため、ほとんど荷重負担を行わず、基材なみの延性となるためにき裂発生要因ともならないと考えられる。

以上より、MCrAlY 合金皮膜のぜい性-延性遷移温度以上では、耐酸化性、耐食性は MCrAlY 合金皮膜が受け持ち、高温強度やクリープ破断寿命などの静的負荷による機械的特性は基材が受け持つ機能分離が成立していることが分かる。しかし、ぜい性-延性遷移温度以下では、基材にき裂が生じる前に MCrAlY 合金皮膜にき裂が生じることで、基材の機械的特性を著しく損なうことが考えられ、これを考慮する必要があると考えられる。

6. 結 論

(1) 室温 (293 K) と1123 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、室温での CoCrAlY コーティング部材では、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1123 K, 1173 K のクリープ変形挙動とクリープ破断寿命に関して、IN738LC, CM247LC, CMSX-2 基材と、それらの MCrAlY コーティング試験体との間に大きな差は認められないことから、MCrAlY 合金皮膜はほとんど荷重負担を行わないと共にクリープ損傷にも影響を及ぼさない。

(3) IN738LC, CM247LC, CMSX-2 基材の MCrAlY コーティング部材においても、クリープき裂は基材において発生、進展しており、クリープ破断寿命は基材の寿命で決定されている。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 合金皮膜のぜい性-延性遷移温度以上では、耐食性は皮膜が受け持ち、高温強度やクリープ破断寿命などの静的負荷による機械的特性は基材が受け持つ機能分離が成立している。しかし、ぜい性-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。

参 考 文 献

- 1) 伊藤, 斉藤, 宮崎, 本多, 杉山, “ガスタービン翼の高温耐食コーティング(1), (2)”機械の研究, 44-2(1992), 257, 44-3(1992), 369.
- 2) 伊藤, 斉藤, 宮崎, 本多, “減圧プラズマ溶射 MCrAlY 合金皮膜の機械的特性”材料, 43-489 (1994), 690.
- 3) K. Schneider, H.W. Grunling, “Mechanical aspects of high temperature coatings”, Thin Solid Films, 107 (1983) 395.
- 4) M.I. Wood, “The mechanical properties of coatings and coated systems”, Materials Science and Engineering, A121 (1989) 633.
- 5) 伊藤, 斉藤, 石渡, “MCrAlY 合金コーティング部材の低サイクル疲労寿命特性”溶接学会論文集, 15-1 (1997) 141.
- 6) 伊藤, 斉藤, 石渡, “MCrAlY 合金コーティング部材の高サイクル疲労寿命特性”溶接学会論文集, 15-2 (1997) 359.
- 7) H. Yamamoto, M. Yamamoto, K. Imai, M. Miyazaki, M. Satoh, Y. Kobayashi, H. Matsuzaki, “Material evaluation of large single crystal and directionally solidified bucket castings for advanced land-based gas turbines”, ASME paper, 95-GT-449 (1995).