セラミック溶射を施した構造用鋼の熱サイクル破損特性 に及ぼすボンドコート厚さの影響*

武藤 睦治**, 坂本 勲***, 西村 高志****

Effect of Thickness of Bond Coating on Failure Characteristics of Ceramic-Coated Structural Steel Under Thermal Cycling*

by Yoshiharu Mutoh**, Isao Sakamoto*** and Takashi Nishimura****

Thermal cycling tests of ceramic-coated structural steel specimens with various thicknesses of bond coating and adhesive strength tests of thermal-cycled ones were carried out to investigate the effect of bond-coating thickness on thermal cycling life. Effects of thickness of ceramic coating and stabilizing additives for zirconia ceramic coating were also investigated. The increase in thickness of bond coating prevented oxidation of substrate near the interface and improved failure lives in thermal cycling tests. The residual adhesive strength of thermal cycled specimen had a good correlation with the oxidation of substrate: The residual adhesive strength was reduced with increasing in width of the oxidized region. No significant effects of stabilizing additive and ceramic-coating thickness on failure characteristics was observed in the range of the present study.

Key Words: Failure, Thermal cycling, Ceramic coating, Bond coating, Residual adhesive strength, Structural steel

1. 緒 言

セラミック溶射熱処理の耐熱特性に影響を及ぼす主な因子として次のものが上げられる。すなわち、多孔質なコーティング層を通過する酸素のために生じる基材酸化¹⁾とそれに伴う各層の結合性の劣化²⁾およびセラミックスと基材の熱膨張係数の違いにより生じる熱応力^{3,4)}さらに溶射施工時に生じる残留応力⁵⁾などである。

著者らは、前報で¹⁾、近年その使用条件が苛酷となり、セラミックコーティングの適用の要求が高まっている一般の高温機器を想定し、そこで使用される構造用鋼にセラミックスを溶射した場合の耐熱特性について報告した。その結果、熱サイクルによる破損は熱サイクルに伴う基材部の酸化の進行と試験片端部に生ずる界面垂直方向の引張熱応力が重畳して生じていること、および熱衝撃による破損には、急冷却の条件と同時に加熱速度及び保持時間が重要な要因であることを示した。

本報告では、熱サイクル破損寿命に強く影響を及ぼす酸化と熱応力についてさらに検討するため、溶射施工の際の選定すべき因子の1つであるボンドコーティング厚さを変化させ、破損寿命、酸化特性および残留付着強度を調べるとともに熱応力解析を行った。さらに他の因子としてセラミックコーティング厚さおよびジルコニア安定化助剤の影響についても調べた。

2. 実験方法

2.1 溶射粉末および溶射条件

*原稿受付 昭和63年12月8日 昭和63年度春季全国大会で論文発表

**正 員 長岡技術科学大学 Member, Nagaoka University of Technology

*** 長岡技術科学大学 Nagaoka University of Technology

**** 三浦工業 Miura Co. Ltd.

本研究で用いた、溶射粉末はセラミックコーティング用として、安定化助剤の異なる3種の市販のジルコニア粉末、すなわち、 $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ 、 $ZrO_2-7\% CaO$ および $ZrO_2-22\% MgO$ で、粒径はいずれも $10-44 \mu m$ である。ボンドコーティング用としては、 $Ni-5\% Al$ 粉末を用いた。セラミックコーティングには $40 kW$ のプラズマ溶射装置(プラズマダイン社製;溶射ガン:SG-100型)を用い、いずれの場合もアーク電圧 $39 V$ 、電流 $850 A$ 、溶射距離 $90 mm$ の条件で手動で行なった。なお、作動ガスおよび搬送ガスとしてそれぞれ $Ar+He$ および Ar ガスを使用した。 $Ni-5 wt\% Al$ ボンドコーティングはガス溶射により行った。

2.2 熱サイクル試験

熱サイクル試験片の形状寸法を Fig.1 に示す。基材は SM 41 A 鋼で、その基材表面をアルミナグリッドによりブラスト処理した後、所定の厚さ ($0.04-0.28 mm$) のボンドコーティングを施し、その後セラミックコーティング(膜厚約 $0.1-0.3 mm$)を施した。

熱サイクル試験は電気抵抗炉を用い大気中昇温速度約 $20-25 K/min$ で加熱し、所定の温度に到達後、60分間保持し、炉外に取り出し室温まで空冷(冷却速度: $700 K$ において約 $100 K/min$)した。なお、室温に至るまでの所要時間は $25-30 min$ であった。試験温度は $973 K$ および $1073 K$ とし、保持中の試験片温度が試験温度 $\pm 5 K$ になるよう制御した。

1 サイクルごとにセラミック皮膜のはく離、割れ等を目視観察し、セラミック皮膜のはく離するまで最高 120

Fig. 1 Specimen for thermal cycling test.

Fig. 2 Specimen for adhesive strength test.

回の熱サイクルを与えた。目視による一部あるいは全体のはく離によりセラミックコーティング材の破損とした。

2.3 付着強度試験

付着強度試験片の形状寸法を Fig. 2 に示す。基材は直径 25 mm、長さ 30 mm の炭素鋼 S 45 C 丸棒である。図中のブロック A のねじ穴のない端面をアルミナグリッドによるブラスト処理を施した後、平均厚さが 0.04 mm と 0.23 mm の Ni-5 wt% Al ボンドコーティングを介して、 $\text{ZrO}_2\text{-8 wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ をプラズマ溶射した。

製作した溶射材に所定の熱サイクルを与えた後ブロック A の溶射面とブロック B のねじ穴のない端面をエポキシ系接着剤（セメダイン社製 EP-108、引張強度 60 MPa）を用い接着した。温度 393 K、保持時間 40 min の硬化条件で接着し、30 時間以上大気中に放置した後付着強度試験に供した。付着強度試験は、ASTM C 633 に準じ、インストロン型万能試験機（容量 98 kN）を用いて引張速度 1 mm/min で行い、引張破断荷重を求めた。残留付着強度は次式より求めた。

$$\sigma = P/C \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 σ は残留付着強度 (Pa)、 P は破断荷重 (N)、および C は溶射面積 (m^2) である。

2.4 有限要素法による熱応力解析

熱サイクル試験昇温時にセラミックスコーティング内に生じる熱応力をボンドコーティング厚さの異なる場合について有限要素解析コード“MARC”を用いて解析した。

解析は試験片長手方向に垂直断面に生じる熱応力を対象とし、その解析モデルは Fig. 3 に示すように基材、ボンドコーティングおよびセラミックコーティングの 3 層構造とした。解析は対称性により試験片の 1/2 とし、基材寸法は $5 \times 5 \text{ mm}$ 、セラミックコーティング厚さは 0.3 mm、ボンドコーティング厚さは 0.1 mm および 0.3 mm とした。座標系は対称軸の基材底部に原点をとり、幅方向に X 軸、高さ方向に Y 軸をとった。モデル全体を Fig. 3(a) に示すように 9 ブロックに分割した。全要素が 162 となるように X 方向に①～③のブロックを 3 等分、④～⑥のブロックを 5 等分、⑦～⑨のブロックを 10 等分し、Y 方向に①～⑨の各ブロックを 3 等分した。

試験片端部で高い応力が発生することがわかっているので試験片端部では他のブロックにくらべ X 方向を細分した。試験片端部におけるメッシュ分割の詳細を Fig. 3

Fig. 3 Finite element model.

Table 1 Mechanical and thermal properties of the materials used.

	Young's modulus E GPa	Poisson's ratio ν	Yield stress MPa	Thermal exp. coefficient $\alpha \times 10^{-6}/\text{K}$
Ceramic coating : $\text{ZrO}_2\text{-8Y}_2\text{O}_3$	11	0.25	—	5.4
Bond coating : Ni-5Al	200	0.31	140	12.8
Substrate: SM41A	210	0.28	250	12.0

(b) に示す。そのときの最小要素幅は X 方向が 0.1 mm、Y 方向が 0.033 mm である。使用要素は 8 節点の平面歪要素で要素数 161、節点数 541 とし、境界条件として原点を Y 方向に、Y 軸上の節点を X 方向に拘束した。Table 1 に解析に用いた材料定数を示す。材料定数の温度依存性はヤング率のみ考慮し、その依存性は前報¹⁾と同一と仮定した。全要素の初期温度を 293 K とし、全要素の温度を一様に 1073 K まで変化させた場合の熱応力を弾性解析により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 ボンドコーティング厚さの影響

ボンドコーティング厚さが異なる場合の熱サイクル試験結果をセラミックコーティングが $\text{ZrO}_2\text{-8 wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ の場合について Fig. 4 に示す。破損までの繰返し数はボンドコーティング厚さの増加、試験温度の低下とともに増加しており、試験温度 973 K、ボンドコーティング

Fig. 4 Relationship between thickness of bond coating and number of thermal cycles to failure.

Fig. 5 Micrographs of cross-sections of thermal cycled specimens tested at 973 K. (a) $t_b=0.04$ mm, 40 cycles, (b) $t_b=0.23$ mm, 40 cycles

厚さ 0.275 mm の場合120回の繰返し数では破損に至らなかった。熱サイクルを与えた試験片縦割り断面の SEM 観察例を Fig. 5 に示す。ボンドコーティング厚さが薄い (0.04 mm) 場合、極めてうすいボンドコーティング層とセラミックコーティング層界面近傍での割れが観察された。厚さが厚い (0.23 mm) 場合は同じ繰返し数でも、セラミックコーティング層界面近傍での割れは認められなかった。また、Fig. 5 中に示したような基材の酸化損傷幅は、後出の Fig. 12 に示すように、ボンドコーティング厚さの増加にともない減少していた。このような不均一で局部的に薄いボンドコーティング部分とセラミックコーティング層界面近傍での割れが酸素の通過を容易にし、酸化損傷を進行させ、破損までの繰返し数を減少させたものと推察される。EPMA により試験片断面の酸素およびニッケルの定性分析を行った結果を Fig. 6 に示す。繰返しによらずセラミックコーティング部分、およびボンドコーティング部との境界から離れた基材部分の酸素の程度はほとんど変化がなかった。同図(b)に示すように 973 K, 40回の熱サイクルを与えたものは、熱

Fig. 6 EPMA analysis for thermal cycled specimens tested at 973 K.

Fig. 7 Macroscopic view of failure specimens. (a) Breaking-off of ceramic coating, (b) Peeling-off of ceramic coating

サイクルを与えていない試験片に比べボンドコーティング部近傍の基材部で高酸素濃度となっており、この領域で酸化が進行していることを示している。また同図(c)に示すように、ボンドコーティング層が厚い場合、同一条件の熱サイクルを与えても基材の酸化損傷及び酸素量は減少していた。

以上の結果から、ボンドコーティング厚さの増加はその厚さの不均一と基材の酸化を防ぎセラミックコーティング材の耐熱特性に大きな影響を与えることがわかる。

熱サイクル試験で破損した試験片の代表例を Fig. 7 に示す。試験片の破損はボンドコーティング層と酸化した基材をともなう試験片端部からのはく離であり、コーティング層はコーティング層側へ大きく曲げられていた。この破損は試験片を炉から取り出す時点で既に観察された。このようなセラミックコーティング材の破損は

Fig. 8 Distribution of thermal stresses in ceramic coating ($t_b=0.3$ mm).

Fig. 9 Distribution of thermal stresses in bond coating ($t_b=0.3$ mm).

セラミックコーティング層と基材の熱膨張率の違いに起因する熱応力が酸化した基材をはく離させることにより生じたものと考えられる。ボンドコーティング厚さが厚い場合、Fig. 5(b) に示したように、界面での割れは観察されず、ボンドコーティング厚さの増加が酸化を防止するとともに熱応力の緩和にも寄与していることも考えられる。そこで次に熱応力について検討する。

3.2 熱応力の有限要素的解析結果

セラミックコーティングおよびボンドコーティング内に生じる熱応力をそれぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に示す。図中に示す A, B, C, D, E および F は Fig. 3(b) に示したメッシュ分割図でセラミックとボンドコーティング層を X 方向に分割した各層を表わしている。セラミックコーティング内では界面と平行な方向の熱応力 σ_{xi} は一様に引張応力であり、試験片中央で最大、試験片端部で急激に低下している。コーティングをはく離させる方向の熱応力 σ_{yi} は試験片のほとんどの部分で 0 かあるいは低い圧縮応力であり、試験片端部において引張応力に反転し、急激に増加している。また、セラミックコーティング自由表面(A)よりも界面近傍(C)で高い熱応力が発生していることがわかる。一方、ボンドコーティング内の熱

Fig. 10 Effect of bond-coat thickness on thermal stress in ceramic coating.

応力 σ_{xi} はセラミックコーティング内とは逆に圧縮応力となっており、試験片端部で急激に低下している。界面に垂直なはく離させる方向の熱応力 σ_{yi} はセラミックコーティング内と同様の傾向を示した。この場合もセラミックコーティング内と同様に基材側(F)よりもセラミックコーティング界面近傍(D)で高い応力を示した。

ボンドコーティング厚さが異なる場合のセラミックコーティング内界面近傍の熱応力 σ_x および σ_y を Fig. 10 に示す。図からわかるように、いずれの応力もボンドコーティング厚さによらずほぼ同程度の値を示した。このように、熱応力に対するボンドコーティング厚さの影響が顕著に現れないのは、本実験で用いた基材とボンドコーティング材の材料定数がほぼ同じであるためと理解される。

このような結果を参照すると、ボンドコーティング厚さにより破損寿命が増加する主要因は、熱応力の緩和もあるが、むしろ、3.1 節で示したような基材酸化の防止であると考えてよいようである。そこで次に、熱サイクルによる酸化をうけた材料の残留付着強度について検討する。

3.3 残留付着強度

残留付着強度と熱サイクル数の関係を Fig. 11 に示す。試験温度 973 K において、ボンドコーティング厚さが厚い (0.23 mm) 場合、30 回程度の繰返し数では残留付着強度の低下は認められないが、厚さが薄い (0.04 mm) 場合は初期の 10 回程度の繰返し数で急激な残留付着強度の低下があった。試験温度 1073 K では繰返し数の増加とともに残留付着強度は低下する傾向にあった。また、試験片の破断は、ボンドコーティング層が厚く、試験温度が低い場合にはセラミックコーティング層内で生じたが、それ以外のほとんどの場合には、ボンドコーティング層と基材界面あるいは基材の酸化層内で生じていた。このことはセラミックとボンドコーティング層間の残留付着強度は十分高く、基材酸化によりボンドコーティング層と基材間の残留付着強度が低下し、そこで破断を生じたことを示している。

このような残留付着強度と基材酸化との関係を調べるため酸化の程度を示す指標として、所定熱サイクル付与後の酸化損傷幅の測定を行った。Fig. 12 に酸化損傷幅

tb(mm)	Temp(K)	Sym.
0.23	973	○
0.23	1073	●
0.04	973	▽

* Fractured at interface between bond coating and substrate

Fig. 11 Relationship between residual adhesive strength and number of thermal cycles.

tb(mm)	Temp(K)	Sym.
0.23	973	○
0.23	1073	●
0.04	973	▽
0.04	1073	▼

Fig. 12 Relationship between width of the oxidized region and number of thermal cycles.

と繰返し数の関係を示す。酸化損傷幅は繰返し数、試験温度の増加とともに増加し、ボンドコーティング厚さの増加とともに減少した。このような傾向は Fig. 11 に示した残留付着強度の場合とよく一致しており、基材酸化の程度が残留付着強度に大きな影響を与えていると考えてよい。

3.4 セラミックコーティング厚さの影響

以上のように、本供試材の熱サイクル破損寿命には基材酸化の影響が大きい。そこで次に、ボンドコーティング厚さと同様の溶射施工の選定因子であるセラミックコーティング厚さがそれに及ぼす影響について検討する。セラミックコーティング厚さが異なる場合の熱サイクル試験結果を Fig. 13 に示す。なおボンドコートは使用せず、セラミックコーティング材としては ZrO_2 -8 wt% Y_2O_3 を用いた。破損までの繰返し数は試験温度の低下とともに増加しているが、セラミックコーティング厚さ

Fig. 13 Effect of thickness of ceramic coating on number of thermal cycles.

Fig. 14 Effect of stabilizing additives for zirconia on number of thermal cycles.

については薄いほうが長寿命の傾向も認められるが全般的に差がないように思われる。このことは、セラミックコーティング層が十分多孔質であり、酸素の通過のバリアにはほとんどなっていないことを示唆している。

3.5 ジルコニア安定化助剤の影響

セラミックコーティングに用いたジルコニア粉末の安定化助剤が異なる場合の破損までの繰返し数と試験温度の関係を Fig. 14 に示す。なお、ボンドコーティング層の平均厚さは 0.05 mm である。試験温度 1073 K における破損までの繰返し数は各安定化助剤とも10回程度であり、973 K におけるそれは、ばらつきは大きい40回程度であった。試験温度の上昇とともにばらつき範囲は狭くなる傾向にあった。今回の実験結果によれば、一般的に構造用鋼にセラミックコーティングを施した場合、図に示すようにジルコニア安定化助剤はセラミックコーティング材の耐熱特性に顕著な影響は与えないようである。これは、安定化助剤の影響よりもセラミックコーティング層の多孔質性に起因する基材酸化と残留付着強度の低下が大きな影響を与えるためと考えられる。本実験で使用した溶射装置および溶射条件下では、安定化助剤に Y_2O_3 を用いた粉末は溶射の際の付着効率が低く、むしろ CaO や MgO を用いた方が付着効率が高かった。したがって、このような観点からの粉末の選定も重要と考えられる。なお、基材の酸化よりもセラミックコ

Fig. 15 Effect of bond coating material on number of thermal cycles.

ーティング層の熱応力による割れが問題となる。Ni 基合金を基材とするしゅ熱コーティング材の場合には、ジルコニア安定化助剤としては Y_2O_3 が望ましいようであるが³⁾、環境の問題が入ってくると個々の場合にに応じ適切な助剤があると考えられるので検討を要しよう。

3.6 熱サイクル破損寿命の改善について

以上の結果より明らかなように、通常の構造用鋼は Ni 基耐熱合金のような耐酸化性を有していないので、表面から酸素の侵入を阻止することが特に重要である。本研究のように、ボンドコートに Ni-5%Al をガス溶射する場合には、ボンドコート厚さの増加が有効である。しかし、ガス溶射では必ずしも十分密度を上げることができず、酸素の通路となる空孔が残留する。例えば、コスト的に可能であれば、ボンドコートにもプラズマ溶射を用いることは、高密度化の点から有効と考えられる。Fig. 15 は Ni-5%Al ボンドコートの代わりに、Ni 基アモルファス (Eutectic 製) および NiCrAlY (昭和電工製) をプラズマ溶射した場合について、本実験と同一条件で熱サイクル試験を行った結果である。プラズマ溶射したボンドコート層は Fig. 16(a) に示すように緻密であり、そのため破損寿命は顕著な増加を示した。またこの場合には基材の酸化は顕著でなく、破損の形態も、Fig. 16(b) に示すように基材酸化部におけるはく離でなく、セラミックコーティング層の割れとなっている。

4. 結 言

本研究では、一般の高温用機器部材として使用されている構造用鋼にセラミックコーティングを施した場合の耐熱特性を明らかにするため、ボンドコーティング厚さを変化させ熱サイクル破損寿命を調べるとともに、熱サイクルを受けた試料の残留付着強度について検討を加えた。さらにセラミックコーティング厚さおよびジルコニア安定化助剤の影響について検討した。得られた結論を要約すると以下の通りである。

Fig. 16 Micrographs of cross-sections of thermal cycling specimens with Ni-amorphous bond coating. (a) Initial state, (b) Fracture of ceramic coating in thermal cycling test.

(1) ボンドコーティング厚さの増加は、溶射施工の際に生じるボンドコーティング厚さの不均一にともなう局部的な厚さの減少部を避け、基材の酸化を防ぎ、破損寿命を改善する。

(2) 熱サイクルを受けた試料の残留付着強度は基材の酸化の進行と良い対応関係があり、酸化領域幅の増加とともに付着強度は低下した。

(3) 熱応力解析結果は本実験範囲におけるボンドコーティング厚さ範囲では、生ずる熱応力にはほとんど差が認められず、ボンドコーティング厚さにともなう熱サイクル破損寿命の増加は主として酸化の抑制のためと考えられる。

(4) セラミックコーティング厚さおよびジルコニア安定化助剤の種別 (Y_2O_3 , CaO , MgO) は大気雰囲気における本供試材の耐熱特性にはほとんど影響を及ぼさない。

終わりに、溶射試験片の製作に御協力いただいた新潟メタリコン工業㈱笠原虎重氏に謝意を表す。また、溶射粉末を提供していただいた日本ユテック㈱および昭和電工㈱に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 武藤, 坂本, 渡辺, 西村; ジルコニア溶射を施した構造用鋼の熱サイクルおよび熱衝撃破損特性, 溶接学会論文集, 7-2 (1989), 208-213.
- 2) 竹田; プラズマ溶射溶射によるセラミックコーティング, 素形材, 10 (1986), 7-12.
- 3) C. McDonald, R. C. Hendricks; Effect of Thermal Cycling on $ZrO_2-Y_2O_3$ Thermal Barrier Coatings, Thin Solid Films, 73 (1980), 491-496.
- 4) S. Stecura; Two Layer Thermal-Barrier Systems for Ni-Al-Mo Alloy and Effect of Alloy Thermal Expansion on System Life, Am. Ceram. Soc. Bull., 61-2 (1982) 256-262.
- 5) J. W. Watson, S. R. Levine; Deposition Stress Effect on the Life of Thermal Barrier Coatings on Burner Rig, Thin Solid Films, 119 (1984), 185-193.
- 6) 蓮井; 溶射工学, (1976), 養賢堂.
- 7) 森岡; 鉄鋼腐食科学, (1972), 朝倉書店.
- 8) 日本鉄鋼協会; 鉄鋼便覧I基礎, 593, (1981), 丸善.