

平成 28 年度  
学 位 論 文

耐高温酸化特性に優れた  
APS-MCrAlY 合金皮膜の形成  
に関する研究

Study on fabrication of APS-MCrAlY alloy coating  
with a superior high temperature oxidation property

平成 29 年 3 月

水 津 竜 夫

# 目 次

第1章	緒 論	1
1.1	研究の背景と必要性	1
1.2	大気圧プラズマ溶射法について	2
1.2.1	溶射法の種類	2
1.2.2	大気圧プラズマ溶射法の説明	3
1.3	MCrAlY 合金について	10
1.4	従来の研究	13
1.5	研究の目的	15
1.6	本論文の構成	15
	参考文献	17
第2章	溶射法の違いが CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響	19
2.1	緒言	19
2.2	供試材および実験方法	19
2.3	実験結果	26
2.3.1	CoNiCrAlY合金粉末ならびに合金皮膜の組織観察結果	26
2.3.2	CoNiCrAlY合金粉末ならびに合金皮膜の高温酸化層の観察結果	27
2.3.3	高温酸化層の成長挙動	32
2.3.4	高温酸化層の化学組成分析結果	37
2.4	考察	40
2.4.1	CoNiCrAlY合金粉末の高温酸化特性	40
2.4.2	LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性	40
2.4.3	APS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性	41

2.4.4	溶射法の違いが高温酸化層の成長挙動に及ぼす影響	42
2.5	結言	44
	参考文献	45
<b>第3章</b>	<b>MCrAlY合金皮膜におけるM成分が高温酸化特性に及ぼす影響</b>	<b>47</b>
3.1	緒言	47
3.2	供試材および実験方法	47
3.3	実験結果	52
3.3.1	MCrAlY合金粉末の組織観察結果	52
3.3.2	MCrAlY合金皮膜の組織観察結果	57
3.3.3	高温酸化層の成長挙動	59
3.4	考察	63
3.4.1	粉末粒径の違いが溶射皮膜組織に及ぼす影響	63
3.4.2	MCrAlY合金皮膜に含まれる酸化物が高温酸化特性に及ぼす影響	63
3.5	結言	69
	参考文献	70
<b>第4章</b>	<b>優れた耐酸化特性を有するAPS-MCrAlY合金皮膜を形成するための溶射施工条件の最適化</b>	<b>71</b>
4.1	緒言	71
4.2	供試材および実験方法	72
4.3	実験結果	77
4.3.1	皮膜の断面組織観察結果	77
4.3.2	高温酸化層の成長挙動	82
4.3.3	考察	87
4.3.3.1	粉末粒径の影響	87
4.3.3.2	溶射飛行粒子の温度と速度の影響	90
4.3.3.3	溶射条件によるプラズマフレームの変化	94
4.4	CoNiCrAlY合金皮膜の機械的特性評価	97
4.4.1	試験片の準備と試験方法	97
4.4.2	実験結果	102
4.5	結言	105

参考文献	107
第5章 総括	108
謝辞	112
研究業績	113

○略語一覧

APS : Atmospheric Plasma Spraying 大気圧プラズマ溶射

HVOF : High Velocity Oxy-Fuel (Spraying) 高速フレイム溶射

LPS : Low Pressure Plasma Spraying 減圧プラズマ溶射

TBC : Thermal Barrier Coating 熱遮蔽皮膜

TGO : Thermally Growth Oxide 熱成長酸化物

## 緒 論

### 1.1 研究の背景と必要性

本論文は，耐高温酸化特性に優れた APS-MCrAlY 合金皮膜の形成を目的としている．ここで，APS とは大気圧プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spraying) を意味しており，大気圧環境下でプラズマジェットを発生させ，そこに粉末材料を投入して粉末材料を被成膜基材に溶融，吹き付けることで皮膜を形成する溶射プロセスである<sup>[1]</sup>．一方，MCrAlY 合金とは，耐熱コーティングとして 1960 年代に開発が進められ<sup>[2]</sup>，現在ではガスタービン部材などの耐熱・耐酸化コーティング，または熱遮蔽皮膜 (Thermal Barrier Coating, 以下 TBC) のアンダーコートとして使用されるなど，主に高温機器部材の耐熱コーティングに用いられている合金である．例えば，ガスタービン部材では，高温の燃焼炎に曝されるタービン第一段動翼や燃焼器，トランジションピースなどの高温機器部品表面や内面に施工されており，TBC のアンダーコートとしても用いられている<sup>[1]</sup>．また，製鉄所における鋼板焼鈍用炉内搬送ロール表面においても MCrAlY 合金が用いられている．

このように様々な高温部品表面に MCrAlY 合金が施工されているにもかかわらず，同皮膜の高温酸化特性については系統的に調べられていないようである<sup>[3,4]</sup>．その理由として，MCrAlY 合金皮膜を開発していく際に減圧プラズマ溶射 (Low pressure Plasma Spraying, 以下 LPS) プロセスが用いられたためと考えられる．その後，大気中の高速燃焼フラームを熱源とした高速ガス炎溶射 (High Velocity Oxy-Fuel spraying, 以下 HVOF) が開発され<sup>[5,6]</sup>，同

法により MCrAlY 合金を成膜するプロセス技術も開発された<sup>[7~9]</sup>。このため、同法の出現により多くのガスタービン第一段動翼表面の保護皮膜として HVOF-MCrAlY 合金が施工されるに至っている。さらに近年では、ラバルノズルによって高温ガスを低温高速のガス流とし、そこに金属粉末を投入して金属粉末を熔融させずに被成膜基材に皮膜を形成するコールドスプレー法が開発されている<sup>[10,11]</sup>。これに応じるようにして、同法により成膜された MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性についても調べられ始められている状況にある<sup>[12,13]</sup>。このような開発の裏で APS による MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に関する研究はほとんど顧みられることはなかった。このような背景を憂慮して本研究では、APS-MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性を把握する。さらに同法における溶射雰囲気工夫することで優れた高温酸化特性を有する合金皮膜を形成することを試みる。APS 法は LPS 法のような真空チャンバーを必要とせず、さらに TBC のような高融点のセラミックス粉末も溶射できることから、汎用性がありコストも低く魅力的な溶射方法である。すなわち APS 法が LPS 法や HVOF 法の代替成膜技術になりうるのであれば、施工コスト低減の観点からも非常に価値あるものとなる。

以上のことから本研究は、その工学的な必要性を鑑みて実施するものである。

## 1.2 大気圧プラズマ溶射法について

### 1.2.1 溶射法の種類

溶射法は、主に金属や酸化物セラミックスなどの粉末材料を高温の燃焼炎やプラズマジェット中に投入し、熔融した微粒子として被溶射物となる基材に吹付けて冷却、固化させて皮膜を形成するプロセス技術である<sup>[14]</sup>。溶射法は 1910 年代に、M. U. Schoop が発明したとされる<sup>[15]</sup>。当初は、低融点金属の溶湯を圧縮空気中に投入して皮膜形成を行ったようである。今日では、熱源や溶射材料、雰囲気制御等々の異なる様々な溶射プロセスが開発されている。

JIS H8200(2006)<sup>[16]</sup>によれば、溶射プロセスは主として熱源の種類に基づいて Fig.1-1 のように分類されている。ガス式溶射法 (Oxygen Fuel Spraying) には、酸素と可燃性ガスによる燃焼炎を用いるもの、および爆発燃焼炎を用いる爆発溶射 (Detonation Flame

Spraying)に大別される。ガス式溶射法は、さらに溶射材料の形態によって、溶線式フレイム溶射(Wire Flame Spraying)、溶棒式フレイム溶射(Rod Flame Spraying)、粉末式フレイム溶射(Powder Flame Spraying)、および高速フレイム溶射(High Velocity Flame Spraying)に分類される。一方、電気式溶射(Electric Spraying)には、アーク溶射(Electric Arc Spraying)、プラズマ溶射(Plasma Spraying)、水プラズマ溶射(Water Stabilized Plasma Spraying)、線爆溶射(Wire Explosion Spraying)、レーザー溶射(Laser Spraying)、および減圧溶射(Low Pressure Spraying)に大別される。なお、本研究で注目している大気圧プラズマ溶射は、JISH8200においてプラズマ溶射に分類されるが、溶射用語辞典<sup>[17]</sup>に倣い、以下では大気圧プラズマ溶射と記すことにする。

### 1.2.2 大気圧プラズマ溶射法の説明

大気圧プラズマ溶射法は、熱源にプラズマジェットを用いることを特徴とする。溶射ガンの断面模式図<sup>[18]</sup>を Fig.1-2 に、外観写真を Fig.1-3 に示す。プラズマジェットは棒状の電極(Anode)と円筒状のノズル(Cathode)間に作動ガスを流しながら、電極-ノズル間に電圧をかけてアークを発生させ、作動ガスをプラズマ化させてノズルから外部へ噴出させる。このとき、ノズルは水冷されており、高温のプラズマジェットの周辺部が冷却されるため、サーマルピンチ効果によってプラズマジェットの中心部に熱が集中し、極めて高温かつ高速のプラズマジェット流が形成される。作動ガスは、一般的にアルゴン(Ar)、窒素(N<sub>2</sub>)、ヘリウム(He)、水素(H<sub>2</sub>)の混合ガスが用いられる。また、酸素(O<sub>2</sub>)ガスが使用できるプラズマ溶射装置もある。作動ガスの使い分けについては、各々の作動ガスがもつエンタルピーにより決定される。Fig.1-4 に各々のガスがもつ温度とエンタルピーの関係について示す<sup>[19]</sup>。これによれば、ArやHeは単原子ガスであり、ガス温度が上昇してもエンタルピーは比較的小さいが、H<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>のような2原子ガスは単原子へ解離した後に電離するためエンタルピーは大きくなる。実際の溶射作業においては、使用するプラズマ溶射ガンの作動パラメータに合わせて、材料粉末を溶射するための適切な作動ガスの種類や混合比率、流量、またはハンドリング条件やコストも考慮して施工パラメータの選定を行うことになる。

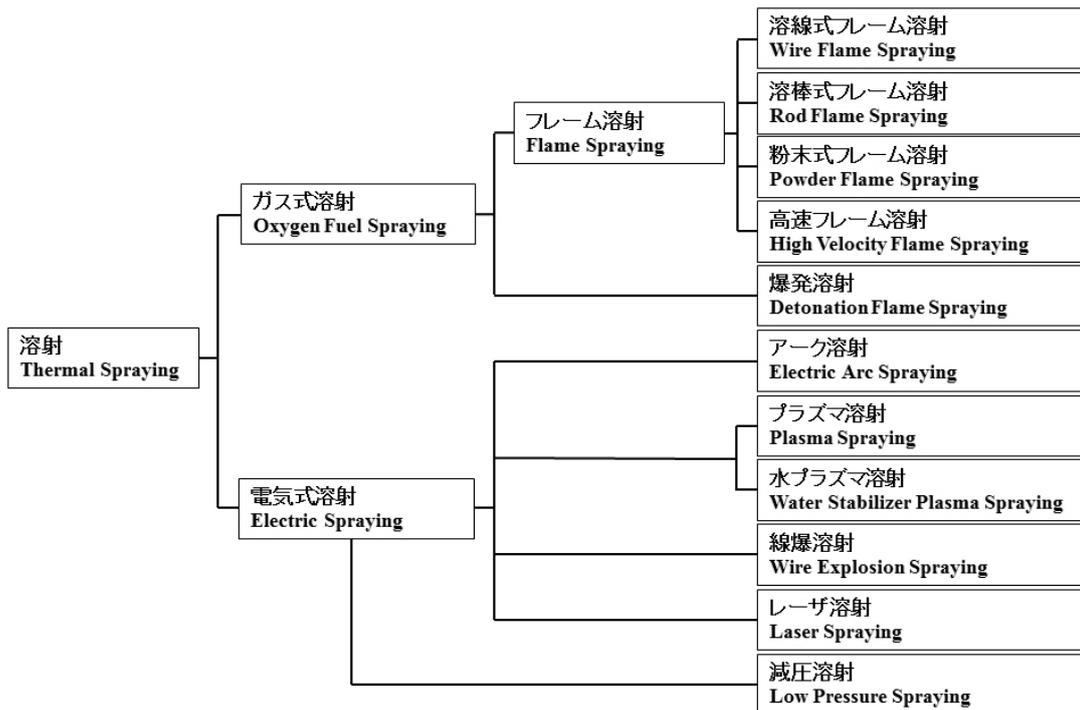


図 1-1 溶射プロセスの分類 (JIS H8200)

Fig.1-1 Classification of the thermal spray processes (JIS H8200).

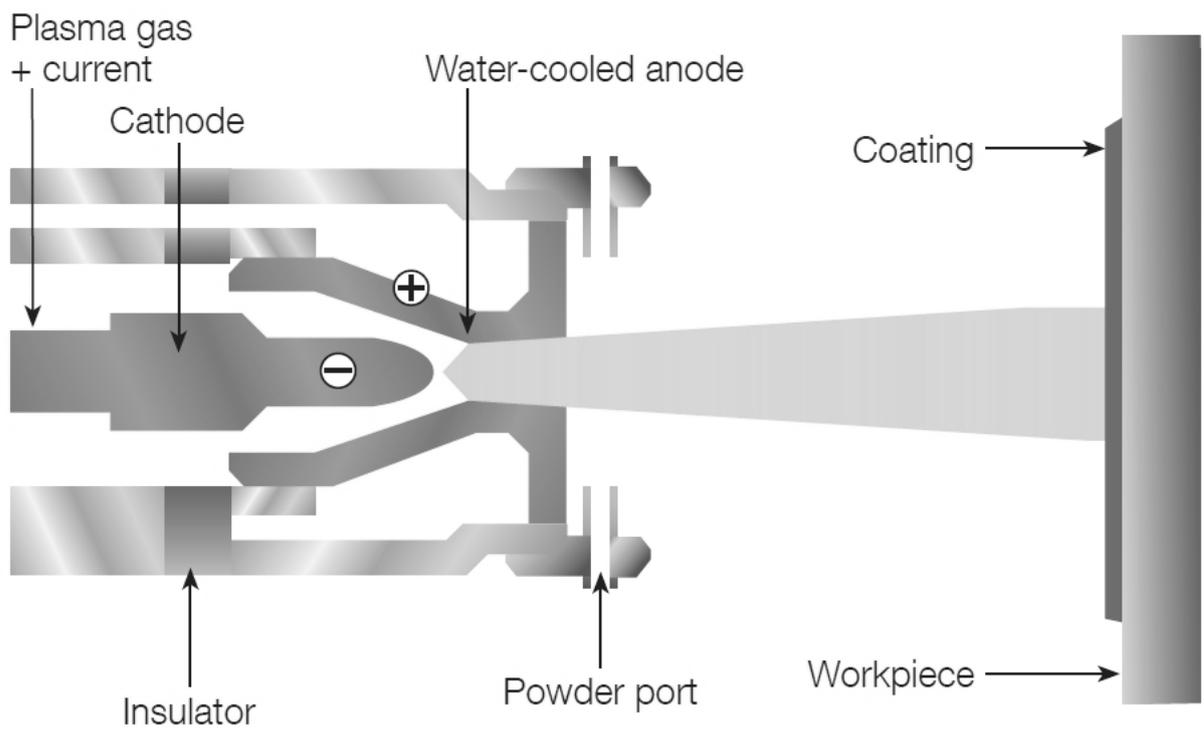


図 1-2 プラズマ溶射ガンの断面模式図

Fig.1-2 Cross-sectional schematic of a plasma spray gun.



図 1-3 APS 溶射ガンの外観写真  
Fig.1-3 Photograph of a APS gun.

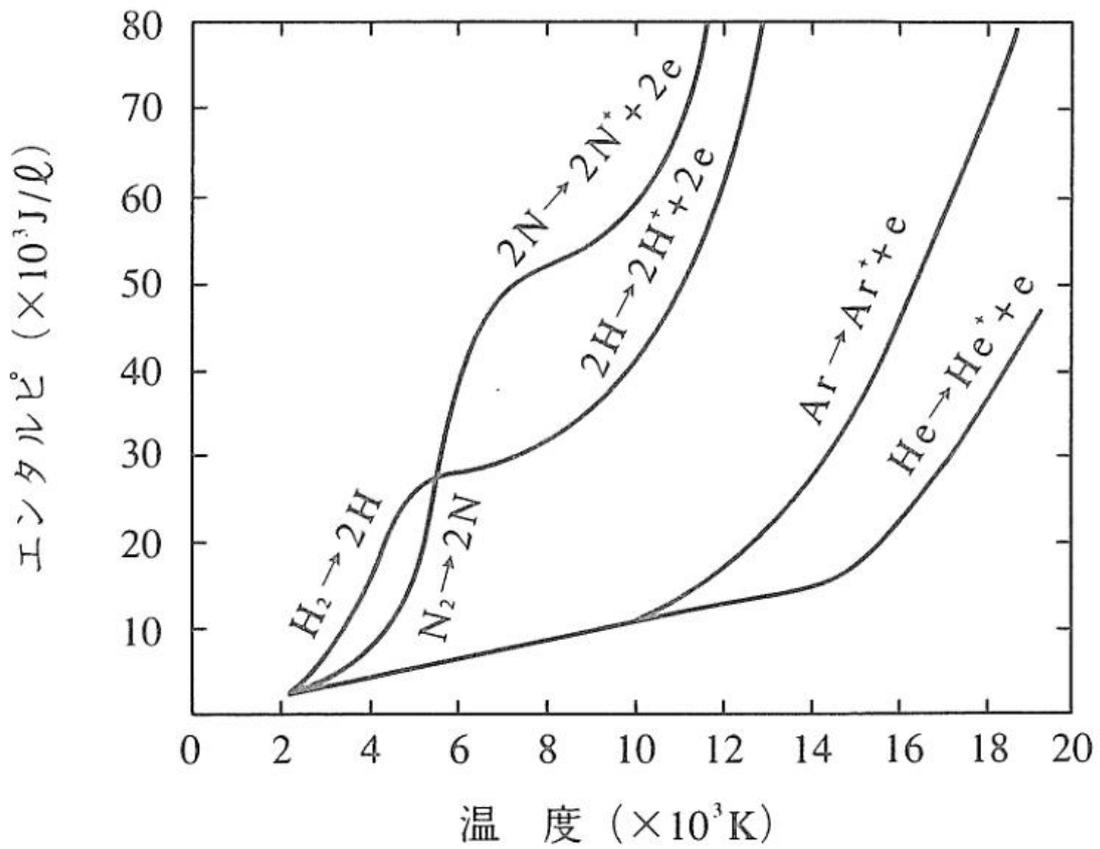


図 1-4 プラズマガスの温度とエンタルピーの関係<sup>[19]</sup>  
 Fig.1-4 Enthalpy vs. plasma gas temperature curves for different types of plasma gases.

APS に用いられる溶射材料には，一般的に粉末が使用され，各種セラミックス(主に酸化物)，純金属，合金，サーメット材料などの粉末が専門メーカーから販売されている．この粉末材料も製造方法により，ガスアトマイズ法，造粒(焼結)法，焼結粉碎法，電融粉碎法，気相成長法などに分類される．様々な製法によって作製された溶射材料の外観写真を Fig.1-5 に示す．また，粉末の粒度についても溶射材料の品質や性能に関連する重要因子であり，同じ化学組成をもつ粉末材料においても，使用目的や溶射装置に適した粒度分布をもつよう粉末を様々な使い分けしている．

次に APS 溶射装置の概要について説明する．同装置は溶射ガンと電源および制御盤と溶射ガンの冷却装置，粉末供給装置等からなる．更に，この装置を取り扱うために必要となる付帯装置として，ロボットやポジショナー，回転台およびその制御装置が必要となる．これらの付帯装置は，溶射皮膜を均一に施工するためにも必要となる．その他，溶射プロセスが騒音や粉塵を大量放出するため，付帯設備として溶射ブースや集塵装置が必要となる．その他の付帯設備として，溶射中に対象物を空冷するために冷却エア設備を常備するケースもある．さらに，必要に応じてモニタリングシステム(溶射中の飛行粒子の速度や温度を計測，対象基材の温度計測等)を活用することもある．これら溶射装置による溶射材料の成膜プロセスを機械装置や設備によって高精度に制御することで，品質の安定した溶射皮膜の作製が可能となる．

APS 法により成膜した MCrAlY 合金皮膜は，LPS 法や HVOF 法によって成膜した MCrAlY 合金皮膜よりも耐酸化特性が劣ることは既に 1.1 節でも述べた．しかしながら，APS 法そのもののもつメリットもある．すなわち，APS 法は大気中で成膜を行うことから，MCrAlY 合金皮膜の成膜プロセスとして主流となっている LPS 法と比較すると，真空チャンバーや排気ポンプ，またはその制御系装置が不要となる．この結果，溶射装置の価格やランニングコストを低く抑えることができる．一方，最近になって適用拡大している HVOF 法と比較すると，装置自体の価格には大きなメリットはない．しかしながら，HVOF 法ではフレーム温度が低いためにセラミックス溶射皮膜を成膜することは難しい．これに対して，APS 法を用いるとプラズマジェットの高温度のためにセラミックス溶射皮膜を容易に成膜できる．結局，セラミックス溶射を含めた汎用的な溶射システムの導入を想定すれば，APS 法により設備投資を最小限に抑えることができると結論付けられる．

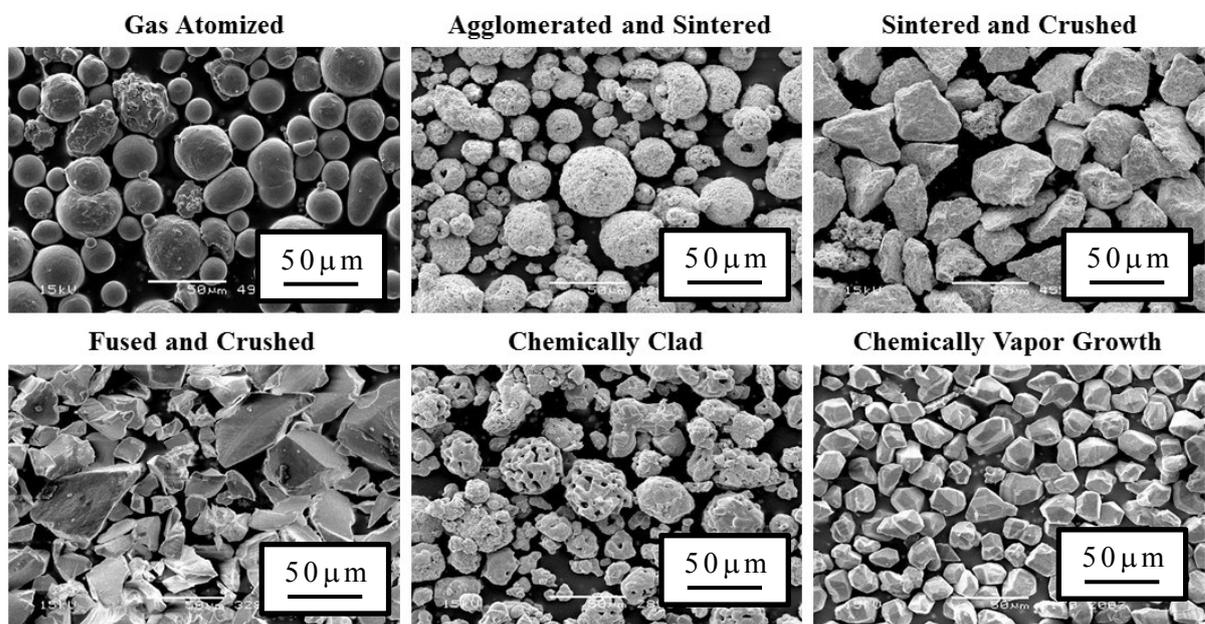


図 1-5 製法の異なる溶射材料粉末の外観写真  
 Fig.1-5 Photographs of various powders used for thermal spraying.

また、HVOF 法における溶射距離(溶射ガン先端から基材までの距離)は、一般的に APS 法よりも長い。このため、被溶射物の内径や狭隘部へ溶射施工を行う際に、溶射ガンと被溶射物の距離が近くなるため HVOF 法では対応できないことがある。よって、ガスタービン部材の燃焼器やトランジションピースでは、APS 法により MCrAlY 合金が施工されている。このように、APS 法は汎用性に優れた成膜プロセスであることが大きな特徴であるといえよう。

### 1.3 MCrAlY 合金について

MCrAlY(または、MCrAlX)合金は、高温環境下に晒される部材を保護するための耐熱、耐食コーティングとして用いられてきた。このため、主としてジェットエンジンの高温化に対応して動翼の耐熱性や耐酸化特性を保証するために同合金が開発されてきた経緯がある<sup>[20]</sup>。より詳しい経緯については、霧島らの報告に詳しい<sup>[21]</sup>。この報告のなかでは MCrAlX 合金の元素の組み合わせが次のように説明されている。

#### M (Base metals)

鉄族および高融点金属元素またはそれらの組合せによる主構成元素

Ni, Co, Fe, V, Ta . . .

Ni-Co, Ni-Fe . . .

#### Cr, Al (Scale forming elements)

保護性酸化皮膜を形成する Cr と Al

#### X (Scale modifying additives)

保護性酸化皮膜の維持機能(密着性、高温耐食性、Al の維持補充源作用、内部拡散低減など)を付与する添加物

Y, Hf, Sc, Ce, La, Th . . . (Oxygen active elements)

Si, Ti, Zr, Ta, Pt, Rh, C, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub> . . .

これらの成分元素の割合については、その使用目的に応じて選択される。また、各々の元素の選択理由については以下のように説明されている。

Ni : Co に比べて延性に優れ、溶射施工が容易であるが、高

- 温耐食性,特にS化合物に弱く,熱膨張係数もやや高い.
- Cr : 低温領域での耐硫化腐食性に優れ,共存するAlの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 生成を安定化させ,自らも $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 保護皮膜をつくる.しかし多量に含まれると延性低下や合金組織の劣化を招く.
- Al :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成元素として高温酸化性にすぐれた性能を発揮するが,低温領域の硫化腐食に弱く,Cr,Siによる補強が必要.
- Y, Hf, Th : 酸化皮膜の抑制効果を有す.
- Si : 耐酸化性及び耐バナジウム腐食の改善に有効.
- Ta : 耐酸化性及び耐硫化腐食性の改善に有効.
- Pt : 耐硫化腐食性及び皮膜の延性改善に有効.

このようにMCrAlX合金は様々な組成の組み合わせが検討されており,現在では数多くの合金の種類が提案されている. Table 1-1 に代表的なMCrAlX合金の組成例を示す<sup>[15]</sup>.

表 1-1 代表的な MCrAlX 合金の化学組成<sup>[15]</sup>

Table 1-1 Chemical composition of typical MCrAlX alloys.

Fe	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf	Mo	Si	Pt	Remarks
	Bal.	23	18	12	0.3~0.6					PWA1356
	Bal.		16	6	0.6					NASA Coat
	Bal.		22	10	1					GEB50TF192
		Bal.	18	8	0.3~0.6					RR9537/2
		Bal.	23	12	0.3~0.6					PWA1348
	32	Bal.	21	8	0.5					GEB50TF195
Bal.			23	13	0.65					PWA1357
Bal.			27	4	0.8					GEB50TF122
	Bal.		20	11	0.3		0.3			RR9537/3
	Bal.	22	17	12	0.6	0.25		4		PWA1386
		Bal.	26	16		3				GEB50TF201
		Bal.	25	12		2			5	GEB50TF194

## 1.4 従来の研究

ここでは、MCrAlX 合金の高温酸化特性に関するこれまでの研究を紹介する。先に述べた霧島らの報告<sup>[21]</sup>による MCrAlX 合金の開発経緯において、はじめに FeCrAlY のクラッド法が検討されたようである。ついで CoCrAlY, NiCrAlY 等の EB-PVD 法による開発が 1970 年代に行われ<sup>[22]</sup>、その後、1980 年代になると MCrAlX 合金の組成の最適化や、EB-PVD 法に代わり LPS 法が用いられるようになった。

R.W.Smith は、LPS-CoCrAlY 合金皮膜の高温引張試験、応力解析<sup>[23]</sup>、さらにバーナーリグテスト、X 線回折に基づく高温腐食特性の検討<sup>[24]</sup>を行っている。M.G.Hebster らは LPS-NiCoCrAlY 合金の皮膜組織の観察や密着力、クリープ挙動について調査している<sup>[25]</sup>。S.SHANKER らは、ジェットエンジンに LPS-MCrAlY 合金皮膜を施し、実機テストを行っている<sup>[26]</sup>。

1990 年代になると、溶射法に HVOF を用いた MCrAlY 合金皮膜の開発とその評価が盛んに行われるようになった。LPS-MCrAlY 合金皮膜と高温酸化特性が比較されており<sup>[7,27,28,29]</sup>、LPS-MCrAlY 合金皮膜の代替としてより安価な MCrAlY 合金皮膜を提供しようとする意図している。いずれの文献においても、HVOF-MCrAlY 合金皮膜は優れた耐高温酸化特性を有していることが示され、LPS-MCrAlY 合金皮膜の代替皮膜として有望であることが示されている。

伊藤らは、HVOF-MCrAlY 合金皮膜の機械的特性について調べている<sup>[30,31]</sup>。この結果、熱処理を施すことで LPS-MCrAlY 合金皮膜とほぼ同等の機械特性を有するようになることを明らかにしている。

以上に示してきたように LPS や HVOF-MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に関する報告に比べて、APS-MCrAlY 合金皮膜の報告は極めて少ない。児島らは、APS-CoNiCrAlY 合金皮膜および LPS-CoNiCrAlY 合金皮膜を対象に大気中にて高温曝露試験 (1373K×200h) を行い、試験後に断面組織観察を行っている<sup>[3]</sup>。これにより、LPS-CoNiCrAlY 合金皮膜では表層に薄い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の保護皮膜を形成していたのに対して、APS-CoNiCrAlY 合金皮膜では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が内部で形成していたことを報告している。

H. S. Choi らは、APS-NiCrAlY 合金皮膜を 1273~1473K で大気中にて高温曝露試験を行った<sup>[4]</sup>。これにより、高温曝露試験の初

期段階では皮膜表層に  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生じるものの、曝露時間が長くなるにつれて  $\text{NiO}$  や  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生じることを報告している。

M.Di Ferdinando らは、APS、LPS および HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜の大気中高温曝露試験 ( $1273\text{K} \times 3000\text{h}$ ) を行った。この結果、APS-MCrAlY 合金皮膜の組織が  $\gamma$  相単層であったのに対し、LPS および HVOF-MCrAlY 合金皮膜では、 $\gamma$  相および  $\beta$  相の 2 相からなっていることを報告し、HVOF が LPS の代替技術になり得ると主張している<sup>[32]</sup>。これらいずれの報告においても、APS-MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性は LPS や HVOF-MCrAlY 合金皮膜に比較して劣っていることが明らかにされている。

ところで、これら MCrAlY 合金皮膜は TBC のアンダーコートとしてよく用いられており、従ってアンダーコートとしての高温酸化特性が調べられている<sup>[33~36]</sup>。TBC のアンダーコートとして MCrAlY 合金皮膜を用いる場合、MCrAlY 合金表面に形成された酸化層を熱成長酸化層 (Thermally Growth Oxide; 以下 TGO) と呼び<sup>[37]</sup>、トップコートを伴わない MCrAlY 合金そのものの酸化層を単に高温酸化層と呼んで TGO と区別することにする。周知のように金属や合金の高温酸化特性は、表面に生成する高温酸化層の曝露時間に伴う成長挙動によって表すことができる。一般的に高温酸化層の成長挙動は、つぎのような関数として表される。

$$\delta = Dt^n \quad (1)$$

ここで、 $\delta$  は高温酸化層厚さ、 $D$  は成長係数、 $t$  は曝露時間、 $n$  は反応指数である。このとき、反応指数  $n$  は、高温酸化反応における酸化種の拡散経路に依存して異なった値となることが知られている。合金の高温酸化においては  $n = 0.5$  であり、放物線則と呼ばれ、これは酸化種が表面拡散によって移動していることを意味している。

荒井ら<sup>[34]</sup>は、APS-CoNiCrAlY 合金皮膜に TBC を成膜し、これを長時間高温曝露 ( $973 \sim 1273\text{K}$ ) 試験した。この結果、TGO は曝露温度が  $1273\text{K}$  までは  $n = 0.3$  に従って成長することを報告している。このことから、TGO では酸化種が粒界拡散により移動していると見た。曝露温度条件が  $1273\text{K}$  を超えると複合酸化物の TGO が生成し、 $n = 0.1$  となることを明らかにしている。一方、伊藤ら<sup>[33]</sup>は、APS-NiCoCrAlY 合金皮膜を対象に長時間高温曝露試験 ( $1073, 1173\text{K}$ ) を行っており、TGO は  $n = 0.45$  に従って成長し、合金と同様

にほぼ放物線則に従うことを報告している。

以上に示してきたように，TBC として使用された時の APS-MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性について主に調べられているものの，APS-MCrAlY 合金皮膜そのものの高温酸化特性，すなわち高温酸化層厚さについて検討された例はほとんどみあたらない。

## 1.5 研究の目的

これまでの研究例から，耐高温酸化特性に優れた合金である MCrAlY 合金は，減圧あるいは低酸素環境のもとで成膜されていること，よって LPS や HVOF 法により成膜された MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に注目した研究例がほとんどであることを示してきた。一方，LPS や HVOF 法は付帯設備も含めて生産コストが高く，同プロセス技術により成膜可能な産業製品には，ジェットエンジンやガスタービンの動翼表面，燃焼器内面といった高価な部品に限定されることも指摘してきた。もし低コストとして位置づけられる APS 法により成膜された MCrAlY 合金皮膜を様々な部品の耐高温酸化特性を改善するために用いることができるようになれば，製品の低コスト化ひいては溶射メーカーにとって計り知れない利益をもたらすものと期待される。

そこで本研究では，LPS や HVOF 法による MCrAlY 合金皮膜のもつ耐高温酸化特性とほぼ同等，あるいはそれ以上に優れた特性を有する APS-MCrAlY 合金皮膜の形成を目的とする。具体的には，APS-MCrAlY 合金皮膜を高温曝露した際に，合金表面に生じる高温酸化層の厚さに着目する。

## 1.6 本論文の構成

以下，本論文の構成について説明する。

第 2 章では，溶射プロセスに着目した試験を行う。MCrAlY 合金の代表的な組成である CoNiCrAlY 合金皮膜を対象に APS 法，LPS 法および HVOF 法で成膜し，これら各々の皮膜および粉末の高温酸化特性を評価する。さらに，皮膜断面組織を観察することで，溶射皮膜中に含まれる酸化物や皮膜組織構造の違いが高温酸化特性に及ぼす影響について考察する。

第 3 章では，溶射材料粉末に着目した試験を行う．MCrAlY 合金において異なる M 成分が高温酸化特性に及ぼす影響について検討する．このために M 成分の異なる代表的な 3 種類の MCrAlY 合金 (CoNiCrAlY, NiCoCrAlY, NiCrAlY) を対象に APS により成膜し，これら溶射皮膜の高温酸化特性を評価する．あわせて，粉末粒径の違いが高温酸化特性に及ぼす影響についても考察する．

第 4 章では，溶射条件に着目した試験を行う．第 3 章において明らかにされた指針に基づき選定された MCrAlY 合金を対象に，低酸素環境下で APS により施工することが可能な新しい技術とその溶射条件を提案する．このために本研究では，プラズマジェットの温度を低下させるとともに，皮膜中に含まれる酸素量を極力低減することを目的に，プラズマガスとして Ar-He 混合ガスを選定する．そして，同混合ガスに対して模索された最適な溶射条件のもとで MCrAlY 合金皮膜を成膜し，その耐高温酸化特性を示す．また，本研究で形成した APS-MCrAlY 合金皮膜の実用性を勘案し，皮膜単体から作製した薄膜状試験片を対象に高温引張試験を実施し，引張強さや破断ひずみを調べる．あわせて，HVOF-MCrAlY 合金皮膜の引張試験結果と比較し，本皮膜の機械的特性を評価する．

第 5 章では，これまでの研究成果を総括する．

## 参考文献

- [1] 溶射工学便覧, 日本溶射協会編(2010)
- [2] W. Goward, Mater. Sci. Tech., 2, 192 (1986)
- [3] 児島慶享, 朝日直達, “プラズマ溶射法による熱遮蔽コーティング”, 日本溶射協会第40回学術講演大会講演論文集(1984)
- [4] H. S. Choi, J. Y. Moon, ITSC Proceedings, pp1273-1280(2000)
- [5] R. Whifield, “Extreme Impact Velocity Metal & Ceramic deposition.”, Jet Kote Hypersonic Spray Final Report(Phase II) Nov.(1982)
- [6] 工藤唯輔, 溶射技術 12, No.3(1995)
- [7] W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H. J. Grabke and G. Matthaus, “The oxidation behavior of HVOF thermal sprayed MCrAlY coatings”, Surface and Coatings Technology, Vol.94-95, pp.21-26(1997).
- [8] W. Brandl, D. Toma and H. J. Grabke, “The characteristics of alumina scales formed on HVOF sprayed MCrAlY coatings”, Surface and Coatings Technology, Vol.108-109, pp.10-15(1998).
- [9] D. Toma, W. Brandl and U. Koster, “Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings”, Surface and Coatings Technology, Vol.120-121, pp.8-15(1999).
- [10] A.P.Alkhimov, V.F.Kosarev and A.N.Papyrin, “A method of cold gas-dynamic deposition”, Soviet physics-Doklady, Vol.35, pp.1047-1049(1990).
- [11] A.N.Papyrin, “Cold spray technology”, Advanced Materials & Processes, Vol.159, No.9, pp.49-51(2001).
- [12] 市川祐士, 小川和洋, 中野淳, 材料, Vol.60, No.2, pp159-166 (2011)
- [13] 小川和洋, 中野淳, 材料, Vol.62, No.2, pp131-136(2013)
- [14] 吉葉正行, 日本ガスタービン学会誌, 25-97, 57(1997)
- [15] 蓮井淳, 新版溶射工学, 産報出版(1996)
- [16] JIS H8200(1996)
- [17] 溶射用語辞典, 日本溶射協会編(1994)
- [18] oerlikon metco catalogue, An Introduction to Thermal Spray, issue6(2015)
- [19] 溶射技術ハンドブック, 日本溶射協会編(1998)
- [20] G.J.Goward, Master.Sic.Tacnol.2, 192(1986)
- [21] 霧島一三, 逢坂達吉, 鉄と鋼, Vol.69, No.10,

- pp.1229-1241(1983)
- [22] G.W.Goward : J.Met., Vol.25, No.10, pp31(1973).
  - [23] R.W.Smith, Thin Solid Films, 84(1981)
  - [24] R.W.Smith, W.F.Schilling, H.M.Fox, 9<sup>th</sup> ITSC Proceedings(1980)
  - [25] M.G.Hebster, R.V.Miner, Thin Solid Films, 147(1987)
  - [26] S.Shanker, D.E.Koenig, L.E.Dardi, Journal of Metals, October(1981)
  - [27] Hans van Esch, H.Greaves, The American Society of Mechanical Engineers, 96-GT-500(1996)
  - [28] Joseph De Barro, Hans van Esch, Turbomachinery International, Vol38, No.7(1997)
  - [29] W.Brandl, Surface and Coatings Technology, Vol.108-109, pp.10-15(1998).
  - [30] 伊藤義康, 齊藤正弘, 高橋雅士, 材料, Vol.46, No.7, pp763-768 (1997)
  - [31] 伊藤義康, 齊藤正弘, 高橋雅士, 材料, Vol.46, No.9, pp1057-1063 (1997)
  - [32] M. Di. Ferdinando, A. Fossati, A.Lavacchi, F. Borgioli, U. Bardi, ITSC Proceedings, pp1024-1029(2009)
  - [33] 伊藤義康, 高橋雅士, 石渡裕, 永田晃則, 材料, Vol.47, No.7, pp665-671(1998)
  - [34] 荒井正行, 岩田宇一, 佐藤仁, 岸本喜久雄, 日本機械学会論文集 A, Vol.69, No.678, pp245-250(2003)
  - [35] 高琳, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 番匠映仁, 西田秀高, 材料, Vol.51, No.1, pp101-106(2002)
  - [36] 吉岡隆辛, 有川秀行, 岡田満利, 久松賜, 児島亨, 日本金属学会誌, Vol.70, No.1, pp7-13(2006)
  - [37] JISH8451(2008)

## 2

# 溶射法の違いがCoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響

## 2.1 緒言

ガスタービン動翼や燃焼器に代表される主要高温部品においては、燃焼ガスによる高温酸化や減肉に伴う高温強度特性の低減を防止するためにMCrAlY合金皮膜が有効であることを第1章で述べた。ただし、これまでにMCrAlY合金皮膜を成膜する際には、減圧プラズマ溶射(LPS)や高速ガス炎溶射(HVOF)が主に用いられており、大気圧プラズマ溶射(APS)の適用は限られていることも指摘した。

これまでの研究によると、これら溶射法の違いが高温酸化特性に及ぼす影響として、LPS法とHVOF法による比較がなされた例があるものの<sup>[1~4]</sup>、原料材料の化学組成等が明確に示されていない、溶射施工条件が不明であるなど高温酸化メカニズムを論ずる上で必要となる基本的な情報が不足している。さらに異なる溶射法がMCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響について系統的に調べられた例は見当たらない。

このような背景に鑑みて本章では、MCrAlY合金の中で採用実績が豊富なCoNiCrAlY合金に注目し、LPS、HVOF、およびAPS法により成膜したCoNiCrAlY合金皮膜を対象に高温曝露試験を行う。そして、同合金表面、内部に形成した酸化物の組織形態ならびにその成長挙動について明らかにする。あわせて、CoNiCrAlY合金の原料粉末についても溶射皮膜と同様に高温曝露試験を行い、その高温酸化特性を明らかにする。

## 2.2 供試材および実験方法

被成膜基材にはMA-263基材( $\phi 8 \times 3\text{mm}$ )を用い、この表面にLPS、

HVOFおよびAPS法によりCoNiCrAlY合金粉末を溶射したもの、およびCoNiCrAlY合金粉末そのものを対象に高温曝露試験を行った。

CoNiCrAlY合金粉末は、いずれの溶射法においてもSULZERMETCO社(現Oerlikon Metco社)製AMDRY9954を用いた。この粉末の公称粒度は $-63+11\mu\text{m}$ である。

溶射プロセスにおいて、LPSにはSULZERMETCO社製A-2000+F4ガンを、HVOFにはSULZERMETCO社製Unicoat LF+TAFAS社製JP-5000ガンを、APSにはSULZERMETCO社製UniCoat+F4ガンをを用いた。Fig.2-1にLPS、HVOFおよびAPS溶射装置の外観写真を示す。また、本試験に供したCoNiCrAlY合金粉末およびMA-263基材の化学組成をTable 2-1にそれぞれ示す。

MA-263( $\phi 8\times 3\text{mm}$ )基材表面をWA#60ブラストで粗面化処理した後、それぞれの溶射プロセスによりTable 2-2に示す溶射条件で約 $300\mu\text{m}$ 厚さに成膜した。この皮膜表面をSiC#400研磨紙で研磨し、中心線平均粗さが $Ra=\text{約}0.5\mu\text{m}$ (JIS B 0601)となるようにした。

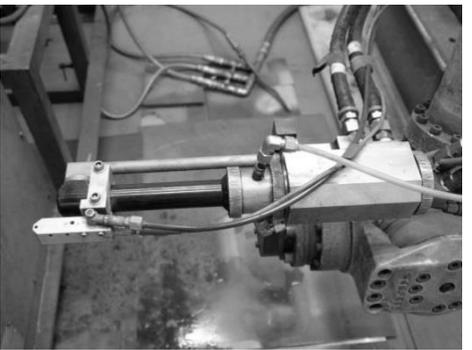
高温酸化特性を評価するため、Table 2-3に示す曝露条件で大気中のもと電気炉により高温曝露試験した。暴露温度は、高温部材に使用されるNi基超合金基材の耐用温度を考慮して1323Kとした。電気炉は、光洋サーモシステム(株)社製KBF624N1を用いた。高温曝露試験は、CoNiCrAlY合金皮膜を成膜したMA-263合金の供試材を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製の焼結板の上に、また、CoNiCrAlY合金粉末は約10gを秤量し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製坩堝に入れてそれぞれ電気炉中に静置した。一例として、MA-263基材にCoNiCrAlY合金を成膜した後、SiC#400研磨紙で研磨後、および高温曝露試験後(1323K $\times$ 16h)の供試材の外観写真をFig.2-2に示す。高温曝露試験後の供試材をエポキシ樹脂に埋込み、研磨した後SEMを用いて断面組織観察や特性X線像分析を行った。また、高温曝露時間に伴って成長した高温酸化層の厚さは、SEM観察写真において10点計測し、その平均値とした。なお、粉末断面の観察位置により高温酸化層の厚さには測定誤差が生じると考えられた。このため、SEM観察に際しては、最大粒子径に近い粒子を選択し、この粒子に形成している酸化層の厚さを測定することとした。SEM観察や特性X線像の観察には、日本電子(株)製SEM(JSM-5600LVまたはJSM-IT300LA)および日本電子(株)製EDX(JED-2300)を用いた。



(a)LPS



(b)APS



(c)HVOF

図 2-1 溶射装置の外観写真  
Fig.2-1 Photographs of various thermal spraying equipment.

表 2-1 CoNiCrAlY 合金粉末と MA-263 合金の化学組成  
 Table 2-1 Chemical composition of CoNiCrAlY alloy powder and MA-263 alloy.

	(mass%)							
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Mo	Ti	others
CoNiCrAlY	Bal.	31.6	20.7	8.0	0.5	—	—	—
MA-263	20	Bal.	20	0.6	—	6	2.4	1.2

表 2-2 各溶射プロセスに対する溶射条件  
 Table 2-2 Thermal spray conditions for various thermal spray processes.

	<b>LPS</b>	<b>HVOF</b>	<b>APS</b>
<b>Equipment</b>	<b>A-2000 F4 gun</b>	<b>Unicoat LF JP-5000 gun</b>	<b>Unicoat F4 gun</b>
<b>Plasma gas</b>	<b>Ar+H<sub>2</sub></b>	—	<b>Ar+H<sub>2</sub></b>
<b>Fuel</b>	—	<b>Kerosene</b>	—
<b>Power</b>	<b>46kW</b>	—	<b>39kW</b>
<b>Combustion Pressure</b>	—	<b>102psi</b>	—
<b>Spray Distance</b>	<b>275mm</b>	<b>400mm</b>	<b>130mm</b>

表2-3 大氣中高溫曝露試驗條件

Table 2-3 High-temperature oxidation test conditions in air.

---

Exposure environment	:	1323K in the air
Hold time	:	4h, 9h, 16h, 25h
Heating rate	:	10K/min
Cooling rate	:	In-furnace cooling

---

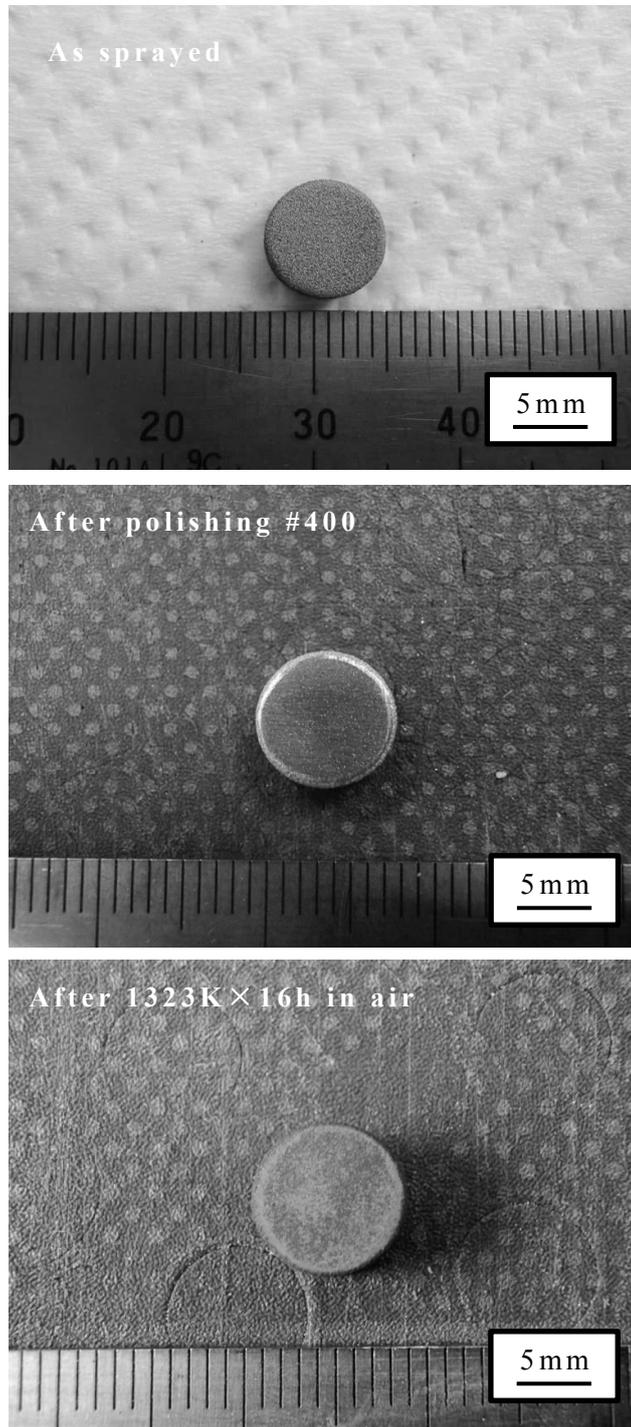


図 2-2 APS-CoNiCrAlY 供試材の外観写真  
Fig.2-2 Photographs of a test specimen of APS-CoNiCrAlY.

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 CoNiCrAlY合金粉末ならびに合金皮膜の組織観察結果

Fig.2-3に高温曝露試験前のCoNiCrAlY合金粉末およびCoNiCrAlY合金溶射皮膜の断面組織写真(SEM-BEI)を示す。これより、CoNiCrAlY合金粉末の断面組織は均質な組織を呈していること、様々な粒子径の粉末を含んでいることが確認できる。つぎに溶射皮膜の断面組織を溶射プロセス別に比較してみる。これにより、LPSおよびHVOF法による溶射皮膜は組織が均質であること、APS法による皮膜組織においては皮膜全体にわたり黒色部が分散している。これは、APSが大気中で行われることから、溶射粉末材料が加熱溶解される過程でCoNiCrAlY合金粉末の酸化が進行し、酸化物を含む粉末粒子が溶融、堆積したことにより黒色部が皮膜中に分散したものと考えられる。

Table 2-4に高温曝露試験(1323K×16h)前後のCoNiCrAlY合金皮膜のEDXによる化学分析結果について示す。高温曝露試験前のAPS-CoNiCrAlY合金皮膜中における酸素含有量は5.4mass%である。これに対し、粉末、LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の酸素含有量は1mass%以下である。このことから、APS-CoNiCrAlY合金皮膜全体に広がっている黒色部はラメラ状の酸化物であることが同定された。よって、このように溶射皮膜中に酸化物が分散していることはAPS-CoNiCrAlY合金皮膜の大きな特徴のひとつといえる。

つぎに高温曝露試験後(1323K×16h)のCoNiCrAlY合金粉末およびCoNiCrAlY合金皮膜の断面組織写真をFig.2-4に示す。はじめに、CoNiCrAlY合金粉末の断面組織写真に注目する。これによると比較的粒径の大きな粉末において断面組織に大きな変化は認められないが、小さい粒子径の粉末内部には黒く変色した箇所が認められる。これは、内部酸化であるものと考えられる。一方、溶射皮膜の断面組織に注目すると、LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜には大きな変化が認められない。これに対してAPS-CoNiCrAlY合金皮膜では、高温曝露試験前に皮膜中に含まれているラメラ状酸化物の色調がやや濃くなっているようである。次に、Table 2-4に示されるCoNiCrAlY合金粉末の分析においては、粒径が比較的大きいpowder-1(平均粒径約40 $\mu$ m)と粒径の小さいpowder-2(平均粒径約20 $\mu$ m)について分析を行った。分析した粉末の外観写真をFig.2-5に示す。粒径の異なる2つの粉末を比較すると、粒径の大きいPowder-1ではAl量が2.5mass%含有しているのに対し、粒径の小さいpowder-2

のAl含有量は0.2mass%であり、高温曝露されることで生成した高温酸化層によってAl成分が消耗されたものと推察される。また、LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜では高温曝露試験前後の化学組成の変化は小さい。一方、APS-CoNiCrAlY合金皮膜中の酸素含有量は高温曝露試験前が5.4mass%であるのに対し、高温曝露試験後には6.5mass%を示した。このことから、APS-CoNiCrAlY合金皮膜内部の酸化物量が若干増えているものと思われる。しかしながら、このような内部酸化が急速に進行したとは考えにくい。

### 2.3.2 CoNiCrAlY合金粉末ならびに合金皮膜の高温酸化層の観察結果

高温曝露試験後のCoNiCrAlY合金粉末および溶射皮膜の表面付近に生成した高温酸化層の組織観察結果をFig.2-6に示す。はじめに高温酸化層の生成形態について注目する。CoNiCrAlY合金粉末において、粒径の大きい粉末表面に比較的均一な厚さの高温酸化層が生じている。また、この高温酸化層にはクラックも認められる。これに対して粒径が小さくいびつな形状の粉末では内部酸化が進行するとともに、その表面で高温酸化層が不均一に生成していることが確認できる。つぎにCoNiCrAlY合金皮膜に生成した高温酸化層に注目する。LPS-CoNiCrAlY合金皮膜では皮膜表層に高温酸化層が均一に生成しており、高温酸化層内にも析出物が確認できる。HVOF-CoNiCrAlY合金皮膜においても同様に皮膜表層に均一に高温酸化層が形成しているものの、高温酸化層内には析出物は観察されない。APS-CoNiCrAlY合金皮膜では高温酸化層がやや厚く形成しており、高温酸化層内には濃淡も認められる。

つぎにCoNiCrAlY合金層の組織状態について注目する。CoNiCrAlY合金粉末は均質な組織を呈しているが、LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜では、CoNiCrAlY合金層内で析出物が観察されるものの高温酸化層の直下では析出物は認められない。これに対してAPS-CoNiCrAlY合金皮膜では、高温酸化層直下のCoNiCrAlY合金層内部が黒色に変色しており、このことから高温酸化層直下の皮膜表層では、内部酸化が進んでいる様子が伺われる。これは、粉末断面組織観察において比較的粒径の小さい粉末に認められた内部酸化と同様の現象が発生しているものと思われる。

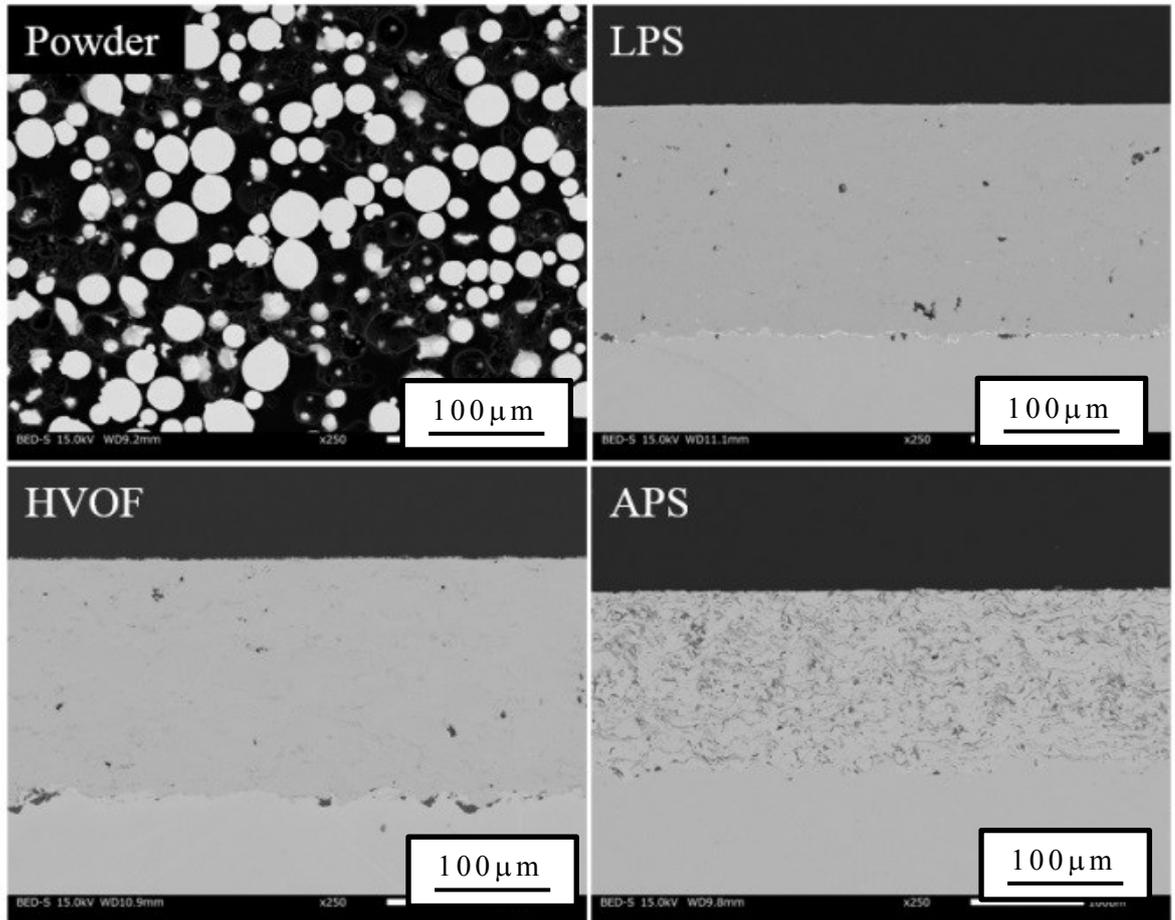


図2-3 高温曝露試験前におけるCoNiCrAlY合金の断面SEM-BEI写真  
Fig.2-3 SEM-BEI images of CoNiCrAlY alloy specimens before high temperature oxidation test.

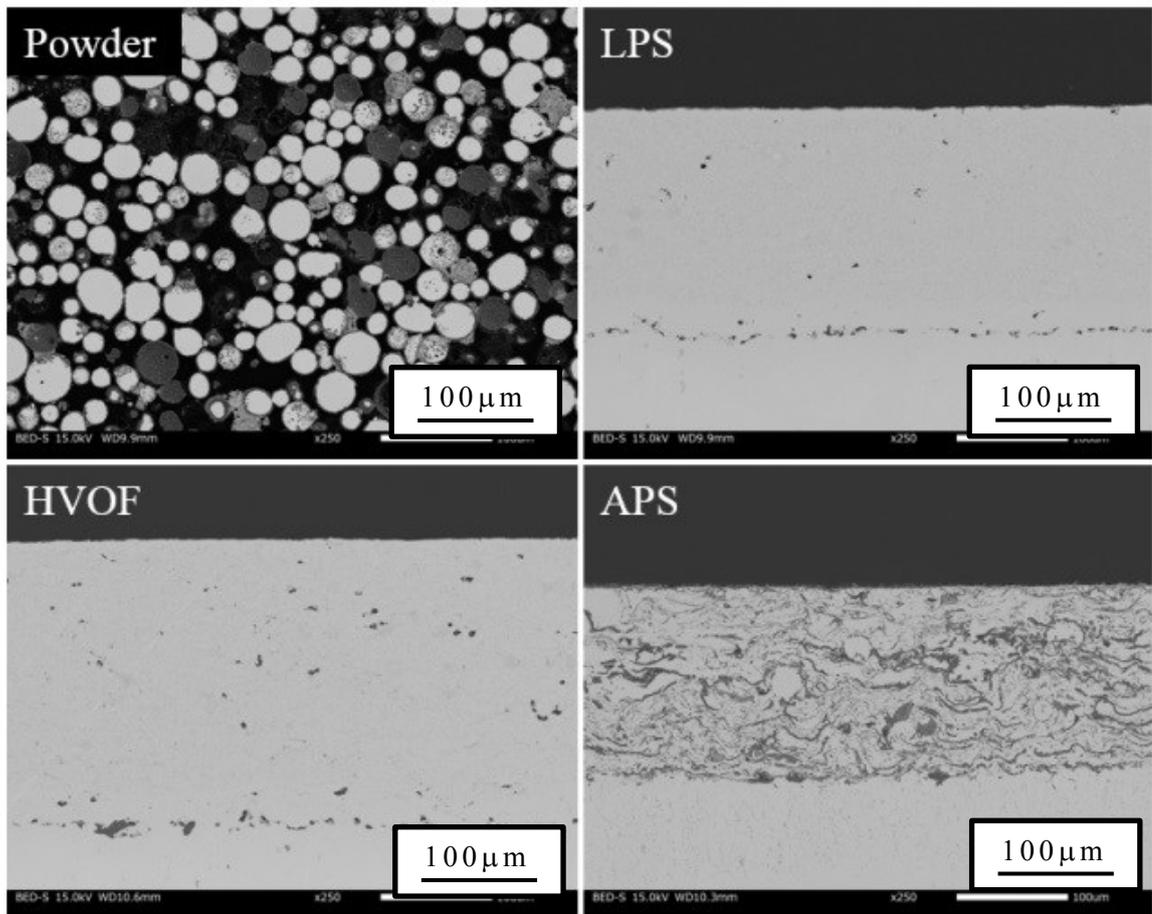


図2-4 高温曝露試験後(1323K×16h)におけるCoNiCrAlY合金の断面SEM-BEI写真

Fig.2-4 SEM-BEI images of CoNiCrAlY alloy specimens after high temperature oxidation test (1323K×16h).

表 2-4 高温曝露試験(1323K×16h)前後における CoNiCrAlY 合金の  
化学組成分析結果

Table 2-4 Chemical composition of CoNiCrAlY alloys before and after  
oxidation test (1323K×16h).

		(mass%)					
		Co	Ni	Cr	Al	Y	O
<b>Before Oxidation test</b>	Powder	38.5	31.3	21.9	7.4	0.9	0.1
	LPS	37.4	33.3	21.2	7.6	0.6	0.0
	HVOF	39.5	30.6	21.7	7.6	0.3	0.3
	APS	36.9	29.2	19.4	8.7	0.3	5.4
<b>After Oxidation test</b>	Powder-1	40.1	34.7	22.7	2.5	0.1	0.0
	Powder-2	42.0	34.4	23.1	0.2	0.3	0.0
	LPS	37.4	32.3	20.9	8.1	0.9	0.2
	HVOF	36.7	33.2	20.7	8.1	0.8	0.6
	APS	32.7	27.0	18.4	14.5	0.9	6.5

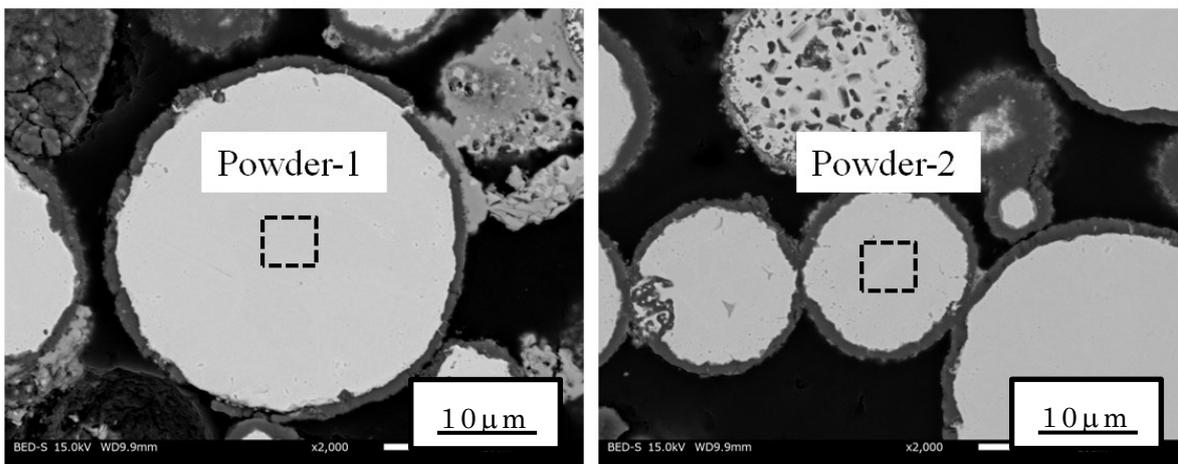


図2-5 表2-4に示されるCoNiCrAlY粉末 powder-1および powder-2の断面SEM-BEI写真

Fig.2-5 SEM-BEI images of CoNiCrAlY alloy powder-1 and powder-2 shown in Table2-4.

### 2.3.3 高温酸化層の成長挙動

Fig.2-7 に様々な溶射プロセスで成膜した CoNiCrAlY 合金皮膜の 1323K における高温曝露試験結果について示す。一般的に，耐熱合金の高温酸化において保護性酸化皮膜が表面に生成するとき，同皮膜は放物線則に従って成長すること<sup>[5]</sup>が知られる。しかし，緒論で述べたように MCrAlY 合金皮膜に生成する酸化物の成長挙動は必ずしも放物線則には従わない。このために本研究では，CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化層の成長挙動を第 1 章 1.4 節に示した関数式(1)を用いて近似した。

$$\delta = Dt^n \quad (1)$$

ここで， $\delta$ は高温酸化層厚さ( $\mu\text{m}$ )， $D$ は成長係数( $\mu\text{m}/\text{s}^n$ )， $t$ は曝露時間(s)， $n$ は反応指数である。成長係数 $D$ と反応指数 $n$ は，高温曝露時間 $t$ と高温酸化層厚さ $\delta$ を両対数グラフにプロットし，これを線形とみなして最小二乗法により直線近似して求めた。得られた近似式を Table 2-5 に示すとともに，Fig.2-7にも近似曲線を実線で示した。図より，APS-CoNiCrAlY合金皮膜における高温酸化層のプロット点にややばらつきが認められるものの，いずれの高温酸化層の時間変化も成長曲線式(1)により適切に表現できていることがわかる。

さらに本研究では，MCrAlY合金皮膜の耐酸化特性を評価するために，式(1)における高温曝露時間25h( $t=90000\text{s}$ )での高温酸化層厚さ $\delta_{25\text{h}}$ に注目することとした。この理由として，25h後の暴露時間における高温酸化層の成長はほぼ飽和状態に達しており，試験片の性能有意差が判別できるものと判断した。得られた $\delta_{25\text{h}}$ の値を Fig.2-8に示す。図より， $\delta_{25\text{h}}$ の値は厚い方から，APS-CoNiCrAlY，VPS-CoNiCrAlY，CoNiCrAlY Powder，HVOF-CoNiCrAlYの順となった。このうち，最も薄いHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の $\delta_{25\text{h}}$ は $1.8\mu\text{m}$ であった。また，APS-CoNiCrAlY合金皮膜の $\delta_{25\text{h}}$ は $2.8\mu\text{m}$ であった。この比較結果からも，APS-CoNiCrAlY合金皮膜の耐酸化特性が最も劣っていることが確認できる。なお，HVOFとPowderの耐酸化特性がほぼ同程度となった。

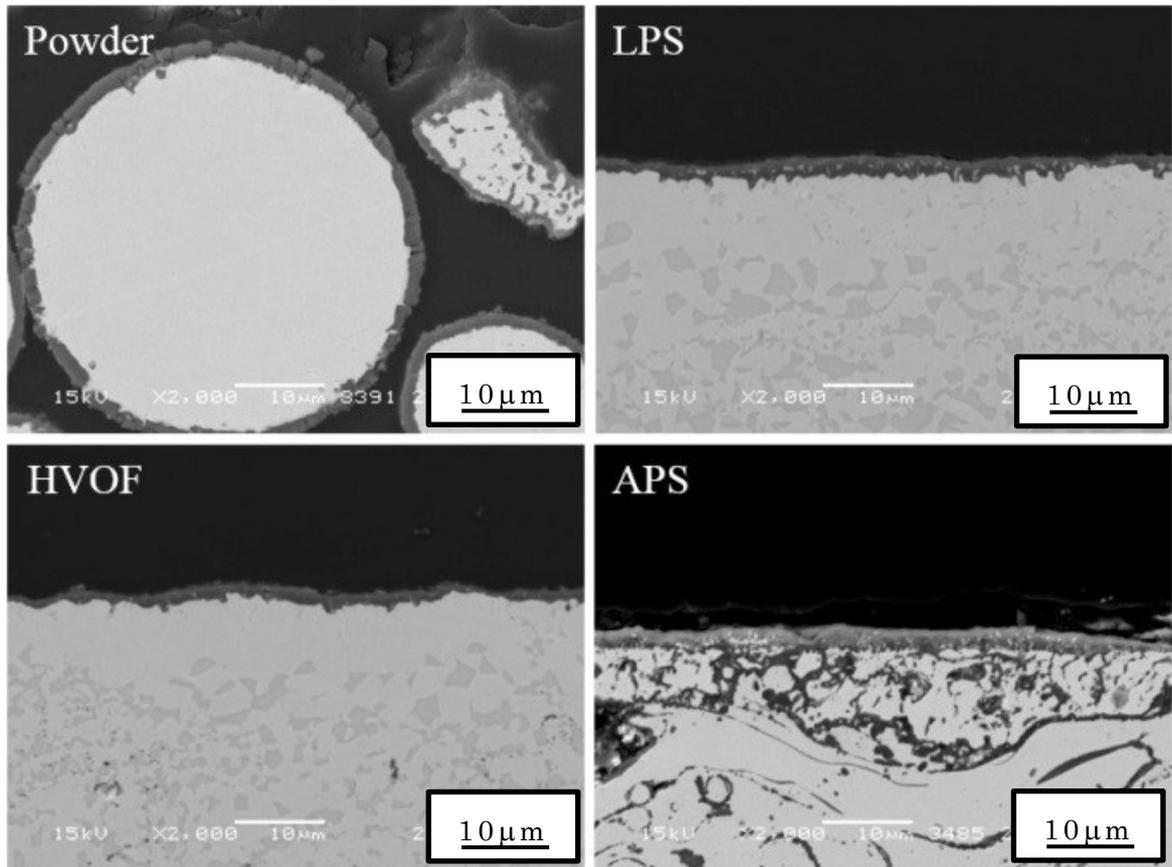


図2-6 高温曝露試験後(1323K×16h)におけるCoNiCrAlY合金表層の断面SEM-BEI写真

Fig.2-6 SEM-BEI images of CoNiCrAlY alloy specimens after high temperature oxidation test (1323K×16h).

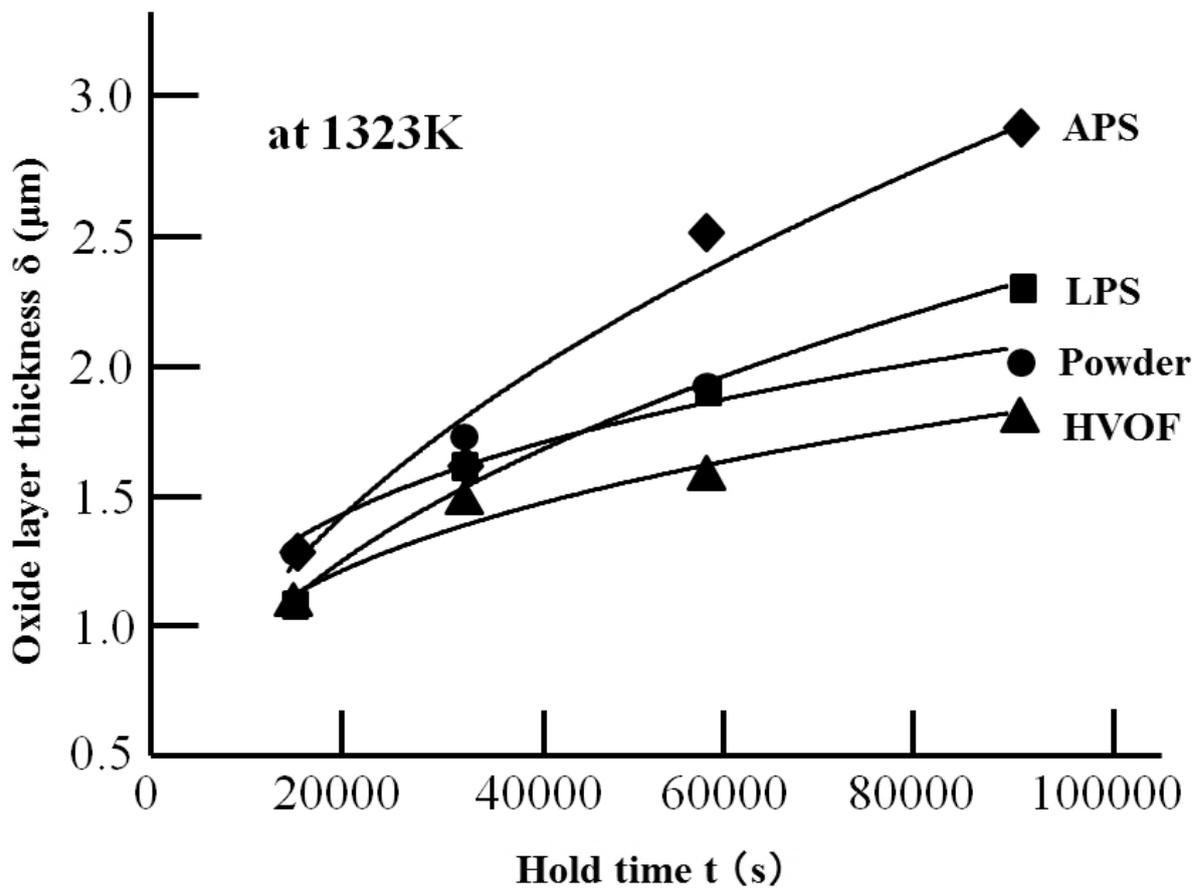


図2-7 高温曝露時間に伴う高温酸化層の変化  
 Fig.2-7 Variation of oxide layer thickness with high-temperature exposure time.

表 2-5 1323K での高温曝露試験における高温酸化層成長の近似式  
 Table 2-5 Approximate equations of oxide layer growth in the  
 different types of CoNiCrAlY alloys obtained by the high  
 temperature oxidation test at 1323 K.

	<b>Approximate equation</b> $\delta = Dt^n$
<b>CoNiCrAlY Powder</b>	$\delta = 0.0138 t^{0.24}$
<b>LPS-CoNiCrAlY</b>	$\delta = 0.0254 t^{0.40}$
<b>HVOF-CoNiCrAlY</b>	$\delta = 0.0947 t^{0.26}$
<b>APS-CoNiCrAlY</b>	$\delta = 0.0147 t^{0.46}$

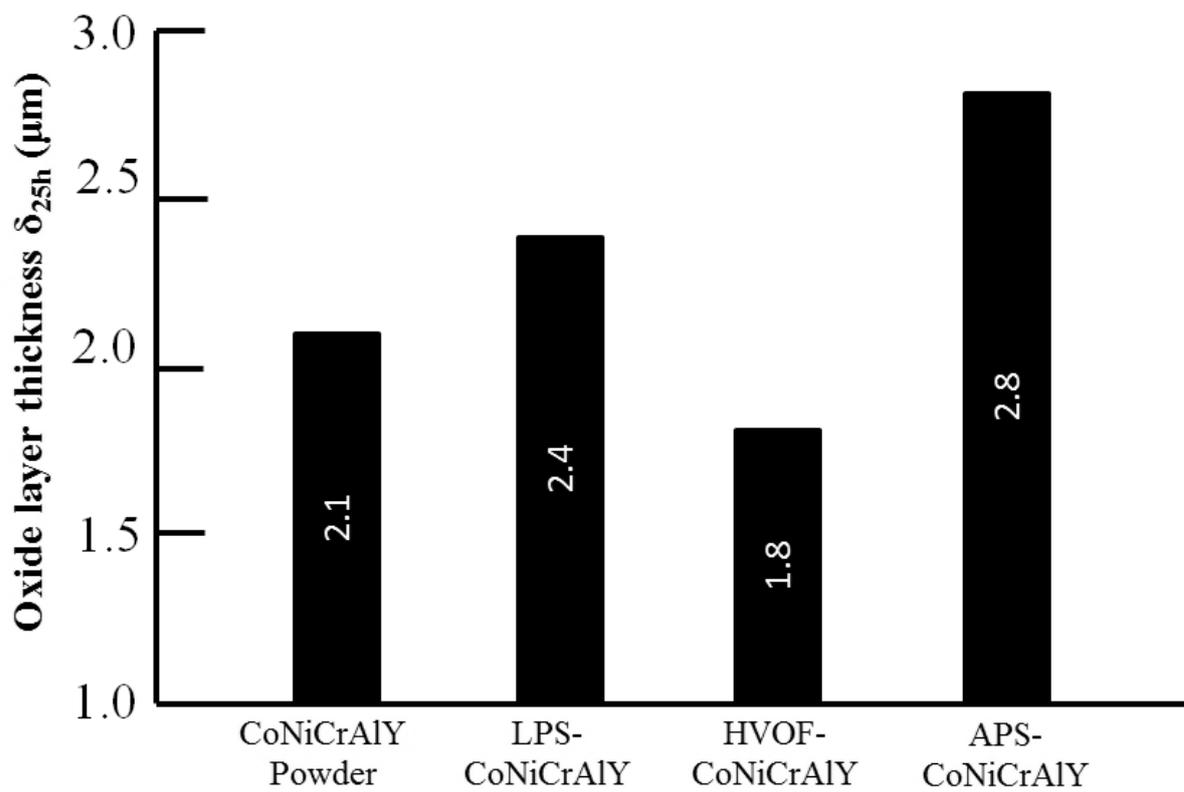


図 2-8 高温曝露試験後 (1323K×25h) の高温酸化層厚さ  
 Fig.2-8 Oxide layer thickness after high temperature oxidation test (1323K×25h).

#### 2.3.4 高温酸化層の化学組成分析結果

CoNiCrAlY合金上に生成した高温酸化層(1323K×16h)に対してEDXによる化学組成分析を行った。分析箇所をFig.2-9に、分析結果をTable2-6に示す。なお、LPS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化層には色調の異なる析出物が観察されたため、母相に相当する箇所(LPS-1)と析出物(LPS-2)についても分析を行った。APS-CoNiCrAlY合金皮膜については、比較的厚さが安定している箇所の高温酸化層を分析した。Table 2-6から高温酸化層の主成分はいずれもAl-O( $Al_2O_3$ )であることが確認できる。APS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化層には若干のNi, Coが検出された。また、LPS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化層には析出物が認められ、Yが検出された。なお、分析結果においてYは4.85mass%であったが析出物が微細であること、またその色調から析出物におけるYの分析値はさらに高いものと予想された。ところで、本研究における高温酸化層の観察においてAPSも含めて表面で比較的均一な $Al_2O_3$ 相が検出された。この理由として、本試験では大気中高温曝露試験前にCoNiCrAlY合金皮膜表面の研磨を行っており、表面粗さに起因した局所的な酸化反応を生じなかったこと、APSにおいては、比較的均一に高温酸化層の生成している箇所を分析したこと等が理由として考えられる。

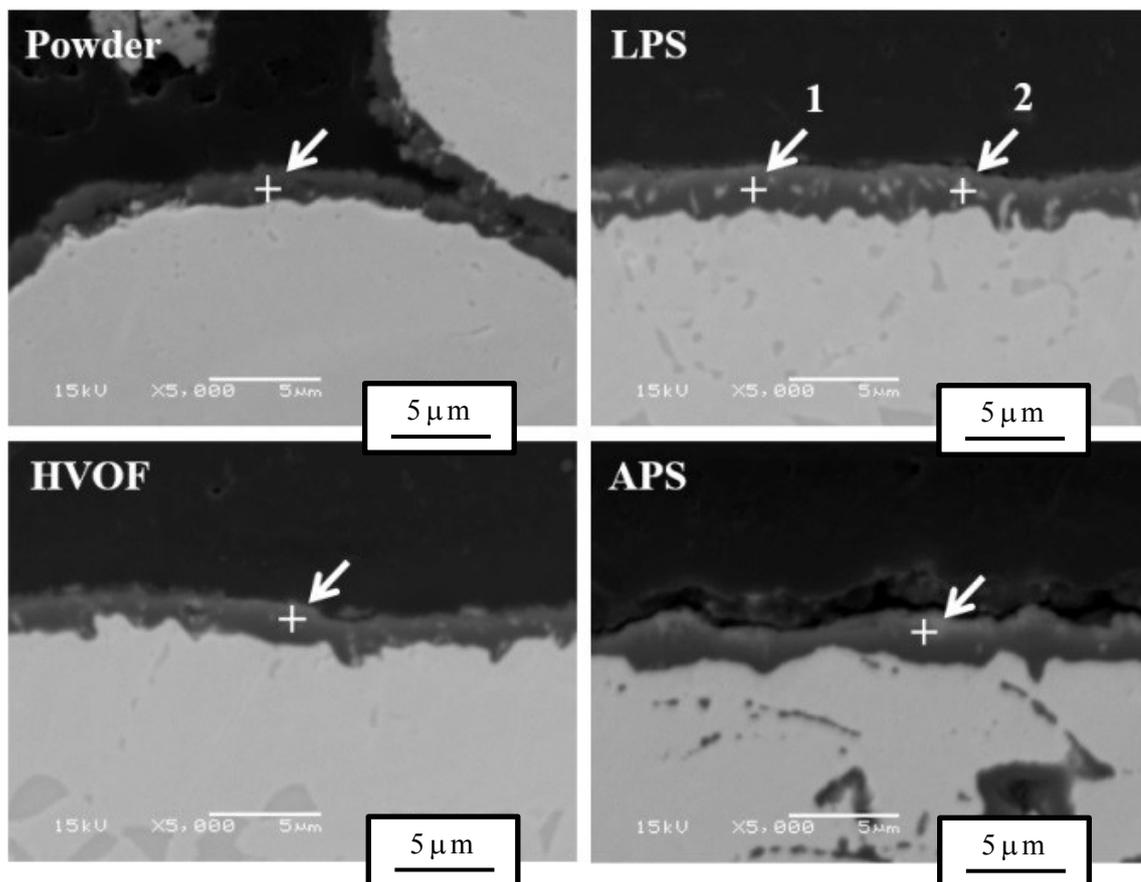


図2-9 CoNiCrAlY合金に生成した高温酸化層の断面SEM-BEI写真と表2-6の化学組成分析の位置

Fig.2-9 SEM-BEI images of high temperature oxide layers on CoNiCrAlY alloy specimens and EDX analysis points in Table2-6.

表 2-6 Fig.2-9に示される CoNiCrAlY合金に生成した高温酸化層の化学組成分析結果

Table 2-6 Chemical compositions of high temperature oxide layers on CoNiCrAlY alloys shown in Fig.2-9.

	(mass%)					
	Co	Ni	Cr	Al	Y	O
Powder	1.21	—	1.25	44.99	—	52.56
LPS-1	—	—	—	45.35	—	54.65
LPS-2	—	—	0.65	38.08	4.85	56.42
HVOF	—	—	1.39	44.74	—	53.87
APS	3.10	3.14	3.65	35.18	—	54.92

## 2.4 考察

これまでの観察ならびに分析結果によれば，CoNiCrAlY合金皮膜表層に形成される高温酸化層は $\text{Al}_2\text{O}_3$ が主成分であり，CoNiCrAlY合金中に含まれるAl元素が高温酸化層を形成する際の酸化種となっていることが明らかとなった．このため高温酸化層の形成には，Al元素が組織中にどれだけ含まれているか，Al元素と酸素がどのような経路を通じて移動するのかが重要になるものと考えられる．このような視点から，溶射プロセスがCoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響について考察する．

### 2.4.1 CoNiCrAlY合金粉末の高温酸化特性

本章では，溶射法の違いが高温酸化特性に及ぼす影響を考察するための基礎データを取得することを目的に，CoNiCrAlY合金粉末そのものの高温酸化試験を行った．この結果，粒径の大きな粉末の高温酸化層の厚さは他に比べて薄く，かつ緻密であることがわかった．

原料粉末は溶射皮膜と比較してひとつひとつの体積が小さく，また単位体積当たりの比表面積が大きい．従って，酸素と触れ合いやすい状況にあるといえる．このことから高温酸化層の生成において，粉末中に含まれるAl元素の含有量は溶射皮膜に比べ減少しやすい．それにもかかわらず溶射皮膜に比べて高温酸化層は薄い．この理由については，CoNiCrAlY合金粉末の高温酸化層厚さを測定する際に，粒径の大きな粉末を選択しているため，粒内にAl元素が十分に存在し，高温曝露試験の早期のうちに酸化種であるAl元素が酸素と結合して高温酸化層を形成し，成長が抑制されたものと考えられる．

### 2.4.2 LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性

高温曝露試験前の組織観察結果から，LPSおよびHVOFによって成膜したCoNiCrAlY合金皮膜は均質な皮膜組織を呈していた．これに対して，高温酸化試験後のそれらの皮膜表面においては比較的均一に高温酸化層が生成した．このとき，LPS-CoNiCrAlY合金皮膜に生成した高温酸化層中には析出物も観察された．また，LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜には，Fig.2-6に示すように皮膜内部に数 $\mu\text{m}$ の析出相および高温酸化層の直下には析出相のない組織が確認された．餌取ら<sup>[6]</sup>は，LPS-CoCrAlY合金皮膜な

らびに LPS-CoNiCrAlY 合金皮膜を大気もしくは加湿雰囲気 (850~950℃) 中で高温曝露試験を最長 1000 時間まで行った。この結果、MCoCrAlY 合金表面への Al 酸化層の直下に Al 欠乏層が成長することを報告している。岡田ら<sup>[7]</sup>は、LPS-CoNiCrAlY 合金皮膜上に、APS 法により Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 皮膜を形成した TBC を大気中 1173K~1323K にて最長 3000h までの高温曝露試験を行った。この結果、トップコートとボンドコート界面において Al 酸化物の形成と、ボンドコート外面近傍に Al 濃度の低下した層が成長することを報告した。本試験結果によれば、LPS および HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜において、高温酸化層の直下に約 10μm の均一な Al 欠乏層を生成しており、Al 元素が一様に高温酸化層側に拡散したと思われる。すなわち、LPS および HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜ではいずれも皮膜内部に酸化物が認められず、高温酸化層を生成する Al 元素が溶射粒子のスプラットバウンダリーを乗り越えて皮膜内部から十分に供給されるために均一な高温酸化層が生成されたものと推察される。

なお、LPS と HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に関連し、W. Brandl らは、HVOF および LPS-MCoCrAlY 合金皮膜を大気中 850~1050℃ で 1500h までの高温曝露試験後の重量変化を計測し、酸化初期の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成状態を調査した<sup>[8]</sup>。その結果、HVOF-MCoCrAlY 合金皮膜の酸化速度は LPS-MCoCrAlY 合金皮膜の 1/2 であることを述べた。また、HVOF および LPS-NiCoCrAlYRe 合金皮膜を He-10%O<sub>2</sub> のもと 850~1050℃ で 1500h までの高温曝露試験後の重量変化を測定した<sup>[9]</sup>。その結果、HVOF-NiCoCrAlYRe の酸化増量は LPS-NiCoCrAlYRe よりも小さいことを報告した。本試験においても、HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化層は LPS-CoNiCrAlY 合金皮膜よりも薄く生成しており、同様の結果が得られている。

#### 2.4.3 APS-CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性

APS 法によって成膜した CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化試験後に生成した高温酸化層は、他の溶射プロセスに比較して厚いことが確認された。Fig.2-6 に示す APS-CoNiCrAlY 合金皮膜における高温酸化層の組織には粉末や他の溶射プロセスによるものと比較してやや濃淡がみられた。また、APS-CoNiCrAlY 合金皮膜の断面組織写真において、皮膜表層に生成した高温酸化層直下のスプラットには、内部酸化した様子が観察されたが、その下層のス

プラットには内部酸化した様子は認められない。Takahashi ら<sup>[10]</sup>は、TBCにおけるアンダーコートとしてのAPS-CoNiCrAlY合金中に含まれるCrやAlの複合酸化物が熱処理されることによって安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化することを報告している。これらのことから、APS溶射によって成膜したCoNiCrAlY合金皮膜では皮膜に含まれるAl元素が皮膜中に含まれる酸化物と反応して安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相を形成するため、皮膜表層側に拡散せず、スプラット内のAl元素のみが消費されることで皮膜最表層のスプラットが酸化して、高温酸化層が成長したものと考えられる。

#### 2.4.4 溶射法の違いが高温酸化層の成長挙動に及ぼす影響

ここで、溶射法の違いがCoNiCrAlY合金皮膜表面の高温酸化層の成長挙動に及ぼす影響について考察する。Fig.2-7およびFig.2-8から高温酸化層の厚さの順位は、APS > LPS > 粉末 > HVOFの順となった。まず、APS皮膜では溶射中に粉末が大気中で高温に晒されるため、粉末表面に酸化物層が生成するが、これは酸素の内方拡散をバリアする機能が低いことから酸化物層が急速に成長するものと考えられる。次にLPS皮膜では、溶射中に粉末が高温に晒されるものの、低圧不活性ガス環境下で成膜され、またプラズマガスに水素を含むことから、CoNiCrAlY合金が非常に活性な状態を維持することから、成長速度の速い初期酸化を生じたものと推測される。一方、HVOF皮膜も粉末が溶射中に大気中で加熱されるが、APS皮膜に比較して燃焼ガス温度が低温であり、粉末の飛行速度も高速であることから、成膜プロセス時の酸化反応は少なく、粉末と同様の高温酸化挙動を示したものと考えられる。

ここに述べたCoNiCrAlY合金の酸化挙動を模式的にFig.2-10に示す。CoNiCrAlY合金の耐酸化特性は、溶射プロセスの影響を受け、LPSとHVOF皮膜では粒子境界を超えてAlが拡散する、APS皮膜では単一粒子内でAlが移動することで特徴づけられる。

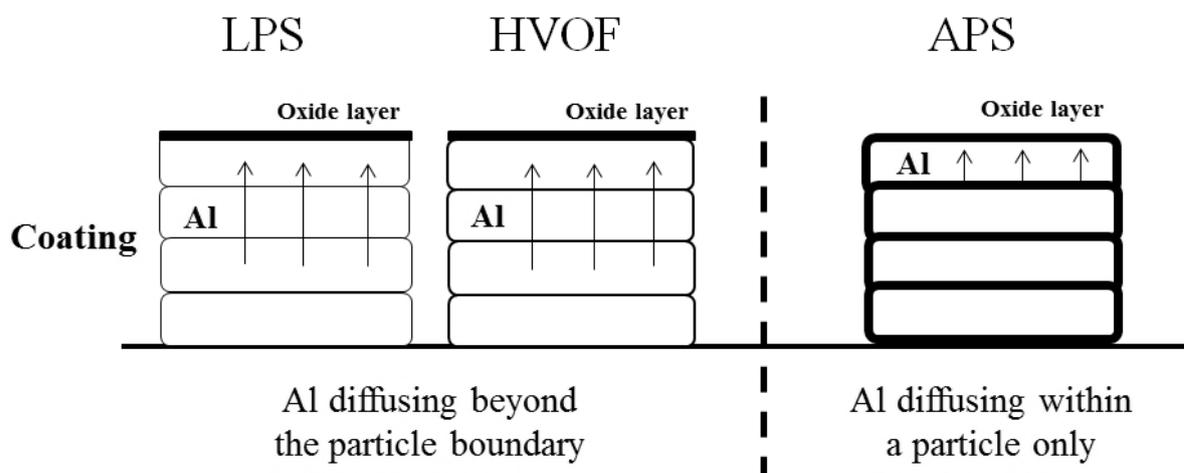


図2-10 異なるMCrAlY合金皮膜におけるAl拡散挙動の比較  
 Fig.2-10 Comparison of Al diffusion behavior in the different types of CoNiCrAlY alloy coatings.

## 2.5 結言

溶射法の違いがCoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響について調べ、以下のことが明らかとなった。

- (1) CoNiCrAlY合金粉末および各種CoNiCrAlY合金皮膜の高温曝露試験に基づき、CoNiCrAlY合金表面に形成した高温酸化層の成長挙動を調べた。その結果、高温酸化層は曝露時間とともにべき乗則に従って厚くなることがわかった。
- (2) 曝露時間25hの高温酸化層厚さを $\delta_{25h}$ とし、この厚さに基づいて各皮膜の耐酸化特性を評価した。この結果、APS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化層の厚さが最も厚く、LPS-CoNiCrAlY合金皮膜、粉末、HVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の順に薄くなっていく。よって、耐高温酸化特性はHVOF法による皮膜が最も優れていることが示された。
- (3) 高温曝露試験(1323K×16h)において、粒径の小さい粉末およびAPS-CoNiCrAlY合金皮膜表層近傍には内部酸化が生じた。また、LPSおよびHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜では内部酸化を生じず、皮膜表面に比較的均一な高温酸化層を形成した。
- (4) 高温曝露試験前後の合金内部の化学組成に大きな変化は認められなかったが、比較的小さい粒径の粉末では、高温酸化層を形成するAl元素の減少が認められた。
- (5) EDXによりCoNiCrAlY合金表面に形成される高温酸化層の化学分析を行った。この結果、いずれの高温酸化層も主としてAlとOを主成分としており、 $Al_2O_3$ が生成しているものと推定された。LPS-CoNiCrAlY合金皮膜に形成された高温酸化層には、析出物が認められ、Y元素が検出された。また、APS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化層には、CoやNi、Cr元素が含まれていた。

これらの結果から、CoNiCrAlY合金の高温酸化性はその成膜法の影響を強く受けることがわかった。さらに、LPSとHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜ではスプラットバウンダリーを超えてAlが拡散すること、APS-CoNiCrAlY合金皮膜では単一粒子内でAlが移動することで、これらの耐酸化特性を特徴づけられることが明らかになった。

## 参考文献

- [1] W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H. J. Grabke and G. Matthaus, “The oxidation behavior of HVOF thermal sprayed MCrAlY coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.94-95, pp.21-26(1997).  
Y. Tamarin, “Protective coatings for turbine blade”, ASM International (2002).
- [2] Hans van Esch, H.Greaves, *The American Society of Mechanical Engineers*, 96-GT-500(1996)
- [3] Joseph De Barro, Hans van Esch, *Turbomachinery International*, Vol38, No.7(1997)
- [4] W.Brandl, *Surface and Coatings Technology*, Vol.108-109, pp.10-15(1998).  
L. Pawloski, “The science and technology of thermal spray coatings”, Wiley (1995).
- [5] Y. Saito, T. Atake and T. Maruyama, “Kinzoku no kouonsanka”, pp27-57, Uchida Rokakuho apublishing Co., Ltd. (1986).
- [6] Y. Etori, M. Okada and T. Hisamatsu, “High temperature oxidation behavior of low pressure plasma sprayed MCrAlY coatings for gas turbines –Studying in a prediction method of degradation time of microstructure-”, *Central Research Institute of Electric Power Industry Report No.W99011*, (2000).
- [7] M. Okada, T. Hisamatsu and T. Kitamura,  
“Temperature estimation and Aluminum-content prediction focusing on microstructure change of bond coat in thermal barrier coating” *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.56, No.8, pp757-763(2007).
- [8] W. Brandl, D. Toma and H. J. Grabke, “The characteristics of alumina scales formed on HVOF sprayed MCrAlY coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.108-109, pp.10-15(1998).
- [9] W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H. J. Grabke and G. Matthaus, “The oxidation behavior of HVOF thermal sprayed MCrAlY coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.94-95, pp.21-26(1997).
- [10] S. Takahashi, M. Yoshiba and Y. Harada, “Effect of coating process condition on high-temperature oxidation and mechanical failure behavior for plasma sprayed thermal barrier coating

systems”, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.2, No.4, pp.409-416(2008).

## MCrAlY 合金皮膜における M 成分が高温酸化特性に及ぼす影響

### 3.1 緒言

第2章では、M成分としてCoNiを対象に、LPS、HVOF、APS法により成膜するとともに、それらの溶射法の違いがCoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響について検討した。ところで、MCrAlY合金皮膜におけるM成分には、CoNiの他にNiCo、Co、Ni等があり、被成膜基材の種類に応じて適切な元素が選択される<sup>[1]</sup>。そこで本章では、溶射法をAPSに限定し、MCrAlY合金のうちCoNiCrAlY、NiCoCrAlYおよびNiCrAlY合金皮膜を対象に高温曝露試験を行う。これに加えて、平均粒径が大きく異なる大小2種類の原料粉末も準備し、粒径の違いがMCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響についても検討する。

### 3.2 供試材および実験方法

供試材に用いるMCrAlY合金はCoNiCrAlY、NiCoCrAlY、NiCrAlYであり、大小2種類の粒度のMCrAlY合金粉末を準備した。このため、粒度の小さい粉末をMCrAlY(S)、大きい粉末をMCrAlY(L)と表記する。それぞれの化学組成および粉末粒径をTable 3-1に示す。粉末粒径の測定には、マイクロトラック・ベル(株)製粒子径分布測定装置MT3300を用い、粒径の小さい側から10,50,90累積%における粒径( $\mu\text{m}$ )を $R_{10}$ , $R_{50}$ , $R_{90}$ として示した。被成膜基材には、円盤形状のMA-263合金

基材( $\phi 8 \times 3$ mmt)を用いた。

MCrAlY合金皮膜の施工は、MA-263合金基材の $\phi 8$ mm片面をWA#60ブラストで粗面化処理した後、APS溶射装置にSULZERMETCO社(現OerlikonMetco社)製UniCoat+F4ガンを用い、約 $300 \mu\text{m}$ 厚さに成膜した。評価試験片の調整条件をTable 3-2に示す。この皮膜表面をSiC#400研磨紙で研磨し、表面粗さを $R_a = \text{約} 0.5 \mu\text{m}$ (JIS B 0601)に仕上げたものを試験に供した。

MCrAlY合金の高温酸化特性を評価するためにTable 3-3に示す条件で大気中のもと電気炉により高温曝露試験した。MCrAlY合金皮膜を施工したMA-263合金を電気炉中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製の焼結板の上に静置した。CoNiCrAlY合金粉末は約10gを秤量し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製坩堝に入れて電気炉中に静置した。高温曝露試験後、エポキシ樹脂にこれら供試材を埋込み、研磨した後にSEM観察により断面組織観察や特性X線像による観察を行った。また、高温曝露試験において形成される高温酸化層の厚さは、MCrAlY合金皮膜の断面SEM観察写真にて10点計測し、その平均値をとることで定義した。SEM観察や特性X線像の観察には、日本電子(株)製SEM(JSM-5600LVまたはJSM-IT300LA)および日本電子(株)製EDX(JED-2300)を用いた。

表 3-1 MCrAlY合金粉末の化学組成と粒径

Table 3-1 Chemical composition of MCrAlY alloy powders and particle sizes.

	(mass%)					(μm)		
	Co	Ni	Cr	Al	Y	R <sub>10</sub>	R <sub>50</sub>	R <sub>90</sub>
CoNiCrAlY (S)	Bal.	31.9	21.1	7.9	0.4	13.8	24.8	39.8
CoNiCrAlY (L)	Bal.	31.6	20.7	7.9	0.5	46.7	60.5	86.4
NiCoCrAlY (S)	22.2	Bal.	16.9	12.3	0.5	9.6	24.4	43.0
NiCoCrAlY (L)	21.7	Bal.	17.2	12.6	0.7	47.2	61.1	87.9
NiCrAlY (S)	-	Bal.	21.5	10.2	1.0	7.3	21.9	43.0
NiCrAlY (L)	-	Bal.	22.1	9.9	1.1	57.6	76.2	106.2

表 3-2 評価試験片の調整条件

Table 3-2 Preparation conditions for the test specimens.

Equipment	Plasma gas	Power	Spray Distance
Unicoat F4 gun	Ar+H <sub>2</sub>	39kW	130mm

**Substrate : MA-263 (Φ8 × 3mm) + Blasting (WA#60)**  
**Coating : MCrAlY (0.3mm)**  
**Surface condition : Ra=0.5μm (SiC#400 polished)**

表 3-3 大氣中高溫曝露試驗條件

Table 3-3 High temperature oxidation test conditions in air.

---

Exposure environment	:	1323K in the air
Hold time	:	4h, 9h, 16h, 25h
Heating rate	:	10K/min
Cooling rate	:	In-furnace cooling

---

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 MCrAlY合金粉末の組織観察結果

Fig.3-1に高温曝露試験後(1323K×16h)のMCrAlY合金粉末の断面組織写真を示す。これより、いずれのMCrAlY(S)合金粉末においても、比較的粒径の大きな粉末表面にほぼ均一な高温酸化層が形成している様子が観察される。一方、粒径の小さい粉末では粉末内部に変色部が認められ、内部酸化が進行している。また、この粉末表面の高温酸化層は厚く不均一であり、粉末全体が酸化しているものも確認できる。MCrAlY(L)合金粉末では、粒子径が大きく、粉末表面に比較的均一な組織を有する高温酸化層の生成が認められる。高温酸化層は単層のものや色調が2層になっているものなどの形態があるが、MCrAlY合金の種類に依存するものではなかった。また、NiCoCrAlY(L)合金粉末内部には析出物が顕著に認められ、CoNiCrAlY(L)合金粉末はやや少なく、NiCrAlY(L)合金粉末では更に少ない。高温酸化層の成長に伴いこの析出物は減少するが、NiCrAlY合金粉末に関しては、1323K×4hの時点で析出物が認められているものの、CoNiCrAlY(L)やNiCoCrAlY(L)合金粉末に見られる明瞭な析出物ではない。

これらのことから、MCrAlY(L)合金粉末におけるこれらの析出物について化学組成分析を行った。その結果をFig.3-2およびTable 3-4に示す。なお、過去にCoCrAlY合金皮膜の酸化特性について報告<sup>[2]</sup>しており、その際に試験に用いたCoCrAlY合金粉末の評価結果についても参考データとして示す。なお、NiCoCrAlY(L)合金粉末は1323K×16h、その他は1323K×4hの曝露試験を行った後の粉末を分析した。過去の文献<sup>[3,4,5]</sup>によると、MCrAlY合金中の析出物はβ相であり、他の部位はγ相からなるものと思われる。従って、組成分析は析出物であるβ相とそれ以外のγ相と同定された。同表より、β相は全てのMCrAlY合金において、Alの含有量が高く、且つM成分と少量のCr元素を含んでいることがわかる。CoCrAlY合金のβ相のみCr元素の含有量が高いことが確認できる。また、NiCrAlY合金では、No.11にβ相と色調の異なる析出相が認められ、Al元素が少なくY元素の濃化が認められた。一方、γ相にも全てのMCrAlY合金成分を含むがAlの含有量は低い。このとき、AlおよびCrの含有量はM成分であるCo、Niの含有比率によって変化する。M成分中のCo比率が高いとCrの含有量が多く、Alが少ない。逆にNi比率が高いとCrの含有量が少なくAlが多い傾向にある。特にCoCrAlY合金は、この傾向が顕著であり、

$\gamma$ 相中のAl元素は3mass%以下である．この $\gamma$ 相は高温酸化層の直下にもAl欠乏層として生成することから， $\gamma$ 相の耐酸化性がMCrAlY合金自体の耐酸化性能に大きく影響を及ぼしたものと考えられる．

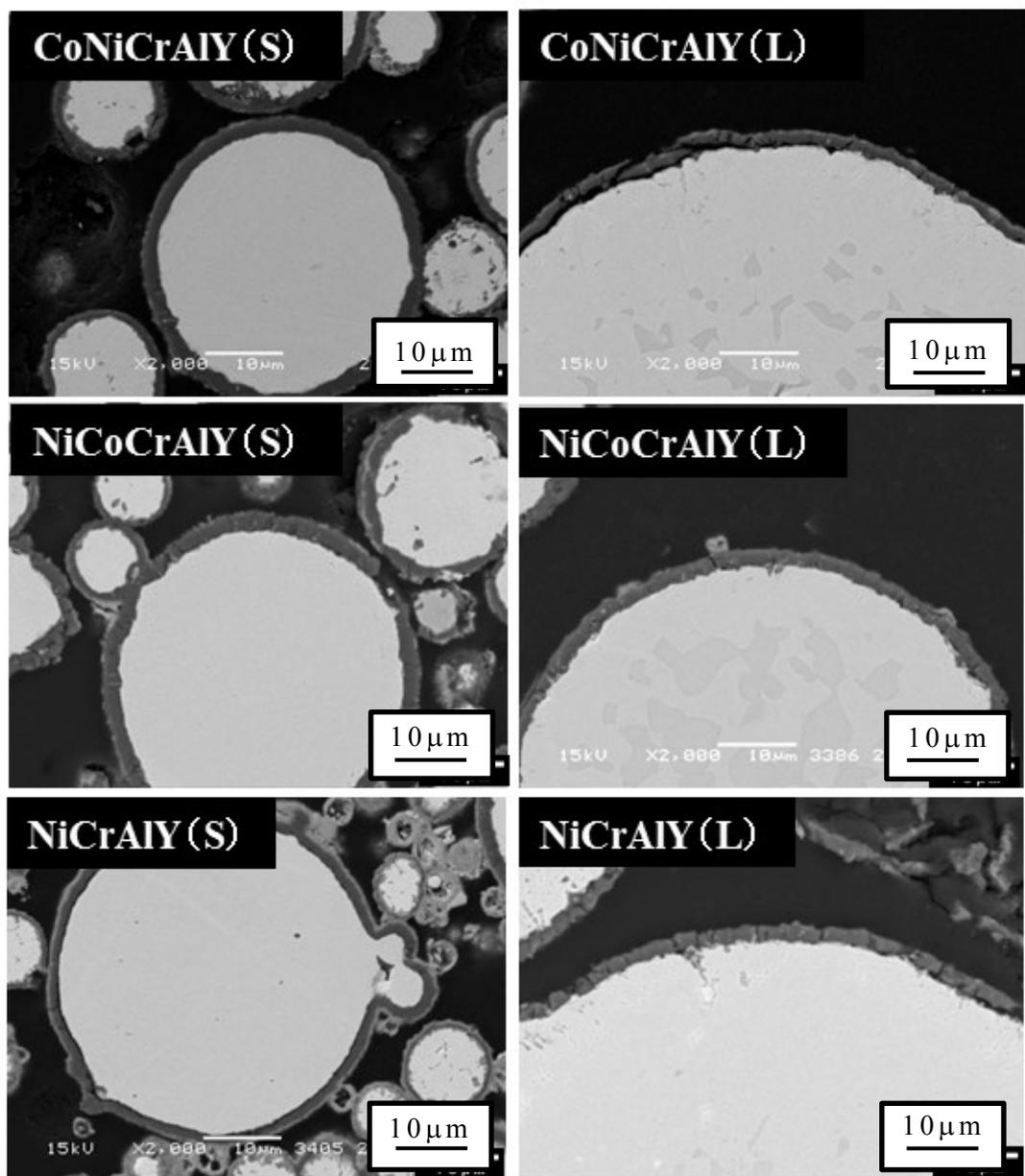


図3-1 高温曝露試験後(1323K×16h)のMCrAlY合金粉末の断面SEM-BEI写真

Fig.3-1 SEM-BEI images of MCrAlY alloy powders after high temperature oxidation test (1323K×16h).

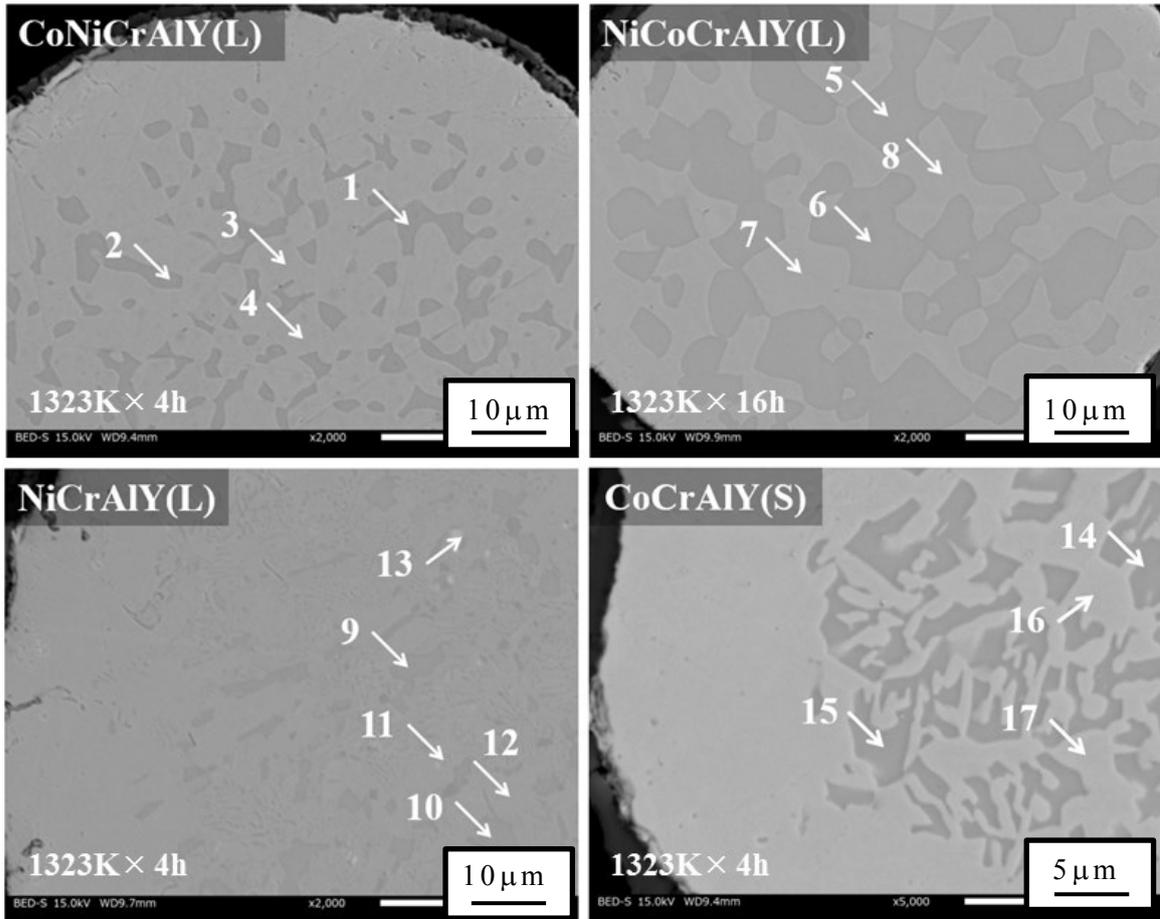


図 3-2 高温曝露試験後の MCrAlY 合金粉末の断面 SEM-BEI 写真  
 Fig.3-2 SEM-BEI images of MCrAlY alloy powders after high temperature oxidation tests.

表 3-4 Fig.3-2 に示された位置における MCrAlY 合金粉末断面の化学分析結果

Table 3-4 Chemical composition at each positions in the MCrAlY powders revealed by the SEM-EDX analysis : the number in the Fig.3-2 correspond to those in this table.

		mass(%)					
		Phase	Co	Ni	Cr	Al	Y
CoNiCrAlY(L)	1	$\beta$	24.3	49.4	7.3	18.5	0.3
	2		24.2	48.8	7.5	18.8	0.4
	3	$\gamma$	41.7	30.6	23.2	4.5	0.0
	4		40.8	31.3	23.2	4.3	0.0
NiCoCrAlY(L)	5	$\beta$	15.4	59.1	6.8	18.2	0.1
	6		14.4	59.8	6.6	18.5	0.3
	7	$\gamma$	28.2	43.3	23.5	5.0	0.1
	8		27.8	43.5	23.1	5.4	0.0
NiCrAlY(L)	9	$\beta$	-	74.3	6.1	19.4	0.0
	10		-	74.4	5.8	19.5	0.0
	11	-	-	65.4	7.9	5.5	20.6
	12	$\gamma$	-	69.7	23.4	6.9	0.0
	13		-	69.5	24.0	6.5	0.0
CoCrAlY(S)	14	$\beta$	59.3	-	26.9	13.7	0.2
	15		64.5	-	18.8	16.4	0.3
	16	$\gamma$	64.6	-	32.4	2.7	0.3
	17		64.8	-	32.3	2.8	0.0

### 3.3.2 MCrAlY合金皮膜の組織観察結果

Fig.3-3に高温曝露試験後(1323K×16h)のMCrAlY合金皮膜の断面組織写真を示す。この図から、MCrAlY合金皮膜表面に生成する高温酸化層はMCrAlY合金粉末と比較して不均一に生成している様子が伺える。これは、粉末の高温酸化層が比較的均一な合金組成から生じているのに対し、APS-MCrAlY合金皮膜では、成膜プロセス中の酸化反応により皮膜中に酸化物が含まれること、また溶射粉末が熔融偏平することから、MCrAlY合金表面の状態が不均一になるためであると思われる。また、高温酸化層の色調にも濃淡があり、単層ではなく複合酸化膜となっているものも確認できる。MCrAlY(S)とMCrAlY(L)合金皮膜を比較すると、皮膜内部における変色部はMCrAlY(S)合金皮膜が多い。これは、MCrAlY合金粉末の比表面積の差異によるものと考えられる。一方、MCrAlY(L)合金皮膜では比較的、黒色部が少ないことが特徴的である。皮膜中には、気孔や空隙が認められるが、皮膜内部が酸化している様子は観察されない。また、MCrAlY(L)合金皮膜に含まれる黒色部は、MCrAlY(S)合金皮膜が比較的水平方向に広がっているのに対して、水平方向への広がりが小さい。これは、成膜プロセスにおいて、熔融したMCrAlY粒子が基材衝突した際の偏平挙動の差異に起因するものと考えられる。なお、NiCoCrAlY(L)皮膜には、Fig.3-2に示すAl濃度の高いβ相が確認された。

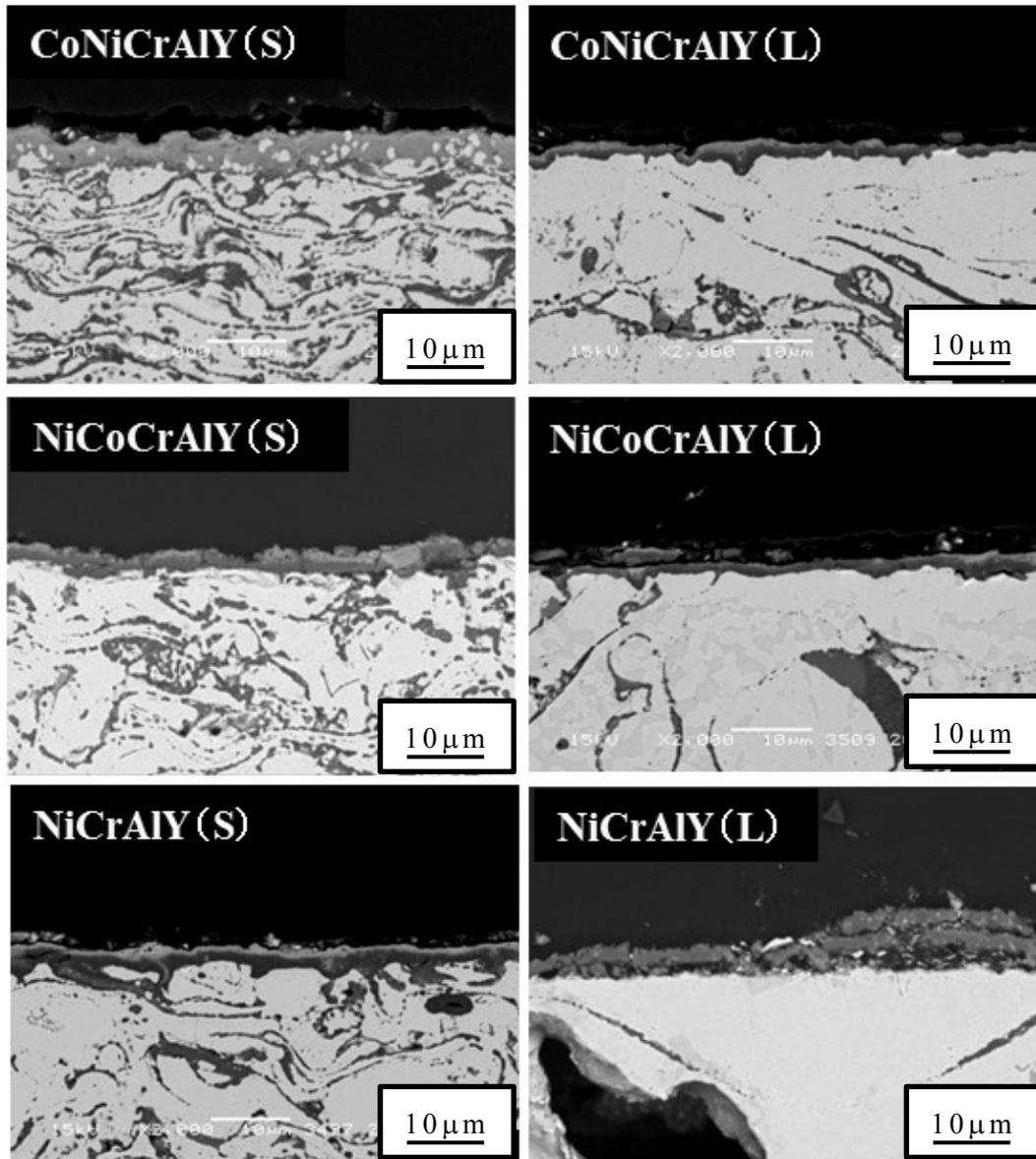


図3-3 高温曝露試験後(1323K×16h)におけるMCrAlY合金皮膜の断面SEM-BEI写真

Fig.3-3 SEM-BEI images of MCrAlY alloy coatings after high temperature oxidation test (1323K×16h).

### 3.3.3 高温酸化層の成長挙動

Fig.3-4に3種類のMCrAlY合金において平均粒径が大小異なる粉末をAPS法で成膜したMCrAlY合金皮膜の1323Kにおける高温酸化層の厚さと曝露時間の関係を示す。また、高温酸化層の成長挙動を(2)式  $\delta = Dt^n$ により近似した結果をTable 3-5に示す。

MCrAlY合金の耐酸化特性を比較するために、25h( $t=90000s$ )における高温酸化層厚さ( $\delta_{25h}$ )を比較したものをFig.3-5に示す。図において、MCrAlY(S)合金皮膜とMCrAlY(L)合金皮膜を比較すると、いずれもMCrAlY(S)合金皮膜はMCrAlY(L)合金皮膜に比べて高温酸化層が厚く生成していることがわかる。特に、CoNiCrAlY(S)合金皮膜では、 $5.1\mu m$ と最も厚い高温酸化層を形成した。一方、MCrAlY(L)合金皮膜において、CoNiCrAlY(L)合金皮膜が $2.1\mu m$ であり、最も小さい値を示した。NiCoCrAlY(L)およびNiCrAlY(L)合金皮膜はそれぞれ、 $2.4\mu m$ と $2.6\mu m$ であり、両者はほぼ等しい値となった。ところで、CoNiCrAlY(L)合金皮膜が $2.1\mu m$ であったのに対して、Fig.2-8に示されるHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜では $1.8\mu m$ であった。よって、CoNiCrAlY(L)合金皮膜はHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜よりもやや厚い値であった。

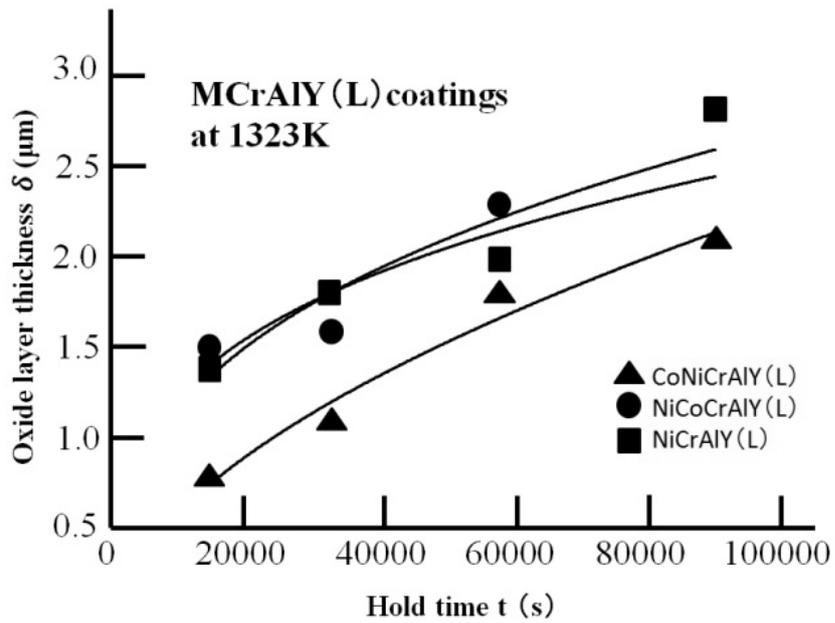
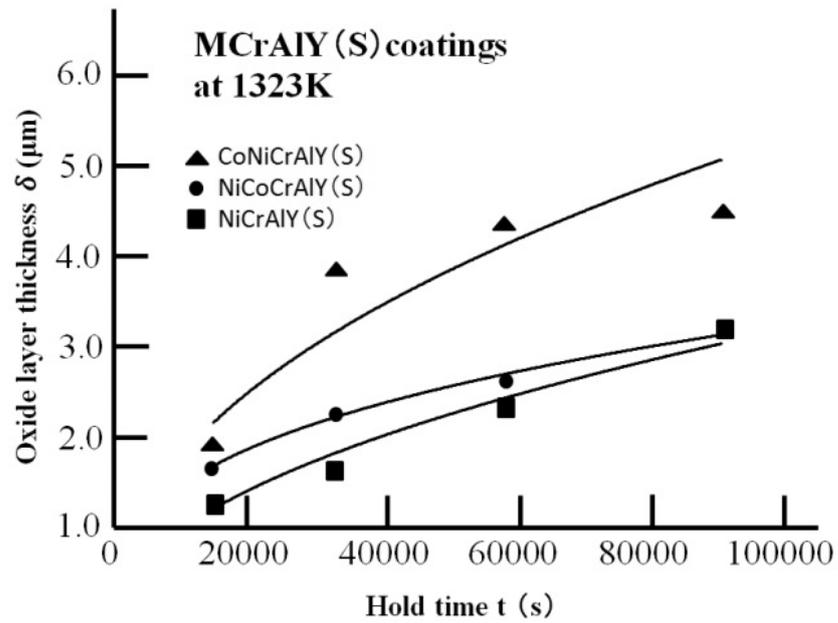


図3-4 高温曝露時間に伴う高温酸化層厚さの変化  
 Fig.3-4 Relationship between high temperature exposure time and oxide layer thickness.

表 3-5 1323K での高温曝露試験における高温酸化層成長の近似式  
 Table 3-5 Approximate equations of oxide layer growth in the different types of MCrAlY alloy coatings obtained by the high temperature oxidation test at 1323 K.

Approximate equation $\delta = Dt^n$	
CoNiCrAlY(S)	$\delta=0.0269t^{0.46}$
CoNiCrAlY(L)	$\delta=0.0039t^{0.55}$
NiCoCrAlY(S)	$\delta=0.0712t^{0.33}$
NiCoCrAlY(L)	$\delta=0.0860t^{0.29}$
NiCrAlY(S)	$\delta=0.0112t^{0.49}$
NiCrAlY(L)	$\delta=0.0476t^{0.35}$

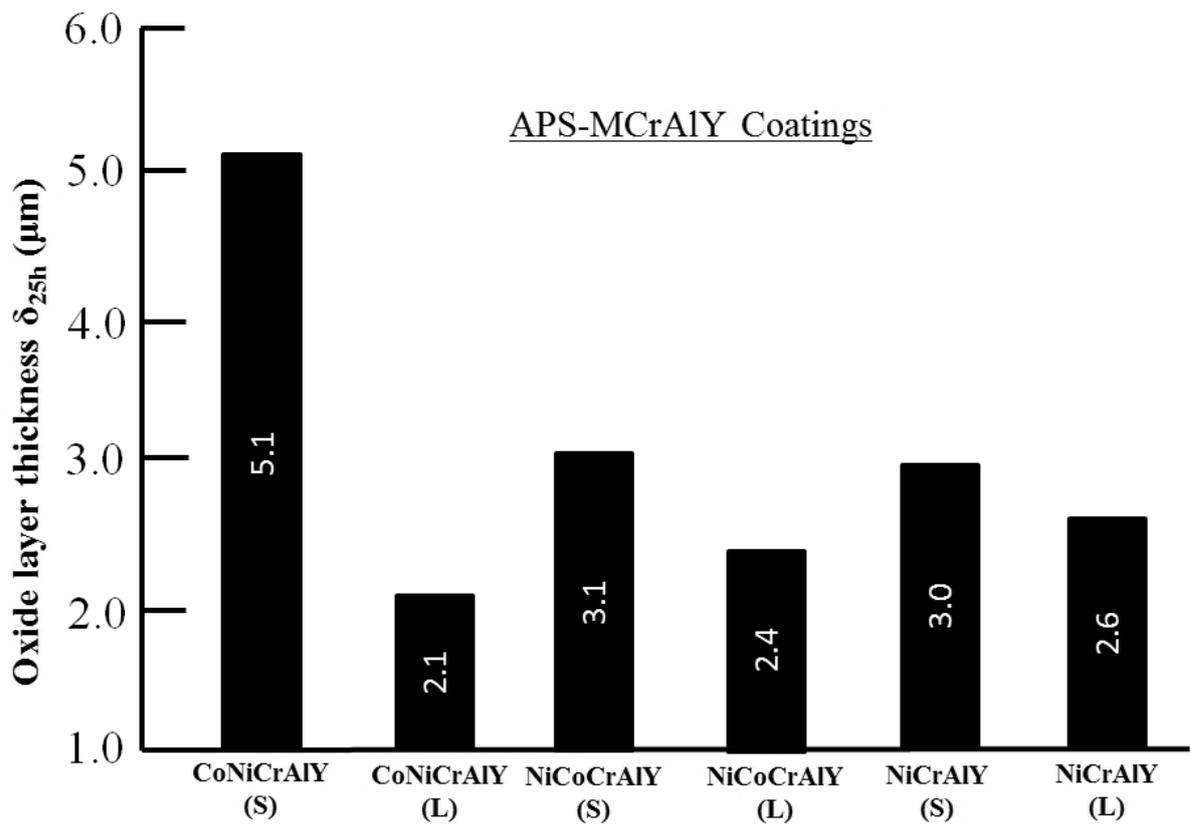


図 3-5 MCrAlY 合金皮膜における高温曝露試験後(1323K×25h)の高温酸化層厚さ

Fig.3-5 Oxide layer thickness of MCrAlY alloy coatings after high temperature oxidation test (1323K×25h).

### 3.4 考察

これまで述べてきた結果から，APS-MCrAlY合金皮膜表層に形成される高温酸化層は，MCrAlY合金中のM成分の差よりも粉末粒径の差による影響が大きいことがわかった．特にMCrAlY(S)合金皮膜上に形成された高温酸化層はMCrAlY(L)合金皮膜のものよりも厚いことが特徴的であった．そこで，以下に溶射粉末粒径の差が皮膜組織に及ぼす影響について考察する．

#### 3.4.1 粉末粒径の違いが溶射皮膜組織に及ぼす影響

APS法では大気中で溶射粉末を熔融させて皮膜形成を行うため，金属粉末の溶射皮膜は一般的に酸化物を含む．ここで，粉末粒径の差は，そのままその粉末の比表面積の差となり，皮膜中に含まれる酸化物量にも反映されることになる．Table 3-6にAPS成膜後，すなわち溶射後高温曝露試験前のMCrAlY合金皮膜断面組織における組成分析結果およびMCrAlY合金皮膜を形成した粉末の平均粒径( $R_{50}$ )を示す．これによれば，それぞれのMCrAlY(S)およびMCrAlY(L)合金皮膜を比較すると，明らかにMCrAlY(S)合金皮膜に含まれる酸素量の多いことが確認できる．ここで，粉末粒径と比表面積の関係については次の(3)式に示される．粉末粒子の半径を $r$ とすると， $x$ 倍の大きさをもつ粉末粒子の半径は $xr$ であるから，単位体積あたりの比表面積は $1/x$ 倍となる．

$$4\pi r^2 / 4/3\pi r^3 : 4\pi xr^2 / 4/3\pi x^3r^3 = 1 : 1/x \quad (3)$$

すなわち，溶射プロセスにおいて溶射粉末に小粒径の粉末材料が含まれると比表面積が大きくなることになる．このため，溶射プロセスの過程で酸化反応が生じ，MCrAlY合金皮膜中に含まれる酸化物量が増えるものと考えられる．Table 3-6において，粉末の平均粒径と酸素量には明らかな相関性があり，MCrAlY(S)合金皮膜に含まれる酸素量はMCrAlY(L)合金皮膜に比べると少ない．すなわち，同一の溶射条件によって皮膜を形成する場合，平均粒子径が小さい粉末を用いて成膜したAPS-MCrAlY合金皮膜は，酸素量が多いことになる．

#### 3.4.2 MCrAlY合金皮膜に含まれる酸化物が高温酸化特性に及ぼす影響

第2章において溶射法の異なるMCrAlY合金皮膜の耐酸化特性につ

いて調べたが，APS-CoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性は，高温酸化層を形成する元素であるAlが，粒子境界を超えて拡散しないことから，単一粒子内でAlが消費されることを説明した．そこで，MCrAlY合金皮膜中に含まれる酸化物が皮膜の高温酸化特性に与える影響について考察する．

Table 3-6に示されるCoNiCrAlY(S)皮膜において，1323K×16hの高温曝露試験前後における皮膜断面組織をFig.3-6に示す．また，Fig.3-6に示される矢印の部位におけるEDX組成分析結果をTable 3-7に示す．Table 3-7において，高温曝露処理前のCoNiCrAlY(S)皮膜に含まれる層状のグレー部分にOが検出されていることから，酸化物を含んでいることがわかる．酸化物にはAlを主成分としているものの他に，NiやCo，Cr元素の含まれる様々な酸化物が含まれている．一方，高温曝露試験後の溶射皮膜では，酸化物の分布状況に変化が見られ，一様な色調を有している．また，その化学組成もCo，Ni，Cr量が減少し，AlおよびOを主成分とした酸化物となっていることが確認できる．このような現象はTakahashi<sup>[6]</sup>らも報告している．APS-MCrAlY合金皮膜の高温酸化反応において，MCrAlY合金中に含まれるAl元素が皮膜形成時の粉末粒子間を超えて皮膜表層側へ拡散しないのは，Fig.3-6およびTable 3-7に示されるように溶射後に溶射皮膜中に含まれる酸化物がMCrAlY合金中のAl元素と反応し，溶射皮膜中において安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成することに起因するものと考えられる．また，CoNiCrAlY(S)合金皮膜は酸化物を多く含むため，これらが皮膜内でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成することで，皮膜表層へのAlの拡散が阻害され，Alを含まない高温酸化層が生成しやすいものと考えられる．

ここで，MCrAlY合金に含まれるAlが全て酸化してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になったときの酸素量を簡単なモル比から計算してみる．例えば，CoNiCrAlY合金の化学組成をmass%で(Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y)とし，これを各元素の比重からatom%で表記すると(Co-28.6Ni-21.2Cr-12.6Al-0.3Y)となる．このとき，12.6atom%のAlが全てAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になるためには，12.6×(3/2)=18.9atom%の酸素が必要となる．これを溶射皮膜中に含むものとして再度，mass%で百分率に計算してみる．CoNiCrAlY合金の場合にはO=6.7mass%の数値となる．同様に，NiCoCrAlY(Ni-22Co-17Cr-12.5Al-0.5Yとして計算)合金中のAlが全てAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になる場合にはO=9.9mass%，NiCrAlY合金(Ni-22Cr-10Al-1Yとして計算)の場合にはO=8.1mass%の値となる．Table 3-6によると，APS法により成膜したCoNiCrAlY(S)合金皮膜に含まれる酸素量はO=6.5mass%，NiCoCrAlY(S)合金皮膜ではO=8.3mass%，NiCrAlY(S)合金皮膜では

O=10.2mass%である．実際には，耐酸化性保護皮膜としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜以外にもCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系皮膜を形成することもあると考えられるが，少なくともAPS法で形成したMCrAlY(S)合金皮膜は，皮膜中に含まれる酸化物量が多い．そして，高温曝露に晒されると皮膜中のAlは皮膜中に含まれる酸化物と反応してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成し，皮膜表層に拡散しにくくなることから，皮膜表層において高温酸化層の形成に有効なAl量は減少する．一方，MCrAlY(L)合金皮膜に含まれる酸素量は，CoNiCrAlY(L)がO=3.0mass%，NiCoCrAlY(L)ではO=1.7mass%，NiCrAlY(L)ではO=2.2mass%であり，特に合金中のAl量が多く，溶射皮膜中に酸化物量の少ないNiCoCrAlY(L)合金皮膜が化学組成上も耐酸化特性に優れているものと判断できる．よって，APS法によるMCrAlY合金皮膜の耐酸化特性を改善するには，Al含有量が多く，微粒子を含まない比較的粒度の大きいMCrAlY合金粉末材料を選択し，さらに溶射中の酸化反応を抑制し，皮膜の内部酸化が生じない比較的緻密質な溶射皮膜を形成すれば良いものと結論づけられる．

表 3-6 高温曝露試験前の MCrAlY合金溶射皮膜の化学組成および合金粉末の平均粒子径

Table 3-6 Chemical composition of MCrAlY alloy coatings before oxidation test and average particle size of MCrAlY alloy powders.

	(mass%)						( $\mu\text{m}$ )
	Co	Ni	Cr	Al	Y	O	R <sub>50</sub>
CoNiCrAlY (S)	35.9	30.6	17.5	8.9	0.6	6.5	24.8
CoNiCrAlY (L)	37.2	30.2	20.3	8.2	1.2	3.0	60.5
NiCoCrAlY (S)	20.1	44.1	14.0	12.8	0.7	8.3	24.4
NiCoCrAlY (L)	23.0	44.4	17.7	13.2	0.0	1.7	61.1
NiCrAlY (S)	-	58.3	18.2	12.1	1.2	10.2	21.9
NiCrAlY (L)	-	64.6	22.1	10.1	1.0	2.2	76.2

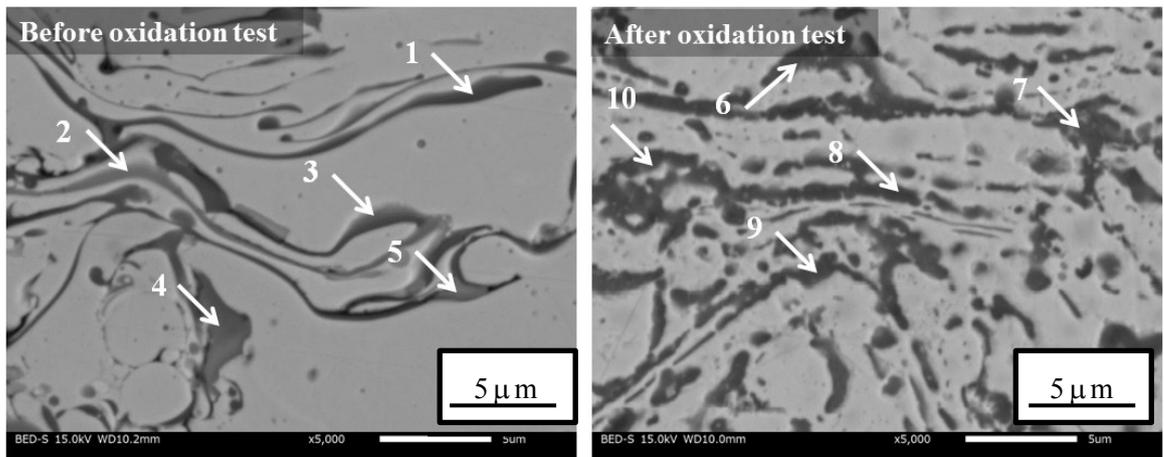


図3-6 高温曝露試験(1323K×16h)前後におけるCoNiCrAlY(S)合金皮膜の断面SEM-BEI写真

Fig.3-6 SEM-BEI images of CoNiCrAlY(S) alloy coating before and after high temperature oxidation test (1323K×16h).

表 3-7 Fig.3-6に示された位置における CoNiCrAlY(S)合金皮膜の化学組成

Table 3-7 Chemical composition at each positions in the CoNiCrAlY(S) alloy coating revealed by the EDX analysis : the number in the Fig.3-6 correspond to those in this table.

		(mass%)					
		Co	Ni	Cr	Al	Y	O
Before oxidation test	1	13.2	10.5	8.8	33.8	4.0	29.7
	2	26.7	14.9	22.4	13.6	0.6	21.9
	3	21.2	16.8	12.9	24.6	3.0	21.6
	4	3.6	1.8	27.4	30.5	1.5	36.3
	5	21.1	7.9	21.1	16.2	1.4	27.4
After oxidation test	6	7.8	5.35	4.2	42.9	2.2	37.6
	7	11.1	9.7	6.3	36.3	3.7	32.9
	8	13.1	10.9	8.0	35.6	0.2	32.3
	9	7.8	6.0	6.1	41.7	0.7	37.7
	10	11.2	8.0	6.9	38.3	0.8	34.8

### 3.5 結言

粉末粒度およびM成分の異なる計6種類のMCrAlY合金粉末により成膜されたAPS-MCrAlY皮膜の高温酸化特性を調査し、以下のことが明らかとなった。

- (1) M成分が異なるAPS-MCrAlY合金皮膜に対して高温曝露試験し、これら皮膜の耐酸化特性を高温酸化層厚さ $\delta_{25h}$ により比較した。この結果、M成分によらずMCrAlY(L)皮膜が最も優れていることがわかった。
- (2) MCrAlY合金粉末を高温曝露試験した。この結果、粉末組織中には $\beta$ 相が析出していた。さらに、 $\beta$ 相およびその他の部分で析出していた $\gamma$ 相を化学分析したところ、これらの分析結果にはMCrAlY合金の化学組成による差異が認められた。また、 $\gamma$ 相の組成および $\beta$ 相の含有率がMCrAlY合金の耐酸化性を特徴づけていることもわかった。
- (3) APS法によるMCrAlY合金皮膜の組織中には酸化物を含み、その量はMCrAlY(S)合金皮膜が多いことがわかった。その酸化物量は、粉末の比表面積に依存しており、粉末粒径が小さくなるにつれて酸化物量が増加することが明らかになった。
- (4) APS法によるMCrAlY合金皮膜にはMCrAlY合金成分を含む様々な酸化物が含まれるが、高温曝露(1323K×16h)を経験することで、MCrAlY合金に含まれるAl元素が皮膜中の酸化物と反応して $Al_2O_3$ 系の酸化物となり、皮膜表層へのAlの拡散を阻害することがわかった。
- (5) MCrAlY(S)合金皮膜に含まれる酸化物量は、そのMCrAlY合金に含まれるAlが全て酸化物になった場合の酸化物量と数値が近く、MCrAlY(S)合金皮膜の高温曝露試験では、 $Al_2O_3$ 系の高温酸化層を形成しにくいものと思われる。
- (6) APS法によるMCrAlY合金皮膜の耐酸化特性を改善するには、前章で述べた指針と同様に、Al含有量が多く、比較的粒度の大きいMCrAlY合金粉末材料を選択し、溶射中の酸化反応を抑制して皮膜の内部酸化が生じない比較的緻密質な溶射皮膜を形成すれば良いと結論づけられる。

## 参 考 文 献

- [1] L. Pawloski, “The Science and Technology of Thermal Spray Coatings”, Wiley(1995)
- [2] T. Suidzu, S. Nishizako, M. Arai, “High temperature oxidation properties of MCrAlY coatings by Atmospheric Plasma Spraying”, Proceedings of 2014 Fall National Meeting of Japan Thermal Spray Society, pp51-52
- [3] M. Okada, T. Hisamatsu, T. Fujioka, T. Kitamura, “Temperature estimation based on microstructural change of coating for a gas turbine” Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.58, No.4, pp323-330, Apr.(2009)
- [4] A. Shinmi, M. Hasegawa, Y. Kagawa, M. Kawamura, T. Suemitsu, “Change in microstructure of plasma sprayed thermal barrier coating by high temperature isothermal heat exposure”, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol.69-1, pp.67-72(2005)
- [5] M. Hasegawa, T. Endo, H. Fukutomi, “The effect of microstructure change of bond coat layer in air plasma-sprayed thermal barrier coating system on interfacial mechanical property under shear loading”, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol.73-10, pp.802-808(2009)
- [6] S. Takahashi, M. Yoshiba, Y. Harada, “Effect of coating process condition on high-temperature oxidation and mechanical failure behavior for plasma sprayed thermal barrier coating systems”, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.2, No.4, pp.409-416(2008)

## 優れた耐酸化特性を有する APS-MCrAlY 合金皮膜を形成するための溶射施工条件の最適化

### 4.1 緒言

第2章では、溶射法の違いがCoNiCrAlY合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響について調べた。その結果、APS-CoNiCrAlY合金皮膜は、LPSやHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜よりも厚い酸化層を生成することを明らかにした。また、溶射皮膜断面組織のSEM観察から、APS-CoNiCrAlY合金皮膜中においてすでに酸化物が多く含まれており、APS-CoNiCrAlY合金中に含まれるAl元素は皮膜中で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相を形成するため、積層溶射粒子界面を超えて拡散せず、皮膜最表層のスプラットが酸化して、高温酸化層が厚く成長するものと考えられた。第3章では、MCrAlY合金におけるM成分および平均粒径の異なるMCrAlY合金粉末によって成膜したAPS-MCrAlY合金皮膜の高温酸化特性について調べた。この結果、粒子径の大きいMCrAlY(L)合金粉末を用いて成膜した皮膜は、皮膜中の酸化物量が少なく高温酸化層が薄く形成することがわかった。この理由として、MCrAlY合金中のAl成分が皮膜中に含まれる酸化物を還元して $\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成し、Al元素の拡散が阻害されたものと考えられた。

以上の知見を踏まえて、本章ではAPS-MCrAlY合金皮膜の耐酸化特性をさらに向上させることを目的として、成膜プロセス時にMCrAlY合金皮膜中に含まれる酸化物量を低減させることを試みる。

ここで、APSは大気中高温ガス流中で金属粉末を溶融し、基材へ吹付けるという素過程である。このため、同プロセス中の酸化反応を抑制するためには、成膜中の粉末材料の温度を下げ、飛行粒子の速度を上げることで、粒子が酸化反応する時間を短くすればよい。これを実現するために、本研究ではプラズマ作動ガスにAr-Heガスを用いることとした。Fig.1-4に示されるプラズマガス温度とエンタルピーの関係図によれば、単原子ガスであるHeのエンタルピーは低く、プラズマ炎の温度低下に効果的であることが予想される。プラズマ作動ガスへのHe利用については以前から検討されている。蓮井ら<sup>[1,2]</sup>は、Ar-He混合ガスの比率を変えて実験を行い、ガスの混合比率が溶射粒子の飛行速度や溶射皮膜の組織に与える影響について調査している。これによると、Heの混合比率が高い場合は溶射トーチの熱効率が低下するものの、高い加熱効果をもつプラズマジェットが得られること、溶射粒子の飛行速度を抑えられることを明らかにしている。また、堺ら<sup>[3]</sup>はArにHeガスを混合した際のZrO<sub>2</sub>粉末の飛行速度を計測しており、Heの添加とともに飛行粒子速度が増加することを報告している。しかしながら、Heガスの研究例は非常に少なく、近年では、酸化物の変質を抑制するもの<sup>[4~7]</sup>、Ar-H<sub>2</sub>プラズマガスにHeを加えAr-H<sub>2</sub>-He混合ガスとするもの<sup>[8~10]</sup>、プラズマ炎のモデリングに関するもの<sup>[11]</sup>等の研究が散見される程度である。桑島ら<sup>[4]</sup>は、溶射粒子モニタリングシステムを用いて、プラズマ溶射プロセス中におけるハイドロキシアパタイト粉末粒子の溶融、飛行に関する素過程を調べた。そこでは、Ar-H<sub>2</sub>およびAr-He作動ガスの差異について比較がなされ、Ar-Heガスを用いた場合には飛行粒子の温度が低く、速度が速くなることを報告している。ここで、溶射粒子の飛行速度において、蓮井らの報告と桑島らの報告に差異が認められる。これは、両者の間で使用するガス総流量が異なっており、蓮井らの報告はガス流量を一定としているが、桑島らはガス流量を増やしたAr-He条件としていることによる。

このことを勘案して、本章では耐酸化性に優れるAPS-MCrAlY合金皮膜を形成するために、以下の項目に留意して皮膜を開発することとした。

- (1)粉末粒径の大きいMCrAlY合金粉末を採用する。
- (2)プラズマ作動ガスにAr-Heガスを用い、ガス流量を増加させる。

## 4.2 供試材および実験方法

供試材に用いるMCrAlY合金は，第3章において耐酸化特性に優れた結果を示したCoNiCrAlY(L)，NiCoCrAlY(L)合金粉末および比較としてCoNiCrAlY(S)合金粉末である．それぞれの化学組成および粉末粒径をTable 4-1に示す．被溶射基材には，円盤形状のMA-263合金基材( $\phi 8 \times 3\text{mm}$ )を用いた．

MCrAlY合金皮膜の施工は，MA-263合金基材の $\phi 8\text{mm}$ 片面をWA # 60ブラストで粗面化処理した後，APS溶射装置にSULZERMETCO社（現OerlikonMetco社）製UniCoat + F4ガンを用い，約 $300 \mu\text{m}$ 厚さに成膜した．評価試験片の調整条件をTable 4-2に示す．本研究では緒言でも述べたようにプラズマ作動ガスにAr-Heガスを用いた．なお，Tecnar社製AccuraSpray-G3Cを用いて，溶射中の溶射飛行粒子の温度と速度を測定した．以上により準備された溶射皮膜の表面をSiC#400研磨紙で研磨し，表面粗さを $R_a = \text{約} 0.5 \mu\text{m}$ (JIS B 0601)に仕上げたものを試験に供した．

MCrAlY合金皮膜の高温酸化特性を評価するために，第3章と同様にTable 4-3に示す条件で大気中のもと電気炉により高温曝露試験した．SEM観察や特性X線像の観察には，日本電子（株）製SEM(JSM-IT300LA)および日本電子（株）製EDX(JED-2300)を用いた．

表 4-1 MCrAlY合金粉末の化学組成と粒径

Table 4-1 Chemical composition of MCrAlY alloy powders and particle sizes.

	(mass%)					(μm)		
	Co	Ni	Cr	Al	Y	R <sub>10</sub>	R <sub>50</sub>	R <sub>90</sub>
CoNiCrAlY (S)	Bal.	31.9	21.1	7.9	0.4	13.8	24.8	39.8
CoNiCrAlY (L)	Bal.	31.6	20.7	7.9	0.5	46.7	60.5	86.4
NiCoCrAlY (L)	21.7	Bal.	17.2	12.6	0.7	47.2	61.1	87.9

表 4-2 評価試験片の調整条件

Table 4-2 Preparation conditions for the test specimens.

<b>Equipment</b>	<b>Plasma gas</b>	<b>Power</b>	<b>Spray Distance</b>
<b>Unicoat F4 gun</b>	<b>Ar+H<sub>2</sub></b>	<b>39kW</b>	<b>130mm</b>
	<b>Ar+He</b>	<b>45kW</b>	<b>130mm</b>
<b>Substrate : MA-263 (Φ8 × 3mmt) + Blasting (WA#60)</b>			
<b>Coating : MCrAlY (0.3mmt)</b>			
<b>Surface condition : Ra=0.5μm (SiC#400 polished)</b>			

表 4-3 大氣中高溫曝露條件

Table 4-3 High-temperature oxidation test conditions in air.

---

Exposure environment	:	1323K in the air
Hold time	:	4h, 9h, 16h, 25h
Heating rate	:	10K/min
Cooling rate	:	In-furnace cooling

---

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 皮膜の断面組織観察結果

Fig.4-1にCoNiCrAlY(S)および(L)合金粉末を用い、プラズマ作動ガスにAr-H<sub>2</sub>およびAr-Heガスにより成膜したAPS皮膜の断面組織写真を示す。CoNiCrAlY(S)および(L)のいずれの合金皮膜も緻密質であり、プラズマ作動ガスをAr-H<sub>2</sub>ガスからAr-Heガスに変更することで、皮膜中のグレーの箇所が減少していることが確認できる。また、その傾向はCoNiCrAlY(S)合金皮膜よりも(L)合金皮膜において顕著である。

Table4-4に皮膜断面組織における元素定量分析結果およびMCrAlY皮膜を形成した粉末の平均粒径(R<sub>50</sub>)を示す。これにより、CoNiCrAlY(S)合金皮膜においては、酸素量が7.8mass%から6.3mass%への減少に留まったのに対してCoNiCrAlY(L)合金皮膜では酸素量が3.0mass%から0.5mass%へと著しく減少した。このことから、溶射プロセス中の粉末材料の酸化量を低減させるには、比較的粗粒のMCrAlY合金粉末を使用するとともに、プラズマ作動ガスをAr-H<sub>2</sub>からAr-Heへ変更することが効果的であることがわかった。

次にプラズマ作動ガスにAr-Heガスを用いたMCrAlY(L)合金皮膜の高温酸化特性を調査するため、CoNiCrAlY(L)およびNiCoCrAlY(L)合金粉末を用いて成膜した皮膜を高温曝露し、その組織変化を調べた。Fig.4-2に高温曝露試験(1323K×16h)前後のMCrAlY合金皮膜の断面組織写真を示す。この図から、MCrAlY(L)合金皮膜は、高温曝露試験後も健全な皮膜を保持していることが確認できる。皮膜中に層状に含まれるグレーの箇所において色調が濃くなっているのは、第3章3.4.2節に示したように、皮膜中に含まれる酸化物が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化したことによるものと考えられる。Fig.4-3に皮膜表層付近を拡大した写真を示すが、高温曝露試験後の皮膜表層には薄く均一な高温酸化層の生成が確認できる。また、いずれの皮膜も高温曝露試験後は、 $\gamma$ 相中に $\beta$ 相が析出、あるいは残存していることが確認でき、特にNiCoCrAlY(L)合金皮膜では、高温酸化層の直下にも $\beta$ 相が残存していることが特徴的である。

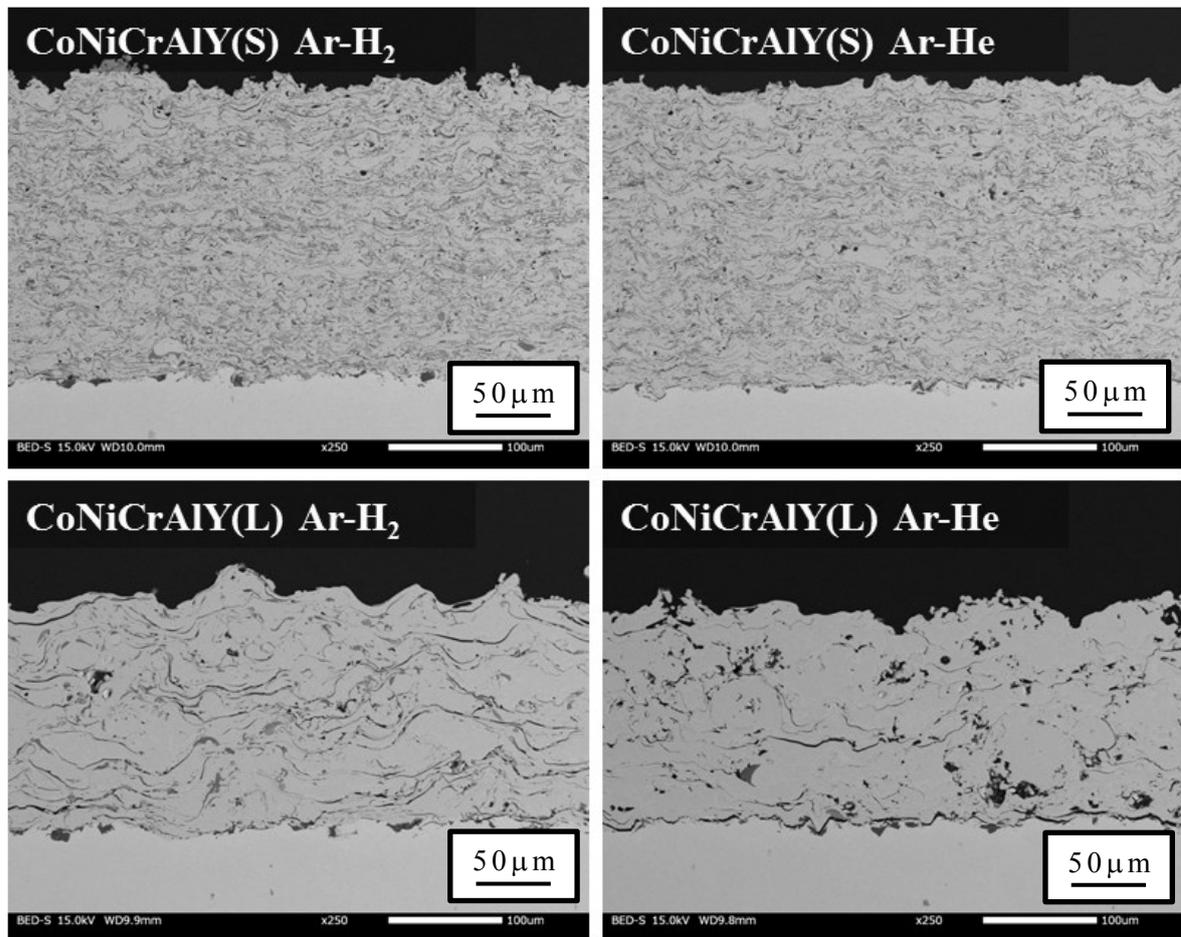


図 4-1 CoNiCrAlY 合金皮膜の断面 SEM-BEI 写真  
Fig.4-1 SEM-BEI images of CoNiCrAlY alloy coatings.

表 4-4 高温曝露試験前の MCrAlY 合金溶射皮膜の化学組成および合金粉末の平均粒子径

Table 4-4 Chemical composition of MCrAlY alloy coatings before high temperature oxidation test and average particle size of MCrAlY alloy powders.

	(mass%)						( $\mu\text{m}$ )
	Co	Ni	Cr	Al	Y	O	R <sub>50</sub>
CoNiCrAlY (S) Ar-H <sub>2</sub>	35.1	30.0	18.0	8.5	0.5	7.8	24.8
CoNiCrAlY (S) Ar-He	34.8	29.7	20.3	8.8	0.1	6.3	
CoNiCrAlY (L) Ar-H <sub>2</sub>	37.2	30.2	20.3	8.2	1.2	3.0	60.5
CoNiCrAlY (L) Ar-He	38.6	31.7	21.6	7.6	0.0	0.5	

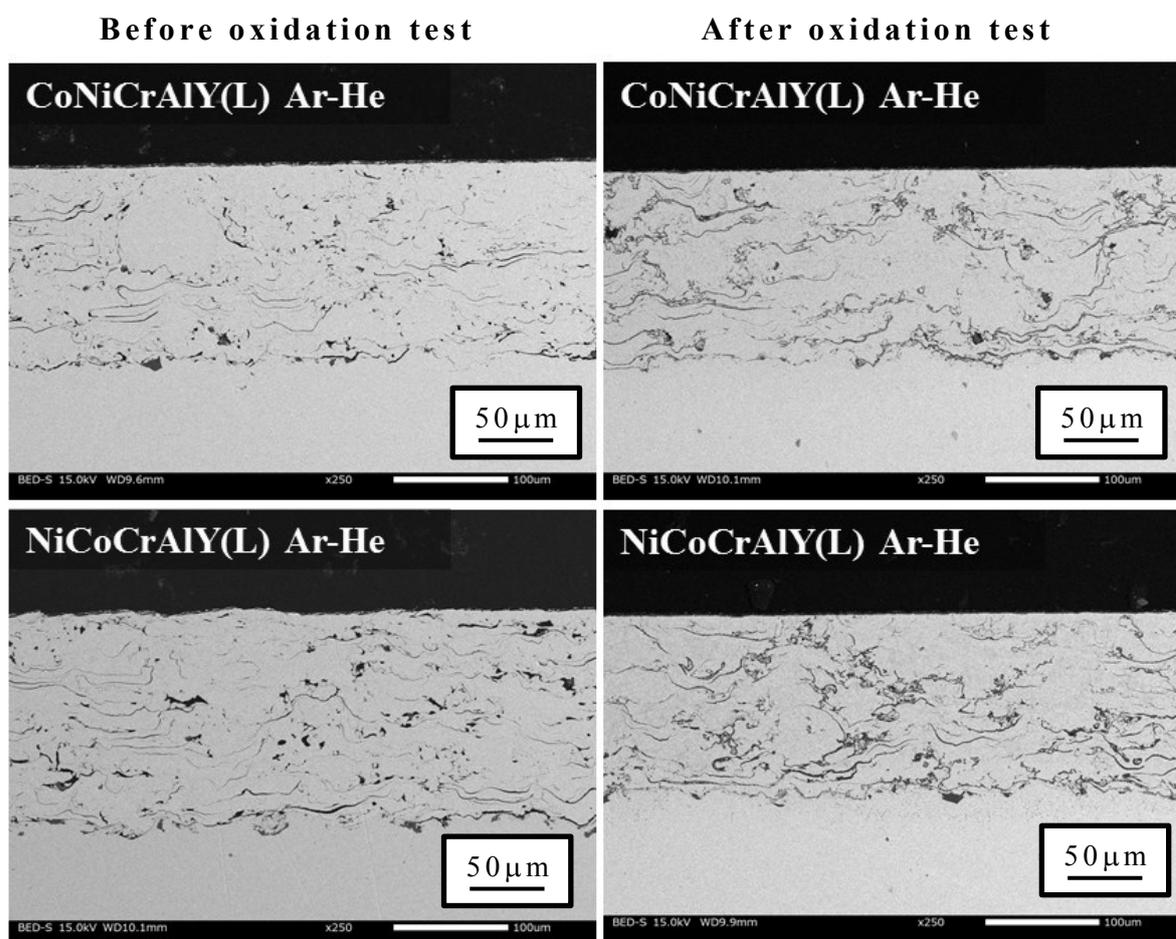


図 4-2 高温曝露試験(1323K×16h)前後における MCrAlY(L)合金皮膜の断面 SEM-BEI 写真

Fig.4-2 SEM -BEI images of MCrAlY (L) alloy coatings before and after high temperature oxidation test (1323K×16h).

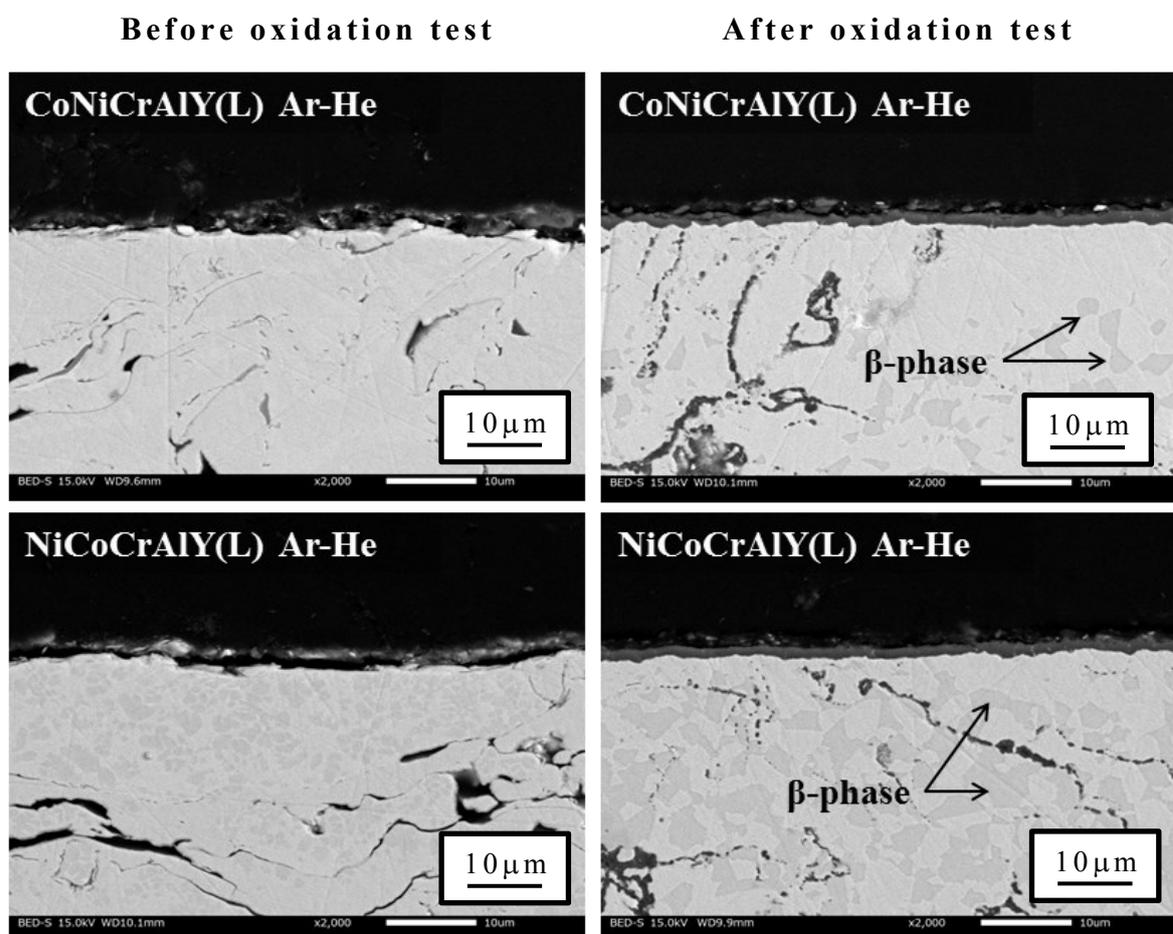


図 4-3 高温曝露試験(1323K×16h)前後における MCrAlY(L)合金皮膜の断面 SEM-BEI 写真

Fig.4-3 SEM-BEI images of MCrAlY (L) alloy coatings before and after high temperature oxidation test (1323K×16h).

#### 4.3.2 高温酸化層の成長挙動

Fig.4-4に、Ar-Heプラズマ作動ガスを用いて皮膜形成したCoNiCrAlY(L)およびNiCoCrAlY(L)合金皮膜の高温曝露試験における高温酸化層厚さと曝露時間の関係を示す。なお、比較データとして、Ar-H<sub>2</sub>プラズマ作動ガスにより皮膜形成したCoNiCrAlY(L)およびNiCoCrAlY(L)合金皮膜の試験結果もあわせて示した。ここで、実線はAr-H<sub>2</sub>ガスにより形成した皮膜、点線がAr-Heガスによって形成した皮膜の高温酸化層の成長挙動を示す。また、それぞれの高温酸化層の成長挙動を式(2)  $\delta = Dt^n$  により近似した結果をTable 4-5に示す。図から、溶射粉末にMCrAlY(L)合金粉末を用いて、プラズマ作動ガスにAr-He混合ガスを使用すると、図中の点線で示されるように高温酸化層の成長が抑制されていることが確認できる。

さらに、MCrAlY合金皮膜の耐酸化特性を比較するため、25h(t=90000s)における高温酸化層厚さ( $\delta_{25h}$ )をFig.4-5に示す。Fig.4-6には、CoNiCrAlY合金に着目して、Fig.2-8におけるLPSおよびHVOF-CoNiCrAlYの $\delta_{25h}$ も併記している。なお、Fig.2-8においてAPSおよびHVOF皮膜の形成に用いたCoNiCrAlY合金粉末の平均粒径は第3章で用いたCoNiCrAlY(S)合金粉末とCoNiCrAlY(L)粉末の中間的な粒径を有することから、Fig.4-6中ではCoNiCrAlY(M)と表記した。この粉末の粒径は、 $R_{10}=20.1\mu\text{m}$ 、 $R_{50}=30.7\mu\text{m}$ 、 $R_{90}=46.8\mu\text{m}$ である。Fig.4-5において、それぞれの皮膜の高温酸化層厚さ $\delta_{25h}$ を比較すると、プラズマ作動ガスをAr-H<sub>2</sub>混合ガスからAr-He混合ガスに変えることによって、CoNiCrAlY(L)合金皮膜の $\delta_{25h}$ は、 $2.1\mu\text{m}$ から $1.6\mu\text{m}$ に、NiCoCrAlY(L)合金皮膜では、 $2.4\mu\text{m}$ から $1.8\mu\text{m}$ に減少していることがわかる。Fig.4-6において各種CoNiCrAlY合金皮膜の $\delta_{25h}$ を比較すると、これまで設定されていた溶射条件であるAPS-CoNiCrAlY(M)合金皮膜の $\delta_{25h}$ は $2.8\mu\text{m}$ であった。これに対して、平均粒径の大きなCoNiCrAlY合金粉末を原料に使用することで $\delta_{25h}$ は $2.1\mu\text{m}$ となり、さらにプラズマ作動ガスをAr-He混合ガスに変更すると、 $\delta_{25h}$ が $1.6\mu\text{m}$ まで減少している。この値は、HVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の $\delta_{25h}$ の値 $1.8\mu\text{m}$ よりも小さい。これらの結果から、平均粒径の大きいMCrAlY(L)合金粉末を使用し、プラズマ作動ガスにAr-He混合ガスを用いたAPS-MCrAlY合金皮膜は、HVOF-CoNiCrAlY合金皮膜に匹敵する高温耐酸化特性を有していることがわかった。

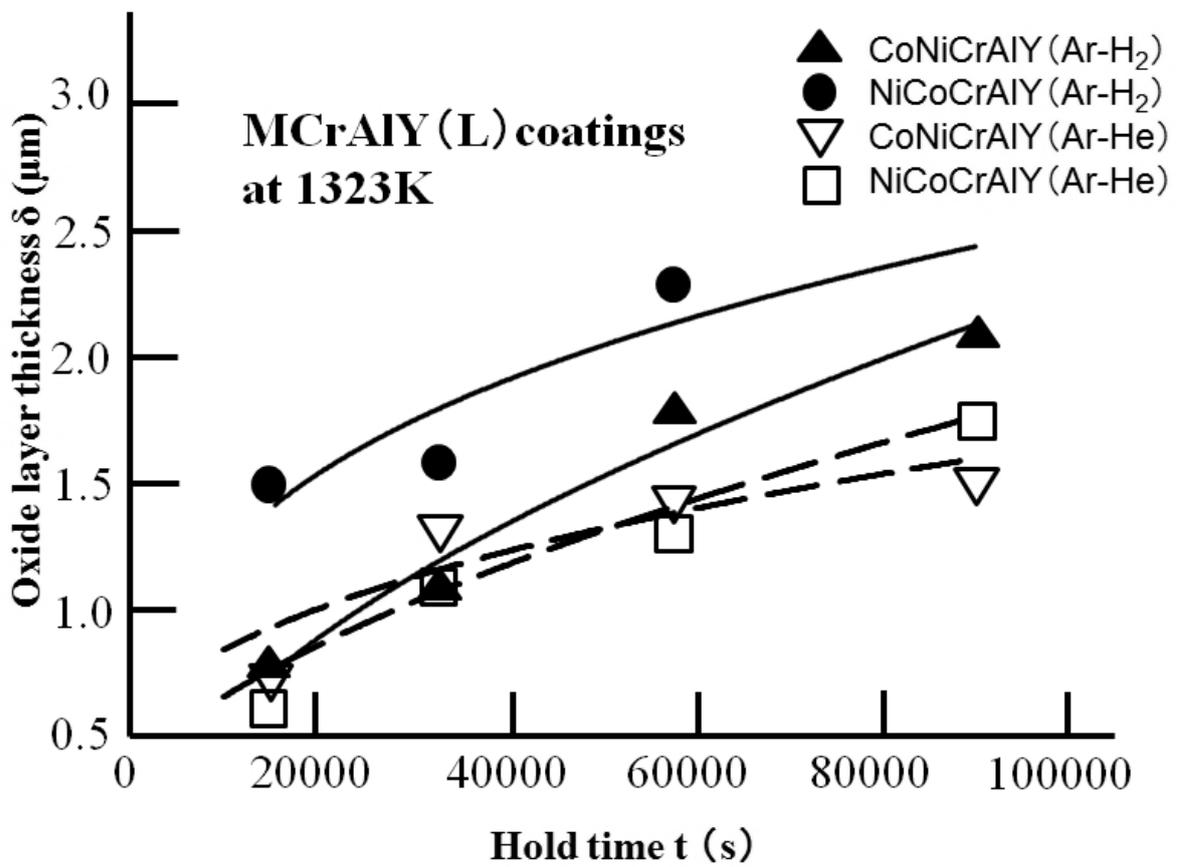


図 4-4 高温曝露時間に伴う高温酸化層厚さの変化  
 Fig.4-4 Variation of oxide layer thickness with high temperature exposure time.

表 4-5 1323K での高温曝露試験における高温酸化層成長の近似式  
 Table 4-5 Approximate equations of oxide layer growth in the different types of MCrAlY alloy coatings obtained by the high temperature oxidation test at 1323 K.

	<b>Approximate equation</b> $\delta = Dt^n$
<b>CoNiCrAlY(L) Ar-H<sub>2</sub></b>	$\delta=0.0039t^{0.55}$
<b>NiCoCrAlY(L) Ar-H<sub>2</sub></b>	$\delta=0.0860t^{0.29}$
<b>CoNiCrAlY(L) Ar-He</b>	$\delta=0.0259 t^{0.36}$
<b>NiCoCrAlY(L) Ar-He</b>	$\delta=0.0030t^{0.56}$

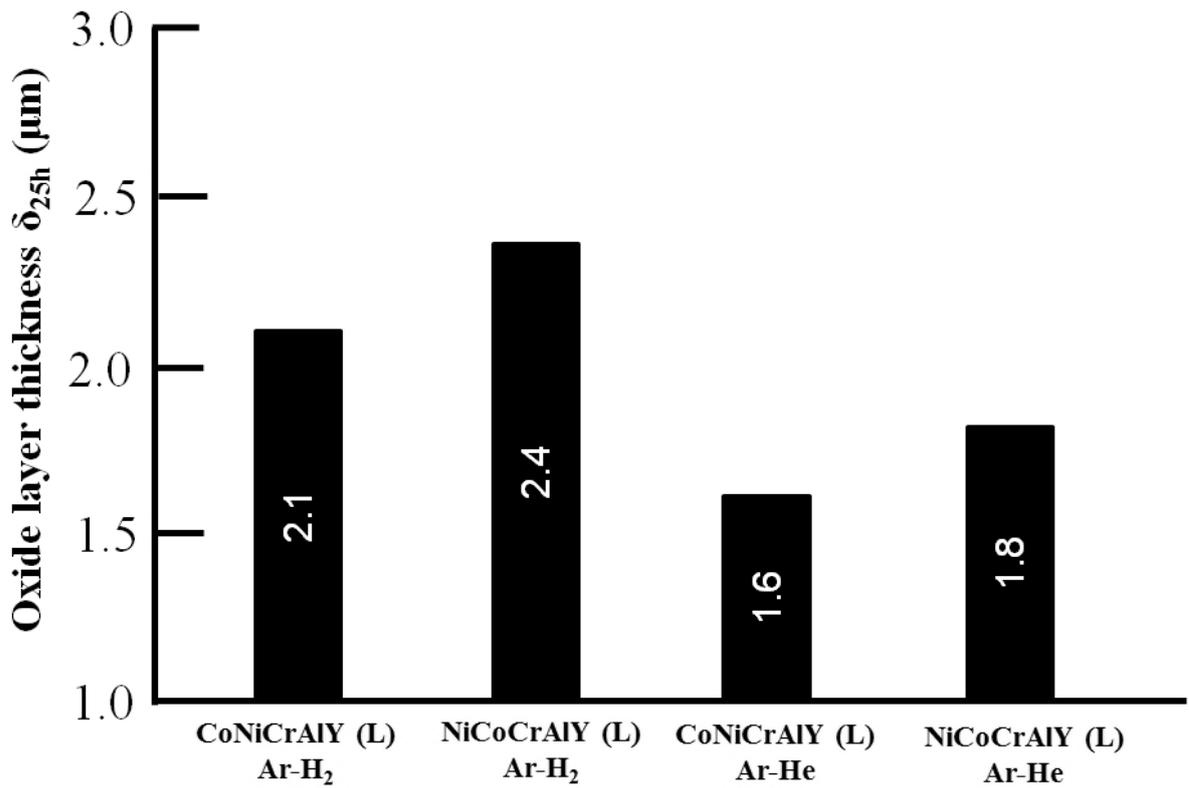


図 4-5 MCrAlY 合金皮膜における高温曝露試験後(1323K×25h)の高温酸化層厚さ

Fig.4-5 Oxide layer thickness of MCrAlY alloy coatings after high temperature oxidation test (1323K×25h).

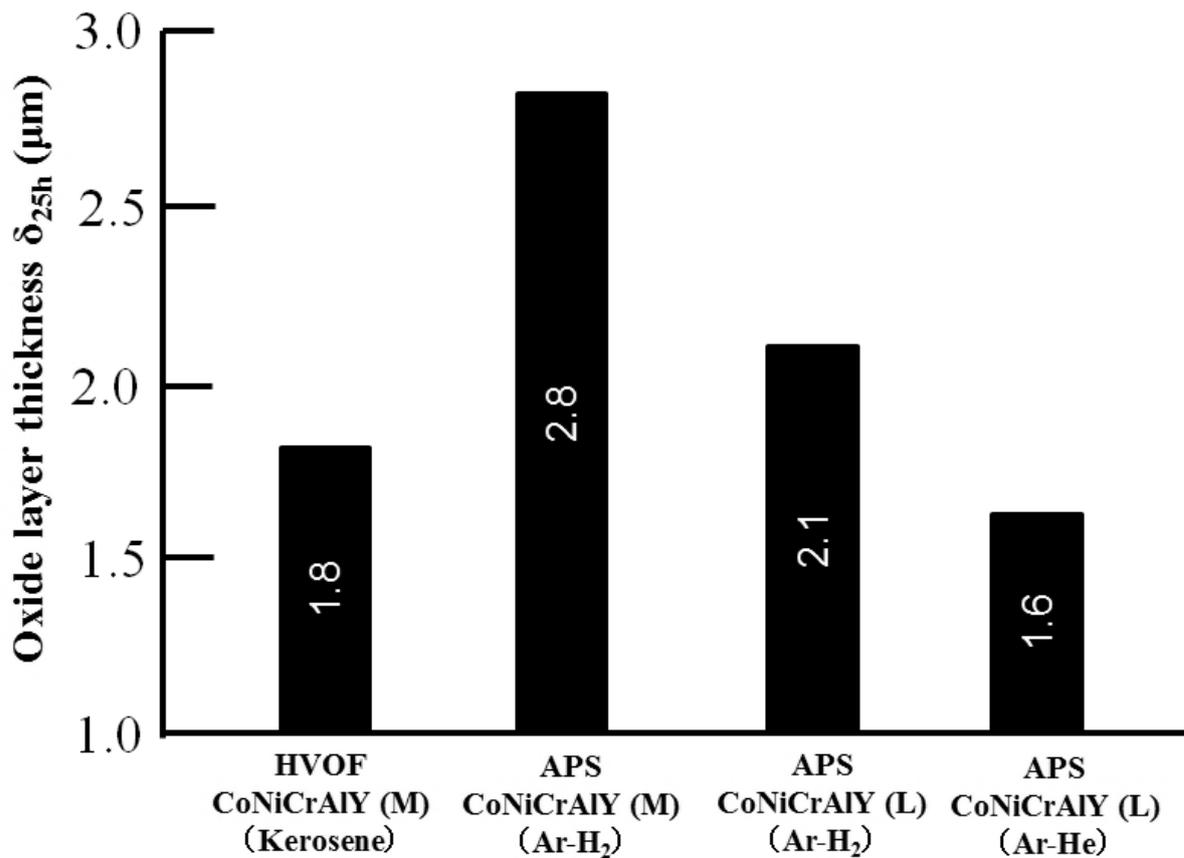


図 4-6 MCrAlY 合金皮膜における高温曝露試験後(1323K×25h)の高温酸化層厚さ

Fig.4-6 Comparisons of oxide layer thickness of various MCrAlY alloy coatings after high temperature oxidation test (1323K×25h).

### 4.3.3 考察

これまで述べてきた実験結果から、APS-MCrAlY合金皮膜の成膜にAr-Heガスを使用することで高温酸化特性がHVOF-MCrAlY合金皮膜にほぼ匹敵することがわかった。

本節では、このようにして耐酸化特性が改善された理由について考察する。

#### 4.3.3.1 粉末粒径の影響

本章4.3.1節において、CoNiCrAlY(S)合金粉末とCoNiCrAlY(L)合金粉末を使用し、Ar-H<sub>2</sub>ガスおよびAr-Heガスを用いてAPS皮膜を成膜し、同皮膜の断面組成分析を行った。この結果、皮膜中に含まれる酸化物量の低減度合いに差異が認められた。平均粒径が24.8 $\mu$ mのCoNiCrAlY(S)合金粉末を用いた場合、皮膜中の酸素量が7.8mass%から6.3mass%へ、平均粒径が60.5 $\mu$ mのCoNiCrAlY(L)合金粉末では皮膜中の酸素量が3.0mass%から0.5mass%へと低減した。このような低減効果を明らかにするため、各々の粉末の粒度分析結果について調査した結果をFig.4-7に示す。これによると、平均粒径が24.8 $\mu$ mのCoNiCrAlY(S)合金粉末は20 $\mu$ m以下の粉末を大量に含んでいることが確認できる。一方、平均粒径が60.5 $\mu$ mのCoNiCrAlY(L)合金粉末は、40 $\mu$ m以下の粉末を殆ど含んでいない。第3章3.4.1節において、粉末粒径が1/n倍に小さくなった際の粉末の比表面積はn倍となることを示したが、CoNiCrAlY(S)合金粉末のように小粒径の粉末を多く含む場合、平均粒径の影響よりもむしろ、小粒径の粉末における酸化の影響を受けやすいものと推察される。ところで、Fig.3-5において、高温曝露試験前のCoNiCrAlY(S)合金皮膜に含まれる酸化物層の厚さは0.5~1 $\mu$ m程度であるが、この酸化層は溶射プロセス中にMCrAlY合金粉末表面に生じる酸化反応により生じるものと考えられる。そこで、粉末を球形と仮定し、溶射中に粉末表面に0.5 $\mu$ mの酸化層が生成した場合の粒子径と酸化物の含まれる体積比率の関係をFig.4-8に示す。この図から特に20 $\mu$ m以下の粒子径において、酸化物の体積比率が向上していることが確認できる。

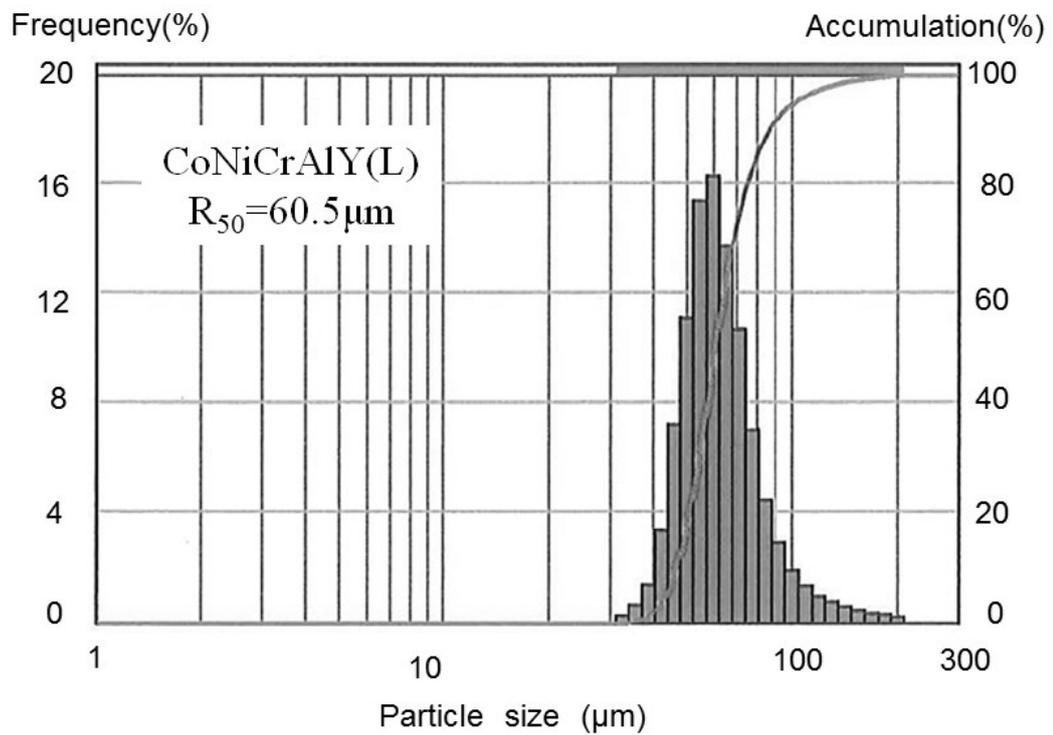
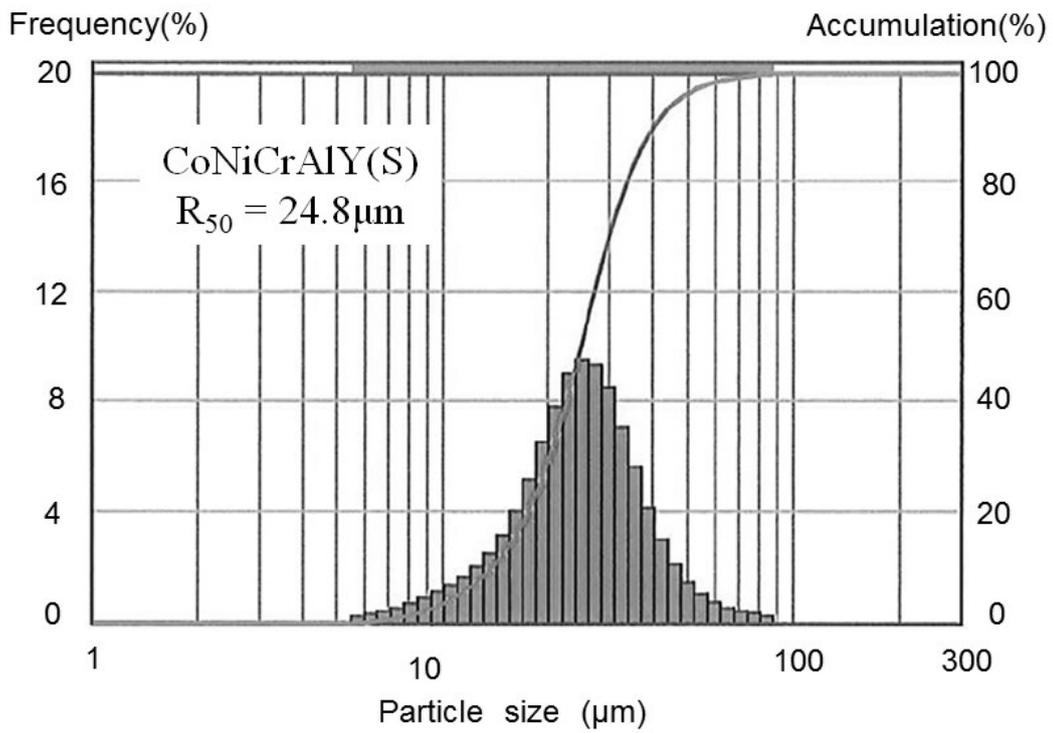


図 4-7 CoNiCrAlY 合金粉末の粒度分析結果  
 Fig.4-7 Particle size distribution analyses of CoNiCrAlY alloy  
 powders.

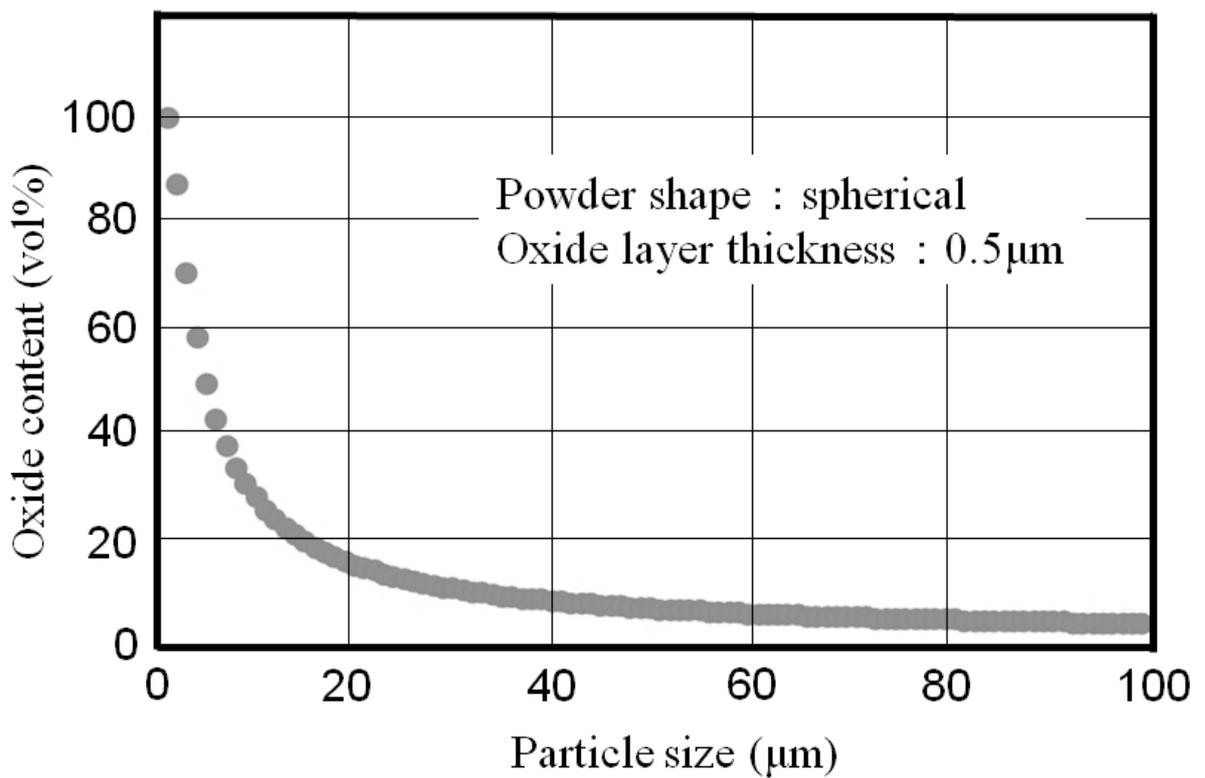


図 4-8 球形 MCrAlY 合金粉末における高温酸化層の体積と粉末粒度の関係

Fig.4-8 Relationship between particle size and volume percentage of oxide layer in spherical MCrAlY alloy powder.

#### 4.3.3.2 溶射飛行粒子の温度と速度の影響

溶射プロセス中における粉末材料の酸化反応は、溶射粉末が熔融、飛行し、冷却するまでの過程で進行することはすでに述べた。本節では、AccuraSpray-G3C装置を用いて、プラズマ作動ガスにAr-H<sub>2</sub>ガスおよびAr-Heガスを使用した時、CoNiCrAlY合金粉末が熔融、飛行する際の粒子温度および速度について測定することを試みた。測定の様子をFig.4-9に、測定結果をTable4-6に示す。まず、Ar-H<sub>2</sub>ガスを用いた場合、CoNiCrAlY(S)合金粉末の速度は203m/s、粒子温度2558K(2283℃)である。CoNiCrAlY(L)合金粉末では速度154m/s、温度2672K(2399℃)であるから、粒子温度はCoNiCrAlY(L)合金粉末の方が高く、飛行速度が小さい結果となった。また、Ar-Heガスを用いた場合、CoNiCrAlY(S)合金粉末の速度は240m/s、温度2715K(2442℃)であり、CoNiCrAlY(L)合金粉末では、速度191m/s、温度2429K(2152℃)であった。いずれの粉末も、プラズマガスをAr-H<sub>2</sub>からAr-Heへ変更することで、飛行速度が向上していることがわかる。一方、粒子温度は、CoNiCrAlY(S)合金粉末で上昇し、CoNiCrAlY(L)合金粉末では低下している。

このような温度変化の傾向を明らかにするため、改めて溶射距離の異なる飛行粒子の温度測定を行った。溶射距離と飛行中の粒子温度の関係をFig.4-10に示す。測定位置は溶射距離に換算して、100mmから140mmの範囲で行った。これによると、Ar-He条件においてCoNiCrAlY(S)合金粉末は全体的に粒子温度が高く推移しているのに対し、CoNiCrAlY(L)合金粉末では低い温度で推移した。これらの差異は、溶射粉末がもつ体積熱容量の影響を受けているものと考えられる。すなわち、CoNiCrAlY(S)合金粉末ではAr-H<sub>2</sub>条件、Ar-He条件ともに瞬時に加熱熔融と酸化反応が進行し、Ar-Heガスにおいては、加熱領域の拡大とともに測定値が大きくなったものと考えられる。CoNiCrAlY(L)合金粉末では、Ar-He条件において、急速に酸化反応が進むこともなく、粒子温度が比較的低温で推移している。これらの状況と、Table4-4に示される皮膜中に含まれる酸素量から、CoNiCrAlY(S)合金粉末においては溶射プロセス中に酸化による発熱反応が生じている可能性がある。粒径の小さい粉末は体積熱容量が小さく、粒子温度が比較的高温となる。このことから、Ar-Heガスを使用した改善溶射条件においても、酸化反応に対して過熔融な条件になっていると考えれば、溶射飛行中の粒子の観測結果は、Table4-4に示された皮膜中に含まれる酸素量を反映しているものと考えられる。

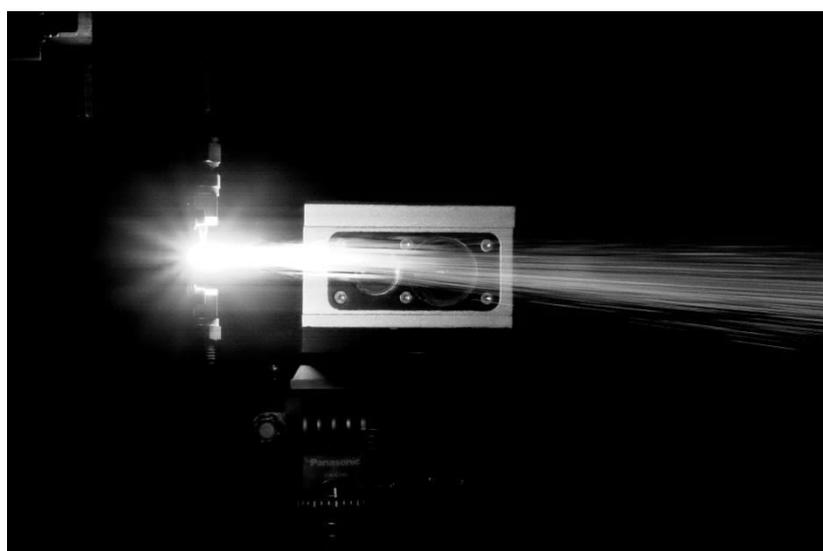


図4-9 APS溶射飛行粒子の測定状況

Fig.4-9 Photographs showing the monitoring of in-flight particles in APS process.

表 4-6 APS溶射プロセス中における飛行粒子の温度と速度  
 Table 4-6 Result of the in-flight particle monitoring in APS process.

<b>Plasma Gas</b>	<b>Powder</b>	<b>Velocity(m/s)</b>	<b>Temperature(°C)</b>
<b>Ar-H<sub>2</sub></b>	<b>CoNiCrAlY(S)</b>	<b>203</b>	<b>2283</b>
	<b>CoNiCrAlY(L)</b>	<b>154</b>	<b>2399</b>
<b>Ar-He</b>	<b>CoNiCrAlY(S)</b>	<b>240</b>	<b>2442</b>
	<b>CoNiCrAlY(L)</b>	<b>191</b>	<b>2152</b>

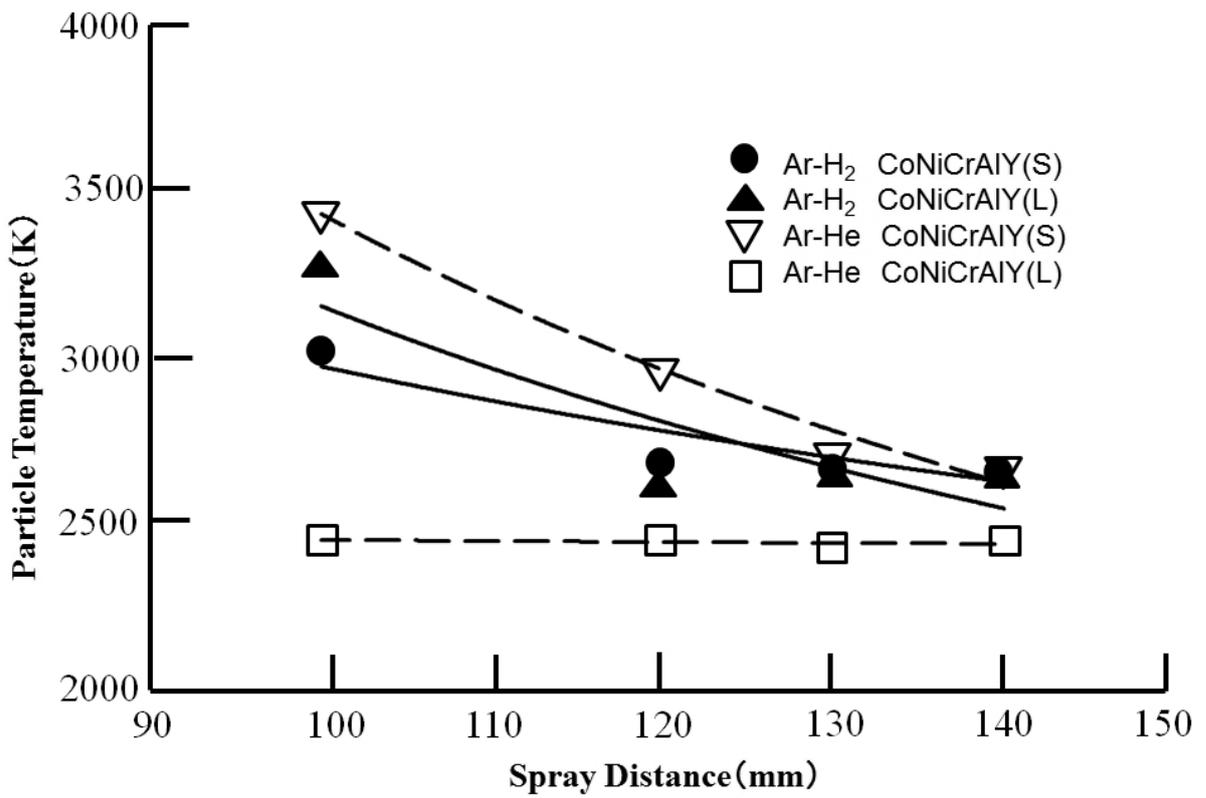


図 4-10 溶射飛行粒子の温度と溶射距離の関係

Fig.4-10 Relationship between spray distance and temperatures of in-flight particles.

#### 4.3.3.3 溶射条件によるプラズマフレームの変化

プラズマ作動ガスに Ar-H<sub>2</sub> ガスや Ar-He ガスを用い、粒径の異なる CoNiCrAlY 合金粉末を溶射すると、熔融粒子が飛行するときの温度や速度が変化することを示した。ここでは、プラズマフレームの状況に注目し、Fig4-10 で認められた変化傾向を考察する。

Fig.4-11 に、粒度の異なる CoNiCrAlY 合金粉末を Ar-H<sub>2</sub> ガスおよび Ar-He ガスに供給したときに観察されたプラズマフレームの様子を示す。なお、参考データとして、CoNiCrAlY 合金粉末を供給していないプラズマフレームも併せて示した。溶射粉末および溶射条件の組合せは 4.4.2 節と同じである。プラズマフレームの撮影にあたり、画像の明度を安定化させるため、シャッタースピード(1/500 秒)、絞り(F2.8)、感度(ISO200)を固定して撮影を行った。また、粉末投入位置を起点として、プラズマフレームの長さが比較できるように 1500mm までのスケールを示した。はじめに、CoNiCrAlY 合金粉末を供給しない場合について注目すると、プラズマフレームは極めて短いことが確認できる。これに対して CoNiCrAlY 合金粉末を投入したあらゆるケースにおいて、長いフレームが形成されるようになる。つぎに CoNiCrAlY(S)合金粉末と CoNiCrAlY(L)合金粉末について比較すると、いずれのガスにおいても CoNiCrAlY(S)合金粉末のフレームが短く、CoNiCrAlY(L)合金粉末のフレームは長い。これは、粉末の熱容量の差異に起因するものと考えられる。さらに CoNiCrAlY(S)合金粉末において、Ar-H<sub>2</sub> と Ar-He ガスについて比較すると、Ar-H<sub>2</sub> ガスフレームの輝度が比較的高く、フレームの幅が若干広い。また、Ar-He ガスによるプラズマフレームは Ar-H<sub>2</sub> ガスよりも長いことが確認できる。CoNiCrAlY(L)合金粉末でも、同様に Ar-H<sub>2</sub> ガスフレームの輝度が高くフレーム幅が広いが、フレームの長さに関しては、Ar-He ガスフレームの方が若干短い結果となった。また、Ar-H<sub>2</sub> と Ar-He ガスフレームにおける輝度の差異を比べると、CoNiCrAlY(S)合金粉末では Ar-H<sub>2</sub> と Ar-He ガスのいずれも輝度が高くその差異が小さいが、CoNiCrAlY(L)合金粉末では明らかに Ar-He ガスの輝度が低いことがわかる。これらの結果を Fig.4-10 と比べると、プラズマガスを Ar-H<sub>2</sub> ガスから Ar-He に変更することで、CoNiCrAlY(S)合金粉末では溶射皮膜中に含まれる酸素量の変化が小さいこととフレームの輝度の変化が小さいこと、CoNiCrAlY(L)合金粉末では酸素量が大きく減少したこととフレームの輝度が大きく減少していることから、それぞれの皮膜中の酸素量と輝度の変化には

相関性が認められる。また、CoNiCrAlY(S)合金粉末において、Ar-He ガスフレイムの溶射粒子の温度が高くなったが、写真に示されるフレイムの高温域が伸長している点にも対応が認められる。すなわち、定性的ではあるが Fig.4-11 に示されるプラズマフレイムの輝度や長さ等の観察は、Table 4-6 や Fig.4-10 に示される結果を裏付けているものと考えられる。

さらに、MCrAlY 合金粉末の溶射フレイム中における酸化反応について考える。一般的に金属の微粒子における酸化反応として、発火や燃焼反応があげられる。大野ら<sup>[12]</sup>は Fe,Ni,Co 超微粒子粉末の発火に及ぼす粒径と昇温速度の影響について試験を行い、発火の機構として急速加熱により金属微粒子表面の酸化物が破壊され、露出した新生面の酸化が生じるモデルを提唱している。また、発火の発生する臨界昇温速度や発火温度については、金属の種類、反応温度、昇温速度、金属表面に生成する酸化物と金属の線膨張係数の差等により変化するとしている。ここで、発火や燃焼現象を通常の酸化と比較すると、急速酸化による発光と発熱反応を伴うことが特徴的である。これらの試験結果を踏まえて本実験のプラズマフレイムを観察すると、CoNiCrAlY(S)合金粉末において Ar-H<sub>2</sub> と Ar-He ガスフレイムにおける輝度の差異が小さいのは、いずれも粉末の発火による発光現象が生じている可能性がある。一方、CoNiCrAlY(L)合金粉末では Ar-H<sub>2</sub> ガスに比べて Ar-He ガスフレイムの輝度が大きく減少していることから、著しい発火現象が生じていない可能性があると考えられる。また、CoNiCrAlY(S)粉末において、発火による急激な発熱現象が生じていたとすれば、プラズマフレイムが伸長する Ar-He ガスフレイムにおいても CoNiCrAlY(L)粉末粒子の温度が低いことが説明できる。

今後の課題として、プラズマフレイムの形態観察と溶射条件との相対比較を行い、溶射条件の適正化、溶射飛行粒子の酸化反応や皮膜特性など検討していくことが望まれる。また、これまで、APS プロセス中の発火や燃焼を考慮した酸化反応に関する報告例はなく、発火現象の確認や発火現象の制御を前提とした溶射条件の模索等、今後さらなる研究が必要と考える。

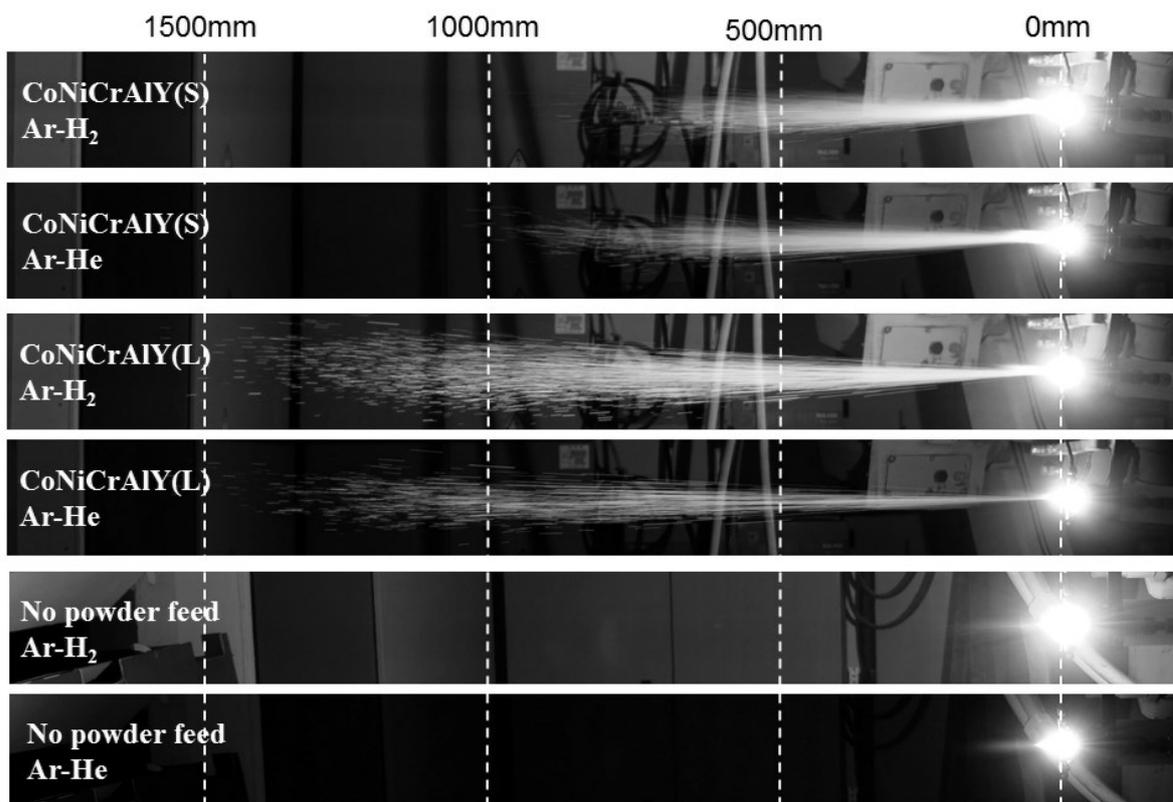


図 4-11 CoNiCrAlY 合金粉末を供給したプラズマ炎の写真  
 Fig.4-11 Photographs of Plasma plume fed with CoNiCrAlY alloy  
 powders in APS process.

#### 4.4 CoNiCrAlY 合金皮膜の機械的特性評価

Ar-He 混合ガスを用いて成膜した APS-CoNiCrAlY(L)合金皮膜の 1323K における高温酸化層厚さ  $\delta_{25h}$  は、HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜に匹敵する耐酸化特性を有することを示した。ところで、開発した MCrAlY 合金皮膜においてはその耐酸化特性のみならず、皮膜そのものの機械的特性にも優れていることが望まれる。そこで本節では、本研究で開発した皮膜の高温環境下における機械的特性について明らかにする。

MCrAlY 合金皮膜の高温での機械的特性に関するこれまでの研究について概観しておく。R. Viswanathan<sup>[13]</sup>は、NiCrAlY 合金や CoCrAlY 合金、また Al 拡散処理皮膜が高温域で延性を示すことを報告している。また、伊藤ら<sup>[14~16]</sup>は、各種 MCrAlY 合金皮膜の高温硬さを調査し、700K 以上の温度域でビッカース硬さが著しく低下することから、MCrAlY 合金皮膜が高温環境下で延性を示すことを報告している。よって本研究では、CoNiCrAlY 合金皮膜が延性を発現すると思われる 1273K において、Ar-He 混合ガスにより成膜した APS-CoNiCrAlY(L)合金皮膜単体の引張試験を行い、同皮膜の引張強さおよび破断伸びについて調べる。

##### 4.4.1 試験片の準備と試験方法

引張試験に供する皮膜は、第2章で評価した APS および HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜ならびに第4章で成膜した CoNiCrAlY 合金皮膜である。なお、ここではそれらの試験片の名称として APS(Ar-H<sub>2</sub>)皮膜、HVOF皮膜、APS(Ar-He)皮膜と呼ぶことにする。各皮膜の成膜条件においては、HVOF皮膜は CoNiCrAlY(M)合金粉末を HVOF法で成膜したもの、APS(Ar-H<sub>2</sub>)皮膜は CoNiCrAlY(M)合金粉末を Ar-H<sub>2</sub>ガスによる APS法で成膜したもの、APS(Ar-He)皮膜は CoNiCrAlY(L)合金粉末を Ar-Heガスにより APS法で成膜したものである。なお、第2章で使用した CoNiCrAlY 合金粉末の平均粒径は第3章で用いた CoNiCrAlY(S)合金粉末よりも平均粒径がやや大きいことから、ここでは CoNiCrAlY(M)と表記する。

上述した CoNiCrAlY 合金皮膜を 50×50×10mmt の SUS316L 鋼に膜厚 1.5~2.0mm となるよう成膜した。この試験片に対して、1323K×0,25h の曝露条件のもとで大気中高温曝露試験を行った。その後、皮膜部分から Fig.4-12 に示す引張試験片を切り出した。

引張試験装置には、米倉製作所製 CATY-T3H を用いた。試験装置

のシステム構成の概略図をFig.4-13に，外観写真をFig.4-14に示す．引張試験は，室温および1273Kで行い，試験中の荷重をロードセル，クロスヘッド変位をダイヤルゲージによって測定するとともに，炉内に設置されている熱電対の出力も電圧信号に変換してデータロガー(GRAPHTEC社製, GL220型)に取り込んだ．

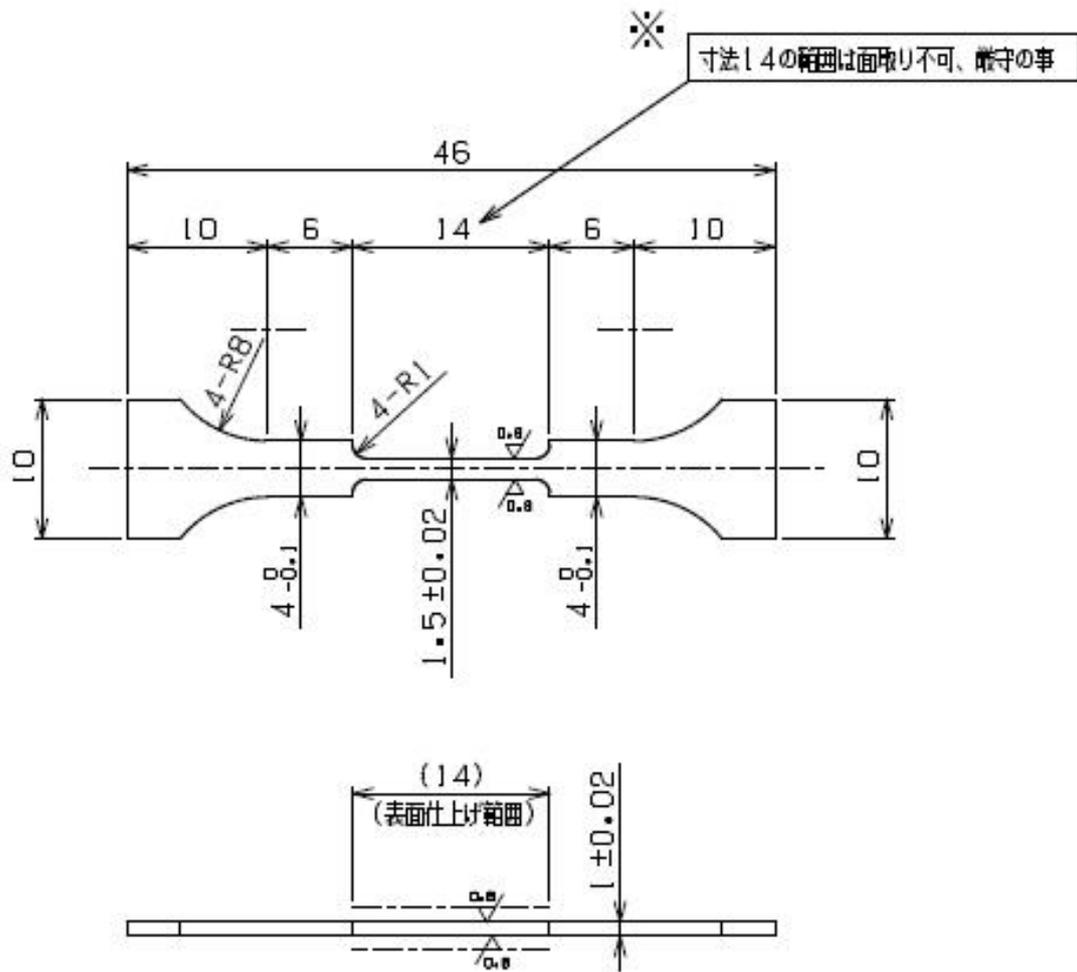


図4-12 MCrAlY合金皮膜で作製した引張試験片の形状  
 Fig.4-12 Geometry of tensile test specimen made of MCrAlY alloy coating.

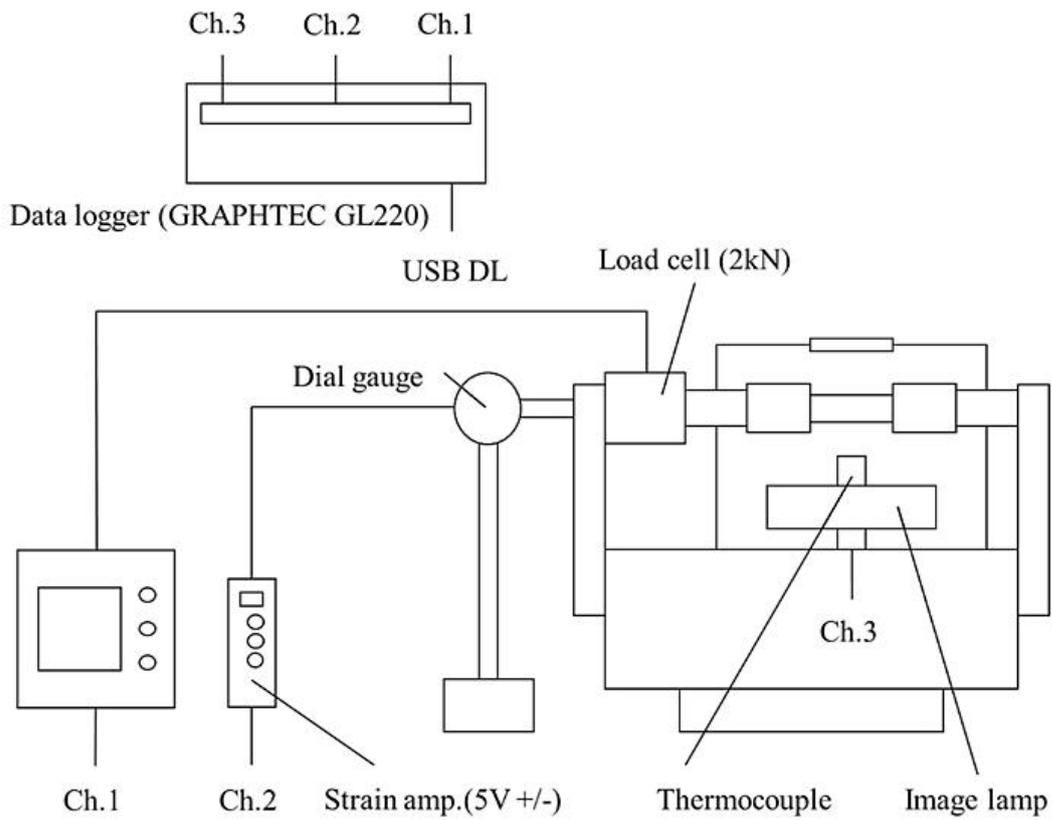


図 4-13 引張試験装置システムの構成図  
 Fig.4-13 Diagram of the tensile test equipment.

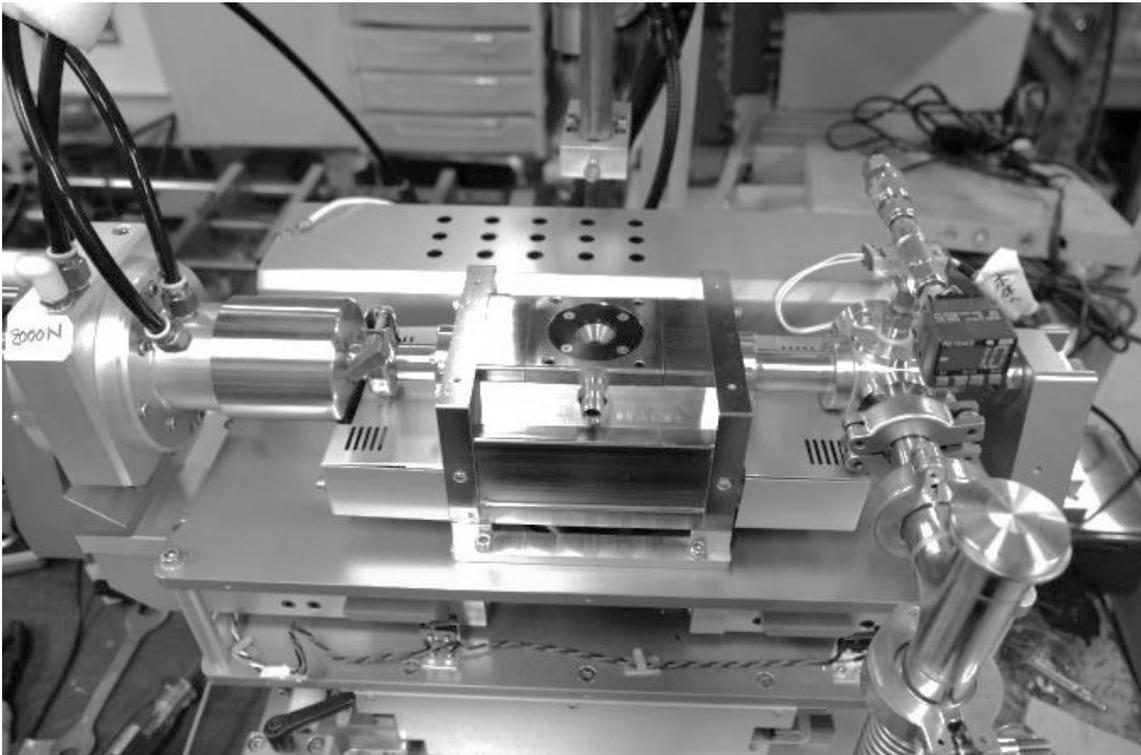


図 4-14 引張試験装置の外観写真  
Fig.4-14 Photograph of the tensile test equipment.

#### 4.4.2 実験結果

Fig.4-15 に溶射プロセスの違いが引張強さに及ぼす影響を示す。図中の○印は As-spray 材を室温で引張試験した結果，●印は 1273K の結果，□印は 25 時間曝露材を 1273K で引張試験した結果をそれぞれ示す。As-spray 材の室温における引張強さは HVOF 皮膜が最も優れている。しかしながら，1273K になると引張強さは HVOF 皮膜において極端に低下し，APS(Ar-H<sub>2</sub>)皮膜が最も優れるようになる。なお，本研究で開発した APS(Ar-He)皮膜は高温下においては従来皮膜に類似した性質をもつようである。なお，高温曝露材も 1273K-As-spray 材の引張強さとほぼ同等である。

Fig.4-16 に溶射プロセスの違いが破断伸びに及ぼす影響を示す。なお，図中のシンボルは Fig.4-15 と同様である。As-spray 材の室温での試験結果においては，溶射プロセスが異なっても破断伸びは同等であり，またその値は極めて低い。これに対して 1273K の破断伸びは APS(Ar-H<sub>2</sub>)皮膜が最も低く，APS(Ar-He)皮膜，HVOF 皮膜の順に破断伸びが高くなる。高温曝露材においてもこの傾向は同様である。

以上の引張試験結果から，APS(Ar-He) -CoNiCrAlY 合金皮膜の機械的特性は，引張強さにおいては高温下で APS(Ar-H<sub>2</sub>) -CoNiCrAlY 合金皮膜とほぼ同等，破断伸びにおいては HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜に比べてやや劣るものの，同皮膜を実機に適用することを勘案すると，高温環境下で十分な延性を有していることが明らかとなった。

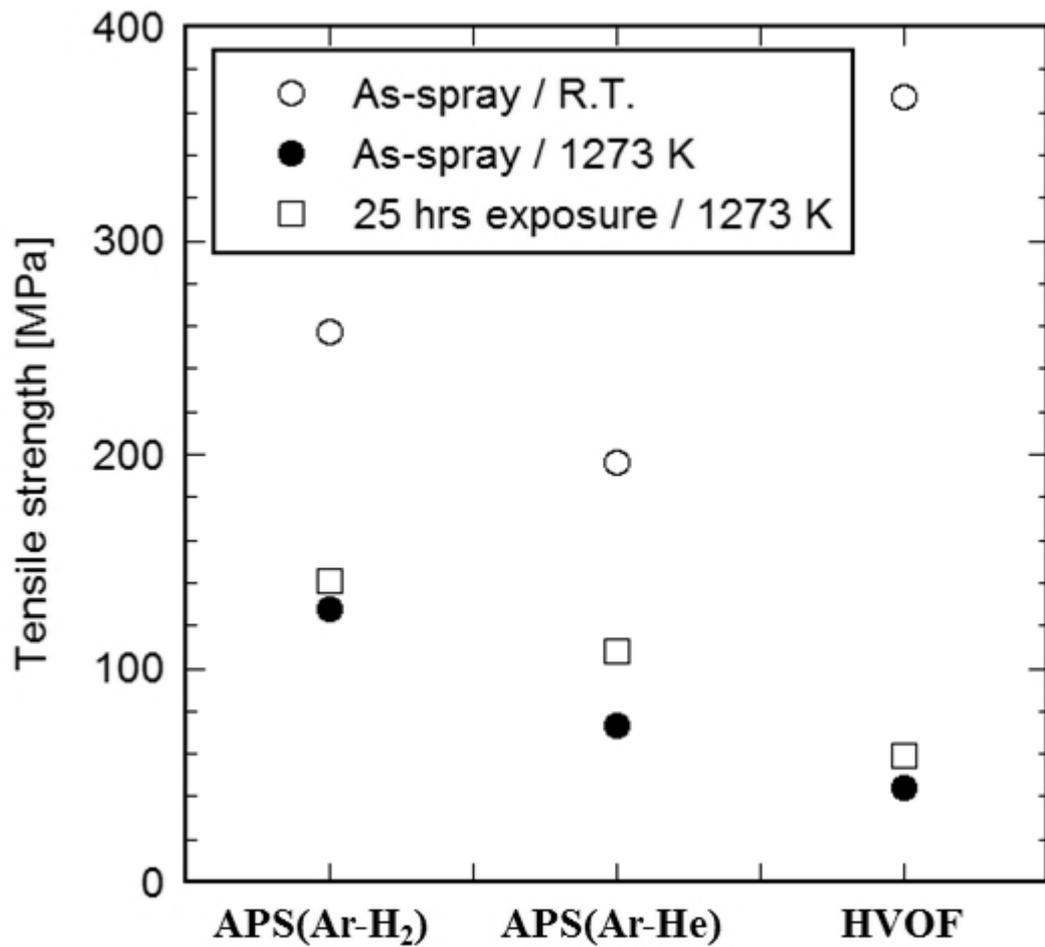


図4-15 溶射プロセスの違いが引張強さに及ぼす影響  
 Fig.4-15 Effect of spray process on tensile strength.

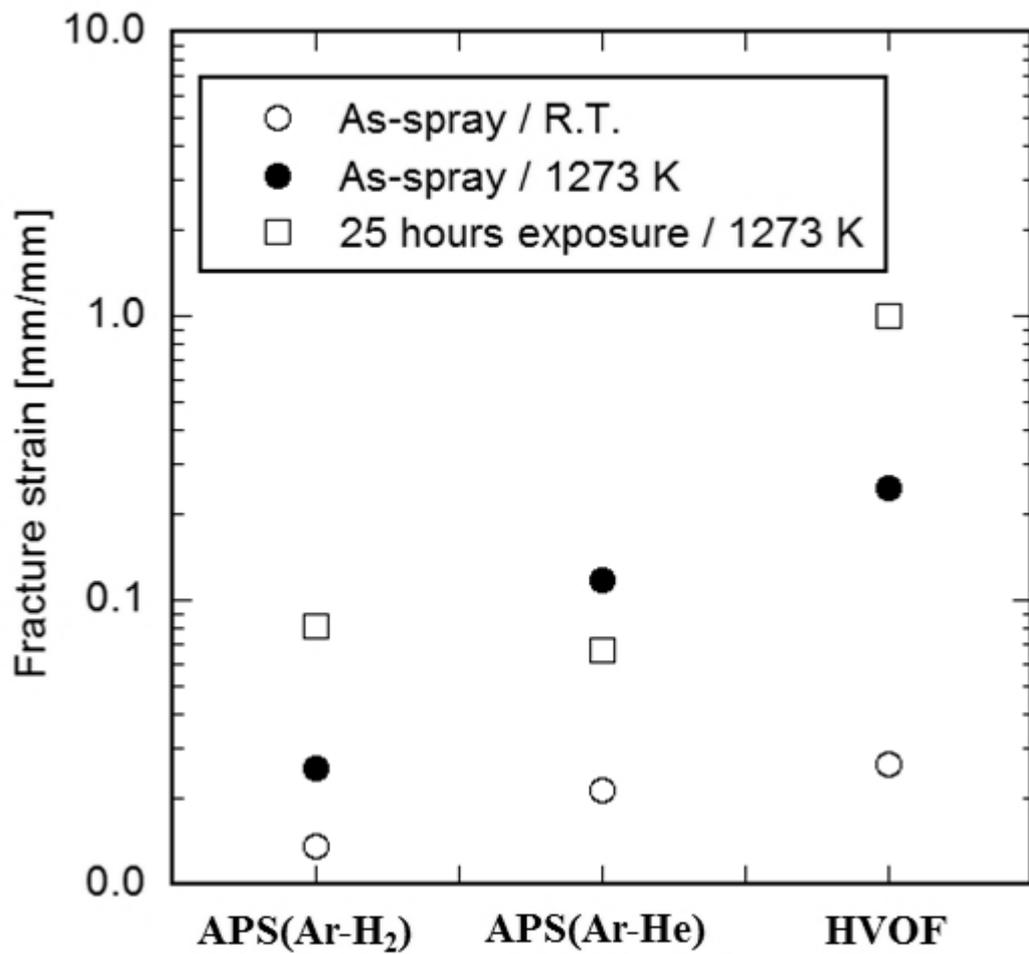


図 4-16 溶射プロセスの違いが破断ひずみに及ぼす影響  
 Fig.4-16 Effect of spray process on fracture strain.

#### 4.5 結言

優れた耐高温酸化特性を有するAPS-MCrAlY合金皮膜を形成するために、プラズマ作動ガスにAr-Heガスを用いてMCrAlY合金皮膜を成膜し、その高温酸化特性について評価した。この結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) CoNiCrAlY(S)および(L)合金粉末を使用し、プラズマ作動ガスにAr-Heガスを用いてAPS法で成膜を行い、溶射皮膜断面における成分分析を行った。この結果、溶射成膜条件をAr-H<sub>2</sub>ガスからAr-Heガスに変更することで、CoNiCrAlY(S)合金粉末では、皮膜中の酸素量が7.8mass%から6.3mass%に、CoNiCrAlY(L)合金粉末では、3.0mass%から0.5mass%に低下した。よって、CoNiCrAlY(L)合金粉末を使用し、Ar-Heガスを用いて皮膜形成すると、皮膜中の酸素含有量が大きく低下することがわかった。
- (2) CoNiCrAlY(L)合金粉末およびNiCoCrAlY(L)合金粉末を使用し、プラズマ作動ガスにAr-Heを用いてAPS法により成膜した合金皮膜を対象に大気中高温曝露試験を行った。この結果、粉末の種類によらず、Ar-Heガスを用いて形成した皮膜は、Ar-H<sub>2</sub>ガスで成膜した皮膜よりも高温酸化層厚さが薄いことがわかった。
- (3) 高温曝露試験25h後の高温酸化層厚さ $\delta_{25h}$ を比較すると、HVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の $\delta_{25h}$ は1.8 $\mu$ mであるのに対し、CoNiCrAlY(L)合金皮膜の $\delta_{25h}$ は1.6 $\mu$ m、NiCoCrAlY(L)合金皮膜の $\delta_{25h}$ は1.8 $\mu$ mであり、いずれの皮膜もHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜の耐高温酸化特性に匹敵する性能を有することがわかった。
- (4) CoNiCrAlY(S)および(L)合金粉末の粒度分析を行った。この結果、CoNiCrAlY(S)合金粉末は微粒子が含まれているのに対し、CoNiCrAlY(L)合金粉末では約30 $\mu$ m以下の微粒子が含まれておらず、これが皮膜中の酸化物含有量に影響を及ぼすものと考えられた。
- (5) Ar-Heガス条件で溶射施工する際、溶射飛行粒子の速度は、Ar-H<sub>2</sub>ガス使用時よりも、飛行速度が大きくなることがわかった。
- (6) Ar-Heガス条件によるCoNiCrAlY(S)合金粉末の温度と速度を測定した。この結果、Ar-H<sub>2</sub>ガス条件よりも粒子温度が高くなることがわかった。この理由として、CoNiCrAlY(S)合金粉末の体積熱容量が小さいことから酸化時の発熱反応が生じていたことが考えられた。

- (7) それぞれの溶射条件におけるプラズマフレームの観察を行った。この結果、フレームの輝度は溶射皮膜中の酸素量との相関性が認められ、それぞれの溶射条件に対する皮膜特性を裏付けているものと考えられた。また、フレームの輝度の差がMCrAlY合金粉末の発火現象によるものと考えられた。
- (8) 本研究で開発したAPS(Ar-He) -CoNiCrAlY合金皮膜の実機適用を勘案し、1273Kでの引張試験による機械的特性を評価した。その結果、引張強さにおいては高温下でAPS(Ar-H<sub>2</sub>) -CoNiCrAlY合金皮膜とほぼ同等、破断伸びにおいてはHVOF-CoNiCrAlY合金皮膜に比べてやや劣るものの、同皮膜は実機適用に十分な延性を有していることが確認された。

以上のことから、Ar-Heガスを用いて作製したMCrAlY(L)合金皮膜は、皮膜中に含まれる酸化物量が少なく、高温酸化層が薄く生成し、耐高温酸化特性に優れた皮膜が形成できているものと結論付けられる。また、同皮膜の機械的特性評価を行った結果、高温環境下において実機適用に十分な延性を有していることが明らかになった。

## 参 考 文 献

- [1] 蓮井淳，松岡俊夫，溶接学会論文集，Vol.1，No.3，pp.371-377(1983)
- [2] 蓮井淳，溶接学会誌，Vol.58，No.2，pp.106-114(1989)
- [3] 堺英輔，納富啓，溶接学会誌，Vol.54，No.3，pp.164-168(1985)
- [4] 桑嶋孝幸，斉藤貴，千葉晶彦，石田佳範，川村淳，岩手県工業技術センター研究報告，第13号(2006)
- [5] N. Zotov, A. Hospach, G. Mauer, D. Sebold, R. Vaben, Proceedings of International Thermal Spray Conference, pp.662-666(2011)
- [6] A. Sharma, M. C. Nestler, J. Colmenares-Angulo, J. Medrano, J. Rauch, M. Weder, S. Wilson, Proceedings of International Thermal Spray Conference, pp.204-209(2011)
- [7] B. Le Roux, J. Veilleux, Proceedings of International Thermal Spray Conference, pp.695-698(2015)
- [8] Barré C, Bianchi L, Sanchez C, Sauveroché A, Proceedings of International Thermal Spray Conference, pp.541-545(2014)
- [9] D. Toru, A. Quet, H. Piombini, L. Bianchi, R. Echegut, D. De Sousa Meneses, L. Del Campo, P. Echegut, Proceedings of International Thermal Spray Conference, pp.229-235(2015)
- [10] G. Bertolissi, C. Chazelas, G. Bolelli, L. Lusvarghi, A. Vardelle, International Thermal Spray Conference Proceedings, pp.1397-1402(2011)
- [11] C Chazelas, A Vardelle, J P Trelles, Proceedings of International Thermal Spray Conference, pp.375-381(2016)
- [12] 大野悟，奥山秀男，本間一廣，目義雄，日本金属学会誌，第60巻，第3号，pp.318-323(1996)
- [13] R. Viswanathan 著，増山不二光，丸山公一訳，日刊工業新聞社“高温機器部品の損傷メカニズムと寿命評価”，p.561(1993)
- [14] 伊藤義康，斉藤正弘，宮崎松生，本多啓三，材料，Vol.43，No.489，pp.690-695(1994)
- [15] 伊藤義康，斉藤正弘，宮崎松生，日本機械学会論文集(A編)，Vol.62，No.593，pp.156-161(1996)
- [16] 伊藤義康，斉藤正弘，石渡裕，溶接学会論文集，Vol.15，No.4，pp.657-663(1997)

## 総括

高温環境で使用される工業製品，例えばガスタービン動翼や燃焼器においては耐酸化特性が求められる．このため，これらの部品の表面には優れた耐酸化特性を有する MCrAlY 合金皮膜が施工される．これまでに，この特性を最大限に引き出すために LPS 法や HVOF 法が使用されてきた．さらにはコールドスプレー法が開発されるに至っている．しかしながら，これらの成膜方法は減圧環境下など特殊な環境のもとで成膜する必要があるため，成膜時間がかかること，成膜コストが高いことなどが問題とされてきた．一方，一般的な工業製品では大気圧のもとでプラズマ溶射により皮膜が施工(APS)される．APS 法は低コストで，幅広い粉末材料を成膜できるというメリットを有する反面，ガスタービンのような耐酸化特性が求められる工業製品に対しては，以下のような理由によりほとんど適用されることがなかった．

APS 法においては，大気中で成膜するために皮膜中に酸素を取り込み，MCrAlY 合金のもつ耐酸化特性を十分に発揮できないものと考えられている．このため，APS-MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に関する研究は，LPS 法や HVOF 法による MCrAlY 合金皮膜の比較材料として研究されるに留まった．さらには，APS-MCrAlY 合金皮膜の耐酸化特性の改善に注目した研究例は見当たらない．それゆえ，APS 法の成膜プロセスとその成膜メカニズム，さらには酸化反応プロセスを解明することで，高温酸化特性に優れた APS-MCrAlY 合金皮膜の形成ができるのではないかと考えた．

このような背景に鑑みて，本研究では MCrAlY 合金皮膜の過去

の数少ない研究成果に基づき，高温酸化特性として MCrAlY 合金皮膜表面に生成する高温酸化層の成長挙動に着目することとした．そして，成膜方法の違い，原料粉末の粒径の違い，M 成分の違いが高温酸化層の成長挙動に及ぼす影響を詳細に検討することとした．また，詳細な組織観察と化学分析に基づいて，MCrAlY 合金皮膜の酸化反応プロセスについて考察した．この考察結果に基づき，これまで高温部品への適用が困難と考えられていた APS 法を適用可能とするために，最適な成膜方法と，大気中で成膜しても耐酸化特性を保持しうる原料粉末のサイジング化を提案した．これにより，これまでにない耐酸化特性を有する APS-MCrAlY 合金皮膜を形成できる見通しを得た．

本研究で得られた主な成果を以下に要約する．

第1章「緒論」では，はじめに溶射法の種類とその特徴についてサーベイした．引き続き，APS 法のメリットとデメリットを指摘するとともに，APS-MCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性を扱ったこれまでの研究について概説した．最後に，本研究の背景とその目的について述べた．

第2章「溶射法の違いが CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響」では，溶射プロセスに着目した試験を行った．MCrAlY 合金の中でも最も汎用的に使用されている CoNiCrAlY 合金に注目し，LPS 法，HVOF 法，APS 法により成膜した皮膜および CoNiCrAlY 合金粉末そのものの高温酸化特性について調べた．その結果，以下の成果を得た．

- (1) CoNiCrAlY 合金表面に生成する高温酸化層は，曝露時間とともにべき乗則に従って成長する．
- (2) 曝露時間 25h の高温酸化層厚さを  $\delta_{25h}$  とし，この厚さに基づいて各皮膜の耐酸化特性を評価した．その結果，APS-CoNiCrAlY 合金皮膜の高温酸化層の厚さが最も厚く，LPS-CoNiCrAlY 合金皮膜，粉末，HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜の順に薄くなっていく．よって、耐高温酸化特性は HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜が最も優れていた．
- (3) LPS，HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜では，スプラットバウンダリーを超えて Al が拡散すること，また APS-CoNiCrAlY 合金皮膜と粉末では，単一粒子内で Al が移動することを組織観察結果に基

づき指摘するとともに，これらの拡散プロセスが皮膜の耐酸化特性を特徴づけていることを明らかにした．

第3章「MCrAlY合金皮膜におけるM成分が高温酸化特性に及ぼす影響」では，溶射粉末に着目した試験を行った．溶射プロセスをAPS法に限定し，MCrAlY合金におけるM成分(M=CoNi,NiCo,Ni)，ならびに原料粉末の平均粒径の違いが高温酸化特性に及ぼす影響について調べた．その結果，以下の成果を得た．

(1)平均粒径の大きなMCrAlY合金粉末により成膜したMCrAlY(L)皮膜において耐酸化特性が優れていた．

(2)皮膜中に含まれる酸素量を調べた．これにより，MCrAlY(L)皮膜中に含まれる酸化物は，平均粒径の小さなMCrAlY(S)皮膜よりも少ないことがわかった．これは，粉末の比表面積の影響を強く受けたことによるものと考えられる．

(3)高温曝露試験後の組織観察ならびに化学分析の結果，MCrAlY合金中に含まれるAl元素が皮膜中の酸化物と反応して，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物となり，皮膜表層へのAlの拡散を阻害していることが明らかとなった．

以上のことから，APS-MCrAlY合金皮膜の耐酸化特性を改善するには，Al含有量が多く，比較的粒度の大きいMCrAlY合金粉末を選択すれば良いことがわかった．

第4章「優れた耐酸化特性を有するAPS-MCrAlY合金皮膜を形成するための溶射施工条件の最適化」では，溶射条件に着目した試験を行った．比較的粒径の大きいCoNiCrAlYおよびNiCoCrAlY合金を対象に，Ar-He混合ガスを作動ガスに用いたAPS法にて皮膜を成膜し，その高温酸化特性を調べた．また，溶射プロセス中に，溶射飛行粒子の温度と速度を測定し，皮膜の組織形成メカニズムについて考察した．あわせて，成膜した皮膜の機械的特性についても調べた．その結果，以下の成果を得た．

(1)プラズマ作動ガスにAr-Heガスを選択し，MCrAlY(L)合金粉末を使用して皮膜形成することで，皮膜中に含まれる酸素量が大幅に減少することがわかった．

(2)曝露時間25hの高温酸化層厚さ $\delta_{25h}$ に基づき，耐酸化特性を調べた結果，Ar-HeガスによるAPS-MCrAlY合金皮膜の耐酸化特性はHVOF-MCrAlY合金皮膜のそれとほぼ同等であることが確認

された。

(3)溶射飛行粒子の温度，速度の計測結果から，CoNiCrAlY(L)粉末では粒子温度が低下し，粒子速度が速くなっていることがわかった．このような条件下で粒子が基材表面に堆積したために，MCrAlY 合金皮膜中の酸化物量が著しく低減し，かつ緻密化したものと考えられた．

(4)CoNiCrAlY(L)合金粉末を使用し，Ar-He プラズマ作動ガスによって形成した APS(Ar-He) -CoNiCrAlY 合金皮膜の実機適用を勘案し，1273Kでの引張試験による機械的特性を評価した．その結果，引張強さにおいては高温下で APS(Ar-H<sub>2</sub>) -CoNiCrAlY 合金皮膜とほぼ同等，破断伸びにおいては HVOF-CoNiCrAlY 合金皮膜に比べてやや劣るものの，同皮膜は実機適用に十分な延性を有していることが確認された．

以上のように，APS法による MCrAlY 合金皮膜の酸化メカニズムを明らかにした．さらに，MCrAlY 合金粉末材料の選択や異なるプラズマ作動ガスによる溶射条件など，複数のプロセス技術を複合化することにより，耐酸化特性に優れた APS-MCrAlY 合金皮膜の形成が可能となることが明らかとなった．

今後は，本研究で開発した皮膜の適用拡大に向けて，

(1)本研究で開発した APS-MCrAlY 合金皮膜がセラミック遮熱コーティング TBC のアンダーコートとして適用された時，同合金皮膜の耐酸化特性が十分発揮されているか，

(2)APS-MCrAlY 合金皮膜のさらなる長時間高温曝露試験による耐久性評価を行い，品質保証する，  
などが挙げられる．

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり，終始懇切なご指導とご教示を賜りました東京理科大学工学部 機械工学科 荒井正行 教授に心より感謝申し上げます．また，東京理科大学 佐々木信也 教授，中曽根祐司 教授，向後保雄 教授，荻原慎二 教授には，ご多忙中にもかかわらず，本論文の作成におきまして有益なご助言や懇切なご指導をいただきました．ここに厚くお礼申し上げます．

本論文は，工業的に有用な溶射皮膜の実用化研究の一環として，トーカロ株式会社内で実施されたものであり，著者が同社溶射技術開発研究所にて行った研究成果をまとめたものです．本論文をまとめる機会を与えていただきましたトーカロ株式会社 社長三船法行博士，専務取締役 木村一郎氏，ならびに取締役 伊藤義康博士には，心からお礼申し上げます．また，トーカロ株式会社 管理本部ならびに工場の関係各位にも大変お世話になりました．厚くお礼申し上げます．さらに，私の研究に多大なる協力をいただいた西迫駿氏，進藤亮太氏，神野晃宏氏をはじめとするトーカロ株式会社 溶射技術開発研究所 所員の方々に心からお礼申し上げます．

最後に，機会あるごとに激励をいただきました首都大学東京 理工学研究科 高橋智 准教授，ならびに我が恩師，元トーカロ株式会社 技術顧問 原田良夫博士には心から感謝申し上げます．

# 研究業績

## 本学位論文の査読付き論文リスト

1. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”CoNiCrAlY 皮膜の高温酸化特性に及ぼす溶射プロセスの影響”, 材料, Vol.65, No.4(2016) pp313-318
2. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”大気圧プラズマ溶射による MCrAlY 皮膜の高温酸化特性”, 材料, Vol.65, No.10(2016) pp700-705
3. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”粉末粒径が CoNiCrAlY 皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響”, 溶射, Vol.53, No.1(2016) pp9-11

## 本学位論文の口頭発表リスト

1. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”大気中プラズマ溶射による MCrAlY 皮膜の高温酸化特性”, 日本溶射学会第 100 回全国講演大会, 穂の国とよはし芸術劇場プラット(愛知), (2014)
2. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”溶射プロセスが CoNiCrAlY 皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響”, 日本材料学会第 52 回高温強度シンポジウム, ロワジールホテル函館(北海道), (2014)
3. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”粒径の異なる粉末によって形成した APS-MCrAlY 皮膜の高温酸化特性”, 日本溶射学会第 101 回全国講演大会, 大阪大学中之島センター(大阪), (2015)
4. 西迫 駿, 水津 竜夫, 荒井 正行, ”粉末粒径が CoNiCrAlY 皮膜の高温酸化特性に及ぼす影響”, 日本溶射学会第 101 回全国講演大会, 大阪大学中之島センター(大阪), (2015)
5. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”CoNiCrAlY 合金粉末の高

温酸化特性と重量変化”, 日本溶射学会第 102 回全国講演大会,  
機械振興会館 (東京), (2015)

6. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”大気中プラズマ溶射による  
MCrAlY 皮膜の高温酸化特性”, 日本材料学会第 53 回高温強  
度シンポジウム, 和倉温泉観光会館 (石川), (2015)

7. 水津 竜夫, 西迫 駿, 荒井 正行, ”溶射条件の最適化による  
APS-MCrAlY 合金皮膜の耐酸化特性改善”, 日本溶射学会第 103  
回全国講演大会, 大阪たかつガーデン (大阪), (2016)

8. Tatsuo Suidzu, Syun Nishizako, and Masayuki Arai, “High  
Temperature Oxidation properties of Atmospheric plasma sprayed  
CoNiCrAlY coatings”, APCFS2016: Asia-Pacific Conference on  
Fracture and Strength 2016 (TOYAMA)