

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：22604
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560703
 研究課題名（和文）遮熱コーティングの微視的様相に着目したクリープ及び疲労損傷機構の解明
 研究課題名（英文） Failure analysis based on microstructural features of thermal barrier coatings under creep and fatigue loadings
 研究代表者
 高橋 智（TAKAHASHI SATORU）
 首都大学東京 大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：80260785

研究成果の概要（和文）：遮熱コーティング（TBC）の損傷挙動その場観察装置を開発し、クリープ及び疲労損傷挙動をコーティング組織と関連付けて調べた。クリープ負荷ではトップコート組織の影響は軽微であるが、疲労負荷ではトップコート内の存在するセグメントき裂先端やトップコート／ボンドコート界面性状がき裂発生と密接に関連していることを明らかにした。さらに TBC の耐はく離性評価や種々の負荷条件を考慮した多元的損傷抵抗評価法を提案した。

研究成果の概要（英文）：An in-situ observation apparatus of failure behavior of thermal barrier coating (TBC) was developed and crack initiation sites and the crack propagation behavior in connection with the microstructure of TBCs under creep and fatigue loadings was investigated. The failure behavior was found to depend strongly on the loading conditions and the microstructure of TBC. Under static creep loadings, the TBC exhibited the typical creep rupture behavior regardless of the top-coat microstructure. Under dynamic fatigue loadings, on the other hand, many fatigue cracks initiated not only from the tips of segmentation cracks in the top-coat but also from the top-coat/bond-coat interface. Furthermore, the spalling resistance of TBC was investigated and the multifactor evaluation method of TBC under various loadings was proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：遮熱コーティング、その場観察、損傷解析

1. 研究開始当初の背景

CO₂排出削減を中心とする地球環境問題等の観点から、発電プラントをはじめとする化石燃料使用によるエネルギー変換機器の高温・高効率化への要請は近年一層強くなっている。その中核となる複合サイクル火力発電用先進型ガスタービンでは、燃焼器や静翼部のみならず、機械的負荷が作用する動翼部ま

でのにも遮熱性に優れた遮熱コーティング（TBC）の導入が必要不可欠となっている。耐久性および信頼性に優れた TBC には、熱衝撃や高温酸化だけでなく、クリープや高温疲労負荷に対する信頼性保証が緊急課題となっており、負荷条件と組成・組織とを関連付けた損傷機構の解明が必要不可欠であるが、未だ十分な損傷解析がなされていないの

が現状である。さらに実機 TBC には、適用部位によって作用する負荷条件が異なるため、様々な観点からの損傷評価が必要である。

2. 研究の目的

(1)TBC のクリープおよび疲労損傷挙動のその場観察

最新の顕微鏡観察装置を購入して先行研究で開発した損傷挙動のその場観察装置に組み込み、装置の改良を行う。この装置を用い、プラズマ溶射法で作製した TBC のクリープおよび疲労損傷挙動のその場観察を実施し、負荷様式および TBC 組織因子とを関連付けた損傷機構の解明を行う。

(2)TBC の耐はく離性評価

TBC を構成するセラミックトップコート(TC)のはく離は、実用上深刻な問題となる。そこで熱衝撃試験と密着試験方法を組み合わせた耐はく離性試験を行い、熱負荷に対する TBC の耐はく離特性を明らかにする。

(3)TBC の多元的損傷抵抗評価方法の提案

様々な負荷に対する TBC の損傷挙動を評価するために、TBC 部材内部に生じる応力勾配を考慮した曲げ疲労損傷挙動のその場観察と、TBC 端部からのはく離挙動を評価するためのせん断試験を実施する。これらの結果に基づく TBC の多元的損傷提供評価法の提案を試みる。

3. 研究の方法

(1)TBC のクリープおよび疲労損傷挙動のその場観察

①TBC 試験片

基材合金として Ni 基超合金を用い、標準熱処理を施した後、矩形断面の平行部をもつ特殊丸棒試験片を機械加工した。試験片の平行部両側面に対して、プラスト処理後、ボンドコート(BC) (CoNiCrAlY) 粉末を減圧プラズマ溶射 (VPS) で被覆し、次にトップコート(TC)として製造方法が異なる 2 種類の YSZ ($ZrO_2\text{-}8\text{mass}\%Y_2O_3$) 粉末を大気プラズマ溶射 (APS) によって被覆した。これによって TC 組織が異なる 2 種類の TBC 試験片を作製した。

②損傷挙動のその場観察方法

改良した損傷挙動のその場観察装置の模式図と観察の様子を図 1、2 に示す。装置は、TBC システムの組織を観察するための CCD カメラ付きデジタルマイクロスコップ、試験片を加熱するための赤外線イメージ炉および試験片に種々の機械的荷重を負荷するための疲労試験機から構成されている。

試験手順は、試験片平行部の断面を鏡面研磨した後、試験片を装置に取り付け、赤外線イメージ炉で所定の温度まで加熱し、試験片の温度が十分に安定した後、所定の機械的負荷を試験片に与えた。所定の時間間隔 (また

サイクル) で一時中断し、平行部の領域を 30 分割し、断面組織をモニター上で 500 倍まで拡大することによって個々の領域を綿密に観察した。結果的に試験片 1 本につき、500 ~ 1000 枚の組織写真を撮影し、き裂発生・進展挙動を綿密に評価した。

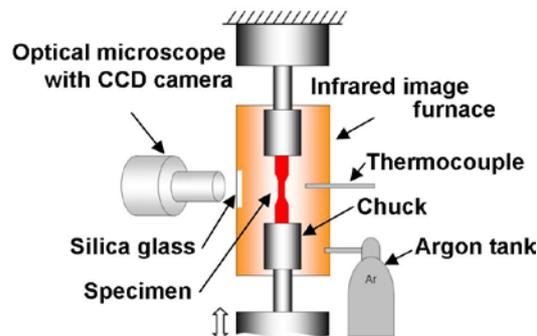


図 1 TBC 損傷挙動のその場観察装置の概略図



図 2 損傷挙動のその場観察の様子

(2)TBC の耐はく離性試験方法

TBC の耐はく離性は、ISO 14188 に従って評価した。試験片は、円板状基材 (直径 25mm x 板厚 4mm) の両面に BC として CoNiCrAlY を APS で被覆した後、TC として $ZrO_2\text{-}8\text{mass}\%Y_2O_3$ (YSZ), $La_2Zr_2O_7$ (LZ) または Al_2O_3 を APS で被覆した。加熱装置として電気炉を用い、試験温度は 400 ~ 1000°C (大気中) とした。所定の温度で試験片を 10 分間保持した後、直ちに 20°C の冷却水槽で水冷した。すなわち、熱衝撃温度差 (ΔT) の範囲は、380 ~ 980°C である。その後、外観が健全な試験片について、引張密着強さ試験を実施した。

(3)TBC の多元的損傷抵抗評価方法

①TBC 試験片

基材として Ni 基超合金を用い、溶射プロセス条件を変化させて数種類の TBC 試験片を作製した。基材表面に BC として CoNiCrAlY 粉末を APS, VPS または高速フレーム溶射 (HVOF) によって溶射した。TC として製造方法が異なる 2 種類の YSZ 粉末を

大気プラズマ溶射 (APS) によって被覆した。さらに一部の試験片に対して、大気中にて 1100°C・100 時間の高温酸化処理を施した。

② 曲げ疲労およびせん断試験方法

作製した 4 点曲げ疲労試験装置の概略を図 3 に示す。電気油圧サーボ式疲労試験機に取り付けた専用ジグに板状試験片をセットし、室温にて TBC の TC に引張または圧縮負荷を加えながら、鏡面仕上げ研磨を施した試験片側面をデジタルマイクロスコープでその場観察した。さらに試験片中央部の基材表面にひずみゲージを貼り、損傷挙動をひずみ量と関連付けて評価した。複数のき裂が基材に達した時点、もしくはき裂が界面と平行に短スパン全域まで進展した時点を試験終了とした。

せん断試験法の概略を図 4 に示す。板状試験片から小型試験片を切り出し、TC 表面にひずみゲージを貼付し、万能試験機にて超硬ブロックを速度 1mm/min で押込み、TC をせん断はく離させ、荷重—変位および荷重—ひずみ曲線を計測した。試験後には、破面観察も実施した。

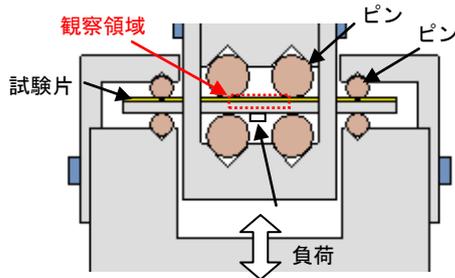


図 3 4 点曲げ疲労試験の概略図

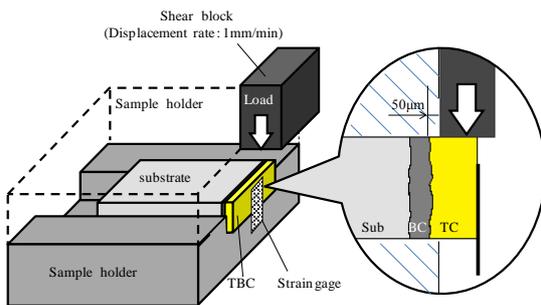


図 4 せん断試験の概略図

4. 研究成果

(1) TBC のクリープおよび疲労損傷挙動

TBC のクリープ損傷の典型例として、800°C で最大応力 500 MPa の条件下における典型的クリープ損傷挙動を図 5 に示す。図中の数字は、クリープひずみ (%) を表している。最大応力 350 MPa の条件下における損傷挙動は、500 MPa のものと本質的に同じ

であった。基材内におけるクリープひずみの増加に伴って TC 層内に存在する多数のセグメントき裂が TC/BC 界面へ向かって進展し、開口した。しかし、TC のはく離および BC 層中へのセグメントき裂の進展は、全く

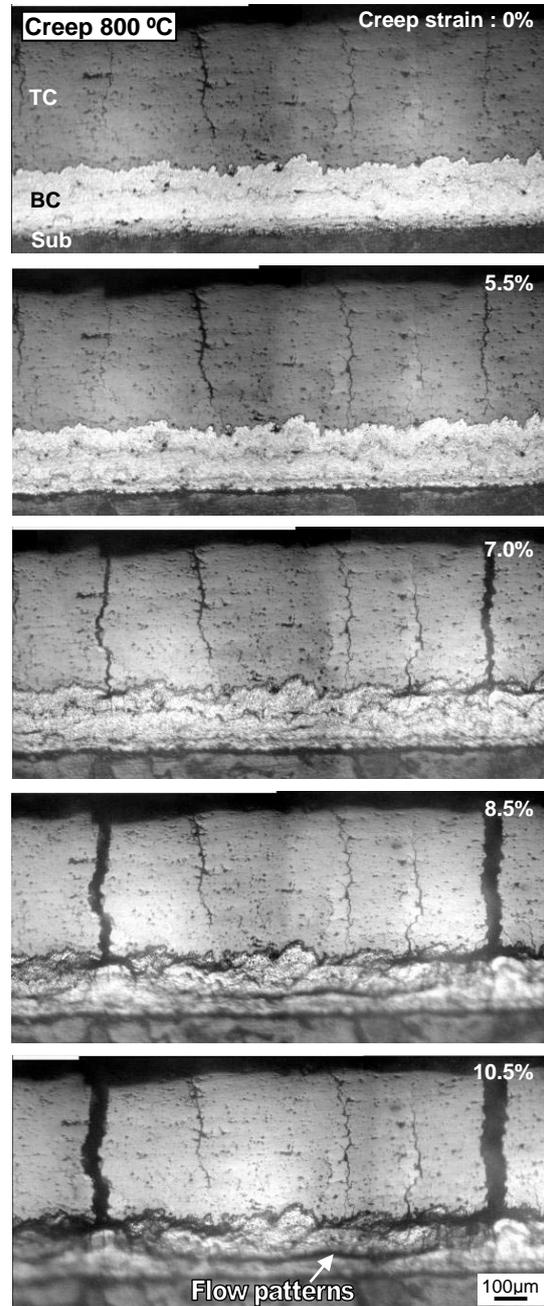


図 5 TBC の典型的クリープ損傷挙動 (800°C、最大応力 500MPa)

観察されなかった。クリープひずみが約 8% を超えると、BC 層内において、セグメントき裂先端間を連結するように黒色の流れ模様が多数出現した。このようなクリープ損傷の様相は、900°C における引張損傷の様相と類似しており、BC 層の機械的特性に起因していると考えられる。CoNiCrAlY 系 BC 層では、600~800°C の温度域に延性—ぜい性遷

移温度 (DBTT) が存在することが良く知られている。したがって、BC 層の DBTT 以上の高温域、例えば 800°C では BC 層は容易に塑性変形が可能なので、黒色の流線模様は大規模な塑性変形の痕跡を表していたものといえる。それゆえ、クリープ負荷条件下では、BC 層内の大規模な塑性流動に起因する応力緩和によって、TC のはく離、BC 層および基材内部へのセグメントき裂の進展が効果的に抑制されたものと考えられる。したがって、静的クリープ負荷条件下では、TBC の損傷挙動に及ぼす TC 組織の影響は軽微であり、むしろ BC の DBTT に関連した機械的特性が非常に重要である。

一方、典型的疲労損傷挙動を図 6 に示す。TC 内にセグメントき裂が存在する場合には、き裂先端が疲労き裂の起点として作用した。TC 内にセグメントき裂がない TBC では、TC/BC 界面から疲労き裂が発生し、BC や基材内部へ進展することが、20°C だけでなく 800°C においても観察された。さらに疲労き裂は、TC/BC 界面の幾何学形状が凹部の箇所から発生する傾向にあった。これらのき裂

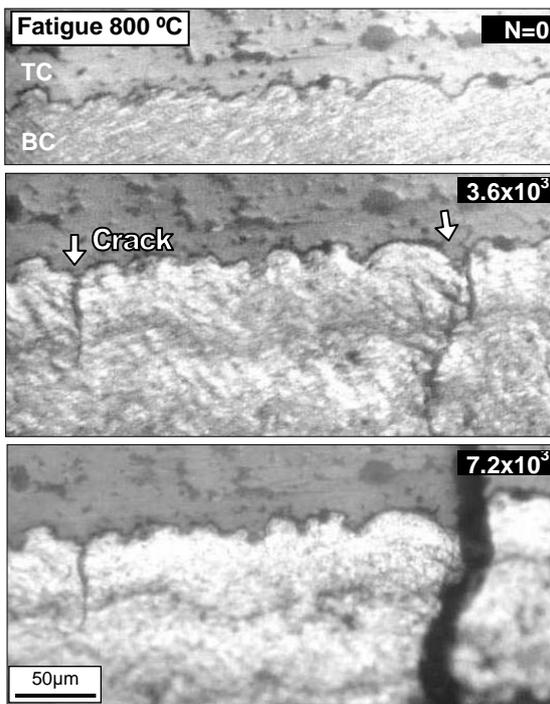


図 6 TBC の典型的疲労損傷挙動 (800°C、最大応力 500MPa)

発生源は、疲労試験中に TC/BC 界面の幾何学形状などの要因に依存して発生する局所的な高引張応力場と密接に関連していると思われる。それゆえ、TC/BC 界面の複雑な形状は、アンカー効果による TC 層の密着性改善に有効であるが、疲労負荷条件下では、き裂発生源を提供する危険性も示唆される。

(2)TBC の耐はく離性評価

図 7 は、3 種類の TBC 試験片における熱衝撃温度差と密着強さとの関係を示す。TC が Al_2O_3 の場合、熱衝撃負荷を受けていない試験片は YSZ-TBC や LZ-TBC に比べて高い密着強さを示すが、熱衝撃負荷を受けると、熱衝撃温度差の増加に伴って密着強さは急激に低下し、熱衝撃温度差 780°C 以上では熱衝撃を与えた時点で TC 全面が完全にはく離した。LZ-TBC では、熱衝撃負荷を受けていない試験片の密着強さは低いものの、 Al_2O_3 の場合と同様に熱衝撃温度差の増加に伴い、密着強さは低下する。これに対して YSZ-TBC の密着強さは、熱衝撃温度差を増加させてもほとんど変化しない。さらに温度差 880°C の熱衝撃負荷を 10 回繰返し与えた場合でも、熱衝撃を受けていない試験片と同程度の密着強さを保っている。これらの結果を基に相対密着強さが 30% 低下する各データに着目し、各 TBC の熱衝撃抵抗を求めると、TC が Al_2O_3 の場合は約 500°C、LZ の場合は約 700°C であるのに対し、YSZ の場合は 880°C 以上となり、TBC の TC として現在汎用されている YSZ 皮膜が優れた耐はく離性を有することが定量的に確認できた。

熱衝撃温度差の増加に伴う密着強さの低下原因は、熱衝撃時に発生する熱応力と密接に関連している。そこで、3 種類の TC の熱膨張係数を比較すると、 Al_2O_3 皮膜：約 $7.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、LZ 皮膜：約 $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、YSZ 皮膜：約 $10\text{-}11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と報告されている。

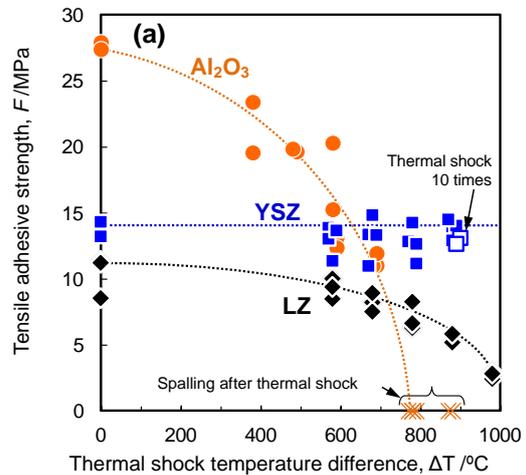


図 7 各種 TBC の熱衝撃抵抗

これらに比べて BC と基材の熱膨張係数は大きいので (約 $15 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)、TC と基材 (BC を含む) との熱膨張係数差から生じる熱応力は、 Al_2O_3 の場合が最も高く、次に LZ、YSZ の順に低くなるであろう。それゆえ、熱衝撃時に高い熱応力を発生する Al_2O_3 の熱衝撃抵抗が低く、熱応力が低い YSZ が優れた熱衝撃抵抗を示したものといえる。

(3)TBCの多元的損傷抵抗評価

複数の機械的負荷に対する多角的な評価を実施するためにレーダーチャートによる損傷抵抗評価法を試みた。評価パラメータとして、引張負荷に対する静的引張臨界ひずみと静的引張臨界荷重、動的な引張負荷に対してはBC内へき裂が侵入した際のサイクル数、圧縮負荷に対する静的圧縮臨界ひずみと静的圧縮臨界荷重、せん断負荷に対する臨界ひずみとせん断臨界荷重の計7つを取り上げた。汎用の条件で作製したTBC試験片の結果を基準として作製条件が異なる各種試験片の特徴を相対的に比較検討した。

多角的評価例として、高温酸化の影響を調べた結果を図8に示す。TBCが高温酸化を受けることによって、特にせん断負荷や静的圧縮負荷に対して損傷抵抗が著しく低下することが明らかとなった。この原因として、高温下で長時間熱暴露すると、TC層の焼結が進行すると同時に、TC/BC界面にはBCの高温酸化に伴うTGO (Thermally grown oxide) が生成する。TGOの生成は、TGO近傍のTC内に圧縮応力を発生させ、微視き裂の発生を助長することが報告されている。今回のせん断試験や圧縮負荷試験では、ともにTC/BC

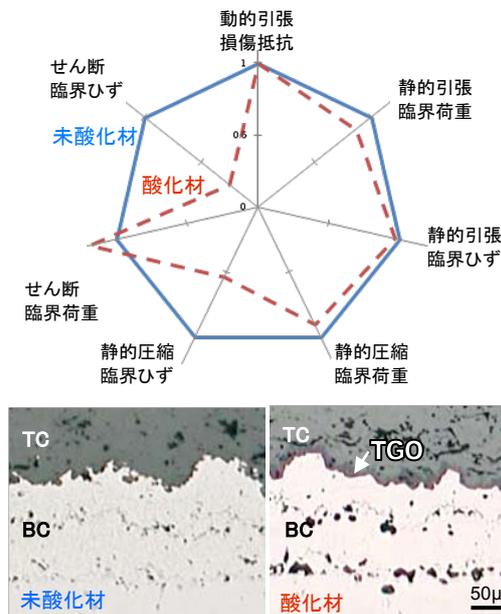


図8 TBCの多元的損傷評価例
(高温酸化の影響)

界面近傍のTC内ではく離することから、TCの焼結やTGOの生成が損傷抵抗を低下させたと考えられる。このように種々の負荷条件を考慮した多面的損傷評価法の提案は、今後一層重要となるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ①高橋 智、原田良夫、プラズマ溶射遮熱コーティングのクリープおよび疲労損傷挙動のその場観察、日本機械学会論文集A編、査読有、76巻767号、2010、64-70

[学会発表] (計4件)

- ①原田知尚、高橋 智、荒井正行、水津竜夫、遮熱コーティングの引張損傷挙動のその場観察、日本機械学会関東支部第19期総会講演会、2013年3月16日、東京(首都大学東京)
- ②Tomoyuki Nagaya, Satoru Takahashi, In-situ observation of failure behavior for plasma sprayed thermal barrier coating under mechanical bending loading, The 5th Asian Thermal Spray Conference (ATSC 2012), 2012年11月26日、茨城(つくばコンベンションセンター)
- ③原田知尚、高橋 智、遮熱コーティングシステムのクリープおよび疲労損傷挙動のその場観察、日本機械学会関東学生会第51回学生員卒業研究発表講演会、2012年3月、千葉(日本大学)
- ④Satoru Takahashi, Naoto Hirano 他4人, 1番目), Thermal shock resistance of plasma-sprayed thermal barrier coatings, International Thermal Spray Conference (ITSC) 2011, 2011年9月、ドイツ(ハンブルグ)

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 智 (TAKAHASHI SATORU)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80260785

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし