

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 3月31日現在

機関番号：12701  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760662  
 研究課題名（和文） 測定応力に基づく遮熱コーティングシステムでの剥離の定量評価と剥離抑制機構の付与  
 研究課題名（英文） Evaluation of delamination on thermal barrier coatings by stress measurement and addition of strengthening mechanism  
 研究代表者  
 長谷川 誠（HASEGAWA MAKOTO）  
 横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号：50376513

研究成果の概要（和文）：Ni基超合金にBC層（耐酸化性）とTC層（遮熱性）を施工して作製される遮熱コーティングシステム（TBCs）では、実使用環境下においてTC/BC界面に $Al_2O_3$ （TGO）層が生成し、成長に伴う残留応力の増大によりTGO/BC界面に剥離が生じ、TC層が脱落するのが問題となっている。本研究ではTGO層中の局所的な残留応力成分を電子後方散乱法により取得できるEBSDパターンのゆがみから直接応力成分を決定するウィルキンソン法を用いて同定した。さらに、金属BC層の塑性変形により剥離進展時の界面剥離エネルギーを増大させて界面剥離を抑制する機構を付与した新規TBCsを開発した。

研究成果の概要（英文）：Thermal barrier coating systems (TBCs) have been widely used to increase the operating temperature of hot section components in gas turbines blades and vanes. TBCs usually consists of outer oxide ceramics top coat (TC) layer and inner intermetallic bond coat (BC) layer in order to protect the Ni-base superalloy from high temperature and oxidation. During the service, TGO forms and this formation increases the residual stress of the coating. Delamination of TGO/BC interface occurs because of the increasing residual stress and finally TC layer spall off from the TBCs. In this research, local stress components were evaluated by Wilkinson method where the stresses were decided by the distortion of the EBSD pattern. Further, high toughened TBCs were formed by using the stress dissipation of the BC layer due to the low yield stress by heat treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：界面強度、ひずみエネルギー解放率、応力測定

## 1. 研究開始当初の背景

火力複合発電プラントなどにおけるガスタービンの高効率化と低炭素化を目指し、タービン翼にセラミックスを施して強制空冷とコーティングの低熱伝導により力を受け持つNi基超合金を約200K高い温度域で使用可能にする技術が用いられている。この種

のコーティングは遮熱コーティングシステム（TBCs）と呼ばれ、耐酸化性を有するCo-Ni-Cr-Al-Yの合金から成る金属ボンドコート（BC）層と遮熱性を有するセラミックストップコート（TC）層から構成される。

TBCsでは、使用中に $Al_2O_3$ 酸化物（TGO）層がTC/BC界面に生成し、TGO層の成長に

より残留応力が增大するため、TGO/BC 界面に残留応力による剥離が生じ TC 層が脱落する。TC 層の脱落は超合金の劣化を急速に進行させるため、**1) TGO 層中の残留応力測定**により局所的な応力成分や分布を同定し、剥離発生に最も関係のある応力成分を見出して局所的に生じる界面剥離を理解するとともに **2) 界面剥離を抑制する機構の付与**が求められている。1)および2)のそれぞれについて着目した国内・国外の研究は、主に以下に示す通りである。

**1) TGO 層の残留応力測定**に関する国内外の研究は、主に X 線や放射光を用いて行われているが、原理的に応力成分を求められないため、TBCs 全体の平均的な応力のみでしか議論が為されていない (D.W.Jordan et al.(1993))。また、レーザーを用いた蛍光分光法による応力測定も行われている (D.R.Clarke et al.(1999))。局所的な応力分布は求まるものの、空間分解能が十数 $\mu\text{m}$ 程度であり、測定領域内は多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の領域のため等方的な材料とみなされ、各方向の応力成分の平均的な応力でしか評価できず、結晶方位の異方性を利用しての応力成分の同定ができない。このように、局所的な場所による応力成分を実験的に求めて剥離現象との関連を調べた報告は極めて少なく、不明な点が多い。これが信頼性向上にあたっての障害となっている。

**2) TGO/BC 界面での剥離を抑制する手法**として、Pt や Hf の BC 層への添加が欧米を中心に提案されている。しかし、Hf や Pt の添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  界面での剥離強度の向上は第一原理計算では良くても 10 数  $\text{J}/\text{m}^2$  である (Smith JR et al.(2007))。一方、報告者は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  界面において、Cu の降伏応力が約 60% 低下すると界面剥離強度が $\sim 50$  から $\sim 200\text{J}/\text{m}^2$  へ約 4 倍になることを明らかにした。この事実は、界面剥離強度の向上には金属層における塑性変形の利用が有効であることを示している。これは TBCs のみならず、セラミックス/金属界面を有する異なる材料系においても同様に適用可能である。しかし、これまで、金属 BC 層の塑性変形 (降伏応力制御) に注目した剥離抑制の試みは国内外に無く、どのような BC 層の組織がコーティングの剥離抑制に最適であるか、系統的な検討も為されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、新規に開発する剥離抑制機構を付与した遮熱コーティングシステムを対象に、TGO 層の応力成分や分布を同定し、測定結果から TBCs の応力基準での界面剥離機構や剥離開始条件を解明することである。応力成分は、電子後方散乱法により取得できる EBSD パターンから結晶方位とゆがみを

検出し、結晶方位から結晶の向きによる弾性定数を、ゆがみからは各成分のひずみ成分をもとめることで直接応力成分を決定するウィルキンソン法を用いて実験的に求めた。さらに、BC 層の塑性変形を積極的に利用して残留応力を緩和させ、かつ、塑性変形により剥離進展時の界面剥離エネルギーを増大させて剥離を抑制する機構を開発し、耐剥離性に優れた新規 TBCs の作製プロセスを確立させた。BC 層の組織制御を加熱で行い、BC 層の降伏応力を制御し、剥離先端の塑性域を大きくして界面剥離エネルギーを向上させることで、TGO/BC 界面での界面剥離を抑制し、耐剥離性を向上させることを試みた。

## 3. 研究の方法

高速フレーム溶射法あるいはコールドスプレー法によって BC 層をコーティングした材料に対し、異なる熱処理条件で BC 層のみを組織制御する。その後、大気プラズマ溶射法によって TC 層をコーティングし TBCs を作製する。作製した TBCs に対して大気熱暴露を行い、熱暴露前後における BC 層での降伏応力、TGO 層での残留応力成分、そして TBCs での界面剥離特性を測定することで BC 層の組織制御が界面剥離に与える効果を実験的に検討し、耐剥離性に優れる TBCs 作製条件を複数選抜する。その後、選抜した耐剥離性に優れる複数の TBCs に対して実使用を模擬した熱サイクルおよび熱・力学的負荷試験を行う。熱サイクルや熱・力学的負荷の違いが界面剥離に与える影響を TGO 層での残留応力成分や TBCs の界面剥離特性の測定により評価し、最適な新規 TBCs の作製プロセスを確立する。

### (1) 遮熱コーティングシステムの作製

**①BC 層のコーティング条件:** 高速フレーム溶射あるいはコールドスプレー法によって CoNiCrAlY 合金と NiCoCrAlY 合金を BC 層として Ni 基超合金へコーティングする。異なるガスのフロー速度や溶射距離(300 $\sim$ 400mm)、パウダー送り量(50 $\sim$ 70g/min)で高速フレーム溶射を、異なるガス圧力(最大 5MPa)や温度( $\sim 1173\text{K}$ )でコールドスプレーを行う。形成した BC 層の空孔率とコーティング条件の関係を実験的に検討し、空孔率の低い緻密な BC 層を熱処理を行う候補材料として選定する。

**②BC 層の熱処理条件の確立:** BC 層を加熱し、BC 層の組織制御を施す。真空熱処理を 1413K にて種々の時間熱処理を施し、BC 層のみが組織変化し、降伏応力が低いと予想される結晶粒径の大きい複数の熱処理条件を選定する。選定後、8wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  を大気プラズマ溶射法によって TC 層をコーティングし TBCs を作製する。

## (2)熱暴露した TBCs の評価 (複数候補選定)

①硬さ試験による BC 層の降伏応力の評価：選定した複数条件の TBCs に対して大気熱暴露を温度(1173~1423K)、時間(10~400h)を変えて行う。熱暴露前後での BC 層に対して微小硬度計により降伏応力を評価する。

②TGO 層の残留応力成分評価：熱暴露後の TBCs に対して、TGO 層の残留応力成分を EBSD パターンのゆがみから求めるウィルキンソン法から測定し、TBCs の応力基準での界面剥離機構や剥離開始条件を検討する。また、組織制御した BC 層の降伏応力の低下が TGO 層の残留応力の緩和に与える効果を評価する。この手法によって、剥離発生に最も関係のある応力成分および応力値を特定することができる。

③ TBCs の界面剥離特性の評価：界面剥離の進展はせん断負荷によって生じるため、大気熱暴露前後により組織変化した TBCs に対して、せん断負荷による界面剥離強度(界面剥離ひずみエネルギー解放率)を測定する。試験片は Pushout 試験片を用いる。界面への予き裂は、負荷方向に繰り返し負荷を加えることで導入するかノッチを入れることで対応した。組織制御した BC 層の降伏応力の低下がせん断強度の向上に与える影響を評価し、残留応力成分の測定結果を考慮して候補となる作製プロセスを選定する。

## (3) 熱サイクルおよび熱・力学的負荷を加えた TBCs の評価 (最適材料の選定)

① 熱サイクルおよび熱・力学的負荷試験：選定した候補 TBCs に対して、実使用環境を模擬した TC 層側からの加熱による熱サイクルおよび熱・力学的負荷を加える。熱サイクルは、実使用環境に近い温度(1273~1423K)にて1時間毎の熱サイクルを加える。熱・力学的負荷も 1273~1423K における1時間毎の熱サイクルとともに、異なる繰り返し負荷応力(20, 40, 60 MPa)を加える。熱サイクルおよび熱・力学的負荷を加えた剥離前の TBCs を対象に、BC 層の降伏応力、TGO 層の残留応力成分、TBCs のせん断剥離特性を評価し、BC 層、TC 層のコーティングおよび熱処理条件の実使用環境下での有効性を確認する。さらに、TC 層が剥離するまで TBCs に熱サイクルおよび熱・力学的負荷を加えて寿命を評価する。

② 結果のまとめ： TBCs の応力基準での界面剥離機構や剥離開始条件に与える影響を TGO 層での応力成分や最大応力値、応力状態を基に明らかにする。また、TBCs のせん断負荷による界面剥離特性や寿命の評価から最適なプロセス条件を見出して剥離抑制機構を付与した耐剥離性の高い、新規遮熱コーティングシステムを実現する。

## 4. 研究成果

### (1) 作製した TBCs の組織と硬さ

図1は種々の条件でBC層を1413Kにて熱処理した後にTC層を施工したTBCsである。熱処理を施す前では、暗い相の単相にみえるが(図1(a))さらに詳細に観察すると、細かい明るい相のβ相と暗い相のγ相の混合相であることがわかった。1413Kで1時間熱処理を施した場合、BC層の表面付近にβ相が多く存在するが、それ以外の領域ではβ相とγ相の混合層となっている(図1(b))。さらに熱処理時間を10時間(図1(c))、50時間とすると、暗いβ相は消滅し、γ相の単相領域となることが分かる。図2は熱処理後のBC層の硬さをまとめた結果である。熱処理前の状態で500HV程度であったが、熱処理を1時間、10時間と実施すると硬さは330HV程度にまで低下し、その後、若干上昇する傾向にあった。

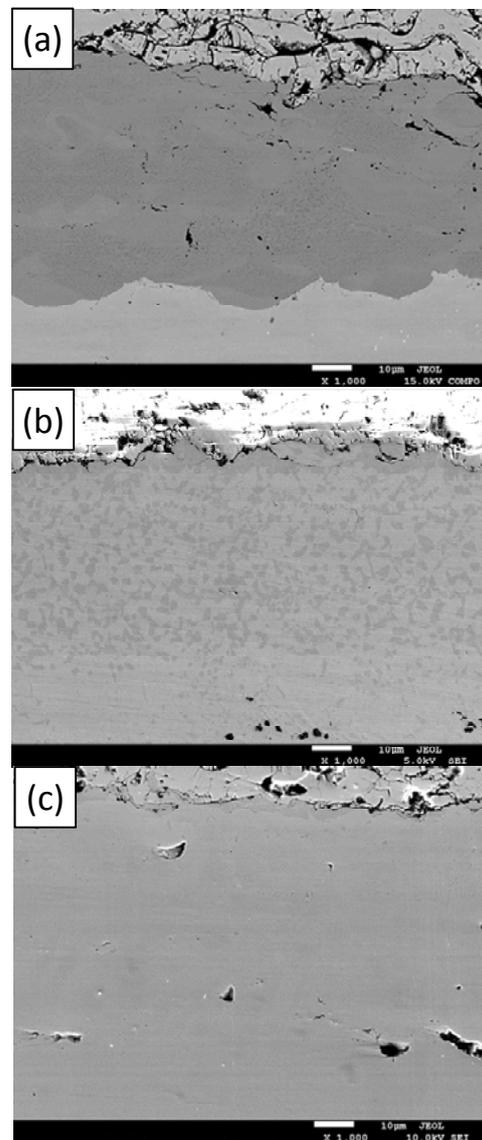


図1 熱処理にともなうBC層の組織変化  
(a) 熱処理前、(b)1時間、(c)10時間熱処理

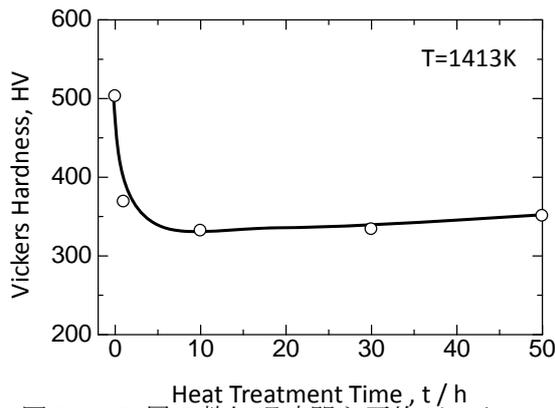


図2 BC層の熱処理時間と平均ビッカース硬さの関係

(2) TGO層の残留応力成分

レーザーを絞り、空間分解能を  $1\mu\text{m}$  程度とし、2つの蛍光ピーク的位置変化( $\Delta v_1, \Delta v_2$ )を測定することで、一つの結晶粒における応力を測定する以前に開発した手法を用いることを検討していたが、結晶粒が小さく、結晶粒内の応力成分を得られるに至らなかった。そこで、今回は、電子後方散乱法により取得できる EBSD パターンから結晶方位とゆがみを検出し、結晶方位から結晶の向きによる弾性定数を、ゆがみからは各成分のひずみ成分を求めることで直接的に応力成分を決定するウィルキンソン法を用いて実験的に応力成分を求めた。図3は100時間の熱曝露によって生成した厚さが約  $5\mu\text{m}$  の TGO 層を EBSD 法により測定することによって得られた応力成分の一例である。各結晶粒のもっともひずみが低い測定点を無ひずみ状態と仮定して各成分の応力を求めている。図3(a)は界面に平行な x 方向、図3(b)は界面に垂直な y 方向の応力成分である。マイナスは圧縮、プラスは引張を意味している。各結晶粒の x 方向の応力成分はいずれの結晶粒でも結晶粒内は圧縮、結晶粒界近傍では引張の応力が加わっていることが分かる。y 方向の応力成分は、一概には言えないものの、多くの結晶粒の場合、TBC 層に近い側は圧縮、BC 層に近い側は引張の傾向が見られた。また、図3(c)はミーゼス応力の分布を示した図である。結晶粒界近傍に応力が集中しており、結晶粒内の応力は比較的低い値となっていることが分かる。これは、TGO 層の成長に起因していると考えられる。

従来の蛍光による測定では静水圧状態を仮定することにより平均応力しか求めることができなかった。また、結晶方位の情報を用いることで各応力成分での応力分布を求める場合は、分解能がひくく、細かい情報までは得ることができなかった。ウィルキンソン法は個々の結晶粒における応力分布しか議論できない弱点はあるものの、今後、十分

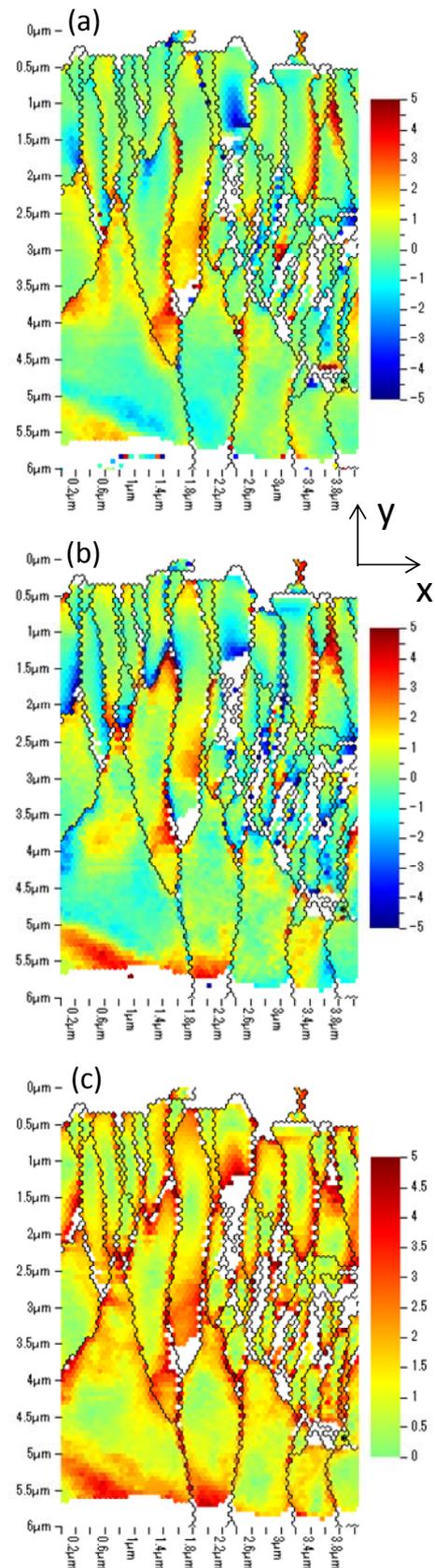


図3 TGO層の応力成分を求めた一例 (a) 界面に平行な x 方向の応力成分、(b) 界面に垂直な y 方向の応力成分、(c) ミーゼス応力の分布

な解析は必要ではあるが、応力成分を用いた界面での剥離発生を理解する手法として有効であると判断する。

### (3) 熱的負荷の違いが剥離に及ぼす影響

加速試験の意味合いもあり、界面強度が低い材料を対象に、熱的負荷の違いが TC 層の剥離に与える影響を調べた。表 1 は BC 層に熱処理を施した後 TC 層を施工した TBC 材料を対象に、大気中で熱曝露および熱サイクルを加えた時にどの時間で剥離が生じたかをまとめたものである。「○」「剥離」「-」はそれぞれ、未剥離、剥離、実施無を示している。熱曝露では、熱処理時間が長いほど、短い時間で剥離が生じていることが分かる。一方、熱サイクルの場合は、未熱処理の場合には、20 時間程度しか持たないものの、熱処理を 1 時間実施すると 50 サイクルまでもつことが明らかとなった。さらに熱処理を 10 時間加えても 40 サイクルまではもつことから、熱処理は熱サイクル負荷に対して有効であることがわかった。

表 1 熱曝露および熱サイクルが TC 層の剥離に与える影響

		熱曝露時間[hour]				
		10	30	50	100	
CoNiCrAlY	熱処理時間 [hour]	0	○	-	○	○
		1	○	-	○	○
		10	○	-	○	剥離
		30	○	○	剥離	剥離
		50	○	剥離	剥離	剥離
		サイクル数[回/hour]				
		10	30	50	100	
CoNiCrAlY	熱処理時間	0	○	剥離(23)	-	-
		1	○	○	○	-
		10	○	○	剥離(40)	-

### (4) せん断負荷による界面破壊靱性

図 4 は Pushout 試験における荷重－変位曲線の一例である。負荷の初期においては、試験機系全体のコンプライアンスの変化によると思われる非線形な挙動を示すものの、その後は最大荷重まで、おおむね線形に荷重が増大している。最大荷重まで到達後、界面近傍での剥離により荷重がゼロとなった。

異なる熱処理時間での剥離ひずみエネルギー解放率は、未熱処理の場合には  $8\text{J/m}^2$  程度とかなり低い値を示していたが、1 時間の熱処理では  $122\text{J/m}^2$  と大きい値を示した。このことから、BC 層の降伏応力を低下させることは、塑性変形能を利用して剥離抑制が可能であることを示唆している。しかしながら、

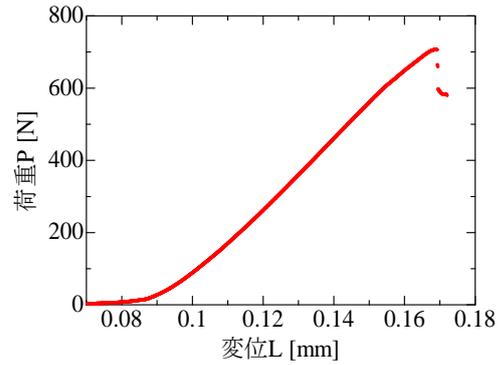


図 4 荷重－変位曲線の一例

50 時間まで熱処理を加えると  $24\text{J/m}^2$  と低下することから単純に BC 層の降伏応力を低くするだけではなく、組織等の影響も考慮する必要があることが明らかとなってきた。ただし、実験的に求めた剥離ひずみエネルギー解放率の値のばらつきが大きい。これは、コーティングの再現性が低いことに由来すると考えられるため、今後はコーティングの施工に関して十分な注意を払った試料準備が求められる。

### 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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 誠 (HASEGAWA MAKOTO)  
横浜国立大学・工学研究院・准教授  
研究者番号：50376513

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：