遮熱コーティングシステムのクリープならびに 疲労損傷に及ぼす高温腐食環境効果*

松岡小百合**, 吉葉正行***, 高橋 智***, 角田 亘**†, 原田良夫††

** 東京都立大学 大学院

*** 東京都立大学 大学院 工学研究科

† 現, 東京電力株式会社

†† トーカロ株式会社 研究開発本部

Effect of Hot Corrosive Environment on Creep and Fatigue Failure of Thermal Barrier Coating System*

Sayuri Matsuoka**, Masayuki Yoshida***, Satoru Takahashi***,
Wataru Kakuta**† and Yoshio Harada††

** Graduate Student, Tokyo Metropolitan University

*** Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University

† The Tokyo Electric Power Company, Incorporated

†† Thermal Spraying Technology R&D Laboratory, Tocalo Co., Ltd.

Thermal barrier coating (TBC) systems, which have been inevitably introduced to the critical hot-section components such as blades and vanes of the advanced gas turbines, one required to assure the improved durability and reliability under the complicated modes of thermal-mechanical-chemical loadings. In the present paper, the stress rupture property evaluation and failure analysis were conducted for TBC system with the Y_2O_3 partially-stabilized ZrO_2 top-coat in air and two kinds of the corrosive environments. Static creep loading was found to bring about the typical creep rupture behavior for TBC system similar to the no-coated Mar-M247 alloy in air regardless of aggressive environment. On the contrary, it was revealed that dynamic fatigue and creep-fatigue loadings tend to bring about a significant rupture life reduction of TBC system both in air and in corrosive environments, because the penetration crack pre-existing in the top-coat tends to provide a nucleation site for the fatigue crack in air, and the corrosion-fatigue crack in hot corrosive environment. In molten salt environment, furthermore, characteristic manner of crack propagation behavior was observed to occur such as crack branching and crack tip blunting, which should be rather effective for suppressing the crack propagation. Effect of the corrosive environments on such the crack behavior was discussed mainly from the viewpoint of dynamic fatigue crack propagation.

Key words : thermal barrier coating (TBC) system, Ni-base superalloy, Y_2O_3 partially-stabilized ZrO_2 (YSZ), creep, fatigue, hot corrosion, failure analysis

1. 緒 言

地球環境保全やエネルギー資源保存などの観点から、発電用ガスタービンの高温高効率化が推進されており、効率向上にとって不可欠のタービン入口燃焼ガス温度の上昇により 1500℃級の先進型ガスタービンが実用化されている¹⁾。また、発電用ガスタービンでは燃料の多様化に応じて、動静翼部などの高温部材では熱的-機械的-化学的負荷による損傷が問題となる場合が多く、特にこれら多様な負荷が重畳した厳しい作動条件下での優れた耐久性と信頼性が要求される。このように複合化された過酷環境において高温部材の強度特性と耐環境性を保証するうえで、高強度超合金単独では限界があり、それゆえ被曝温度低減が可能な遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings : TBCs) を中心とした耐熱コーティングシステムの合理的設計と、実用作動条件下での信頼性保証の確立が不可欠の状況にある。

このような背景から、TBC システムに関する研究は現在まで精力的に展開され、ガスタービン動静翼部などへの実用化も相当程度進んでいる¹⁾⁻⁶⁾。しかし、実機運用において問題となる熱的-機械的-化学的負荷の同時作用条件下での複合型損傷挙動は極めて複雑なため、現在でも不明点が多く、それゆえ実機腐食環境を考慮した負荷条件下における TBC システムの損傷劣化挙動の体系的究明が急務と考えられる。

本研究では、溶射方法で作製した Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 (YSZ) 系 TBC システムを対象として、高温大気中、および実機環境を模擬した 2 種類の高温腐食環境中において静的ならびに動的負荷条件下での破断特性評価と損傷解析を行い、多様な負荷条件下での損傷劣化挙動に及ぼす高温腐食環境の影響について検討した。

2. 供試材および実験方法

基材合金として、普通鑄造による多結晶 Ni 基超合金 Mar-M247 を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。Mar-M247 合金素材に対して 1080℃×4 h→急冷 (Rapid Air Cooling : RAC) + 870℃×20 h→空冷 (Air Cooling : AC) による標準熱処理を施した後、平行部寸法 $\phi 6 \times 8$ mm の平滑丸棒試験片に機械加工し、平行部表面を #

* 第 51 回材料と環境討論会 (名古屋, 2004 年) にて一部発表

, * 〒 192-0397 八王子市南大沢 1-1 (1-1, Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo, 192-0397 Japan)

†† 〒 674-0093 明石市二見町南二見 14-3 (14-3, Minami-Futami, Futami-Cho, Akashi, 674-0093 Japan)

Table 1 Chemical composition of substrate superalloy Mar-M247 (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	Al	W	Ta	Others
0.14	0.05	< 0.01	0.002	0.001	8.33	10.05	0.7	0.86	3.05	Nb 0.03 Ti 0.01 Cu < 0.01 Zr 0.04

Table 2 Coating processing and reheat treatment for Mar-M247 (MB) and TBC system (MZV).

Process Code	Heat Treatment*1	Grit Blast	Metallic Bond-Coat (Thickness:100 μ m)	Ceramic Top-Coat (Thickness:200 μ m)	Reheat Treatment*1
MB	○	—	—	—	—
MZV	○	○	VPS / CoNiCrAlY	APS / 6YSZ	○*2

*1: 1080°C × 4h → RAC + 870°C × 20h → AC, *2: Solution Treatment in Ar Atmosphere

500 まで軸方向にエメリー研磨し、その後アセトン中での超音波洗浄により完全に脱脂した。さらに、Table 2 に示す一連のコーティングプロセスにより、 Al_2O_3 グリットブラスト処理、Co-32Ni-21Cr-8Al-0.4Y(mass%) 合金粉末の減圧プラズマ溶射 (Vacuum Plasma Spraying : VPS) によるボンドコート (Bond-Coat : BC) 被覆、 ZrO_2 -6 mass% Y_2O_3 (6YSZ) 粉末の大気プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spraying : APS) によるトップコート (Top-Coat : TC) 被覆、後熱処理を順次施した。このようにして作製した TBC システム試験片 (MZV) の典型的断面組織を Fig. 1 に示すが、TC 中には主に後熱処理過程で導入されたと思われる貫通き裂が認められる。本論文では、このようにあらかじめ存在する貫通き裂を「先在き裂」と呼称する。また比較材として、標準熱処理を施した Mar-M247 無被覆材の試験片 (MB) も用いた。

高温強度試験は電気油圧サーボ式疲労試験機を使用し、Table 3 に示した応力波形によるクリープ (C)、三角波疲労 (F)、台形波によるクリープ-疲労 (CF) の各負荷条件での軸荷重制御試験を 850°C と 950°C で実施した。なお、負荷応力は溶射前の基材合金の断面寸法に基づいて決定している。試験環境条件は 3 種類設定した。すなわち、大気中 (Air) を基準環境とし、ガスタービン燃焼ガス雰囲気シミュレーションした N_2 -5% O_2 -10% CO_2 -2% SO_2 (vol%) 組成のガス雰囲気中 (Gas)、さらにガスタービン動静翼表面への溶融塩の付着堆積に起因したホットコロージョン環境を想定して 90% Na_2SO_4 -10% NaCl 混合塩を 10 mg/cm² の割合で試験片平行部表面に塗布し、上記ガス雰囲気中での試験を 50 h ごとに中断し、同

Fig. 1 Typical cross-sectional microstructure for TBC system (MZV).

量の混合塩を繰り返し塗布する溶融塩腐食環境中 (G-10 S) の 3 条件で強度試験を実施した。ただし、950°C 程度以上になると溶融塩の付着堆積に起因する溶融塩腐食がかえって軽減されることが既に分かっているので³⁾、950°C における溶融塩腐食環境中試験は実施していない。試験終了後の試験片に対しては、軸方向断面の光学顕微鏡観察や EPMA 分析、破面の SEM 観察などに基づく損傷解析を綿密に行ったが、特に EPMA 分析用試料の切断・研磨などの準備はすべて乾式で行い、腐食性物質の保存に十分配慮した。

3. 実験結果

3.1 高温大気中における破断強度特性

大気中における各負荷条件下での無被覆材 (MB) ならびに TBC システム (MZV) の応力破断特性を Fig. 2 に示す。なお、図中の線は、それぞれの温度-負荷条件にお

Table 3 Mechanical testing conditions.

Item	Wave Form	Creep(C)	Creep-Fatigue(CF)	Fatigue(F)
Frequency (Hz)		5.5×10^{-4}	0.125	0.25
Stress ratio R		0	-1	-1
Hold time during a cycle (s)		1798 (≒ 30min)	4	—
Hold time / Time of a cycle		0.999	0.5	—
Temperature (°C)		850, 950		
Maximum stress (MPa)		200 ~ 600

Fig. 2 Stress rupture properties at 850 and 950°C in air for Mar-M247 (MB) and TBC system (MZV). Symbol of small open circle denotes reference creep data for Mar-M247⁷⁾.

ける無被覆材の応力破断特性傾向を表す。無被覆材の破断寿命は、静的クリープ (C) 条件下に比べて、疲労 (F) やクリープ-疲労 (CF) 条件下で著しく低下した。このような寿命低下傾向は 850°C の高応力域で、特にクリープ-疲労条件下で顕著である。しかし、850°C の 400 MPa 以下の低応力域では疲労とクリープ-疲労の破断寿命はほぼ同程度となり、ともに静的クリープ破断寿命に漸近する傾向がみられる。さらに、950°C の低応力域になると、クリープと疲労における寿命の大小関係がむしろ逆転する傾向がみられる。また疲労ならびにクリープ-疲労条件下での応力破断特性は、温度によらずほぼ同様の傾向を示し、応力低下に伴って直線的外挿値よりも長寿命化し、疲労限度の存在をうかがわせるような傾向を示している。しかし、このような動的負荷条件下における破断特性を最大応力と破断繰返し数の関係で整理すると Fig. 3 のようになり、クリープ-疲労では純粋疲労に比べて相当少ない繰返し数で破断することがわかる。したがって、クリープ-疲労における損傷が疲労主導型であってもクリープ損傷の影響も無視できず、クリープ損傷と疲労損傷の重畳効果によって損傷が促進されたと考えるべきであろう⁸⁾。特に 950°C の低応力側では破断繰返し数の格差が拡大していることから、クリープ-疲労における破断寿命は疲労損傷よりも相対的にクリープ損傷主導により決定される可能性が増大するものと考えられる。

一方、TBC システムの破断寿命は、静的クリープ条件下では温度によらず、無被覆材と同程度以上であり、応力の低下に伴いほぼ直線的に増大した。これに対して 850°C の疲労条件下では、無被覆材に比べて破断寿命が著しく低下し、特に 400 MPa 以上の高応力レベルで最も顕著であった。しかし、クリープ-疲労条件下では無被覆材と同程度の破断寿命であり、それゆえ 850°C 高応力レベルにおける TBC 損傷に対する動的繰返し応力の有害性が示唆される。このように、TBC システムでは無被覆材の場合に比べて動的負荷、とりわけ疲労による寿命低下が最も深刻化することが明らかとなった。一方 950°C になると、250 MPa の疲労条件下では無被覆材よりも TBC 材の破断寿命

Fig. 3 S-N curves of Mar-M247 (MB) and TBC system (MZV) at 850 and 950°C in air.

が若干低下しているが、200 MPa では無被覆材とはほぼ同程度になり、全般的に破断寿命の低下傾向が 850°C の場合よりも小さい。また 950°C でのクリープ-疲労における TBC システムの破断寿命は無被覆材とはほぼ同程度で、ともに疲労 (F) 寿命よりも短くなっており、それゆえ前述のとおり動的疲労と静的クリープ双方の損傷因子が問題となる。

3.2 高温大気中における損傷挙動

静的クリープ (C) 条件下で破断した無被覆材 (MB) と TBC システム (MZV) の典型的な縦断面光学顕微鏡組織を Fig. 4 に示す。無被覆材では表面き裂が、一方 TBC システムでは TC 貫通き裂の開口部とその直下の BC 部において集中的損傷形態が認められるものの、いずれの場合も基本的には基材合金内部の結晶粒界から核発生したき裂が、粒界や一部デンドライト境界などを選択的に進展し、成長・合体を繰り返して最終破断に至る典型的クリープ損傷の様相を呈していた。

次に、疲労 (F) 条件下で破断した無被覆材の縦断面反射電子像を Fig. 5 に示す。無被覆材において認められる表面き裂は、W や Ta を主体とする MC 型炭化物を核と

Fig. 4 Optical micrographs at the longitudinal section of specimen surface zone creep-ruptured at 850°C in air under the maximum stress 500 MPa; (a) Mar-M247 (MB, $t_r=90$ h) and (b) TBC system (MZV, $t_r=127$ h). Stress axis is horizontal.

Fig. 5 Typical microstructures by back scattered electron (BSE) image at the longitudinal section of Mar-M247 (MB) specimen surface zone fatigue-failed at 850°C in air under the maximum stress 500 MPa ($t_r = 10$ h). Stress axis is horizontal.

して生長する傾向が強く、また残存する長大な疲労き裂は全く確認できなかった。したがって、このような観察事実から、試験片表面に露出した炭化物あるいはこれの酸化された領域を起点として早期に発生した疲労き裂の急速な伝播により破断が促進されたため、静的クリープ条件下よりも著しい寿命低下を生じたものと考えられる。

これに対して TBC システムでは、Fig. 6 に示す縦断面光学顕微鏡組織から明らかなように、TC 中にあらかじめ存在する貫通き裂先端から疲労き裂が成長して、BC さらには基材合金内部へと進展している様子が観察された。また Fig. 6(b) に示したように、低応力長寿命側になると基材合金内部に進展したき裂部分が著しく酸化される傾向が強くなり、それゆえ低応力域では力学的疲労損傷が軽減される一方で、このような酸化現象がき裂進展を促進させる要因となる可能性が示唆される。

3.3 高温腐食環境における破断強度特性

2 種類の腐食環境における無被覆材 (MB) と TBC システム (MZV) の応力破断特性を Fig. 7 に示す。なお、図中の 3 種類の線は、それぞれの温度と負荷条件における無被覆材の大気中での応力破断特性傾向 (Fig. 2) を表す。無被覆材では温度や負荷応力様式によらず、腐食環境に対する感受性が極めて高く、大気中に比べて破断寿命が著しく低下した。特に破断寿命低下は熔融塩腐食環境中 (G-10S) で最も深刻であり、ガス雰囲気 (Gas) でも相当程度認められた。ガス雰囲気においては、950°C よりも 850°C で寿命低下が顕著であった。さらに、この腐食誘起破断寿命低下傾向は静的クリープ条件下に比べて疲労やクリープ-疲労などの動的負荷条件下で一層促進される可能性が高い。

一方 TBC システムの応力破断特性は、負荷応力様式や温度、環境条件の組合せに依存して著しい相違がみられた。すなわち静的クリープ条件下では、TBC システムの腐食による寿命低下は無被覆材とは対照的にはほとんどみられず、コーティング層による耐食性改善効果が有効に発揮されていることが確認された。これに対して動的負荷の疲労ならびにクリープ-疲労負荷条件下では、いずれの腐食環境においても著しい破断寿命低下が認められ、とりわけガス雰囲気中で短寿命となる傾向にあった。ただし、ガス雰囲気中に比べて熔融塩腐食環境中では、破断寿命の応力依存性が低下する傾向にあることから、さらに低応力長寿命域になると破断寿命の大小関係に逆転が生じる可能性もある。また、破断寿命の低下は

Fig. 6 Optical micrographs at the longitudinal section of MZV specimen surface zone fatigue-failed at 850°C in air; (a) maximum stress 500 MPa ($t_r = 6.1$ h) and (b) maximum stress 350 MPa ($t_r = 94$ h). Stress axis is horizontal.

Fig. 7 Stress rupture properties at 850 and 950°C in gaseous atmosphere (Gas) and molten salt environment (G-10S) for Mar-M247 (MB) and TBC system (MZV).

Fig. 8 S-N curves of Mar-M247 (MB) and TBC system (MZV) at 850 and 950°C in gaseous atmosphere (Gas) and molten salt environment (G-10S).

850°C に比べて 950°C でむしろ軽減されることもわかった。最大応力と破断繰返し数の関係を Fig. 8 に示すが、両試験温度において応力レベルが低下するとクリープ-疲労と純粋疲労とにかかわらず同程度のサイクル数で TBC システムが破断していることから、腐食環境中での損傷促進に対しては動的負荷が主要な役割を果たしている可能性が示唆される。

腐食環境の効果が最も顕在化した 850°C において、各負荷様式による代表的応力レベルにおける大気中破

Fig. 9 Influence of aggressive environments on rupture life at 850°C; (a) Mar-M247 (MB) and (b) TBC system (MZV). Rupture life ratio is t_r^{corr}/t_r^{air} . Air: in air, Gas: in gaseous atmosphere, G-10S: in molten salt environment.

断寿命を基準にした場合の腐食環境での破断寿命比 (t_r^{corr}/t_r^{air}) をまとめて Fig. 9 に示す。無被覆材では、いずれの負荷条件においても腐食環境中での破断寿命低下が大きく、とりわけ熔融塩腐食環境中で最も深刻化する。これに対して TBC システムでは、応力負荷様式に依存して著しい相違がみられた。まず静的負荷条件下では、大気中に比べてガス雰囲気中の方がむしろ長寿命化し、また熔融塩腐食環境中でも寿命低下は無被覆材に比べて格段に抑制されている。これに対して動的負荷条件下では、熔融塩腐食環境中よりもむしろガス雰囲気中での寿命低下が著しく、特に疲労条件下で最も深刻である。このように、ガス雰囲気中の疲労条件下では寿命低下が顕著であるが、これを例外とすれば腐食環境による破断寿命の低下率は全般に無被覆材に比べて小さく抑えられている。

3.4 高温腐食環境中における損傷挙動

各負荷様式における損傷形態の代表例として、850°C ガス雰囲気中でクリープ (C) 破断した無被覆材 (MB) および TBC システム (MZV) の典型的縦断面光学顕微鏡組織を Fig. 10 に示す。無被覆材では表面き裂周辺部に、一方 TBC システムでは TC 貫通き裂直下の BC 層において局所的に腐食が生じていたが、これらを起点とした優先的なき裂成長は認められなかった。また、熔融塩腐食環境中でも基本的には同様な損傷形態であった。すなわち、本研究における温度-応力レベルでは大気中と同様、両材とも合金内部の結晶粒界から発生したクリープき裂が合体・伝播して最終破断に至る典型的クリープ損傷の様式を示している。このような損傷挙動は、基材合金は異なるものの、Ni 基鍛造合金を基材合金とする他の TBC システムに対する著者らの結果と一致している⁹⁾。した

Fig. 10 Optical micrographs at the longitudinal section of specimen surface zone creep-ruptured at 850°C in gaseous atmosphere; (a) Mar-M247 at maximum stress 500 MPa (MB, $t_r = 61$ h) and (b) TBC system at maximum stress 500 MPa (MZV, $t_r = 117$ h). Stress axis is horizontal.

がって、静的負荷条件下では腐食環境による損傷挙動への影響は軽微と考えてよい。

一方、動的負荷条件下での TBC システムの損傷挙動は、環境条件に依存して著しい相違がみられた。2 種類の腐食環境中において動的負荷条件下で損傷を受けた TBC システム試験片の典型的縦断面 EPMA 分析結果を Fig. 11 に示す。まず 850°C のガス雰囲気中では、機械的負荷主導型損傷を示唆する直線的なき裂形態を呈しているが、き裂先端部では O と S の濃化が認められた。このことから、TC 中に先在、あるいは動的試験の初期段階で容易に生長する貫通き裂が腐食性成分の短絡経路となり、き裂先端部における硫化-酸化反応¹⁰⁾ に基づく腐食作用がき裂進展を促進する結果、大気中に比べて著しい早期破断を招来したものと考えられる。950°C ガス雰囲気中での損傷挙動は、基本的に 850°C の場合と同様であるが、破断寿命の著しい低下は 850°C に比べてむしろ軽減される傾向にある。

これに対して 850°C の熔融塩腐食環境中では、損傷挙動は基本的にガス雰囲気中の場合と同様であったが、熔融塩の強い腐食作用により、TC 貫通き裂直下の BC 部位で局所的に著しい腐食損傷が認められた。このため、き裂先端部での腐食による疲労き裂促進が問題となるが、その一方では基材合金内部で屈曲したき裂進展経路をたどると同時に、腐食生成物によるき裂先端の鈍化 (blunting) やき裂の分岐 (branching) など熔融塩腐食環境中特有のき裂進展形態が確認された。

4. 考察

4.1 TBC システムの大気中損傷挙動に及ぼす負荷条件の影響

大気中における TBC システムの損傷解析の結果、損傷劣化挙動の温度による相違は大きくない反面、応力負荷条件によって著しい相違が認められた。すなわち静的クリープ条件下での損傷挙動は、基材合金内部の粒界からき裂が発生し、その後、粒界や一部デンドライト境界などを選択的に進展し、成長・合体を繰り返して最終破断に至る典型的クリープ損傷を生じる。このような損傷

Fig. 11 BSE and characteristic X-ray images at the longitudinal section of TBC system specimen (MZV) ruptured at 850°C under the maximum stress 350 MPa; (a) in gaseous atmosphere under fatigue loading ($t_r=9.5$ h) and (b) in molten salt environment under creep-fatigue loading ($t_r=52$ h). Stress axis is horizontal.

挙動は本質的に無被覆材と同様であり、TC 層内にあらかじめ存在する貫通き裂の悪影響は問題にならない。クリープ負荷条件下では一般的に、平滑材よりむしろ切欠き材において長寿命化する場合が多い。これは、切欠き先端部が多軸応力状態となって塑性拘束作用を生じ、切欠き強化をもたらすためである^{11), 12)}。したがって静的負荷条件下では、本研究においても TBC システムの TC 層内にあらかじめ存在する貫通き裂は、破断特性に対して少なくとも悪影響を及ぼさないと考えてよい。

これに対して動的負荷条件下での損傷挙動は、TC 中の先在貫通き裂の先端から早期に発生した疲労き裂が成長し、BC や基材合金内部へと進展して直接破断を引き起こす。すなわち、TC 層が疲労き裂の発生過程に直接関与し、き裂発生時期が早期化するため、動的負荷条件下では無被覆材に比べて、TBC システムの破断寿命低下が顕在化したものと考えられる。しかし、このような力学的要因主導による TC 貫通き裂部からの疲労き裂の早期発生傾向も高温低応力側では相対的に軽減されるため、950°C の低応力域ではあまり深刻化しなくなったものと考えられる。

4.2 動的負荷条件下における TBC システムのき裂生長挙動に及ぼす腐食環境効果

腐食環境中における TBC システムの損傷劣化は動的負荷条件下で顕在化し、特に大気中に比べて著しい寿命低下が認められた。とりわけ 850°C ガス雰囲気中での疲労条件下では、巨視的き裂進展経路が直線的であり、き裂進展が力学的損傷主導型で起こった形跡を示している。さらに、き裂先端部における硫化-酸化反応¹⁰⁾に基づく腐食作用がき裂進展を助長して早期破断を招いたものと考えられる。SO₂ や H₂S 含有ガス雰囲気における Ni 基超合金の疲労き裂進展速度の増大は多くの研究におい

てすでに実証されている¹³⁾。950°C ガス雰囲気中での損傷挙動も基本的には 850°C の場合と同様である。しかし機械的負荷応力レベルが低下したため、き裂進展に対する腐食損傷の影響が相対的に強まるものの、BC 層の優れた環境遮蔽機能によってき裂進展が遅延される可能性が増大する。それゆえ、950°C ガス雰囲気中では、応力レベルの低下とも相まって 850°C に比べて破断寿命低下率が軽減されたものと考えられる。

一方溶融塩腐食環境中では、破断寿命の低下率がガス雰囲気中よりもむしろ軽減された。そして溶融塩腐食環境中では、ガス雰囲気中と同様にき裂先端部で局部腐食が確認されており、これによるき裂進展促進が問題となるが、その一方では腐食生成物によ

るき裂先端の鈍化やき裂の分岐という溶融塩腐食環境特有のき裂形態もまた確認されている。破断試験片に対する損傷解析に基づき、腐食環境中における動的負荷条件下でのき裂進展に影響を及ぼし得る諸要因をまとめると、Table 4 のように表すことができる。すなわち、本研究で考慮すべき影響因子として、(1) 腐食作用 (反応性の強弱)、(2) き裂先端部の鈍化、(3) き裂の分岐の3つが挙げられる。これらのうち、腐食作用の最も強い溶融塩腐食 (G-10S) 環境はき裂進展を促進する要因となる一方、き裂の鈍化や分岐といったき裂形態の変化はともにき裂進展をかえって遅延させる効果がある¹⁴⁾。特にこれら (2), (3) の現象は、き裂先端部での有効応力拡大係数範囲を減少させ、き裂進展を遅延させる要因となることがこれまでの研究からも指摘されている¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。またこれ以外にも、き裂部における腐食生成物のくさび効果によるき裂進展の遅延効果も考えられる¹⁷⁾。したがって、これら腐食環境中特有のき裂進展に対する環境効果が重畳した結果、ガス雰囲気中に比べて溶融塩腐食環境中では破断寿命低下傾向がかえって軽減されたものと考えられ

Table 4 Effect of hot corrosive environment (Gas : in gaseous atmosphere, G-10S : in molten salt environment) on crack propagation behavior under dynamic loading conditions as compared with the case in air.

Affecting Factor	Environment	
	Gas	G-10S
Corrosive Reaction	↑	↑
Crack Branching	—	↓
Crack Tip Blunting	—	↓

↑ : Crack propagation enhanced

↓ : Crack propagation restrained

— : Not observed

る。このような疲労き裂生長挙動に対する腐食環境効果は低応力長寿命側で顕在化するものと予想されるが、そこでの TBC システムの有効性と腐食損傷主導型の損傷劣化挙動に対しては、さらに低応力長寿命域での実験的検証が必要である。

5. 結 言

Ni 基超合金 Mar-M247 を基材とする YSZ 系 TBC システムに対して大気中、ガス雰囲気中、 Na_2SO_4 -NaCl 系溶融塩を含む溶融塩腐食環境中で静的クリープと動的な疲労ならびにクリープ-疲労試験を 850℃と 950℃で行い、損傷解析に基づいて破断特性に及ぼす腐食環境効果を検討した。得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) 大気中の静的クリープ条件下において、TBC システムは基材合金内部で発生した粒界き裂が成長・合体して最終破断に至る典型的クリープ損傷の様相を呈し、無被覆材と本質的に同様の損傷挙動であった。これに対して動的負荷条件下では、TC 中にあらかじめ存在する貫通き裂が疲労き裂の起点となるため、無被覆材に比べて TBC システムの破断寿命が著しく低下した。

(2) 静的クリープ条件下では、ガス雰囲気中および溶融塩腐食環境中ともに、TBC システムは大気中と同様の典型的クリープ損傷挙動を示し、腐食損傷は全般的に軽微であった。

(3) ガス雰囲気中の動的負荷条件下では、TBC システムの TC 内に発達した貫通き裂が力学的損傷要因となるとともに、腐食性成分の容易侵入経路を提供する可能性が高く、き裂先端部での硫化-酸化反応に基づく腐食作用がき裂進展を促進するため、大気中に比べて著しい破断寿命低下を招く。ただし、応力レベルが低下すると腐食損傷主導型のき裂進展傾向が強まるため、BC 層の優れた環境遮蔽機能によって基材合金内部へのき裂進展が遅延される可能性が増大する。このため、ガス雰囲気中での破断寿命低下傾向は 850℃よりも 950℃の方が軽減される。

(4) 溶融塩腐食環境中では、溶融塩成分による腐食作用のためにき裂進展が促進される一方、腐食反応生成物によるき裂先端部の鈍化やき裂の分岐など腐食環境中特有のき裂進展挙動が生じるため、これらの総合的な効果によりガス雰囲気中よりもき裂進展がかえって遅延し、破断寿命低下が軽減される可能性もある。

終わりに、本研究の遂行にあたり、信頼性の高いコーティング試料の作製にご協力いただいたトーカロ(株) 溶射技術開発研究所 谷 和美 所長以下、スタッフの皆様、および卒研生として実験に協力された東京都立大学工学部学生 山本 昂氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Y. Yoshioka, H. Doi, J. Takeda, K. Namba, I. Okada, K. Take and T. Ito, *J. Gas Turbine Soc. Jpn.*, **32**-3, 130 (2004).
- 2) M. Yoshida, *J. Gas Turbine Soc. Jpn.*, **30**-6, 483 (2002).
- 3) M. Yoshida, *J. Gas Turbine Soc. Jpn.*, **25**-97, 57 (1997).
- 4) M. Yoshida, *J. Gas Turbine Soc. Jpn.*, **25**-98, 80 (1997).
- 5) M. Yoshida, *J. Gas Turbine Soc. Jpn.*, **25**-100, 18 (1998).
- 6) M. Yoshida, *J. Gas Turbine Soc. Jpn.*, **26**-101, 63 (1998).
- 7) J. R. Davis, *Heat-Resistant Materials*, ASM, 243 (1997).
- 8) H. Sehitoglu and D. A. Boismier, *J. Eng. Mat. and Tech. Trans. ASME*, **80**-112, 80 (1990).
- 9) M. Yoshida, K. Wada and Y. Harada, *J. Jpn. Inst. Met.*, **62**-4, 333 (1998).
- 10) B. Pieraggi, *Mater. Sci. and Eng.*, **88**, 199 (1987).
- 11) R. Ohtani and T. Ito, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **20**-214, 864 (1970).
- 12) M. Ohnami and K. Umeda, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **22**-234, 278 (1972).
- 13) S. Floreen and R. H. Kane, *Metall. Trans. A*, **10**, 1745 (1979).
- 14) M. Yoshida, Prep. 20th Corrosion Seminar, JSCE, p.73 (1993).
- 15) W. Hoffelner, *Metall. Trans. A*, **13**, 1245 (1982).
- 16) 萩原芳彦, 鈴木秀人, 「よくわかる破壊力学」, p.91, オーム社 (2000).
- 17) 大谷隆一, 駒井謙治郎, 「環境・高温強度学, 総合材料強度学講座 7」, p.87, オーム社 (1984).

(Manuscript received November 30, 2004;
in final form March 3, 2005)

要 旨

遮熱コーティングシステム (Thermal Barrier Coating : TBC) は、先進型ガスタービン動静翼部などのようなクリティカルな高温部材において必要不可欠であり、熱的-機械的-化学的負荷が重畳した複合モードにおける優れた耐久性と信頼性保証が要求されている。本研究では、 Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 をトップコートに用いた TBC システムに対し、大気中と 2 種類の腐食環境中で応力破断特性評価と損傷解析を実施した。静的クリープ負荷条件下では、腐食性環境にもかかわらず、TBC システムは大気中における無被覆材の Mar-M247 合金と同様に典型的なクリープ損傷挙動を示すことが明らかになった。これに対して動的な疲労ならびにクリープ-疲労負荷条件下では、大気中および高温腐食環境中いずれにおいても、TBC システムの著しい破断寿命低下を招く傾向にあった。これはトップコート中にあらかじめ存在する貫通き裂が大気中における疲労き裂、ならびに腐食環境中における腐食-疲労き裂の核形成サイトを提供する傾向にあるためである。さらに、高温溶融塩腐食環境中ではき裂の分岐やき裂先端の鈍化のような特徴的なき裂進展挙動が確認され、これらはむしろき裂進展を抑制する効果がある。このようなき裂の挙動に及ぼす腐食環境効果について、主に動的な疲労き裂進展に着目して検討した。

キーワード 遮熱コーティング (TBC) システム, Ni 基超合金, Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 , クリープ, 疲労, 高温腐食, 損傷解析