プラズマ溶射 TBC システムのクリープならびに疲労強度特性に及ぼすボンドコートプロセスの影響

高橋 智¹ 吉葉正行¹ 木村浩史^{1,*} 原田良夫²

¹首都大学東京大学院理工学研究科

²トーカロ株式会社研究開発本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 5 (2008), pp. 317-322

© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Bond-Coat Processing on Creep and Fatigue Strength Properties of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Systems

Satoru Takahashi¹, Masayuki Yoshida¹, Hirofumi Kimura^{1,*} and Yoshio Harada²

¹Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397

²Thermal Spraying Technology R & D Laboratory, Tocalo Co., Ltd., Akashi 674-0093

In order to clarify different manners of failure behavior for plasma sprayed thermal barrier coating (TBC) systems under the complicated modes of thermal-mechanical-chemical loadings, the stress rupture properties was evaluated in air and in high-temperature corrosive environment with relation to the failure analysis for two kinds of TBC systems produced by different bond-coat (BC) processing. CoNiCrAlY-BC was manufactured by a vacuum plasma spraying (VPS) or high velocity oxy-fuel (HVOF), and then the Y₂O₃-stabilized ZrO₂ top-coat (TC) was made by an atmospheric plasma spraying (APS). After then, heat-treatment was adopted for the sprayed TBC specimens in pure argon atmosphere.

TBC system with HVOF-BC was found to result in the almost equivalent rupture life to that of VPS-BC, because the compositional and microstructural modification; equalization, of the HVOF-BC was attained by the heat-treatment. Furthermore, it was found that the strength properties of both TBC systems depend strongly on the loading condition. Namely, the static creep loading was found to cause the almost similar rupture life to the no-coated substrate superalloy for both TBC systems regardless of the environmental condition. On the contrary, the dynamic fatigue and creep-fatigue loadings tend to bring about a significant rupture life reduction, since the penetration crack induced by the heat-treatment in the TC provides directly the nucleation site of the fatigue main crack.

(Received October 17, 2007; Accepted January 28, 2008)

Keywords: thermal barrier coating (TBC) system, plasma spraying, coating process, creep, fatigue, failure analysis

1. 緒 言

大量の CO₂ 発生源となっている化石燃料使用エネルギー変換プラントの高温・高効率化による省エネ要求は近年ますます強くなっており、その中核となる大型の複合火力発電システムのトッピングサイクル用高効率ガスタービン(GT)の動静翼部など、クリティカルな負荷を受ける高温部材において遮熱コーティング(TBC)システムの性能保証が GT の性能に対する支配因子の一つとなっている¹⁻³⁾。とくに、GT 動静翼部への TBC システムの実機運用においては、熱的-機械的-化学的負荷の同時作用条件下で多様な複合型損傷を受けるため、先進的コーティングプロセス技術の導入などにより、従来以上に優れた耐久性と信頼性を有する TBC システムの設計・開発、そして実用化導入が喫緊の課題となっている。

TBC システムは一般に、高温強度特性に優れた Ni 基や

Co 基の超合金を基材とし、その表面に耐食耐酸化性に優れた MCrAlY (M は Ni, Co あるいは両方)合金などを成膜した金属ボンドコート(BC)層と、さらに最表面に低熱伝導率の Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂(YSZ)などを被覆したセラミックストップコート(TC)層から構成される。TC のプロセス技術として、大気プラズマ溶射(APS)法や電子ビーム物理蒸着(EB-PVD)法などが用いられる一方、BC には APS 法や減圧プラズマ溶射(VPS)法などが適用されている。さらに近年、液体燃料と酸素の高圧燃焼エネルギーを熱源とする高速フラーム溶射(High-Velocity Oxygen-Fuel: HVOF)法の発達により、VPS 法成膜に匹敵する性状の皮膜が低コストで得られる可能性が見出されて以来、HVOF 法による BC の開発・諸特性評価研究が活発に展開され⁴⁻⁸⁾、新たな BC プロセス技術として HVOF 法も実用化されつつある。しかし、HVOF-BC を有する TBC システムの実機運用で問題となる熱的-機械的-化学的負荷の同時作用下での諸特性に関しては不明な点が多く残されている。

本研究では、BC の成膜方法として VPS 法と HVOF 法を採用し、BC 溶射プロセスが異なる 2 種類の TBC システム

* 首都大学東京大学院生(Graduate Student, Tokyo Metropolitan University)

を対象に、高温大気中および実機環境を模擬した高温ガス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、高温強度特性に及ぼす BC プロセスの影響を検討した。

2. 供試材と実験方法

基材用供試合金として、普通鋳造による多結晶 Ni 基超合金 Mar-M247 (主要組成：Ni-9.9Co-8.3Cr-5.5Al-9.9W-3Ta-1.5Hf (mass%))を用いた。これに、1080℃/4 h→急冷 (Rapid Air Cooling: RAC) + 870℃/20 h→RAC の標準熱処理を施した後、平行部寸法 φ6×8 mm の平滑丸棒試験片に機械加工し、平行部表面を #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る完全脱脂を順次施した。その後、Table 1 に示す一連のコーティングプロセス条件に従い、BC として Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y

(mass%, CoNiCrAlY)合金粉末を VPS、または HVOF で約 100 μm の厚さまで被覆した。さらに TC として 6 mass% Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ)系溶融粉碎粉を APS により約 200 μm の厚さまで被覆した。本研究で採用した HVOF 溶射条件は、装置として PRAXAIR TAFA Inc. 製 JP-5000 HP/HVOF を用い、燃料は灯油+酸素、燃焼圧 690 kPa、溶射距離 380 mm である。また各プラズマ溶射条件は、前報⁹⁾と同一である。その後、これらの試験片に対して、基材合金の標準熱処理に準じた後熱処理を施した。

両 TBC システムの典型的断面組織を Fig. 1 に示す。いずれの TBC システムにおいても、TC 中には後熱処理過程で導入された貫通き裂が認められる。また両 BC 層は、溶射プロセスが異なるものの、ち密で BC 中の酸化物も少なく、顕著な相違は認められない。

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 2 に示した応力波形によるクリープ(C)、三角波疲労

Table 1 Coating processing for two kinds of TBC systems.

Code	Heat Treatment ^{a)}	→ Grit Blast	→ Metallic Bond-Coat (thickness 100 μm)	→ Ceramic Top-Coat (thickness 200 μm)	→ Reheat-Treatment ^{a)}
MB	Yes	—	—	—	—
MVZ	Yes	Yes	VPS/CoNiCrAlY	APS/YSZ	Yes (in Ar)
MHZ	Yes	Yes	HVOF/CoNiCrAlY	APS/YSZ	Yes (in Ar)

a) 1080℃/4 h→Rapid air cooling + 870℃/20 h→Rapid air cooling.

Fig. 1 Typical cross-sectional microstructures by back scattered electron image in two kinds of TBC systems. Arrows in the photographs denote the vertical crack penetrated through TC layer.

Table 2 Mechanical testing conditions.

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

(F)および台形波によるクリープ-疲労(CF)の各負荷条件下での軸荷重制御試験を 850°C と 950°C で実施した. なお, 負荷応力としては, 実機のコーティング部材に通常用いられている設計概念¹⁰⁾に基づいた算出値を用いた. すなわち, コーティング部は外部荷重を全く負担しないという仮定のもと, 溶射前の基材合金の断面寸法を用いて算出した. 試験環境条件は大気中(Air)を基準環境とし, さらにガスタービン燃焼ガス雰囲気ガスをシミュレーションした N_2 -5% O_2 -10% CO_2 -2% SO_2 (vol.%) ガス雰囲気中(Gas)で実施した. 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, 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, 腐食性成分や腐食生成物の保存に十分配慮した.

3. 実験結果および考察

3.1 高温各種雰囲気における破断強度特性

大気中ならびにガス雰囲気中における各 TBC システムの応力-破断寿命特性を Fig. 2, 3 に示す. なお, 図中の 2 種類の線は, それぞれの温度と静的負荷条件あるいは動的負荷条件における無被覆材(MB)の大気中での破断特性傾向を表す. 本研究におけるいずれの試験条件においても, MHZ は, MVZ と同程度の破断寿命を示し, TBC システムの応力破断特性に及ぼす BC プロセスの影響は, ほとんど認められなかった. しかし, 両 TBC システムの応力破断特性は, 特に負荷様式に依存して著しい相違が認められた. すなわち, 静的クリープ(C)条件下では, 両温度で大気中だけでなくガス雰囲気中においても両 TBC システムの破断寿命は, 大気中での MB と同等以上であり, TBC システムの腐食による寿命低下はほとんど認められない. これに対して疲労負荷(F)およびクリープ-疲労負荷(CF)による動的負荷条件下では, 環境条件によらず, MB, 両 TBC システムともに著しい破断寿命低下が認められ, いずれの条件下においても MB に比べて両 TBC システムは短寿命化傾向を示す. 特に 850°C ガス雰囲気中における疲労負荷条件下では, MB に比べて両 TBC システムの破断寿命は著しく低下する. 各データにばらつきはあるものの, 950°C になると両 TBC システムの破断寿命の低下傾向は 850°C の場合よりも全般的に小さい. さらに動的負荷条件下での破断寿命に対するクリープ損傷の果たす役割は, 850°C よりも 950°C の高温域で相対的に増大する傾向にある. これは, Spera と Grisaffe¹¹⁾ によって既に報告されている結果と一致する. また疲労ならびにクリープ-疲労負荷条件下における破断寿命は同程度であるが, 大気中での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. 4 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. 同様にガス雰囲気中における結果も大気中と大きな相違はなかった. 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るものの, 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一層促進されたと考えられる.

Fig. 2 Stress rupture properties at 850 and 950°C in air for Mar-M247 (MB) and both TBC systems.

Fig. 3 Stress rupture properties at 850 and 950°C in gaseous atmosphere (Gas) for Mar-M247 (MB) and both TBC systems.

Fig. 4 S-N curves of Mar-M247 (MB) and both TBC systems at 850 and 950°C in air.

3.2 高温雰囲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 TBC システムの典型的縦断面組織を Fig. 5 に示す。両 TBC システムでは共通して、TC 貫通き裂が応力軸方向に大きく開口する一方、BC 層中には微視的ボイドの発生とそれらが成長合体する様子が平行部全域にわたって観察されたが、基本的には MB と同様、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的な破断に至る典型的クリープ損傷の様相を呈していた。

Fig. 5 Typical microstructure at the longitudinal section of surface zone for MHZ specimen creep-ruptured at 950°C in air under the maximum stress 250 MPa. Stress axis is horizontal.

次に、疲労(F)条件下で破断した TBC システムの典型的縦断面組織を Fig. 6 に示す。F や CF のような動的負荷条件下では共通的に、いずれの TBC システムにおいても TC 中に後熱処理過程で発達する貫通き裂を起点として疲労主き裂が成長しており、BC さらには基材合金内部へと進展する様子が観察された。さらに、ガス雰囲気中における動的負荷条件下で損傷を受けた TBC システムの典型的縦断面 EPMA 面分析結果を Fig. 7 に示す。いずれの TBC システムにおいても、機械的負荷主導型の損傷を示唆する直線的なき裂形態を呈しているが、き裂内部では O と S の濃化が認められた。このことから、TC 中に後熱処理過程、あるいは動的負荷サイクルの初期段階で容易に発生・成長する貫通き裂が腐

Fig. 6 Typical microstructures by back scattered electron (BSE) image at the longitudinal section of MHZ specimen surface zone fatigue-failed at 850°C in air under the maximum stress 350 MPa. Stress axis is horizontal.

Fig. 7 BSE and characteristic X-ray images at the crack tip of the longitudinal section for MHZ specimen fatigue-failed for 14 h under the maximum stress 350 MPa at 850°C in gaseous atmosphere. Stress axis is horizontal.

食性成分の短絡経路を提供し、き裂先端部における硫化-酸化反応に基づく腐食作用がき裂進展を促進する結果¹²⁾、大気中に比べて早期破断をわずかながら招来したものと考えられる。ただし、ガス雰囲気中では腐食反応自体が主き裂の発生・進展挙動を直接支配する効果はあまりなく、むしろき裂の力学的進展挙動を促進する役割を果たすものと考えてよい。

3.3 高温強度特性に及ぼすボンドコートプロセスの影響

MVZ と MHZ は、BC に対する溶射プロセスが大きく異なるにもかかわらず、いずれの試験条件においても、破断寿命および損傷挙動に顕著な相違は認められなかった。そこで、この原因を究明するために両 TBC システムの BC 性状を詳細に観察した。溶射まま (As-sprayed) と後熱処理後の両 BC 層の典型的断面組織を Fig. 8 に示す。溶射ままの場合、VPS プロセスで成膜した MVZ の BC 層では、溶射粒子が扁平・堆積した相当に密な組織が既に得られている。これに対して HVOF で作製した MHZ の BC 層は、大半が未溶融、あるいは半溶融の溶射粒子の堆積によって構成されている。このように溶射ままの段階では、両 BC 性状は異なるものの、後熱処理後は両 BC 層ともに β -NiAl 金属間化合物が明瞭に析出した、緻密な組織となり、顕著な相違は認められない。この理由として、HVOF プロセスは VPS に比べて熱源の温度が低いものの、極めて高速の飛行条件で溶射粒子を堆積させるため、形成される BC 層中では、気孔率が低く、かつ APS に比べて酸化物含有量が非常に低く抑制されるので^{8,13)}、Ar ガス雰囲気中での後熱処理を実施すれば、BC 層内が組成・組織学的均質化によって改善され、後熱処理後の VPS-BC 層と同等の性状を示したものと考えられる。

なお、後熱処理後の HVOF-BC 内に析出する β 相は若干粗大化しているが、これは溶射ままの段階における微細組織の相違に起因するものと考えられる。すなわち、溶射ままの両 BC 組織を詳細に比較すると、VPS-BC 内には β 相は認められないものの、HVOF-BC 内には既に微細な β 相が存在している。それゆえ、後熱処理過程において、VPS-BC では β 相が新たに析出・成長するのに対し、HVOF-BC では既に存在する微細 β 相が成長するため、若干粗大化したものと考えられる。

伊藤ら¹⁴⁾は、HVOF プロセスで作製した皮膜単体からなる各種 MCrAlY 合金皮膜試験片に対して熱的・機械的特性評価を行い、HVOF 皮膜のヤング率や曲げ強度等は溶射ままの状態では低いものの、拡散熱処理 (1120°C/2 h + 843°C/24 h) を施すことによって著しく改善され、熱処理後の HVOF 皮膜は熱処理後の VPS 皮膜と同程度の諸特性を発揮することを報告している。

したがって、本研究においても後熱処理を施すことによって HVOF-BC 層が組成・組織学的均質化により改善された結果、VPS-BC 層と同等の耐食耐酸化性を発揮し、いずれの試験条件においても MVZ と MHZ が同程度の破断寿命特性を示したものと考えてよい。それゆえ、HVOF は溶射装置の簡便性や溶射法の迅速性など生産性において VPS に比べて優れているため、GT 部材用コーティング技術としての有用性が今後ますます増大する可能性が期待できる。

4. 結 言

高性能プラズマ溶射 TBC システムの設計・開発、そして

Fig. 8 Typical cross sectional microstructures by BSE of BC layer in two kinds of TBC systems before and after reheat-treatment.

実用化に向けて、HVOF-BC または VPS-BC を有する 2 種類の TBC システムを対象に高温大気中および高温腐食環境中における静的・動的負荷条件下での破断特性評価と損傷解析を行い、高温強度特性に及ぼす BC プロセスの影響を検討した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) VPS-BC の場合と同様に、HVOF-BC 性状は溶射後の熱処理によって組成・組織学的均質化により改善されるため、本研究におけるいずれの試験条件においても HVOF-BC を有する TBC システムは、VPS-BC の TBC システムに匹敵する破断寿命特性を示した。

(2) 両 TBC システムとも、静的クリープ条件下では基材合金内部からのき裂生長による典型的クリープ損傷の様相を呈するのに対し、動的負荷条件下では TC 内に後熱処理過程で発達する貫通き裂を起点として成長した疲労主き裂が直接破断を招来し、静的負荷条件下の場合に比べて全般的に短寿命となる。さらに動的負荷条件下での破断寿命に対するクリープ損傷の寄与は、850℃ よりも 950℃ の高温域で相対的に増大する傾向にある。

(3) ガス雰囲気中における動的負荷条件下では、腐食反応自体が主き裂の発生・進展挙動を直接支配する効果はあまりなく、むしろき裂の力学的進展挙動を促進する役割を果たす。

終わりに、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㈱溶射技術開発研究所 谷 和美 所長は

じめスタッフ各位、および卒研生として実験に協力された首都大学東京 橋本祥吾君に謝意を表します。

文 献

- 1) M. Yoshida: Engine Technology **6**(2004) 40-46.
- 2) Y. Yoshioka, H. Doi, J. Takeda, K. Namba, I. Okada, K. Take and T. Ito: J. Gas Turbine Soc. Japan **32**(2004) 130-173.
- 3) E. Ito, K. Tsukagoshi and K. Takeishi: J. High Temperature Soc. **33**(2007) 222-228.
- 4) W. Brandl, D. Toma and H. J. Grabke: Surf. Coat. Technol. **108-109**(1998) 10-15.
- 5) D. Toma, W. Brandl and U. Koster: Surf. Coat. Technol. **120-121**(1999) 8-15.
- 6) F. Tang, L. Ajdelsztajn and J. M. Schoenung: Scr. Mater. **51**(2004) 25-29.
- 7) H.-J. Jang, D.-H. Park, Y.-G. Jung, J.-C. Jang, S.-C. Choi and U. Paik: Surf. Coat. Technol. **200**(2006) 4355-4362.
- 8) M. Shibata, S. Kuroda, H. Murakami, M. Ode, M. Watanabe and Y. Sakamoto: Mater. Trans. **47**(2006) 1638-1642.
- 9) S. Takahashi, M. Yoshida and Y. Harada: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 438-446.
- 10) Y. Itoh, M. Saitoh, K. Takaki and K. Fujiyama: Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct. **24**(2001) 843-854.
- 11) D. A. Spera and S. J. Grisaffe: NASA TM X-2664 (1973).
- 12) S. Matsuoka, M. Yoshida, S. Takahashi, W. Kakuta and Y. Harada: Zairyo-to-Kankyo **54**(2005) 238-244.
- 13) Y. Harada: J. Gas Turbine Soc. Japan **31**(2003) 94-107.
- 14) Y. Itoh, M. Saitoh and M. Takahashi: J. Soc. Mat. Sci. Japan **46**(1997) 1057-1063.