318 長時間時効に伴うTBC被膜の機械的性質の変化 Effects of Long Term Thermal Aging on Mechanical Properties of Top Coat in A TBC System.

○ 山崎 泰広 (新潟工科大) 岡崎 正和 (長岡技術科学大学)
深沼 博隆 (プラズマ技研)

Y. Yamazaki (Niigata Institute of Technology)
M. Okazaki (Nagaoka University of Technology)
H. Fukunuma (Plasma Giken Co.)

Effects of process variables and the long term thermal exposure on adhesion strength of top coat in a APS-TBC were studied. The experiments indicated the adhesion strength was significantly changed, under the influences of many factors; e.g., pore ratio, elastic moduli, TGO formation, intersplats microcracks. Some discussions were made on the the physical meanings of the JIS test.

Key words: APS-TBC, Adhesion strength, Long term thermal exposure, Process variables, TGO, JIS.

1. 緒言

ガスタービンの主要部材である動静翼等は、クリープ、疲労、熱疲労などの力学的損傷を受けると同時に、高温燃焼ガスによる腐食、酸化などのアタックも受ける。これらすべての条件に耐え得る材料は稀有であり、金属基材表面に遮熱・耐環境機能を持たせたコーティング技術が不可欠となっている。(1)-(4)これらのコーティング、とりわけ遮熱コーティング(TBCs)は高温部材の耐環境機能を確実に増加させるが、その反面、被膜の割れ、はく離が基本問題としてつきまとい、それが部材、さらには機器全体の寿命を支配する重要な因子となっている。

このような背景に鑑み、本研究では、Ni基超合金IN738LCを基材としたTBC被膜の密着強度に及ぼす長時間時効の影響と溶射プロセスパラメータの影響などについて調査した。また、時効に伴うトップコートの力学的特性の変化も測定し、長時間時効に伴う被膜の密着強度の変化との関連性についても考察した。また、JIS準拠被膜密着強度試験の際の破壊過程とその試験の意味について考察した。

2. 試験片および実験方法

IN738LCを基材としたTBC試験片を準備した。基材の形状はφ20mm×20mmの円柱形状とした。これら円筒状基材の表面(底面)に、ボンドコート層としてCoNiCrAlY合金を減圧プラズマ溶射した後、その表面にトップコート層として8%Y₂O₃-ZrO₂を大気プラズマ法により溶射した。ここで、セラミック被膜密着強度に及ぼす溶射プロセスパラメータの影響について調査するため、トップコートの溶射条件をTable Iに従って変化させた。各プロセスパラメータの管理にはTECNAR DPV-2000を用いた。なお、ボンドコート層とトップコート層の厚さは一定とし、それぞれ、約50μm、約200μmとした。これら一連の試験片は、日本材料学会高温強度部門委員会「超合金とコーティング強度評価」WG(主査:岡崎)において準備したラウンドロビン試験片の一部である。

これら一連のTBC試験片の他端に、同形状の基材を接着剤(アラルダイトAT-1)により統一条件の下で接着し、密着強度試験片とした。そして、JIS H8666に準拠して室温

において被膜密着強度試験を行った。また、一連のTBC試験片に対し、900℃、あるいは、1100℃において、長時間等温熱暴露を施し、密着強度に及ぼす長時間時効の影響も調査した。さらに、TBC試験片からトップコート単体の平板状試験片(0.5x5x50 mm)も取り出し、被膜自身の機械的性質と時効による変化も調査した。後者の測定は振動リード法により真空中で行った。その際の試験片は、TBC試験片から基材を化学的に溶出させて作成した。

3. 結果

3.1 JIS 準拠密着強度試験と各種溶射プロセス因子

JIS H8666準拠被膜密着強度試験の結果、密着強度は、使用する溶射粒子径、溶射粒子速度、溶射時基材温度などのプロセスパラメータによって大きく変化することが明らかとなった。詳細は前報で示した。(4)

3.2 長時間加熱の影響

Table I中のA1,A3試験片を対象として得られた長時間時効(時効温度;900℃)にともなう被膜密着強度の変化をFig. 1に示す。これより、プロセスパラメータに依存して、被膜の密着強度は等温熱暴露によって顕著に変化することがわかる。特筆すべきは、ある時効時間で密着強度が最大値を示したこと、そして、それが、いずれの溶射条件においても見られたことである。これについては順を追って検討していく。なお、ここでは示していないが、1100℃で時効を施した場合、ほとんど全ての被膜が時効中に脱離し、破面上には後述する亀甲状の模様が観察された。

試験後の試験片の破面の様子をFig.2に示す。これより、破面上には亀甲状の模様が観察される。この類の模様は多かれ少なかれ時効を施した全ての試験片に見られた。そして、Fig.3に示すように、この模様の平均寸法は、時効温度が高いほど、また、時効時間が長いほど小さくなっている。時効時間や温度が異なると模様の寸法が異なることから、この模様は溶射直後ではなく、その後に施された時効

Table I Process variables in APS.

Specimen	Particle diameter (mm)	Particle velocity (m/sec)	Substrate temperature (°C)
A1	≒30 (Ave.)	≒120(Ave.)	R.T.
A2	≒60(Ave.)	≒120(Ave.)	R.T.
A3	≒30(Ave.)	≒75(Ave.)	R.T.
A4	≒30(Ave.)	≒120(Ave.)	200

Fig. 1 Effect of thermal aging on the adhesion strengt¹

Fig. 2 Cell structure on the fracture surface.

Fig. 3 Change of cell size with aging.

Fig. 4 Adhesion strength depending on the intersplats fracture surface ratio.

工程中に形成されたものであることを示している。また、亀甲模様は、脆性材料が等二軸場の応力を受けて破壊するときに見られるものと極めて類似している。したがって、この模様は、被膜中に生じる等二軸熱応力を緩和するために被膜中に形成された一種のセル組織と思われる。いわば、金属材料が塑性変形を受けたときに材料中に形成されるsubstructureに相当するものと思われる。

一方、亀甲状模様の溝底近傍のEPMA分析の結果、そこにはボンドコートの主要構成元素が観察され、熱生成酸化物(TGO)の生成も認められた。(4)

JIS準拠試験後の破面を観察・分析した。その結果、破断経路のほとんどは、上述の亀甲状模様の溝底を除いて、トップコート内にあり、決してtop/bond coatの界面そのものではないことが判明した。そして、トップコート層内の破壊は、溶射スプラット粒界で破断した領域と、スプラット粒内で破断した領域とから構成されていた。これらスプラット粒界破面率とJIS準拠密着強度の関係をFig.4に示す。これより、スプラット粒界の破面率が高いほど密着強度は低くなっている。以上のことは、トップコート層の微細組織、とりわけ、溶射スプラット間の結合状態や柱状微細組織が巨視的な被膜密着強度を支配している因子の一つであることを示している。

しかし、スプラット粒界の破面率のみでは、熱時効に伴う被膜密着強度の変化を説明することは困難である。これについて検討するため、熱時効に伴うトップコート被膜の弾性係数を調査した。結果をFig.5に示す。なお、時効による変化と温度依存性を理解しやすくするため、図中の縦軸は、as sprayの状態の被膜の室温における弾性係数により正規化して示した。これより、被膜の弾性係数は熱時効に伴い最大2倍程度も増加することがわかる。弾性係数の上昇は熱時効中に被膜内部応力(熱応力)が増加することを意味している。一方、トップコート中の空孔率の変化を調べた結果よれば、空孔率は熱時効とともにわずかながらも確実に減少していた。以上のことは、1000℃という比較的低温においても、熱時効中に溶射被膜の焼結が進行し、被膜内部応力状態が変化することを示している。

4. 考察

本節ではJIS準拠TBC被膜密着強度試験の際の破壊過程とその試験の意味について考察する。

まず、3章の結果から、本研究に供したTBC試験片のJIS準拠密着強度試験の際の破壊は次のようなプロセスで生じたと考えたと観察した現象の全てが合理的に解釈できる。まず、トップコート溶射後には、splatsの冷却過程で、基材との熱膨張係数と温度差に起因して熱応力が発生する。この段階での被膜の弾性係数はそれほど大きくないため(Fig. 5)、被膜中に発生する熱応力は被膜自身を破壊するほど大きくはない(ただし、熱応力の大小は溶射プロセスに

Fig. 5 Change of Young's modulus with the thermal aging.

依存して変化する)。その後、大気中で高温時効を施すと、被膜の焼結が進行し、弾性係数も大きくなるため(Fig. 5)、被膜内応力もどんどん大きくなり、熱応力緩和のために亀甲状のセル組織が時効温度に依存して形成される(Fig.2)。時効時間が長いときのほうがセル組織寸法が小さいのは、時効時間とともに被膜弾性係数が増加し、それに比例して内部熱応力が大きくなった結果であろう。これらセル組織境界はいわば破壊の準備がすでに済んでいる領域であり、物理的あるいは化学的に耐酸化抵抗はなく、そこに優先的にTGOが生成される。それらは、いわば、初期欠陥としてJIS準拠試験の前に内在している。ただし、被膜スプラット境界が低強度であれば熱応力だけで時効中に被膜が破壊・脱離する。その後、JIS準拠密着強度試験の際に外負荷を加えると、亀甲状領域を初期欠陥とした破壊がスプラット境界に沿って進行し、最終破断破断する。ある時効時間で密着強度が最大値を示したのは(Fig.1)、時効に伴う焼結進行によるスプラット界面強度の向上、亀甲状破壊核形成とそれによる熱応力緩和とその一方で起こる外部応力に対する応力集中効果などの連成効果の結果と思われる。

以上より、JIS準拠被膜密着強度試験結果は、被膜の密着強度そのものと言うよりは、TBC部材がtop/bond coatの界面に欠陥を有している場合の、トップコート被膜の強度を代表する値になっているように思われる。

5. 結言 省略

謝辞: 本研究の一部は、日本材料学会超合金WGの活動の一部として行ったものである。遂行に当たり、平成15年度科学研究費(基盤(B):15360046)の援助を受けた。関連各位に深甚なる謝意を表す。

参考文献

- (1) R. A. Miller, J. Ame. Cer. Soc., 67, 517 (1984).
- (2) JIS H8666「セラミック溶射皮膜試験方法」(1994).
- (3) 伊藤義康, 機械の研究, 47 (1995) 746.
- (4) 岡崎ほか, 材料学会前刷, (2003) 53.