遮熱コーティングを施工した Ni 基超合金 IN738LC の 高温低サイクル疲労損傷挙動†

山崎 泰広* 深沼 博隆** 大野 直行**

High Temperature Low-Cycle Fatigue Behavior of Thermal Barrier Coated Ni-Base Superalloy IN738LC

by

Yasuhiro YAMAZAKI*, Hirotaka FUKANUMA** and Naoyuki OHNO**

Damage behaviors of a thermal barrier coated (TBCed) Ni-base superalloy IN738LC were studied under high temperature low-cycle fatigue (LCF) condition. In this work, the HVOF process was selected as the spray process for bond coat. The CoNiCrAlY alloy was coated by 100 μm in thickness as the bond-coat on the Ni-base superalloy IN738LC substrate. And the 8YSZ was coated by 250 μm in thickness as the top-coat on the bond-coat. The LCF tests of TBCed IN738LC were carried out at 900°C in air. The LCF lives of the TBCed IN738LC were compared with those of bare IN738LC and metal protective coated IN738LC specimen. The results of the LCF tests at 900°C indicated that the LCF strength of the TBCed IN738LC is better than those of bare and metal protective coated IN738LC. The effect of thermal oxidation on the LCF life of the TBCed IN738LC was also investigated. The effect of thermal oxidation on the LCF life of the TBCed IN738LC was not significant. It was revealed from an observation of the damage morphologies that the cracking morphologies by LCF loadings were changed by the thermal oxidation.

Key words:

Thermal barrier coatings, High temperature low-cycle fatigue strength, Thermal oxidation, Cracking behavior

1 緒 言

発電用ガスタービンの耐久性は高温作動ガスにさらされるタービン高温部材に大きく依存することから、金属基材温度を低減するための遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating, TBC) が不可欠となっている^{1)~3)}。ガスタービンに用いられる一般的な TBC システムは、熱遮へいを担うセラミックトップコートと、トップコートと基材超合金の間に施工される耐酸化金属ボンドコートからなる。航空エンジンガスタービンでは、低弾性率のセラミックコーティングを施工できる電子ビーム物理蒸着 (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD) でトップコートが成膜される場合もあるが、発電用ガスタービンにおいては製造コストの点などから有利な大気プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spray, APS) によりトップコートを施工するのが一般的である。

TBC システムでは、セラミックトップコートと金属基材の間に熱膨張係数のミスマッチに起因した熱応力によるセラミックトップコートのはく離が報告されている^{1), 2)}。遮熱を担うセラミックトップコートのはく離は、ボンドコートと超合金基材に深刻な損傷を引き起こす。そのため、高温酸化や熱サイクル負荷下における損傷挙動やはいく離挙動に関する研究が盛んに行われてきた^{4)~10)}。例え

ば、熱サイクル試験中の AE 計測から、大気プラズマ溶射された TBC に生じるき裂の多くが熱サイクルの最高温度保持中ではなく熱サイクルの冷却過程で生じること^{6), 9)}、はいく離形態が熱サイクル負荷波形に依存して変化すること⁷⁾、などが報告されている。特に、高温保持中にトップコート/ボンドコート界面で生成・成長する熱成長酸化物 (Thermally Grown Oxide, TGO) がトップコートのはく離に影響を及ぼすことが報告されており、TGO に注目した研究が精力的に行われている^{4)~10)}。

一方、高温機器で使用される部材において、熱機械疲労 (Thermo-Mechanical Fatigue, TMF) 強度あるいは高温低サイクル疲労 (High-temperature Low-Cycle Fatigue, LCF) 強度は重要な特性である。遮熱コーティングが施された Ni 基超合金の TMF 強度や LCF 強度に関する研究がいくつか報告されており、例えば、吉竹らは¹¹⁾、TBC の実環境を模擬した変動温度条件下における TMF 試験を行い、TMF 負荷条件とはいく離挙動の関係、それに及ぼす皮膜厚さと負荷ひずみ範囲の影響を調査している。さらに、長期運用を模擬した高温暴露後の試験片の TMF 試験では、はいく離損傷が加速することを報告している。Schmidt らは¹²⁾、APS TBC システムの温度勾配下の TMF 疲労寿命に及ぼすボンドコート粗さの影響や、TGO の影響を調査し

† 原稿受理 平成26年 7月14日 Received July 14, 2014

* 正 会 員 新潟工科大学 〒945-1195 柏崎市藤橋
Niigata Institute of Technology, Fujihashi, Kashiwazaki 945-1195.

** プラズマ技研工業(株) 〒171-0021 豊島区西池袋
Plasma Giken Co.Ltd., Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-0021

ている。そして、ボンドコート粗さの増加に伴いTMF寿命が長くなること、TMF負荷によりトップコートが全く離れる臨界TGO厚さが存在すること、臨界TGO厚さがボンドコート表面粗さ、TMFサイクルの位相、および、ひずみ範囲で異なること、などを報告している。Bartschらも¹³⁾、温度勾配下のTMF試験を実施し、はく離挙動やき裂発生挙動を報告している。西野らは¹⁴⁾、遮熱コーティングを施したNi基超合金の室温、500°C、700°C、815°CにおけるLCF試験を行い疲労強度に及ぼす試験温度の影響を調査している。そして、TBCの破損寿命はコーティングを施していない超合金基材と比較して室温条件下では短寿命となるが、500°C、700°Cではほぼ同程度でること、815°CではTBCが長寿命となることを報告している。

本研究では、遮熱コーティングを施したNi基超合金IN738LCの900°Cにおける高温低サイクル疲労試験を実施し、破損寿命と破損形態を調査した。併せて、高温酸化により生成したTGOと界面近傍の基材部に生成した反応相の影響についても検討した。

2 供試材および実験方法

供試材は、中実丸棒形状のNi基超合金IN738基材に、ボンドコート（以下、BCと略す）としてCoNiCrAlY合金粉末を高速フレイム溶射（High Velocity Oxygen Fuel, HVOF）により施工し、トップコート（以下、TCと略す）としてイットリア部分安定化ジルコニア（8wt.%Y₂O₃-ZrO₂, 8YSZ）を大気プラズマ溶射した遮熱コーティング試験片である。基材の評点部直径は8mm、長さ20mmで、BCおよびTCの膜厚はそれぞれ約100μm、約250μmである。実験に先立ち、成膜後の試験片は予め大気雰囲気中で900°C×20hの熱処理を施した（以下、非高温酸化試験片と呼ぶ）。なお、加熱・冷却時間は10時間である。また、TGOの影響を調査するため、900°Cで3000hの高温酸化処理を施した高温酸化試験片も準備した。

LCF試験は、電気サーボ疲労試験機と電気炉を用いて、軸ひずみ制御下で実施した。軸ひずみは、試験片表面（セラミックトップコート表面）に石英棒とひずみゲージからなるひずみ計（ゲージ長さ12.5mm）を押し当てひずみを検出・制御した。試験温度は900°Cとし、実験の開始および終了時の加熱・冷却速度は3°C/min以下とした。ひずみ波形はひずみ比 $R_\epsilon=-1$ の対称三角波とし、ひずみ速度は10⁻²%/sとした。実験は試験片が破損あるいは剛性が急激に低下するまで実施したが、一部、中途止め試験も実施した。

本研究では、TCとBCの弾性係数を評価するため、TC単体およびBC単体の試験片を準備した。TC単体試験片は、アルミ合金平板基材上にAPSにより8YSZ皮膜を成膜した後、化学的に基材からはく離させて試験片とした。一方、BC単体試験片はSUS304平板基材上に減圧プラズマ溶射（Low-Pressure Plasma Spray, LPPS）によりCoNiCrAlYを成膜した後、ワイヤー放電加工機により試験片を切り出して準備した。なお、TC単体試験片のみ900°C×1000hの高温曝露試験片も準備した。それぞれの試

験片寸法は40mm×5mm×0.5mmである。弾性係数の測定は振動リード法により行い、真空中にて室温から950°Cまでの温度範囲で測定した。

一方、TGOの成長挙動を調査するため、平板形状のTBC試験片も準備した。基材は厚さ5mmのIN738LCで、BCはCoNiCrAlY、TCは8YSZである。BCはHVOFあるいはLPPSにて成膜し、TCはAPSで成膜した。それぞれの厚さはBCが約100μm、TCが約500μmである。この供試材から30mm×10mm×5mmの試験片を切り出し、電気炉を用いて、900°Cあるいは1000°Cにて最長3000hの高温酸化を施した。

3 実験結果および考察

まず、LCF負荷中のTBC試験片の荷重分担を考察する。Fig.1は振動リード法により評価されたTC単体およびBC単体（LPPS）の弾性係数の温度依存性を示している。Fig.1より、TCの弾性係数は高温曝露により増加するものの、試験温度依存性は僅かしかなく、900°Cでも25GPa程度である。なお、著者らの以前の研究に寄れば、APSで成膜された8YSZの破断ひずみは0.12~0.4%程度であった^{16), 17)}。一方、BC単体試験片の弾性係数は試験温度とともに低下するが、950°Cにおいても85GPa程度までしか低下していない。本研究でLCF試験に用いたTBC試験片のBCはHVOFで施工したものであるが、LPPSで施工したBCの弾性係数と大きな相違はないことが予想される。一方、AraiによるLPPSed CoNiCrAlYの引張試験結果によれば¹⁵⁾、CoNiCrAlYの900°Cにおける0.2%耐力は10MPa程度と極めて低いことが報告されている。Fig.1の弾性係数が動的負荷（高速負荷）下の弾性係数であり、弾性係数が負荷速度によって変化することを考慮すると、本研究で実施したLCF条件下におけるBCの弾性係数はFig.1の結果より低いことが予想される。

以上の結果に基づき、LCF負荷中の基材とBC、TCの荷重分担を検討する。まず、BCは降伏応力が極めて低いため荷重をほとんど分担しないと考えてよいであろう。一方、高温曝露の影響を考慮してTCの弾性率を25GPaとし、基材の弾性率を120GPa（同一条件の基材単体のLCF試験で得たヒステリシスループの除荷部分より評価した値）として、基材とTCの分担荷重を求めた。その結果、TCは3%に満たない荷重しか分担せず、負荷荷重のほとんどを基材が分担することが明らかとなった。従って、本研究では、900°CにおけるLCF試験中の負荷応力の算出に際しては、基材が負荷のほぼすべてを分担することから、荷重を基材の断面積のみで除して求めた。

Fig.2はLCF試験中の寿命中期（ $N_f/2$ ）における応力振幅とひずみ振幅の関係を示している。図中には、日本材料学会超合金WG第一期活動で得られたIN738LC（裸材）と耐食コーティング材（LPPSed CoNiCrAlYコーティング材, Protective coatings）の特性も併記している¹⁸⁾。ひずみ速度が異なるため直接比較することはできないが、ひずみ速度の影響を考慮すると、遮熱コーティング材や耐食コーティング材の繰り返し応力-ひずみ関係はIN738基

Fig.1 Temperature dependence of elastic moduli.

Fig.4 Peak stress during LCF tests.

Fig.2 Relationship between stress amplitude and strain amplitude at $N_f/2$ cycle.

Fig.5 LCF lives at 900°C.

Fig.3 Hysteresis loop at $N_f/2$ cycle.

Fig.6 TGO thickness as a function of thermal oxidation time.

材のそれとほぼ等しいことが予想される。

LCF 負荷中の寿命中期 ($N_f/2$) における代表的なヒステリシスループを Fig.3 に示す。高温酸化処理の有無、負荷条件にかかわらず、応力-ひずみ応答は一般的な耐熱金属材料と類似しており、コーティング施工の影響は認められない。すなわち、前述のように TBC の弾性係数が極めて低く、かつ、破断ひずみも小さいにもかかわらず TC 表面に接触型変位計を押し当てる形でひずみを制御しても問題ないと言えよう。

Fig.4 に LCF 試験中のピーク応力を示す。ピーク応力の変化挙動も一般的な耐熱金属材料と同様で、コーティングの影響は認められない。そこで、LCF 試験における破

損寿命は、一般的な耐熱金属材料に対する手法を踏襲し、1 サイクル中の最大引張応力の値が定常状態におけるその 3/4 まで低下した (25% drop) 時点の繰り返し数と定義した。LCF 試験により得られた全ひずみ範囲と破損寿命の関係を Fig.5 に示す。図中には、超合金 WG 第一期活動で得られた IN738 基材 (裸材) と耐食コーティング材の結果も併記した。前述の通り、ひずみ速度が異なるため直接の比較は難しいが、少なくとも本研究で実験に供した TBC 試験片の LCF 強度はひずみ速度が速い条件の基材の結果とほぼ同等で有り、基材と同等以上の疲労強度を有していると言えよう。

TBC の LCF 損傷に及ぼす高温酸化の影響を調査した。Fig.6 に高温酸化による TGO 厚さの変化挙動を示す。Fig.6 に示すように、TGO の成長挙動には BC の施工法の影響

Fig.7 Effect of thermal oxidation on LCF life of TBCed IN738LC.

 (a) $\Delta\epsilon=0.8\%$

 (b) $\Delta\epsilon=0.4\%$

Fig.8 Typical fracture surface after LCF tests.

が認められず, TGO 厚さ δ は次式で良好に近似できた.

$$\delta = k_0 \exp(-Q/RT) t^n$$

ここで, T は高温酸化温度, R はガス定数で, n , k_0 , Q は最小自乗近似にて求め, $n=1/3$, $k_0=8.47 \times 10^{-7}$ m, $Q=33.6$ kJ/mol であった. 一方, LCF 寿命に及ぼす高温酸化の影響を Fig.7 に示す. 高温酸化を施すことにより TGO が成長するものの, 破損寿命はほぼ同等であり, LCF 寿命に及ぼす高温酸化の影響はほとんど認められない. また, Fig.3 に示すように, ヒステリシスループにおいても高温酸化の影響は認められなかった.

試験後の代表的な破面を Fig.8 に示す. 負荷ひずみ範囲および高温酸化の有無にかかわらず, すべての試験片は単一の主き裂の成長による破壊形態を呈している. また, Fig.8(a) に示すように, き裂が TC/BC 界面, BC/基材界面で偏向している様子 (破面上で界面に段差が生じている部分) も認められた. なお, 高ひずみ範囲 (0.8%) の条件では, 試験後, TC の脱離 (Spalling) が認められたもの

Fig.9 Typical cracking morphologies in Non-oxidized specimens.

Fig.10 Classification of crack types.

(a) Effect of strain range

(b) Effect of thermal oxidation

Fig.11 Cracking morphologies by LCF loading.

Fig.12 Cellular transformation layer nucleated at the substrate surface after thermal oxidation and its effect on the crack propagation during LCF test.

の、他の条件では高温酸化の有無にかかわらず皮膜の脱離は認められなかった。

LCF 負荷による損傷挙動を調査するため、断面観察を行った。代表的な界面近傍の SEM 写真を Fig.9 に示す。Fig.9(a)に示すようにき裂が TC を貫通して BC に進展しているき裂や Fig.9(b)に示すようにき裂が TC/BC 界面から BC 中を進展しているき裂、Fig.9(c)のように、TC/BC 界面近傍ではく離が生じている例も観察された。き裂の発生形態と負荷ひずみ範囲、高温酸化の影響を調査するため、本研究では、Fig.10 に示すようにき裂を 3 タイプに分類し、観察した界面長さあたりの個数を測定した。Fig.11(a)は破断した試験片の破断部近傍を除く評点部で測定したき裂密度を負荷ひずみ範囲と関連づけて示している。図より、いずれも Type B のき裂、すなわち、TC/BC 界面から BC 内に進展したとおもわれるき裂が主たるき裂の発生形態であり、負荷ひずみ範囲が高くなるほど Type B のき裂が多くなっている。Fig.8 の破面観察結果を考慮すると、TC/BC 界面から BC 内に進展したき裂が基材まで進展して最終破壊に至ったことが考えられる。Fig.11(b)は負荷ひずみ範囲 $\Delta\epsilon = 0.4\%$ の条件で 1500cycle 負荷して中途止めた試験片のき裂発生密度と観察されたき裂の最大長さを示している。高温酸化により Type A のき裂が減少し、Type B のき裂密度が増加している。一方、最大き裂長さは大凡 2 倍程度高温酸化試験片で長かった。

一方、高温酸化試験片では、Fig.12 に示すように、BC/基材界面の基材側に変質層が認められ、この層と基材との界面で偏向して進展するき裂が認められた。このような変質域は非高温酸化試験片では認められなかった。岡崎らは、Ni 基超合金が塑性変形を受けた後、高温雰囲気中に曝露されると、塑性変形を受けた領域を核として粗

大化した γ' 析出相と γ 相からなる変質域が生じること、変質域の生成により高温疲労強度が低下することを示している¹⁹⁾。BC/基材界面の基材側に生成した変質層は岡崎らが示した変質域と同様の組織形態を示しており、本質的に基材の高温強度を低下させることが懸念される。本研究では BC 施工に HVOF を用いているが、HVOF により高速に加速された溶射粒子が基材に衝突した際に基材表面に大きな塑性変形が生じ、高温酸化中に塑性変形を受けた領域を核として変質層が形成されたものと考えられる。一方、岡崎らは、Ni 基超合金表面に形成された変質域の影響をコーティング施工により低減できることも示している¹⁹⁾。本研究においても、高温酸化試験片では TBC により基材表面に形成された変質域の影響が低減され、その結果として、変質域が形成されていない非高温酸化試験片と同等の LCF 寿命を有していたことが考えられる。また、Fig.12 に示すように、基材方向へ進展したき裂が、変質層と基材健全域の境界で偏向している様子が認められた。このようなき裂の偏向は進展速度の低下を引き起こす効果が期待でき、今後、変質域形成を積極的に利用したき裂進展抑制技術について検討する予定である。

以上のように、900℃における LCF 寿命に対して遮熱コーティングは陽の効果を有していた。また、疲労破壊は TC/BC 界面から BC 中でのき裂発生が基点となることが示唆され、TC/BC 界面の性状（界面粗さ等）を最適化することや BC の疲労強度を向上することが、TBC の LCF 寿命延伸につながるものと考えられる。なお、温度条件が低い場合や、TMF 条件下では TBC が疲労強度を低下させることも報告されていることから^{12)~14)}、疲労強度の温度依存性についても検討する必要がある。

4 結 言

トップコートおよびボンドコートの弾性係数を測定し、測定結果に基づき LCF 試験中の分担荷重を検討したところ、本研究で扱った試験片寸法では負荷荷重のほとんどを基材が分担することが明らかとなった。一方、TBC 表面に高温伸び計を押し当てて LCF 試験を実施したところ、一般的な耐熱材料と同様な変形応答挙動を示すことを確認した。そして、従来耐熱材料に用いてきた同様の高温低サイクル疲労試験法と疲労寿命の定義が TBC 試験片に対しても適用できた。

遮熱コーティングを施工した Ni 基超合金 IN738LC の高温低サイクル疲労寿命は、IN738LC 基材および耐食コーティング材より長寿命を示した。また、き裂はトップコート／ボンドコート界面からボンドコート内に発生・進展し、基材側に進展して最終破壊に至る様子が認められた。

本研究の範囲では、遮熱コーティングが施工された IN738LC の LCF 寿命に及ぼす高温酸化の影響はほとんど認められなかった。しかし、高温酸化を施すとボンドコート／基材界面近傍の基材部に、ボンドコート施工時に導入された塑性ひずみを駆動力とした変質層が形成され、き裂が変質層／基材健全部界面で偏向していた。

皮膜単体の弾性係数測定においては、長岡技術科学大学 岡崎正和先生のご助力を受けた。記して謝意を記す。

参 考 文 献

- 1) A. Nitta, "Thermo-mechanical fatigue in advanced materials for next generation high-temperature components", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.56, No.1, pp.90-96 (2007).
- 2) Y. Yoshioka, and A. Yamashita, "Degradation/damage measurement and life assessment of high-temperature components III: heavy-duty and aero gas turbines", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 58, No. 7, pp. 649-656 (2009).
- 3) M. Osawa, W. Rudder, H. Harada and T. Yokokawa, "Examples of the damage analysis for the high temperature and high pressure turbine blade in private aero-engines: material science approach", Journal of the Gas Turbine Society of Japan, Vol.33, No.3, pp.191-195 (2005).
- 4) Y. Yamazaki, A. Schmidt and A. Scholz, "The determination of the delamination resistance in thermal barrier coating system by four-point bending tests", Surface and Coatings Technology, Vol.201, Issues 3-4, pp.744-754 (2006).
- 5) Y. Yamazaki, T. Kinebuchi, H. Fukanuma and N. Ohno, "Influences of the interface roughness and the bond coat spray method on the adhesion strength in an air plasma sprayed thermal barrier coatings", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.57, No.6, pp.596-602 (2008).
- 6) Y. Yamazaki, T. Yoshida, H. Fukanuma and N. Ohno, "Thermal cycle damage and residual adhesion strength in a thermal barrier coating", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.58, No.2, pp.168-174 (2009).
- 7) Y. Yamazaki and T. Yoshida, "Thermal fatigue damage behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings", Key Engineering Materials, Vol.417-418, pp.85-88 (2010).
- 8) Y. Yamazaki, H. Fukanuma and N. Ohno, "Effect of interfacial roughness of bond coat on the residual adhesion strength of a plasma sprayed TBC system after thermal cycle fatigue", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.4, pp.196-207 (2010).
- 9) D. Renusch, H. Echsler, and M. Schütze, "New approaches to the understanding of failure and life time prediction of thermal barrier coating systems", Conference Proceedings in Life Time Modeling of High Temperature Corrosion Process, pp.324-339 (2001).
- 10) A. Rabiei and A.G. Evans, "Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings", Acta Materialia, Vol.48, pp.3963-3976 (2000).
- 11) S. Yoshitake, T. Iio, A. Funao, M. Sekihara, H. Arikawa and K. Ichikawa, "Delamination behavior of thermal barrier coatings under thermo-mechanical fatigue", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.58 No.9, pp.759-766 (2009).
- 12) A. Schmidt, H. Aleksanoglu, T. Mao, A. Scholz and C. Berger, "Influence of bond coat roughness on life time of APS thermal barrier coating systems under thermo-mechanical load", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.4 No.2, pp.208-220 (2010).
- 13) M. Bartsch, B. Baufeld, S. Dalkilic and M. Heinzelmann, "The role of cyclic mechanical loading and thermal gradients in damage behavior of thermal barrier coating systems", Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.26 No.3, pp.103-110 (2005).
- 14) S. Nishino, K. Shiozawa, N. Yokoi, Y. Haruyama, M. Ii and T. Nakamura, "Influence of testing temperature on low-cycle fatigue strength of thermal barrier-coated Ni-base superalloy", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A, Vol.66, No.646, pp. 1178-1184 (2000).
- 15) M. Arai, "In-situ SEM observation of deformation and fracture process in plasma-sprayed CoNiCrAlY thin film", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 2, No. 11, pp.1389-1398 (2008).
- 16) Y. Yamazaki, "Correlation between the Mechanical Properties and Splat Microstructures of an Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 2, No. 10, pp. 1275-1286 (2008).
- 17) M. Toyoda, T. Komatsu, K. Satoh and M. Nayama, "Elastic thermal stresses of bonded joints of dissimilar materials", IIW Doc. X-1161-88 (1988).
- 18) Subcommittee on Superalloys and Coatings JSMS, "Collaborative research on thermo-mechanical and isothermal low-cycle fatigue strengths of Ni-base superalloys and the protective coatings at elevated temperatures in Japan", JSMS Committee on High Temperature Strength of Materials (2001).
- 19) M. Okazaki, R. Takai, T. Suzuki, K. Namba and Y. Harada, "A trial to prevent the inpreferable effect of local cellular formation in microstructurally-controlled Ni-base superalloys subjected to previous damage on high temperature fatigue strength -for refurbishment and recoating technology-", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.51, No.6 pp.647-652 (2002).