CMAS損傷による大気プラズマ溶射遮熱コーティング皮膜の熱機械的特性の変化†

山岸 郷志*

Variation of Thermo-Mechanical Properties of Air-Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings by Calcium-Magnesium-Aluminosilicate (CMAS) Infiltration

by

Satoshi YAMAGISHI*

Thermal Barrier Coating (TBC) protects structural components from high temperature environment of gas turbines. The TBC consists of ceramic top coat and metallic bond coat, deteriorate by the high temperature operating condition. Calcium-Magnesium-Aluminosilicate (CMAS) infiltration into the top coat is also one of degradation process for TBCs. Damage mechanism associated with the CMAS are significant in the novel turbine system, which operates at higher temperatures than the melting point of the CMAS. In this study, thermal deformation measurements between 300°C and 900 °C on the CMAS infiltrated air plasma sprayed (APS) TBC topcoat specimens were conducted. Inflection point on a thermal strain curve for the CMAS infiltrated top coat specimen was observed around 700 °C. The temperature corresponds to the glass transition temperature of CMAS glass. About 10 % decrease in linear expansion coefficient of the CMAS infiltrated top coat was also observed. These results indicated that the thermo-mechanical properties of CMAS infiltrated top coat were influenced by that of the CMAS, and such properties may play an important role to develop a thermal stress and failure mechanism of TBCs.

Key words:

TBC, APS, CMAS, Thermal strain, Linear expansion coefficient

1 緒 言

ガスタービンの高出力・高効率化のために、運転温度の高温化がはかられている。遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC, 以降 TBC と表記) は高温化を実現するための技術のひとつであり、耐熱合金製の動・静翼材などの表面に保護皮膜を形成し、部材の耐熱性能を向上させる¹⁾²⁾。TBC は多層コーティングであり、最外層にセラミック製のトップコートが、そのトップコートと金属基材との中間層に合金製ボンドコートがそれぞれ施工され、概ね 1mm 以下の薄膜でありながら、基材表面温度を数百°C 低減する優れた遮熱効果を発揮する³⁾。一方、実機使用環境の下で、TBC は様々な損傷を受けその機能が損なわれていく。本研究で注目した無機質燃焼生成物による TBC 皮膜の損傷は、外部環境から入り込んだ無機質不純物が溶融し、トップコートと反応しながら皮膜内部へ浸入することで、トップコートの遮熱性能、ひずみ耐性の低下などを生じる損傷であり³⁾⁵⁾、その原因物質は主として土壌成分 (CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂) に由来し、その化学組成から CMAS 損傷と呼ばれている。CMAS 損傷は、ガスタービンの運転温度の上昇 (CMAS の融点以上となる) とともにその報告例が増加してきた。ガスタービンの高温化は今後も技術開発の主流であることに加えて、近年ではセラミック基複合材料で作製される次世代のガスタービン高温部材用の耐環境コーティングにおいても

(異なる材料系であるが) 同様の損傷が報告されていることから⁶⁾⁷⁾、CMAS 損傷の重要性は今後さらに高まると予想される。

著者のグループでは、これまで TBC 試験片に対して CMAS 損傷を実験的に再現し、損傷の素過程ならびに CMAS 損傷によるトップコートの機械的特性の変化について調査を行ってきた。その結果、CMAS 成分の浸入によりトップコートの微視的構造が変化することに加え、CMAS 浸入領域近傍でトップコートのはく離・脱落が観察された⁸⁾。また、CMAS の浸入によってトップコートの弾性係数が有意に上昇することを明らかにし、これが温度変化に伴う TBC 内部の熱応力を発達させることで、トップコートのはく離・脱落につながる可能性を示した⁹⁾。熱応力は弾性係数の関数であると同時に、熱ひずみすなわち温度変化と線膨張係数の関数でもある。TBC 部材が受ける温度変化は 1000 °C 超に達することから、熱ひずみの効果は無視できない。しかし、CMAS が浸入した TBC トップコートの熱機械特性についての公開情報は少なく、数値計算による損傷機構の検討や熱応力を考慮した部材設計において、この情報の欠落は重大な課題となる。そこで本研究では、CMAS を内部に浸入させた TBC 試験片に対して線膨張係数の測定を行ない、CMAS の浸入による TBC 皮膜の熱機械特性の変化について検討を行なった。

† 原稿受理 令和 2 年 7 月 10 日 Received July 10, 2020

©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 新潟工科大学 〒945-1195 柏崎市藤橋
Niigata Inst. of Tech., Fujishashi, Kashiwazaki 945-1195.

2 実 験

2・1 供試材

線膨張係数を測定するための供試材として, CMAS 成分を浸入させた TBC トップコート試験片を準備した. その手順は次のとおりである. まず, Table 1 に示す化学組成を持つ 8 wt.% の Y_2O_3 で部分安定化した ZrO_2 (以降, 8YSZ と表記) を大気プラズマ溶射法 (Air Plasma Spraying, 以降 APS と表記) により TBC 皮膜を成膜した. その皮膜材料から 8YSZ APS トップコート単体試験片を切出した. その試験片を, 独自に合成した CMAS モデル材粉末 ($SiO_2:51.5$, $CaO:39.2$, $Al_2O_3:4.1$, $MgO:5.2$ mol %) ⁸⁾中に埋没 (試験片のすべての表面に CMAS モデル材粉末が接触する状態) させ, 大気中で $1300^\circ C$, 48 時間の熱処理を行いトップコート内に CMAS 成分を浸入させた. この試験片を本研究では, 以降, CMAS infiltrated APS 試験片と表記する. 本研究では, 比較のために CMAS infiltrated APS 試験片の他に三種類の試験片を準備して試験に供した. 各試験片の詳細は次のとおりである. 8YSZ APS トップコート単体試験片に対して CMAS モデル粉末は塗布せず CMAS infiltrated APS 試験片と同条件の熱処理のみを行なった試験片 (以降, Annealed APS 試験片と表記), いかなる熱処理も行っていない 8YSZ APS トップコートから切出した試験片 (以降, As coated APS 試験片と表記) そして CMAS モデル材粉末のみを溶融・凝固させて作成した試験片 (以降, CMAS 試験片と表記) である. すべての試験片は, 最終的に試験片の各表面を研磨することで Fig. 1 に示す寸法に仕上げた.

Table 1 Chemical compositions of 8YSZ in wt. %.

ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO
Bal.	7.5	1.6	0.11	0.04	0.02	<0.01

Fig. 1 Schematic of TBC specimens for measurements of linear expansion coefficient.

APS 試験片の微視的構造の観察結果を Fig. 2 に示す. これらは, 試験片を長手方向 (Fig.1 の長さ 13 mm の辺の方向) の中央で切断した試験片断面 (Fig.1 の 3.5×3.5 mm の面と平行な面) の光学顕微鏡 (Optical Microscope: OM) による観察像およびその試験片断面の中心近傍を電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) (JEOL, JSM-6360A) により観察した二次電子像である. Fig. 2 より, CMAS infiltrated APS 試験片および Annealed APS 試験片で

は As coated APS 試験片に比べて皮膜内の気孔が少ないことがわかる. これは $1300^\circ C$, 48 時間の熱処理により皮膜の焼結が進行したことによる変化と考えられる. また, Fig. 3 は Fig. 2 の各 SEM 観察視野 (試験片断面の中心近傍) に対して元素分析 (面分析) を行なった結果である. Fig. 3 より CMAS infiltrated APS 試験片では, CMAS を構成する元素のうち特に Ca の明瞭なピークが検出された. この結果から, CMAS infiltrated APS 試験片では試験片中心部まで CMAS が浸入していることが確認された.

Fig. 2 Cross sectional OM and SEM images of APS TBS specimens.

Fig. 3 Results of elemental analysis on the cross-sectional surface of APS TBS specimens shown in Fig.2 (SEM images).

2・2 線膨張係数の測定

熱機械分析装置 (NETZSCH, TMA4000SE) を用いて線膨張係数の測定を行なった。本研究では Fig. 4 に示すように 300°C と 900°C の間で温度変化を 3 サイクル与え、その時の試験片の長さ変化を連続的に計測した。試験中の昇温・降温速度はともに 10°C/min とし、試験片の保持荷重 (長さ検出プローブの押し付け荷重) は 49 mN に制御した。試験片長さの検出方向は試験片長手方向 (Fig. 1 中の長さ 13 mm の辺の方向)、すなわち皮膜の面内方向とした。本研究では、計測された試験片長さの変化に基づき、熱ひずみ $\varepsilon_{th}(T)$ および線膨張係数 $\alpha(T)$ の値を次の 2 つの式によって算出した。

$$\varepsilon_{th}(T) = \frac{l(T) - l_{BS}}{l_{BS}} \quad (1)$$

$$\alpha(T) = \frac{\varepsilon_{th}(T)}{T - T_{BS}} \quad (2)$$

ここで、 $l(T)$ は温度 T での試験片長さ、 T_{BS} は基準温度であり本研究では 40°C とした。そして l_{BS} は基準温度での試験片長さである。本研究の試験条件の下では、熱膨張係数測定による不可逆な試験片長さの変化は十分小さいとみなして、 l_{BS} には試験 1 サイクル目の昇温時の値を用いた¹⁰⁾。従って本研究で測定した線膨張係数は $\alpha(T)$ は、測定時の温度 T と基準温度 T_{BS} 間で生じる試験片の長さ変化に基づく平均線膨張係数であるが、以降、これを単に「線膨張係数」と表記する。

Fig. 4 Temperature and loading condition under measurements of linear expansion coefficient.

3 結果および考察

Fig. 5 は、各 APS 試験片に 300°C と 900°C との間の温度変化を 3 サイクル分与えたときの熱ひずみ $\varepsilon_{th}(T)$ の測定結果である。Fig. 5 よりすべての APS 試験片において試験サイクル間で有意な差は見られないことから、本研究の試験条件の下では、APS 試験片に顕著な不可逆の変化は生じていないことがわかる。また、この図では、わずかなではあるが試験片間で違いが見られ、Annealed APS 試験片は全温度域で熱ひずみが最も大きく、逆に熱ひずみが最も小さいのは As coated APS 試験片であった。CMAS infiltrated APS 試験片の熱ひずみはそれらの中間に位置し

ており、約 700°C で変曲点を示しそれよりも高い温度域では熱ひずみの変化の傾きが大きくなることがわかった (Fig. 5 中の矢印)。Fig. 6 は各 APS 試験片の線膨張係数の測定結果を示している。ここでは、3 サイクルの試験のうち 2 サイクル目の昇温過程の結果を代表値として表示している。As coated APS 試験片では $8.5 \sim 9.5 \times 10^{-6}$ 1/K、Annealed APS 試験片では $9.5 \sim 10.5 \times 10^{-6}$ 1/K そして CMAS infiltrated APS 試験片では $9 \sim 10 \times 10^{-6}$ 1/K の線膨張係数が測定され、APS で成膜された同様の材料系に対して測定された線膨張係数がおおよそ 10×10^{-6} 1/K である¹¹⁾ ことから本研究でも概ね妥当な結果が得られていると考えられる。さらに Fig. 6 より CMAS infiltrated APS 試験片では、700°C 付近を境に線膨張係数の変化の様子が変わり、これは同試験片の熱ひずみの測定結果 (Fig. 5) の特徴を反映しているといえる。一方 Fig. 7 および 8 は、それぞれ CMAS 試験片の熱ひずみと線膨張係数の測定結果である。CMAS 試験片では約 750°C で顕著な軟化挙動を示し試験続行が困難となったため、Fig. 7 および 8 では、おおよそ 800°C までの昇温過程の結果を示している。Fig. 7 から CMAS 試験片では 700°C 弱で熱ひずみの変化の傾きが大きくなることがわかった。これは線膨張係数の測定結果である Fig. 8 にも明瞭に現れており、同温度域を超えると線膨張係数が急激な上昇を示した。

Fig. 5 Thermal strain curves of APS TBC specimens during 3 thermal cycles between 300 and 900 °C under heating/cooling rate of 10 °C/min. The arrow indicates an inflection point of the thermal strain curve for CMAS infiltrated specimen.

Fig. 6 Average linear expansion coefficient of APS TBC specimens during heating process up to 900 °C evaluated by equation (2). The arrow indicates an inflection point of the trend for CMAS infiltrated specimen.

Fig. 7 Thermal strain curve of CMAS specimen up to 800 °C under heating rate of 10 °C/min.

Fig. 8 Average linear expansion coefficient of CMAS specimen evaluated by equation (2).

Fig. 6 から, CMAS の浸入によって APS TBC トップコートの面内方向の線膨張係数が最大で約 10%低下することが明らかとなった (Fig. 6 中の CMAS infiltrated APS 試験片と Annealed APS 試験片との比較より). 特に低い温度領域で顕著な線膨張係数の低下がみられた. また CMAS の浸入によって線膨張係数の温度変化が, 約 700 °C で変曲点を示すようになったことも注目に値する. 一方, CMAS 試験片の線膨張係数は $7\sim9.5\times10^{-6}$ 1/K 各 APS 試験片と比べて大幅に (最大 30%程度) 低い値を示す (Fig. 8 参照) とともに, 700 °C 付近で CMAS infiltrated APS 試験片と同様に線膨張係数の温度変化に変曲点が現れた. 本研究の CMAS 試験片と類似の化学組成を持つガラス材料の分析を行なった研究報告によれば, このような挙動は材料のガラス転移を反映した挙動であると報告されている¹²⁾. 以上のことから, CMAS 浸入に伴う APS TBC トップコートの線膨張係数の変化は, Fig. 9 に示すように考察することができる. すなわち, CMAS の浸入により APS TBC トップコートが 8YSZ 母相と CMAS 相とから構成されるある種の複合材料となることで, i) 低温域では, 低い線膨張係数を持った CMAS 相が内在することで, APS TBC トップコート全体の熱変形挙動が変化し線膨張係数が低下, ii) 約 700 °C で CMAS 相がガラス転移を生じると, それが APS TBC トップコートの線膨張係数に変曲点として現れ, そして iii) 高温域では, CMAS 相が急激に軟化することで CMAS 相の影響が薄れ, APS TBC トップコートの熱変形挙動は CAMS の浸入していない Annealed

APS 試験片に近づくと考えられる. このような変化による TBC 部材に対する影響を挙げれば, まず, トップコートの線膨張係数の低下は金属基材の線膨張係数 ($\sim 15\times10^{-6}$ 1/K) とのミスマッチをさらに拡大し, 温度変化の際の熱応力の発達を助長する. 実際の温度変化の大きさ (1000 °C 超) を考慮すれば, 本研究で測定された最大 10%程度の線膨張係数の低下は TBC 部材の損傷に有意な違いをもたらすと考えられる. また, トップコート内部への CMAS の浸入は高温域 (CMAS の融点以上の温度域) で生じるため⁸⁾, CMAS 浸入による付加的な熱応力は CMAS 浸入時の温度を基準 (応力フリー) として, 温度の低下とともに熱応力 (本研究では皮膜の面内方向の圧縮応力を想定) が発達すると考えられるが, 低温域での線膨張係数の低下の度合いが大きいことから特に冷却過程での損傷に注意が必要であるといえる. また, CMAS が浸入したトップコートでは, 内包する CMAS 相が液体状態から固体状態まで変化することに加えて, CMAS との反応により結晶構造や微視的構造の変化が進行する^{8),9)}ことから, TBC 部材の CMAS による損傷を理解するためには, CMAS が浸入したトップコートの熱機械的特性を含む各種物性値の動的な変化を適切に測定する必要があるといえる.

Fig. 9 Schematic of the effect of CMAS infiltration on the average linear expansion coefficient of APS TBC topcoat. i) decreasing the coefficient by CMAS phase which have lower coefficient inside the topcoat, ii) glass transition of CMAS phase and iii) increasing the coefficient by decrease the effect of the CMAS phase because of softening.

5 結 言

本研究では, 独自に合成した CMAS モデル材を内部に浸入させた 8YSZ の APS TBC トップコートに対して, 300 °C から 900 °C までの温度域で熱変形の計測を行い, 皮膜の面内方向の線膨張係数を測定した. その結果, CMAS の浸入によって CMAS 相と複合化した APS TBC トップコートの線膨張係数の変化に CMAS 特有の特徴が現れ, 線膨張係数の値が低下した. 特に, 低温域での低下が顕著であり線膨張係数は最大 10%程度の低下を示した.

本研究は, JSPS 科研費 16H06060 の助成を受けた. 記して謝意を表す.

参 考 文 献

- 1) B. B. Seth, "Superalloys – The utility gas turbine perspective", Superalloys 2000, pp.3-16 (2000).
- 2) N. P. Padture, M. Gell and E. H. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications", Science, Vol. 296, pp. 280-284 (2002).
- 3) M. P. Borom, C. A. Johnson and L. A. Peluso, "Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 86-87, pp. 116-126 (1996).
- 4) S. Kramer, S. Faulhaber, M. Chambers, D. R. Clarke, C. G. Levi, J. W. Hutchinson and A. G. Evans, "Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration", Materials Science and Engineering A, Vol. 490, pp. 26–35 (2008).
- 5) A. D. Gledhill, K. M. Reddy, J. M. Drexler, K. Shinoda, S. Sampath and N. P. Padture, "Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings", Materials Science and Engineering A, Vol. 528, pp. 7214–7221 (2011).
- 6) V. L. Wiesner, B. J. Harder and N. P. Bansal, "High-temperature interactions of desert sand CMAS glass with yttrium disilicate environmental barrier coating material", Ceramics International, Vol. 44, No.18, pp. 22738-22743 (2018).
- 7) A. Nieai, M. Mohammadi and M. Shojaie-Bahaabad, "Hot corrosion behavior of calcium magnesium aluminosilicate (CMAS) on the Yb₂SiO₅-8YSZ composite as a candidate for environmental barrier coatings", Materials Chemistry and Physics, Vol. 243, No.1, 122596 (2020).
- 8) Y. Hayashi, S. Yamagishi and M. Okazaki, "Damage Progression of thermal barrier coatings by CMAS", Journal of The Society of Materials Science, Japan, Vol. 64, No.2, pp. 134-139 (2015).
- 9) Y. Hayashi, S. Yamagishi, L. Siddharth, M. Okazaki and H. Fukanuma, "Effect of coating method on damaging process of TBC (Thermal Barrier Coating) by CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂)", Proceedings of the 54th symposium on strength on materials at high temperatures, pp. 102-106 (2015).
- 10) S. Yamagishi, M. Akashi, M. Okazaki and H. Fukanuma, "Thermo-mechanical properties of CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) infiltrated thermal barrier coatings", Proceedings of the conference of materials & mechanics 2017, OS809 (2017).
- 11) A. Keyvani, M. Saremi, M. Heydarzadeh Sohi and Z. Valefi, "A comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 541, pp. 488–494 (2012).
- 12) N. P. Bansal and S. R. Choi, "Properties of CMAS glass from desert sand", Ceramics International, Vol. 41, pp. 3901–3909 (2015).