熱サイクル条件下での遮熱コーティング層のはく離寿命評価法の提案[†]

荒井 正 行* 佐久間 俊 雄**
岩 田 宇 一** 斎 藤 正 弘***

Proposal of Delamination Life Prediction Method of Thermal Barrier Coating Layer under Thermal Cycle Condition

by

Masayuki ARAI*, Toshio SAKUMA**, Uichi IWATA** and Masahiro SATOH***

In this study, thermal cycle tests for thermal barrier coating, which is constructed by 8wt%Y₂O₃-ZrO₂ as top coating material and NiCrAlY as bond coating, were conducted. It was found that (1) number of cycles to delamination were reduced with the increase of hold time at the maximum temperature in the thermal cycle, (2) debonding was occurred at side of the top coating layer near the interface between the top coating layer and the bond coating layer, and (3) a thermally growth oxidation layer was formed at the interface. The delamination model of thermal barrier coating layer under thermal cycle condition was proposed based on the some life properties of the coating delamination and microstructure observations of cross section of test specimen used in this study. The model is that radial thermal stress at the interface during heating up and down in thermal cycle test and then stress relaxation due to accumulation of creep deformation in the coating layer during holding temperature was cyclically acted at the interface. The delamination damage progresses as the interface crack propagation due to cyclic thermal stress and the acceleration of the crack propagation due to the effect of the thermally growth oxidation layer. The delamination life prediction method of thermal barrier coating was proposed based on the damage model. The proposed method could estimate actual delamination life of thermal barrier coating layer with a good accuracy.

Key words: Gas turbine, Thermal barrier coating, Delamination, Thermal cycle test, Life evaluation

1 緒 言

熱効率向上のために発電用ガスタービンの入口温度の高温化が指向されるなかで、遮熱コーティング技術の果たす役割が増大している。遮熱コーティング層には、高温ガス雰囲気から基材を守ることを目的として、低熱伝導率であるセラミックが用いられ、燃焼器やトランジションピースなどの静止部品に施されている。しかし、最近、同部位において起動・定格運転・停止に伴って生じた温度変化により熱サイクル疲労が生じ、これによってのはく離損傷が発生することが報告されている。¹⁾このため、熱サイクル条件下ではく離寿命を的確に評価することは重要である。

これまでもはく離寿命評価法が提案されている。代表的な評価法として Miller モデル^{2), 3)}が挙げられる。同モデルは、コーティング層と基材との界面で累積した疲労損傷と、時間とともに変化する試験片の重量比から定義される時間損傷との積をとったものである。推定されたはく離寿命は実際の寿命とよく一致することを示している²⁾が、多数ある材料定数の決定には多くの試験結果を必要とする。このため、最近、ガスタービン高温機器

の寿命管理において問題となってきた遮熱コーティング層のはく離寿命に関して、はく離機構に基づいたより信頼性の高い寿命評価を検討する必要がある。

そこで本研究では、トップコーティング層を 8%Y₂O₃-ZrO₂、ボンドコーティング層を NiCrAlY とした遮熱コーティング層を対象に熱サイクル試験を行い、熱サイクル条件下におけるはく離寿命特性とその損傷形態を明らかにするとともに、はく離機構に基づいたはく離寿命評価法を提案する。

2 試 験 方 法

2・1 供試材および試験片形状

試験に供したトップコーティング材 (8%Y₂O₃-ZrO₂)、ボンドコーティング材 (NiCrAlY) ならびに基材 (SUS304) の化学成分を Table I に示す。

熱サイクル試験に用いた試験片形状を Fig. 1 に示す。用いた試験片は、基材の直径が 8mm、有効長さ 55mm の円柱形状である。この表面上を長さ 55mm の範囲でブラスト処理した後に、大気プラズマ溶射装置 (使用ガス Ar/H₂, 電流 71A, 溶射距離 120mm) を用いて、ボンドコーティング層 (NiCrAlY) を厚さ h₂ = 100μm まで堆積さ

[†] 原稿受理 平成 12 年 6 月 2 日 Received June 2, 2000

* 正 会 員 電力中央研究所柏江研究所金属材料部 〒201-8511 東京都柏江市岩戸北, Material Sci. Dept., Central Research Inst. of Electric Power Industry, Iwadokita, Komae 201-8511

** 電力中央研究所柏江研究所金属材料部 〒201-8511 東京都柏江市岩戸北, Material Sci. Dept., Central Research Inst. of Electric Power Industry, Iwadokita, Komae 201-8511

*** 正 会 員 (株)東芝電力・産業技術開発センター 〒230-0045 横浜市鶴見区末広町, Power & Industrial Systems research & Development Center, Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045

Table I. Chemical composition of the coating layers and substrate.

(a) Top coating									
Top coating	Chemical composition [mass%]								
	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	HfO ₂	ZrO ₂
8wt%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	0.01	7.32	0.12	0.12	-	-	0.01	1.59	Bal

(b) Bond coating							
Bond coating	Chemical composition [mass%]						
	Cr	Al	Y	Ni	Si	Fe	
NiCrAlY	21.77	10.28	1.03	Bal	0.05	0.07	

(c) Substrate									
Substrate	Chemical composition [mass%]								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	V
SUS304	0.05	0.47	0.83	0.03	0.009	9.11	18.63	0.21	0.06

Fig. 1. Thermal cycle test specimen geometry.

せて、その上部にトップコーティング層 (8%Y₂O₃-ZrO₂) を堆積させた。トップコーティング層の厚さ t_c を 1.0mm, 2.0mm の 2 種類とした。この理由は、はく離の加速試験を行うこと、最近遮熱性能の向上のために厚膜化が図られはじめていることによる。基材にははく離寿命データが豊富なステンレス鋼を用いた。

2・2 試験装置および試験条件

熱サイクル試験に用いた試験装置の構成を Fig. 2 に示す。1373K まで加熱可能な電気炉内のほぼ中心部に試験片を置き、熱サイクル試験を大気中で行った。電気炉の雰囲気温度ならびに雰囲気制御のための熱電対を電気炉上部から挿入した。この熱電対からの信号は、D/A 変換器を介して、データ収録のためのコンピュータおよび温

Fig. 2. Thermal cycle test equipment.

度制御のためのコントローラに取り込んだ。温度制御は、PID 制御方式によって行い、設定温度となるよう適宜電気炉の出力を制御した。

熱サイクル試験で対象とした温度波形を Fig. 3 に示す。最低温度 T_{min} を 473K 一定とし、最高温度 T_{max} を 1023K, 1073K, 1123K, 1173K の 4 種類とした。最低温度から最高温度までは 0.5K/sec のもとの昇温および降温し、最高温度にて $t_h = 2, 15, 30, 1200, 8600$ 分 ($t_h = 8600$ 分は約一週間にわたる温度保持に相当する。) の 5 種類の一定温度保持を行った。試験装置における温度制御性の問題から、0 分保持、すなわち純粋な熱サイクル試験が困難であったため、本研究では 0 分保持の試験条件を 2 分保持と同等とみなした。なお、電気炉が約 473K となった時点で、毎サイクルおきに試験片の外表面を目視観察 (蛍光探傷) し、コーティング層のき裂および脱落の有無を確認した。そして、脱落を確認したときの繰返し数を、本研究では“はく離寿命, N_d ”と定義した。

3 試験結果および考察

3・1 熱サイクル寿命特性

Fig. 4 に、本熱サイクル試験によってのはく離寿命に至った試験片表面の観察結果を示す。同試験条件は、トップコーティング層厚さ 1.0mm, 最高温度 1173K, 最高温度での保持時間 15 分である。観察結果より、試験片表面のほぼ中央部に局所的にコーティング層が脱落していた。他の試験条件においても、コーティング層の脱落状態はほぼ同様であった。サイクル毎での試験片表面の目

Fig. 3. Temperature wave form in thermal cycle test.

Fig. 4. Observation results of delamination damage on the specimen surface.

視観察によれば、トップコーティング層厚さが2mmの試験片では1サイクルで、1mmでも数サイクルでトップコーティング層にき裂が発生していたことが観察された。

Fig. 5に、最高温度1173Kの温度条件におけるはく離寿命と最高温度での保持時間との関係を示す。トップコーティング層厚さによらず、保持時間が増加するに伴って、はく離寿命が低下していくことがわかる。また、同一保持時間において、トップコーティング層厚さが厚くなるとはく離寿命が低下していく。このことから、最高温度での温度一定保持がはく離寿命に及ぼす影響は大きいこと、コーティング層に生じた熱応力の層厚さに伴う変化とはく離寿命とが密接に関わっていることが考えられる。

3・2 コーティング層のはく離形態

つぎにコーティング層のはく離状況を詳しく調べるために、試験片中心部を軸方向に垂直に切断し、切断面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により詳細観察した。

Fig. 6に切断面の観察結果を示す。試験条件は、最高

温度1073K、温度保持時間8600分である。光学顕微鏡による観察結果から、トップコーティング層に複数のき裂が発生し、界面に沿ってき裂が進展した様子がうかがえる。そして、走査型電子顕微鏡による結果からは、トップコーティング層とボンドコーティング層との界面近傍のトップコーティング層側でき裂が進展していることがわかる。また、トップコーティング層とボンドコーティング層との界面では酸化層が析出している。この酸化層は、化学分析の結果によれば Al_2O_3 であった。著者ら⁴⁾は、Hasteloy X上にほぼ同等の化学成分を有するボンドコーティングと遮熱コーティングとを大気溶射した試験片を大気中で熱時効試験を行っているが、トップコーティング層とボンドコーティング層との界面に同様の酸化層が析出し、時間とともに層厚さが増加していくことを確認している。したがって、本熱サイクル試験においても、最高温度で保持をしている間にトップコーティング層とボンドコーティング層との界面で酸化層が生成し、時間とともに酸化層厚さが成長したことが考えられる。また、熱時効試験した後にトップコーティング層のはく離強度を測定した結果、熱時効時間とともにはく離強度が低下していったことから、本熱サイクルにおいては、1サイクル中の温度保持時間の増加とともに酸化層厚さが増加したためにはく離強度が低下し、保持時間の増加とともにはく離寿命が低下したものと考えられる。

4 はく離寿命評価法の提案

4・1 はく離モデル

本熱サイクル試験における遮熱コーティング層のはく離寿命特性ならびにはく離形態からつぎのような現象が明らかとなった。

(1) はく離寿命は、最高温度での保持時間を増加していくと減少する。

(2) はく離寿命に至る損傷過程は、はじめに遮熱コーティング層で亀の甲羅状に発生した表面き裂が界面に向かって進展し、その後、き裂がトップコーティング層とボンドコーティング層との界面のトップコーティング層側で進展することではく離寿命に至る。

(3) トップコーティング層とボンドコーティング層との界面には酸化層が析出する。

以上の現象および著者らのこれまでの研究結果⁴⁾に基づいて、はく離寿命に至るまでの損傷モデルについて考える。

簡単のために、遮熱コーティング層が基材に付いた二重無限円柱棒を想定する。熱応力の変化のみを考えた場合、温度上昇に伴ってコーティング層の周方向熱応力は引張り、コーティング層と基材との界面の径方向熱応力は圧縮となる。その後、温度を低下することによって熱応力はゼロにもどる。したがって、熱サイクル試験中、コーティング層と基材との界面では圧縮応力が繰返し作用することとなり、この場合には本試験結果が示すような、トップコーティング層がはく離した理由を説明することができない。

ところでT. A. Cruseら⁵⁾は8wt% Y_2O_3 - ZrO_2 コーティ

Fig. 5. Relationship between hold time at maximum temperature and number of cycles delamination.

Fig. 6. Observation results of cross section of the thermal cycle specimen.

ング材のクリープ試験 (1255K を中心として圧縮クリープ試験を実施。) を行っている. Fig. 7 に応力と最小クリープ速度との関係を示す. 図中, ○印は試験結果, 実線はつぎのノートン則による予測結果を示している.

$$\dot{\epsilon}_c = A\sigma^n \quad (1)$$

ここで, $A = 9.59 \times 10^{-8}$, $n = 1.3344$ である. この結果から, ほぼノートン則に従って遮熱コーティング材もクリープ変形していくことがわかる. そこで, 本研究では, 最高温度での保持中にトップコーティング層でクリープ変形が生じるものと仮定する. つまり, 試験片が温度上昇中に熱応力が発生し, 最高温度での温度保持中に基材によるひずみ拘束を受けてトップコーティング層が応力緩和を生じるというものである.

この仮定に基づいて熱サイクル中に試験片で生じる熱応力の変化について解析的に調べた. 熱応力の計算方法はつぎのとおりである. はじめに, ある温度変化を受けたときのコーティング層の付いた二重無限円柱の熱応力解⁶⁾から, 最低温度から最高温度まで温度が変化したときの熱応力分布を求める. つぎに, この熱応力分布を初期応力 σ_0 として次式に従って最高温度保持中に生じる応力緩和 σ の計算を行う.

$$\sigma = [\sigma_0^{1-n} + (n-1)EAt_h]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (2)$$

ここで, E はコーティング層のヤング率を表す. 最後に応力緩和計算後に得られた応力 σ を初期応力として, 最高温度から最低温度まで温度が変化する際の熱応力分布の変化を求める. 以上が 1 サイクル中に変化する熱応力分布の計算手順であり, これをサイクル毎に繰返し計算する. なお, 実際の計算に用いた物性値には前報⁷⁾に示した値を用いた.

Fig. 8 に最高温度 1173K, 保持時間 30 分におけるコーティング層表面での周方向熱応力 σ_θ の変化と累積保持時間との関係を示す. ここで, 累積保持時間とは, 最高温度での保持時間の積算値を表し, 温度上昇と降下に費やした時間は含まれていない. また, 図中 A は熱サイクル試験における最低温度, B は最高温度での温度保持開始時点, C は最高温度での温度保持時間終了時点, D

は最低温度をそれぞれ示している. 図より, 初期の繰返し数においてコーティング層には引張応力が作用するが, 最高温度での温度保持中にクリープひずみの累積に伴う応力緩和が生じ, 次第に圧縮応力が作用するようになる. そして, コーティング層では, 最終的に圧縮応力とゼロの応力振幅が繰返し作用することとなる.

つぎに Fig. 9 に同試験条件におけるコーティング層と基材との界面ではく離応力 (径方向熱応力) σ_r の変化と累積保持時間との関係を示す. 図より, 初期の繰返し数において圧縮のはく離応力が発生しているが, 温度保持中に生じた応力緩和によって繰返し数とともに引張応力へと反転していくことがわかる. したがって, トップコーティング層でのクリープ変形に伴う応力緩和を仮定することによって, 熱サイクル試験に見られたコーティング層のはく離損傷の発生を矛盾なく説明することができる.

試験結果および以上の仮定に基づいて, 本研究では, 遮熱コーティング層のはく離損傷進展モデルをつぎのように考える. Fig. 10 にはく離損傷進展モデルを説明するための模式図を示す. 最低温度から最高温度まで試験片を加熱することによってコーティング層内に生じる熱応力 σ_θ は引張りとなる. もしコーティング層の破壊強度を超えときには, コーティング層にき裂が発生する.

Fig. 8. Variation of hoop stress with accumulated hold time.

Fig. 7. Relationship between stress and minimum creep rate.

Fig. 9. Variation of delamination stress and accumulated hold time.

Fig. 10. Delamination damage progress model.

その後、最高温度で保持している間にクリープ変形による熱応力の緩和が生じるとともに、コーティング層と基材との界面には酸化層が析出し、成長する。そして、最低温度から最高温度への昇温、温度保持、自然冷却を繰返すことによってコーティング層と基材との界面には引張りのはく離応力 σ_r が繰返し作用することとなる。コーティング層にき裂がある場合には、はく離応力の繰返しを受けてこのき裂が界面に沿って進展し、隣接する他の界面き裂と合体し、最終的にコーティング層の脱落が生じる。

4・2 界面き裂進展と酸化層成長との相互作用を考慮したはく離寿命評価法

はじめに、最高温度での保持時間2分のときのはく離応力範囲とはく離寿命との関係を Fig. 11 示す。ここで、はく離応力範囲は、Fig. 9 において繰返し数に伴う熱応力変化の最大値と最小値、すなわちゼロとの差が飽和したときの値と定義した (Fig. 9 中の $\Delta\sigma_r$ に相当する)。図より、試験条件、トップコーティング層厚さによらずはく離応力範囲とはく離寿命との間には実線で示されるような Manson-Coffin の関係式が成立していることがわかる。すなわち、

$$\Delta\sigma_r N_d^\beta = C \quad (3)$$

である。ここで、 β および C は材料定数である。この関係式は、保持時間が2分、すなわち酸化層の影響をあまり受けない試験条件(以下、疲労条件と呼ぶ。)において成立した。

つぎに、この疲労条件下に対して、温度保持による寿命低下の効果を考慮したはく離寿命評価法について考える。

コーティング層と基材との界面でのき裂進展則は、つぎの Paris 則に従うものとする。

Fig. 11. Relationship between delamination stress range and number of cycles to delamination.

$$\frac{da}{dN} = D(\Delta K)^m \quad (4)$$

ここで、 a は界面き裂長さ、 N は繰返し数、 ΔK は応力拡大係数範囲、 m 、 D は材料定数を表す。応力拡大係数範囲 ΔK は、き裂進展に有効となるはく離応力範囲 $\Delta\sigma_r$ とき裂長さ a によって関係づけられるので、式 (4) は

$$\frac{da}{dN} = D\Delta\sigma_r^m a^{\frac{m}{2}} \quad (5)$$

と変形できる。ここで、 $D' = D\pi^{m/2}$ である。初期き裂から積分区間についてつぎのように式 (5) を積分する。

$$\left(\frac{1}{D'}\right) \int_{a_i}^a a^{-\frac{m}{2}} da = \int_1^N \Delta\sigma_r^m dN \quad (6)$$

ここで、 a_i は初期き裂長さである。さて、有効応力範囲 $\Delta\sigma$ は、はく離応力範囲 $\Delta\sigma_r$ に加えて、コーティング層と基材との界面で成長した酸化層による影響を加味することで、つぎのように表現できるものとする。

$$\Delta\sigma = c(1 + df(t))\Delta\sigma_r \quad (7)$$

ここで、 c 、 d は材料定数である。また、 $f(t)$ は時間に関する関数であり、本研究では酸化層厚さ-時間曲線の関係⁴⁾を考慮して、つぎのように定義した。

$$f(t) = t^k \quad (8)$$

ここで、 k は指数であり、酸化層厚さ-時間曲線を両対数でとったときの傾きに等しい。式 (8) を式 (7) に代入することで求めた有効応力範囲を、式 (6) に代入し、整理すると、

$$D'' = \frac{1}{N} (1 + dt^k)^m \quad (9)$$

を得る。ここで、 D'' は定数である。式 (9) において、 $t = 0$ とすると同項は疲労損傷に対応しているものとみなせる。したがって、界面き裂進展と酸化層成長との相互作用を考慮したつぎのはく離寿命評価法を得る。

$$\sum_{N=1}^{N_d} (1 + dt^k)^m \left[\frac{1}{N} \right] = D''' \quad (10)$$

ここで、 D''' ははく離損傷率を表し、もし D''' が1となったらはく離するものとみなす。

4・3 はく離寿命評価法による評価結果

Fig. 12 に本研究で提案したはく離寿命評価法による評価結果と試験結果との比較を示す。ここで、評価に際

Fig. 12. Estimated results of the number of cycles to delamination by proposed method in this study.

しては、材料定数 d , m を試行錯誤によって求め、2.92 および 1 とおいた。また、 k は酸化層厚さ-時間曲線⁴⁾ を両対数でとり、その傾きから 0.189 とした。図より、試験条件、コーティング層厚さによらずにはく離寿命評価結果と試験結果とはよく一致していることがわかる。以上のことより、提案したはく離寿命評価法が熱サイクル下における遮熱コーティング層のはく離寿命推定に有効であることが示された。

5 結 言

本研究では、トップコーティング層を 8wt%Y₂O₃-ZrO₂、ボンドコーティング層を NiCrAlY とした遮熱コーティング層を対象に熱サイクル試験を行った。これにより、コーティング層のはく離寿命は、最高温度での保持時間の増加とともに低下した。はく離後の組織観察の結果、ト

ップコーティング層とボンドコーティング層との界面近傍のトップコーティング層側ではく離が生じたこと、同界面で酸化層が析出していた。はく離寿命特性と組織観察の結果から、熱サイクル条件下での遮熱コーティング層のはく離進展モデルを提案した。同モデルでは、温度上昇と降下に伴って生じた界面での径方向熱応力と温度保持中に累積したクリープ変形による応力リラクセーションとが交互に繰返し熱サイクル中作用するというものである。そして、はく離損傷は熱応力の繰返し負荷による界面き裂の進展と、温度保持中に成長した酸化層によるき裂進展速度の増加とによって進展するというものである。同損傷モデルに基づいたはく離寿命評価法を提案し、実際のはく離寿命とよく一致することを示した。

参 考 文 献

- 1) B-C. Wu, E. Chang, S-F. Chang and D. Tu, Journal of the American Ceramic Society, **72**, 212 (1989).
- 2) R. A. Miller, Journal of the American Ceramic Society, **67**, 517 (1984).
- 3) R. A. Miller and C. E. Lowell, Thin Solid Films, **95**, 265 (1982).
- 4) 荒井正行, 岩田宇一, 佐久間俊雄, 斎藤正弘, 材料, **49**, 912 (2000).
- 5) T. A. Cruse, S. E. Stewart, M. Ortiz, Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, **110**, 610 (1988).
- 6) 荒井正行, 佐久間俊雄, 岩田宇一, 日本機化学会第 37 回北陸信越支部講演論文集, 393 (2000).
- 7) 荒井正行, 岩田宇一, 佐久間俊雄, 斎藤正弘, 材料, **50**, 3 (2001).