遮熱コーティングにおける加熱試験後の
微視き裂形態と組織の EBSD 観察*藤 山 一 成^{*1}, 中世古 洸^{*2}
加 藤 幸 弘^{*3}, 来 海 博 央^{*4}EBSD Observation of Micro Crack Morphologies
after Thermal Exposure in Thermal Barrier CoatingsKazunari FUJIYAMA^{*5}, Hikaru NAKASEKO,
Yukihiro KATO and Hirohisa KIMACHI^{*5} Department of Mechanical Engineering, Meijo University,
1-501 Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Nagoya-shi, Aichi, 468-8502 Japan

Micro-cracking process in TBCs (Thermal Barrier Coatings) due to thermal exposure was investigated using SEM (Scanning Electron Microscope) and EBSD (Electron BackScatter Diffraction) observation. Splat particle morphologies in TBCs were clearly visualized by IPF (Inverse Pole Figure) mapping. The splat structure of top coat was consisted with large granular particle region and cluster of small columnar particle region. Cracks were observed along the interfaces of large granular particle region and the cluster of small columnar particle region, along the interfaces among large granular particles and across the cluster of small columnar particles transgranularly perpendicular to columnar crystal growth direction. The onset time of extensive macro crack formation was corresponding to the Cr oxide growth at TGO (Thermally Grown Oxide) to some extent. Thus EBSD observation can be used as a powerful tool for crystallographic observation of TBC, associated with SEM and optical microscope observation.

Key Words: TBC, EBSD, Thermal Exposure, Crack, Pores, TGO

1. 結 言

近年, 高温機器が極限条件で使用されるようになるにつれて, 遮熱コーティングが高効率機器の耐久性を確保するための有効な手段として用いられるようになってきた。遮熱コーティング (TBC) は, ガスタービン高温部品の加熱暴露に伴う損傷を防ぐための最も有効な手段のひとつとされている⁽¹⁾。TBC は, 非常に厳しい使用条件にさらされるため, 高温暴露による損傷と材料劣化が供用中に不可避免的に生じ損傷蓄積の結果としてコーティング層のはく離に至る。しかしながら, 損傷発達に影響する因子が極めて多岐にわたるため, 損傷と劣化の機構がどのようににはく離寿命を決定づけるのかは未だ明らかにされていない⁽²⁾。さらに, 光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察では,

セラミックコーティング組織に関する結晶学的情報が十分に得られず, その特徴を的確に把握することが難しい。

EBSD 法⁽³⁾は, 結晶学的特徴を目視的に表すことのできる観察手段として広く用いられるようになってきたが, TBC に関しては試料表面仕上げの困難さから, 適用が進んでいない。そこで本研究の目的は, 一つには TBC トップコートの加熱時効材について EBSD 観察結果を示し損傷形態を調べる上で有効な方法であることを示すことであり, もう一つは, 本観察手法を用いて2種類の温度で試験したTBCのはく離に至るまでの過程を, 焼結, 空孔分布の変化および酸化層 (TGO) の形成を主な影響因子としてとりあげて評価することである。

2 実験方法

2・1 供試材および試料作製 図1にTBC試験片形状を示す。トップコート, ボンドコートおよび基材の構成は以下のとおりである。

* 原稿受付 2010年3月10日, 英文誌: Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.4, No.2 (2010), pp.178-188 (原稿受付 2009年8月1日)。

*1 正員, フェロー, 名城大学機械システム工学科(〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口1-501)。

*2 名城大学大学院機械システム工学専攻。

*3 学生員, 名城大学大学院機械システム工学専攻。

*4 正員, 名城大学理工学部。

E-mail: fujiyama@meijo-u.ac.jp

トップコート：8wt% Y_2O_3 - ZrO_2 (1mm 厚) ;APS (大気圧プラズマ溶射)
 ボンドコート：CoNiCrAlY (100 μm 厚) ;LPPS (減圧プラズマ溶射)
 基材：MA263 (2mm 厚)

Fig. 1 TBC specimen geometry.

高温暴露試験は電気炉を用いて行った。時効試験条件を表 1 に示す。試験片は表に示す所定の加熱時間後電気炉から取り出し試験片厚さ方向に中央部で切断した。切断面は 0.1 から 3 μm の粒径のコロイダルアルミナ研磨で仕上げた。

Table 1 Thermal exposure test conditions.

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Exposure time (h)
900	100, 200, 300, 500, 1000
1000	50, 75, 100

2・2 光学顕微鏡観察 光学顕微鏡観察にはデジタル顕微鏡を用いた。空孔を観察し、トレースした後画像処理ソフトにより計測した。TGO 厚さは Al 酸化物と Cr 酸化物を併せた面積を視野内の TGO の中央線の長さで除して求めた。

2・3 SEM 観察およびEBSD 観察 SEM 観察は、主にき裂を観察することを目的として、日本電子製サーマル電界放出形走査電子顕微鏡 (JEOL: JSM7000FS) を用いて行った。き裂はトレースした後、画像処理ソフトにより計測した。TGO 層の酸化物の成分分析のため EDS による分析を行った。

EBSD 観察は、SEM に取り付けられた結晶方位解析装置 (Tex SEM Laboratory: OIM 4.6) で行なった。逆極点図 (IPF マップ) をトップコートのボンドコート近傍 (底部)、中間部および表面近傍 (頂部) について作成した。本観察ではトップコートの結晶系は事前の予備観察から ZrO_2 立方晶に設定するのが妥当であると判断した。

3. 実験結果及び考察

3・1 光学顕微鏡観察結果 図 2 に、900 $^{\circ}\text{C}$ における加熱試験材についてはく離形態の光学顕微鏡観察

結果を示す。巨視き裂は、トップコートのボンドコート近傍を横方向に進展している。表面においては、巨視き裂はトップコートとボンドコートの境界に発生しているが、中央部ではトップコート側に発生している。

(a) As sprayed

(b) 900 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 100h exposed (c) 900 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 300h exposed (d) 900 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 1000h exposedFig. 2 Delamination morphologies at 900 $^{\circ}\text{C}$ exposure tests.

図 3 にボンドコート近傍のトップコート部の光学顕微鏡観察結果を示す。加熱暴露後の試験片には未使用時に比べ空孔の減少が認められるが、必ずしも単調な傾向を示さない。

図 4 に光学顕微鏡の空孔をトレースした結果を示す。空孔面積率はこの図より空孔の総面積を視野面積で除して求めた。

図 5 に、加熱に伴う空孔率の変化を示す。加熱の初期には空孔面積率の低下が認められるが、その後は必ずしも単調な変化を示さない。空孔面積率は

900°C×500h 加熱材と 1000°C×75h 加熱材において、ほぼ同等のレベルを示す。

Fig.3 Optical microscope observation of top coat.

Fig.4 Pore area trace of optical microscope image in top coat.

Fig.5 The trend of area fraction of pores in top coat against exposure time.

3・2 SEM と EBSD による観察結果 図 6 に、900°C×500h 加熱材における SEM 画像と EBSD による IPF マップを同じ位置を対応づけて示す。IPF マップでは、紙面に垂直な面 (ND 方向) の結晶方位が示されており、スプラット粒形状が明確に示されている。このような明確な像を得るためには研磨・琢磨の仕上げ条件に十分な注意が必要である。スプラット粒形状は 2 種類に大別される。すなわち、製膜時に十分溶解していなかったと思われる粗大粒と、溶解した粒が膜面に付着した後一方向に凝固したと思われる微細な柱状晶群からなる粒である。き裂はこれらの粒形状に影響を受けて形成される。

図 7 と図 8 に、未加熱材と 900°C×500h 加熱材におけるトップコートのボンドコート近傍から表面近傍までの EBSD による IPF マップを示す。両者において観察部位による組織形態とき裂形態には大きな違いは認められないが、き裂の成長や空孔の減少などが加熱後に生じている傾向が示されているものと考えられる。

図 9 に、き裂の形態に着目してさらに高い観察倍率で示した局所の IPF マップを示す。き裂の形態は、主に次の 3 種類に分類される。すなわち、i)粗大粒と柱状晶群の境界を進展したき裂、ii)粗大粒の粒界に沿って主にトップコートの厚さ方向に進展したき裂、iii)微細な柱状晶群の結晶成長方向にほぼ垂直方向に粒内を主体として進展したき裂、である。未加熱材におけるこれらのき裂は、結晶成長の後に生じていることから、製膜後の冷却過程で生じたものと考えられ、加熱材においては先在き裂の進展とその後の継続的なき裂発生が同様に冷却過程で生じたものと推察される。なお、この観察では、はく離を生じさせた主き裂の近傍は含まれていないが、部位によるき裂形態と分布の違いは顕著ではなかった。

Fig.6 Matching of IPF maps and SEM image for the sample exposed at 900°C for 500h.

(a)Bottom region (b)Mid region (c)Top region
Fig.8 IPF maps for the sample exposed at 900°C for 500h.

(a)Bottom region (b)Mid region (c)Top region
Fig.7 IPF maps of as sprayed top coat.

(a)Interface cracks between large particles and small particles.

(b)Interface cracks among large granular particles

(c)Trans-particle cracks across the cluster of columnar particles
Fig.9 Crack morphologies observed by IPF maps at top coat.

図10に、トップコート内のボンドコート近傍のSEMによるき裂観察画像のトレース結果を示す。き裂の方向はほとんどランダムであり、スプラット流の形状のランダム性に対応しているものと考えられる。き裂の進展はき裂合体支配型で加熱時間が長いほどその傾向は顕著である。このトレース図から、総き裂長さを求め観察領域で除してき裂長さ密度を求めた。

図11にき裂長さ密度と加熱時間の関係を示す。900°Cと1000°Cのどちらの温度においてもき裂長さ密度ははく離に至る直前に急激に増加している。

Fig. 10 Trace of cracks in top coat.

Fig. 11 Crack length density in top coat against exposure time.

図12にトップコートとボンドコート境界部のEDS観察結果を示す。TGOにはAl酸化層とCr酸化層が認められる。Cr酸化層は比較的均一な厚さのAl酸化層から張り出す形態を示しており、トップコートのき裂発生を促進しているものと考えられる。

図13に、TGO平均厚さと加熱時間の関係を示す。加熱初期の急激な酸化層厚さの増加とその後の一定厚さの傾向が900°Cと1000°Cのどちらの温度においても認められる。

図14に、Al酸化層とCr酸化層の面積の両者を合わせた総面積に対する割合を%で示す。Al酸化層の成長傾向は900°Cと1000°Cの両温度においてほぼ同等であるが、Cr酸化層の成長傾向は温度によって異なっている。Cr酸化層の面積割合が30%を超えた加熱時間は、ほぼはく離寿命に対応している。このようにCr酸化層の成長特性がトップコートのはく離に大きく影響していることがわかる。

Fig. 12 Observation and element analysis of TGO.

Fig. 13 Trend of average TGO thickness against exposure time.

Fig. 14 Relationship between the area fraction of oxides and exposure time.

4. 結 言

TBC 試験片の加熱試験を行い、光学顕微鏡、SEM および EBSD による観察を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) EBSD 観察は、TBC のトップコートマイクロ組織をスプラット粒の結晶方位分布とき裂形態との関連で目視化する有力な手段となりうる。
- (2) トップコートの微小き裂の形態は、3 種類のパターンに分けられ、粗大スプラット粒に沿った粒界き裂、粗大スプラット粒と微細な柱状晶群の境界のき裂

および微細な柱状晶群の成長方向にほぼ直角に進展する粒内き裂として特徴づけられた。

- (3) き裂の進展形態がスプラット粒形状に沿い、また微細柱状晶群を切って進んでいることから、き裂は製膜時においても加熱試験時においても主に冷却時に発生・成長しているものと推察される。
- (4) 微小き裂分布状態から巨視的なはく離き裂が生じる時間は、Cr 酸化層の成長に大きく影響されていると推察される。

以上のように EBSD による観察は、トップコートのマイクロ組織変化やき裂発生位置の同定に有効であるが、損傷の発達過程を明確にするにはさらに観察データを蓄積していくことが必要である。

文 献

- (1) Okazaki, M., The Potential for the Improvement of High Performance Thermal Barrier Coatings (Review), *Material Science Research International*, Vol.9, No.1(2003), pp.3-8.
- (2) Annigeri, R., DiMascio, P.S., Orenstein, R.M., Zuiker, J.R., Thompson, A.M., Lorraine, P.W. and Dubois, M., Life Assessment of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications, *ASME 200-GT-580* (2000-5), pp.1-8.
- (3) Wilkinson, A.J., Meaden, G. and Dingley, D.J., High Resolution Mapping of Strains and Rotations using Electron Backscatter Diffraction, *Materials Science and Technology*, Vol.22, No.11 (2006), pp.1271-1278.