プラズマ溶射遮熱コーティングシステムのクリープおよび 疲労損傷挙動のその場観察*

高 橋 智^{*1}, 原 田 良 夫^{*2}

In Situ Observation of Creep and Fatigue Failure Behavior for Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating Systems

Satoru TAKAHASHI^{*3} and Yoshio HARADA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Tokyo Metropolitan University,
1-1 Minami-osawa, Hachioji-shi, Tokyo, 192-0397 Japan

In order to investigate crack initiation sites and the crack propagation behavior in connection with the microstructure of thermal barrier coating (TBC) systems under creep and fatigue loadings, the failure behavior was observed *in situ* for plasma-sprayed TBC systems by optical microscopy, as a first step for elucidating the thermo-mechanical failure mechanism. Two types of TBC systems with differing top-coat (TC) microstructures were prepared by changing the processing conditions. The mechanical failure behavior of TBC system was found to depend strongly on the loading conditions. Under static creep loading, many segmentation cracks in the TC widened with increasing creep strain in the substrate. However, the propagation of these cracks into the bond-coat (BC) and alloy substrate was prevented due to the stress relief induced by plastic flow in the BC layer at elevated temperatures. As a result, the TBC system exhibited typical creep rupture behavior with nucleation and coalescence of microcracks in the alloy substrate interior regardless of the TC microstructure. Under dynamic fatigue loading, on the other hand, many fatigue cracks initiated not only from the tips of segmentation cracks in the TC layer but also from the TC/BC interface. Furthermore, it was found that the fatigue cracks propagated into the BC and alloy substrate even at elevated temperatures above the ductile-brittle transition temperature of the BC; the fatigue failure behavior under dynamic fatigue loading was dependent on the TC microstructure and the properties of the TC/BC interface.

Key Words: Thermal Barrier Coating, *In Situ* Observation, Creep, Fatigue, Plasma Spraying, Coating Processing, Failure Analysis

1. 緒 言

現在, 先進型発電用ガスタービンの動翼, 静翼のような高温部材において, 遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: 以下 TBC と略) は, 必要不可欠な技術となっている^{(1)~(3)}. TBC は金属合金基材の温度を低下させることが可能であり, その結果, 高温部材の耐久性向上およびタービン入口温度上昇に伴う高効率化をもたらす. 汎用のプラズマ溶射 TBC システムは, 多層材料システムであり, 超合金基材上に減圧プラズマ溶射法 (VPS) ま

たは大気圧プラズマ溶射法 (APS) で被覆した金属ボンドコート (Bond-coat: 以下 BC と略) と, さらにその表面上に APS で被覆したセラミックトップコート (Top-coat: 以下 TC と略) から構成されている. TBC システムの性能は, コーティングプロセス条件に強く依存する. それゆえ, 優れた耐久性と信頼性を有する先進型 TBC システムを合理的に設計するためには, 実機作動条件下で高温部材に作用するリスクに基づいて, コーティングの組成・組織だけでなく, コーティングプロセス条件を最適化することが必要である.

実機作動条件下で, 特に動翼に作用する温度一ひずみサイクルは複雑で, 動翼の部位に依存して変化する⁽⁴⁾. それゆえ, 熱的および機械的負荷を組み合わせた熱機械

* 原稿受付 2010 年 3 月 19 日, 英文誌: Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.4, No.2 (2010), pp.235-243 (原稿受付 2009 年 9 月 14 日).

^{*1} 正員, 首都大学東京大学院理工学研究科 (〒192-0397 八王子市南大沢 1-1).

^{*2} トーカロ (株) 溶射技術研究所 (〒674-0093 明石市二見町南二見 14-3).

E-mail: takahashi-satoru@tmu.ac.jp

的疲労 (TMF) 試験が最近行われている^{(5), (6)}。しかし、このような複雑な条件下において、損傷機構は未だ十分に解明されていない。

本研究では、熱機械的損傷機構を解明するための第一ステップとして、クリープおよび疲労負荷条件下におけるき裂発生・進展挙動を TBC システムの組織と関連づけて調べるために、プラズマ溶射 TBC システムの損傷挙動を光学顕微鏡法によってその場観察した。さらに損傷挙動に及ぼす TC 組織の影響を検討した。

2. 実験方法

2・1 TBC システム 基材合金として析出硬化型 Ni 基超合金 Mar-M247 (Ni-9.9Co-8.3Cr-5.5Al-9.9W-3Ta-1.5Hf, in mass %) を用いた。この基材合金に対して溶射前に標準熱処理を施した後、基材合金から図 1 に示すように、矩形断面の平行部をもつ丸棒試験片を機械加工した。

Fig. 1 Configuration of TBC system specimen for in situ observation

プラズマ溶射法によって2種類のTBCシステム試験片を作製した。これらのコーティングプロセス条件を表 1 に示す。試験片の平行部両側面に対して、ブラスト処理、洗浄を施した後、CoNiCrAlY (Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y, in mass %) BC 粉末を VPS によって片側約 120 μm の厚さまで溶射した。次に TC として、2種類の $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mass}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) 粉末、すなわち、中空造粒粉 (YSZ1) または溶融粉砕粉 (YSZ2) を用い、APS によって片側約 250 μm の厚さまで溶射した。MZS 試験片 (表 1 参照) の TC は、通常の溶射条件で作製した MZP 試験片 (表 1 参照) よりも短溶射距離で被覆した。その後、全試験片に対して基材合金の標準熱処理条件に従った後熱処理を Ar ガス雰囲気中で実施した。以下、表 1 に示す試験片の呼称を用いる。

光学顕微鏡による MZP および MZS 試験片の典型的断面組織を図 2 に示す。MZP 試験片の TC は、多数の気孔や微視き裂を含み、比較的多孔質な組織である。一方 MZS 試験片の TC は、TC 全域にわたって TC 表面から TC/BC 界面へ向かって垂直に発達する長さ 100 μm 以上の多数の巨視き裂によってセグメント化された組織であり、セグメントき裂の間隔は約 200 μm である。

2・2 その場観察試験方法 損傷挙動のその場観察装置の模式図を図 3 に示す。装置は、TBC システムの組織を観察するための CCD カメラ付き光学顕微鏡、試験片を加熱するための赤外線イメージ炉 (米倉製作所製) および試験片に種々の機械的荷重

Table 1 Coating processing for various TBC systems

Code	HT *	→	Grit blast	→	Metallic bond-coat (thickness: 120 μm)	→	Ceramic top-coat (thickness: 250 μm)	→	HT *
MZP	Yes		Yes		VPS / CoNiCrAlY		APS / YSZ1		Yes (in Ar)
MZS	Yes		Yes		VPS / CoNiCrAlY		APS / YSZ2		Yes (in Ar)

* Heat treatment (HT): 1080°C for 4 h→Rapid cooling and 870°C for 20 h→Cooling.

Fig. 2 Morphology of YSZ powders observed by SEM and typical cross-sectional microstructures observed by optical microscopy for two TBC systems

Fig. 3 Schematic of apparatus for in situ observation of failure behavior of TBC system

を負荷するための疲労試験機から構成されている。まず TBC システムの損傷挙動を光学顕微鏡で観察できるように、平行部の断面を鏡面研磨した後、試験片を装置に取り付ける。実機作動条件下では、TGO (Thermally Grown Oxides) の発達のような高温酸化によるダメージが大変重要であるが、高温大気中で試験している間に BC 層や基材の表面が酸化膜で覆われてしまうと、き裂発生挙動を明確に観察することができない。それゆえ、試験中における BC 層や基材の表面の酸化を最小限に抑えるために、赤外線イメージ炉内をロータリーポンプで排気した後、炉内の雰囲気気を Ar ガスで置換した。すなわち、本研究では損傷挙動に及ぼす高温酸化の影響は対象外である。試験片は赤外線イメージ炉で所定の温度まで加熱した。ただし、実際の試験に先立ち、所定の温度に調整するために熱電対を取り付けたダミー試験片を用いて温度を校正した。試験片の温度が十分に安定した後、所定の機械的負荷を試験片に与えた。試験は所定の時間間隔（またサイクル）で一時的に中断し、その場観察を実施した。観察は、長さ 6 mm の

平行部の領域（図 1 参照）を対象とした。すなわち、この領域を 30 分割し、断面組織をモニター上で 500 倍まで拡大することによって個々の領域を綿密に観察した。結果的に試験片 1 本につき、500～1000 枚の組織写真を撮影した。

油圧サーボ式疲労試験機を用い、軸荷重制御によって 2 種類の機械的試験を実施した。応力波形パターンが異なる 2 種類の機械的試験、すなわち静的クリープと動的疲労の負荷条件を表 2 に示す。その場観察疲労試験は、室温と高温で実施した。また機械的試験における負荷応力は、プラズマ溶射前の基材平行部の断面積に基づいて算出した。

3. 実験結果および考察

3・1 クリープ損傷の微視的様相 TBC システムのクリープ損傷の典型例として、800 °C で最大応力 500 MPa の条件下における MZS の典型的クリープ損傷挙動を図 4 に示す。図中の数字は、クリープひずみ (%) を表している。最大応力 350 MPa の条件下における損傷挙動は、500 MPa のものと本質的に同じであった。MZS 試験片では、基材内におけるクリープひずみの増加に伴って TC 層内に存在する多数のセグメントき裂が TC/BC 界面へ向かって進展し、開口した。しかし、TC のはく離および BC 層中へのセグメントき裂の進展は、全く観察されなかった。クリープひずみが約 8% を超えると、BC 層内において、セグメントき裂先端間を連結するように黒色の流れ模様が多数出現した。このようなクリープ損傷の様相は、900 °C における引張損傷の様相と類似しており^{(7), (8)}、BC 層の機械的特性に起因していると考えられる。CoNiCrAlY 系 BC 層では、600～800 °C の温度域に延性—ぜい性遷移温度 (DBTT) が存在することが良く知られている⁽⁹⁾。したがって、BC 層の DBTT 以上の高温域、例えば 800 °C では BC 層は容易に塑性変形が

Table 2 Mechanical testing conditions

Item	Wave forms	Creep	Fatigue

Tested specimen code		MZS	MZP, MZS
Frequency (Hz)		2.8×10^{-5}	0.25
Stress ratio R		0	-1
Hold time during cycle (s)		36,000 ($\div 10$ h)	-
Temperature (°C)		800, 850	20, 800, 850
Maximum stress (MPa)		350, 500

Fig. 4 Typical creep failure behavior of MZS under maximum stress of 500 MPa at 800 °C. Stress axis is horizontal

Fig. 5 Growth of creep crack in alloy substrate of MZS under maximum stress of 500 MPa at 800 °C.
Stress axis is horizontal

可能なので、黒色の流線模様は大規模な塑性変形の痕跡を表していたものといえる。それゆえ、クリープ負荷条件下では、BC層内の大規模な塑性流動に起因する応力緩和によって、TCのはく離、BC層および基材内部へのセグメントき裂の進展が効果的に抑制されたものと考えられる。

クリープ変形の進行に伴い、図5に示すように、基材合金内部のデンドライト間領域からの微視き裂の発生・進展が観察された。すなわち、クリープ負荷条件下におけるTBCシステムは、基材合金内部における微視き裂の

成長・合体による典型的なクリープ損傷機構に従って最終破断に至ることが明らかとなった。したがって、静的クリープ負荷条件下では、TBCシステムの損傷挙動に及ぼすTC組織の影響は軽微であり、むしろBCのDBTTに関連した機械的特性が非常に重要である。

3・2 疲労損傷の微視的様相 疲労負荷条件下における損傷挙動は、クリープ負荷条件下におけるものと全く異なり、TC組織だけでなく、TC/BC界面の性状に強く依存することが明らかとなった。両TBCシステムにおいて、最大応力350 MPaにおける損傷挙動は、500 MPa

Fig. 6 Typical fatigue failure behavior of MZS under maximum stress of 500 MPa at 800 °C.
Stress axis is horizontal. N denotes number of cycles

の結果と本質的に同様であった。まず 800 °C で最大応力 500 MPa における MZS の典型的損傷挙動を図 6 に示す。図中の数字は、サイクル数を表している。MZS 試験片では、TC 内のセグメントき裂先端から多数の疲労き裂が発生し、BC の DBTT 以上の高温域でさえ、サイクル数の増加に伴って BC だけでなく、基材内部へ進展した。このような MZS の損傷挙動は、室温における試験結果と同様であった。TC 内のセグメントき裂は熱応力緩和による TC のはく離抵抗改善に効果的であるが^{(10)・(11)}、本研究の観察結果は動的負荷条件下では、おそらくセグメントき裂先端における応力集中に起因して、セグメントき裂が疲労き裂発生源を提供することを表している。

一方、20 °C と 800 °C で最大応力 500 MPa における MZP の典型的損傷挙動を図 7 に示す。TC 内にセグメントき裂がない MZP 試験片では、TC/BC 界面から疲労き裂が発生し、BC や基材内部へ進展することが 20 °C だけでなく 800 °C においても観察された。さらに疲労き裂は、TC/BC 界面の幾何学形状が凹部の箇所から発生する傾向にあった。同様なき裂発生挙動は、MZS 試験片においてもまた観察された。これらのき裂発生源は、疲労試験中に TC/BC 界面の幾何学形状などの要因に依存して発生する局所的な高引張応力場と密接に関連していると思われる。それゆえ、TC/BC 界面の複雑な形状はアンカー効果による TC 層の密着性改善に有効であるが、

Fig. 7 Typical fatigue failure behavior of MZP under maximum stress of 500 MPa at 20 °C and 800 °C. Stress axis is horizontal. N denotes number of cycles

疲労負荷条件下ではTC/BC界面がき裂発生源を提供することも注意すべきであろう。

本研究では、負荷応力レベルが高かったので、MZPとMZSの破断寿命は短く、破断寿命に及ぼすTC組織の影響を明らかにすることができなかった。しかし、平滑丸棒形状のTBC試験片を使用した先行研究において⁽¹²⁾、MZS試験片では多数の疲労き裂が発生し、特に低応力レベルで非セグメントTBCシステムに比べてMZSの疲労破断寿命が長くなることを確認している。本研究で得られた結果は、セグメントTBCシステムにおける疲労き裂発生源に関する有益な情報を与えている。したがって、これらの結果は、TC組織やTC/BC界面性状を効果的に制御することだけでなく、動的負荷条件下で疲労き裂の発生・進展を遅延させることの重要性も示唆している。

4. 結 語

- (1) TBCシステムの機械的損傷挙動は、負荷条件に強く依存する。
- (2) 静的クリープ負荷条件下では、TC層内のセグメントき裂は、基材内のクリープひずみの増加とともに開口する。しかし、これらのき裂のBCや基材内部への進展は、BC層内の塑性流動に起因する応力緩和によって抑制される。結果として、TBCシステムは、TC組織に関わらず、基材合金内部で発生する微視き裂が成長・合体して最終破断に至る典型的クリープ損傷を呈する。
- (3) 動的疲労負荷条件下では、TBCシステムの損傷挙動はTC組織やTC/BC界面性状に依存する。疲労き裂は、TC層内のセグメントき裂先端だけでなく、TC/BC界面からも発生し、さらにBCのDBTT以上の高温域でさえ、BCや基材内部へ進展する。

謝 辞

当時卒研生として実験に協力された首都大学東京 本間忠直、播田実慎 両学士、および実験装置の作製にご協力いただいた(株)米倉製作所の藤掛勇司氏に謝意を表します。

文 献

- (1) Stöver, D. and Funke, C., Directions of the Development of Thermal Barrier Coatings in Energy Applications, *Journal of Materials Processing Technology*, Vols.92-93, No.30 (1999), pp. 195-202.
- (2) Yoshioka, Y., Doi, H., Takeda, J., Namba, K., Okada, I., Take, K. and Ito, T., Materials Technology of Heavy-Duty Gas Turbine, *Gas Turbine Society of Japan*, Vol.32, No.3 (2004), pp130-173.

- (3) Wright, I.G. and Gibbons, T.B., Recent Developments in Gas Turbine Materials and Technology and Their Implications for Syngas Firing, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.32 (2007), pp. 3610-3612.
- (4) Mechanical Performance of Advanced Materials, *Annual Report 95*, Joint Research Centre, EC, (1995), p.4.
- (5) Tzimas, E., Mulleijans, H., Peteves, S. D, Bressers, J. and Stamm, W., Failure of Thermal Barrier Coating Systems under Cyclic Thermomechanical Loading, *Acta Materialia*, Vol.48, No.18-19 (2000), pp. 4699-4707.
- (6) Bartsh, M., Baufeld, B., Dalkilic, S., Chernova, L. and Heinzelmann, M., Fatigue cracks in a thermal barrier coating system on a superalloy in multiaxial thermomechanical testing, *International Journal of Fatigue*, Vol.30, No.2 (2008), pp. 211-218.
- (7) Takahashi, S., Yoshida, M., Kawamura, R. and Harada, Y., In Situ Observation of Failure Behavior for Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Systems under Static Loadings, *Materials Science Forum*, Vols.522-523 (2006), pp. 345-352.
- (8) Takahashi, S., Yoshida, M. and Harada, Y., In Situ Observation of Mechanical Failure Behavior for Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating System at Ambient and Elevated Temperatures, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55 (2006), pp. 1125-1132.
- (9) Matsuda, N., Umezawa, S. and Kojima, Y., Effect of Corrosion Resistance Coating on Fatigue-Creep Interaction Lives of Ni Base Superalloy René80, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.40, No.449 (1991), pp.165-171.
- (10) Guo, H.B., Vassen, R. and Stöver, D., Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density, *Surface and Coatings Technology*, Vol.186, No.3 (2004), pp.353-363.
- (11) Takahashi, S., Yoshida, M., and Harada, Y., Failure Analysis of High-Temperature Oxidation for Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Systems with Different Coating Characteristics, *Materials Science Forum*, Vols.461-464 (2004), pp.367-374.
- (12) Takahashi, S., Yoshida, M., Kimura, H. and Harada, Y., Failure Analysis of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating Systems with Segmented Top-Coat under Combined Thermal-Mechanical-Chemical Loadings, *Proceedings of the International Gas Turbine Congress 2007 Tokyo*, TS-084 (2007), pp.1-6.