

クリープ変形を受ける 8mass%Y₂O₃・ZrO₂/NiCoCrAlY 遮熱コーティングのはく離寿命評価†

加藤 昌彦* 中佐 啓治郎**
趙 保華*** 谷口 豪****

Evaluation of Delamination Life of 8mass%Y₂O₃・ZrO₂/NiCoCrAlY Thermal Barrier Coating under Creep Deformation

by

Masahiko KATO *, Keijiro NAKASA **, Baohua ZHAO *** and Gou TANIGUCHI ****

Thermal barrier coating (TBC) was applied to Ni based superalloy specimens, where bond coat was NiCoCrAlY deposited by high velocity oxygen fuel (HVOF) spraying and top coat was 8mass% yttria stabilized zirconia (YSZ) by atmospheric plasma spraying. The creep tests of the specimens were carried out at 1273K, 1373K and 1423K by three-point bending until the delamination of coating. The results showed that the creep strain increased with increasing loading time and heating temperature, and the strain at delamination decreased both with increasing delamination time and decreasing temperature. An equation to evaluate the delamination life of TBC was introduced by combining the damage of interface due to heat cycle, holding time and creep deformation using the strain parallel to interface. The predicted delamination life coincided relatively well with experimental one.

Key words : Thermal barrier coating, Creep strain, High temperature, Oxide layer, Delamination, Life prediction

1 緒 言

発電用ガスタービンの効率を高めるためには、燃焼ガス温度を上昇させることが最も効果的である。しかし、燃焼温度を上げると、ガスタービン静翼および動翼の酸化・クリープ・熱疲労損傷が加速度的に進行する。そこで、これらを防止するため、遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) が行なわれているが^{1), 2)}TBCを施したガスタービンの静翼・動翼が、長時間にわたる加熱や応力サイクル、熱サイクルを受けると、TBCのはく離が生じることがある。³⁾TBCがはく離すると、基材が直接高温にさらされて致命的な損傷を受けるので、その防止のためには、高性能 TBC の開発とともに、TBC の寿命を正確に推定することが重要である。

著者らはこれまで、静翼に用いられている Co 基超合金に、ボンドコートとして CoNiCrAlY 合金を、トップコートとして 8mass%Y₂O₃・ZrO₂ セラミックス粉末を溶射した TBC 試験片を作製し、これらの試験片について、室温⁴⁾および高温加熱後室温⁵⁾で引張試験を行って皮膜のはく離強度を評価した。また、試験片を高温に保持したときのトップコートとボンドコート界面の酸化物成長と皮膜のはく離挙動を調べた。⁶⁾さらに、加熱あるいは冷却

によって発生するひずみと熱ひずみ界面エネルギー解放率の関係を導き⁷⁾高温加熱保持および熱サイクルを受ける TBC のはく離寿命を、界面に平行なひずみを基準にして導いた半理論式により予測した。⁸⁾

一方、ガスタービン動翼には、遠心力によるクリープ変形が生じるので、動翼の TBC のはく離寿命を評価するためには、高温加熱保持、熱サイクルに加えてクリープひずみによる界面損傷を考慮する必要がある。

そこで本研究では、動翼材料として用いられているニッケル基超合金に、NiCoCrAlY 合金をボンドコート、8mass%Y₂O₃・ZrO₂ をトップコートとして溶射した TBC 試験片について、種々の温度で3点曲げクリープ試験を行い、TBC のはく離寿命を求めるとともに、皮膜の割れ・はく離および界面酸化物成長挙動を調べた。また、上記のはく離寿命評価式を、基材のクリープ変形の影響も考慮できる形に拡張し、予測寿命と実測寿命を比較した。

2 実験方法

2・1 試験片およびコーティング方法

試験片基材として、ガスタービン動翼に用いられている Ni 基耐熱合金 (MA263) 板 (厚さ 5mm) を用いた。その化学組成 (mass%) は、Co : 20, Cr : 20, Mo : 5.9,

† 原稿受理 平成 20 年 4 月 7 日 Received Apr. 7, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 広島大学大学院工学研究科 〒739-8527 東広島市鏡山, Maj. of Mech. Sys. Eng., Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

** 正 会 員 広島大学大学院工学研究科 (現在 広島国際学院大学工学部) 〒739-8527 東広島市鏡山, Maj. of Mech. Sys. Eng., Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

*** 広島大学大学院 (現在 NTN 株) 〒739-8527 東広島市鏡山, Graduate Student, Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

**** 広島大学大学院 (現在 富士重工業株) 〒739-8527 東広島市鏡山, Graduate Student, Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

Ti:2.1, Al:0.5, Ni:Bal.である。これから幅 30mm, 長さ 155mm の TBC 用試験片を切出し, 表面を #24 のアルミナ粒子でショットブラスト処理した後, ボンドコートとして厚さ約 0.1mm の NiCoCrAlY 合金皮膜 (粉末の化学成分 (mass%) は, Co:21.5, Cr:17.1, Al:12.4, Y0.61, C:0.02, Pb:0.025, Ni:Bal.である) を高速フレーム溶射 (HVOF) により形成させ, その上にトップコートとして厚さ約 0.2mm の 8mass%Y₂O₃·ZrO₂ 皮膜を大気プラズマ溶射 (APS) によって形成させた。なお, NiCoCrAlY 合金の溶射条件は, 燃料 (ケロシン) 流量:0.35L/min, 酸素流量:800L/min, 燃料圧力:710kPa, 酸素圧力:772kPa, 燃焼圧力:606kPa, 溶射距離:380mm, 溶射ガン移動速度:250mm/s, 送りピッチ:5mm, パス回数:1 である。また, 8mass% Y₂O₃·ZrO₂ 皮膜の溶射条件は, 溶射電流:800A, プラズマ電圧:36.5V, プラズマ主ガス:Ar, プラズマ主ガス圧力:345kPa, プラズマ補助ガス:He, プラズマ補助ガス圧力:345kPa, 粉末供給ガス:Ar, 粉末供給ガス圧力:276kPa, 溶射ガン移動速度:500mm/s, 溶射距離:120mm, 溶射ピッチ:5mm である。溶射試験片を, ダイヤモンド砥石により 9mm 間隔で切断し, 最終的に幅 9mm, 長さ 30mm の試験片を作製した。

2・2 高温 3 点曲げクリープ試験

3 点曲げクリープ試験装置の概略を Fig. 1 に示す。オートグラフ (島津製作所 (株) 製, AG-1) ベッド上のアルミナステージに直径 5mm のアルミナピンを 25mm の間隔で置いて支点とし, その上に試験片を TBC 側が下になるように載せた (拡大図参照)。赤外線イメージ炉により試験片を 600s で所定の温度 T (1273K, 1373K, 1423K) に昇温したのち 1.8ks 保持し, 試験片中央に所定の荷重 P (70N ~ 350N) を加えた。この状態で 36ks 保持後除荷し, 600s で室温に冷却した。以上の熱・荷重サイクルを, TBC がはく離するまで加えた。熱・荷重サイクル数を N とすると, 総加熱保持時間 t および総負荷時間 t_c は, それぞれ $N \times 37.8ks$ および $N \times 36ks$ である。試験片のクリープ変形により皮膜および界面に生じるひずみ ϵ_c は, 以下の式により計算した。

$$\epsilon_c = \frac{B}{2\rho} \tag{1}$$

ここで, ρ は試験片中立軸の曲率半径で, 負荷後 36ks 経過した時点 (除荷・降温直前) で撮影した試験片側面の写真を拡大して求めた。 B は試験片厚さ (皮膜厚さを含む) であるが, 皮膜の厚さは薄いので, 皮膜表面, 皮膜と基材の界面のひずみは同じとみなせる。なお, 負荷直後のひずみ (瞬間ひずみ) は, その後のクリープひずみに比べて小さいので無視できる。

3 実験結果および考察

3・1 TBC はく離時のクリープひずみに及ぼす時間および温度の影響

加熱温度 T および荷重 P を種々に変化させて TBC 試験片の 3 点曲げクリープ試験を行った。試験後に観察された TBC の割れ形態の代表例を Fig. 2 に示す。負荷方向に垂直な割れがトップコートに生じ, その一部がボンドコートからはく離している。

Fig. 3 に, 総加熱保持時間 t および総負荷時間 t_c とクリープひずみ ϵ_c の関係を求めた結果を示す。いずれの温度および荷重でも, ϵ_c は t および t_c の増加とともに単調に増加し, やがて TBC にはく離が生じる (図中の×印)。

Fig. 3 より求めた皮膜はく離時のクリープひずみ $\epsilon_{c,d}$ と, はく離までの総負荷時間 $t_{c,d}$ を片対数グラフ上に整理した結果を Fig. 4 に示す。いずれの温度でも, $\epsilon_{c,d}$ と $t_{c,d}$ の対数は直線で近似でき, 以下の関係が成立つ。

$$\epsilon_{c,d} = \lambda \log t_{c,d} + \log c = \log ct_{c,d}^\lambda \tag{2}$$

ここで, c および λ は定数である。

この図によると, 同じ温度では, 長時間経過後にはく離する試験片ほど, はく離時のひずみは小さく, 荷重にかかわらず一定のひずみに達したときにはく離が起こるのではない。この理由は, 後述のように, TBC が長時間高温にさらされると, トップコートとボンドコート界面で酸化物が成長して界面強度が低下し, 小さなひずみ (荷重) でもはく離が生じやすくなるためである。また, 同じはく離時間では, 温度が高いほどはく離時のひずみは増加する。これは, 同じ時間でも高温になるほど界面

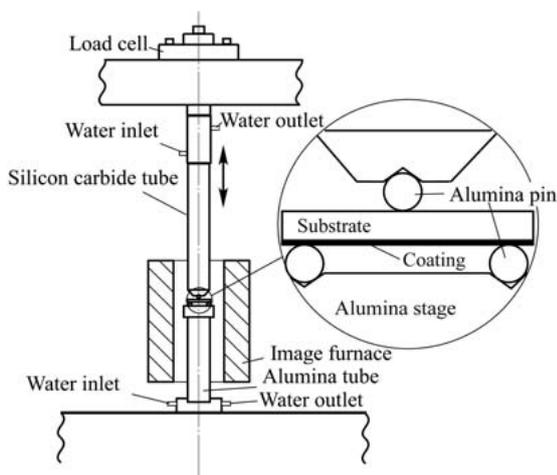


Fig. 1 Schematic of three-point bending creep test apparatus.

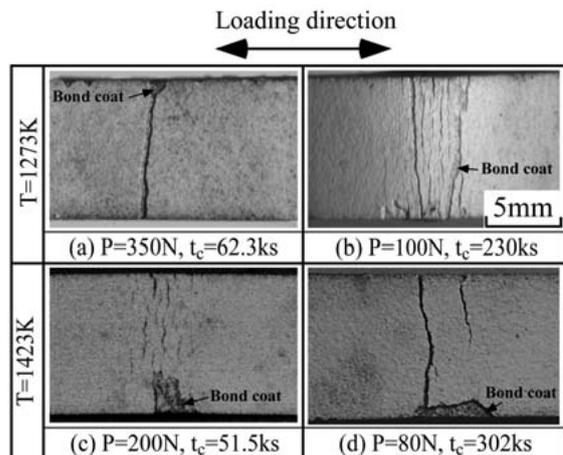


Fig. 2 Delamination of coating after three-point bending creep test.

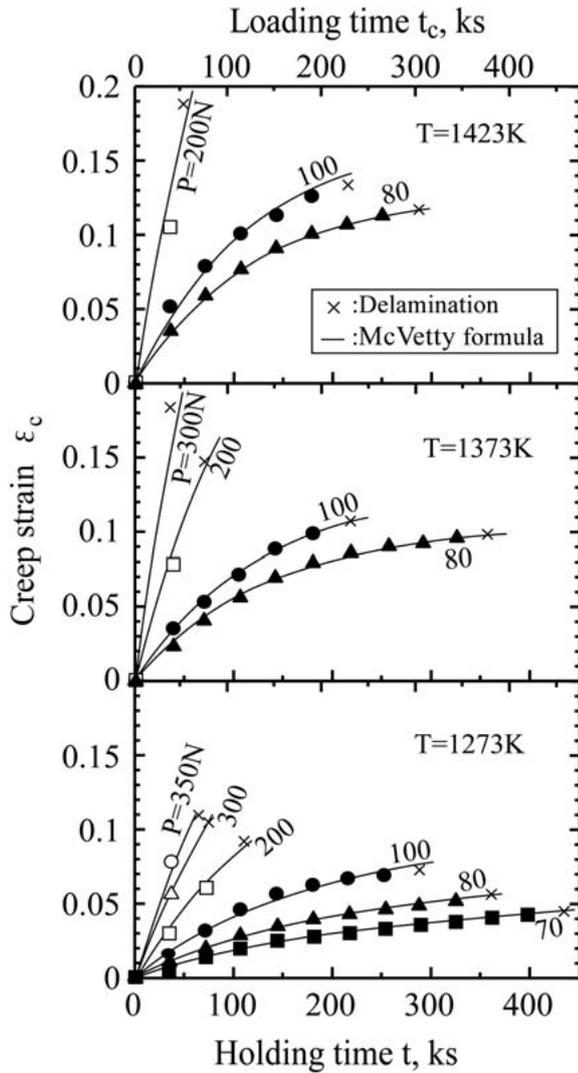


Fig. 3 Relationship between total holding or loading time and creep strain.

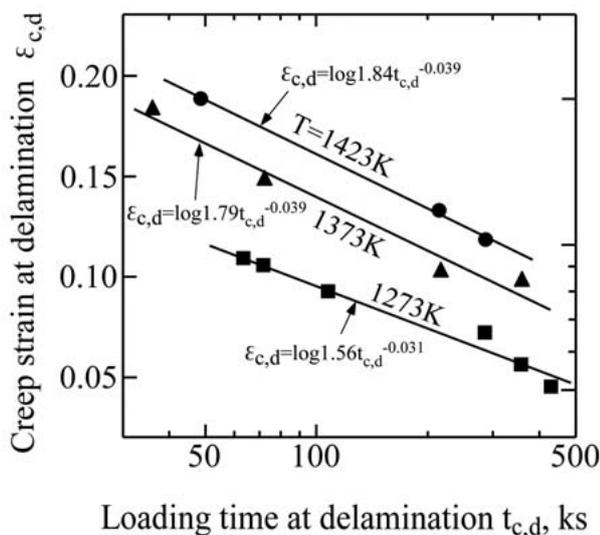


Fig. 4 Relationship between loading time and creep strain at delamination.

の酸化物が成長しやすくなる一方で、界面ひずみに対するはく離抵抗は、温度が高いほど大きいためと思われる。

Fig. 3 および 4 の結果から、TBC のはく離に、基材のクリープ変形が大きく影響することがわかる。そこで、まず試験片のクリープ変形挙動を、以下の McVetty の式⁹⁾で表現する。

$$\varepsilon_c = a(1 - e^{-rt_c}) + bt_c \quad (3)$$

ここで、 a 、 b および r は定数である。Fig. 3 の各実験点から、定数 a 、 r 、および b の値を求め、これらを各温度 T ごとに、荷重 P で整理した結果を Fig. 5 に示す。 a および b は、いずれの T でも、 P の増加とともに増加するが、 r は P によらず一定である。また、Fig. 3 中の実線は、これらの値を式 (3) に代入して描いた曲線であるが、McVetty の式により、試験片のクリープ変形挙動が精度よく表現できていることがわかる。

3・2 トップコート・ボンドコート界面における酸化物の成長挙動

クリープ試験後のトップコート・ボンドコート界面を走査型電子顕微鏡で観察した。その代表例（組画像）を Fig. 6 に示す。加熱直後 (a) ($T=1273\text{K}$, $t=0.5\text{ks}$) を除き、トップコートとボンドコート界面に黒いすじ上の層が見られる。電子線マイクロアナライザによる成分分析によると、この層は Al_2O_3 である。また、この層の上（トップコート側）には、Ni, Co, Cr, Al を含む複合酸化物層（灰色）もわずかに形成されている。前報⁸⁾と同様、トップコートのはく離は、ボンドコートの未溶融粒子凸部と酸化物層の界面から起こると考えられる。

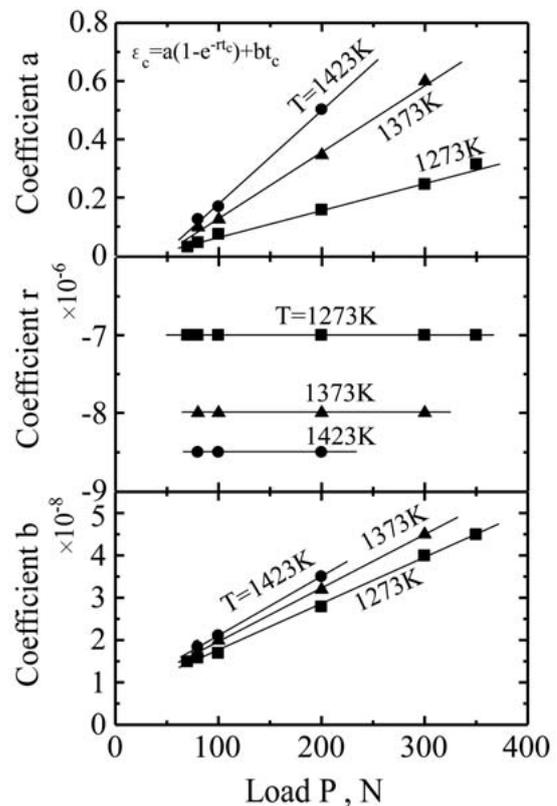


Fig. 5 Fitted parameters of McVetty equation.

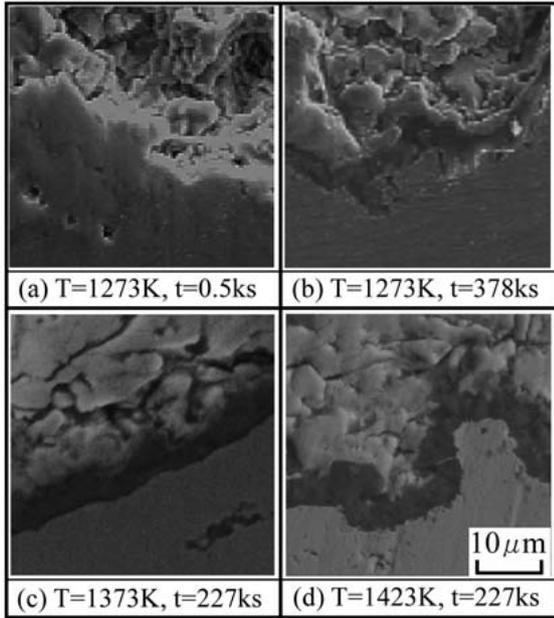


Fig. 6 Cross sectional view of interface held at various temperature and time.

Fig. 7 に、温度上昇時間および下降時間（いずれも 600s）を一定温度保持時間に換算して実際の保持時間 t に加えた有効加熱保持時間⁸⁾ t_{eq} と Al₂O₃ 層の厚さ B_{Al} の関係を示す。なお、本実験において 1 サイクルあたりの t_{eq} と t ($= 37.8ks$) の差は、 $T = 1273K, 1373K$, および $1423K$ においてそれぞれ 32.4s, 34.2s, および 35.4s である。Fig. 7 によると、いずれの T においても B_{Al} は t_{eq} の増加にともない増加し、直線の勾配は温度によらずほぼ同じである。

前報⁵⁾ (Co 基超合金に CoNiCrAlY 合金をボンドコートとして溶射) の観察結果によると、 t_{eq} と B_{Al} には以下の関係がある。

$$B_{Al} = k \cdot t_{eq}^n \quad (4)$$

$$k = A \cdot \exp(-Q/RT)$$

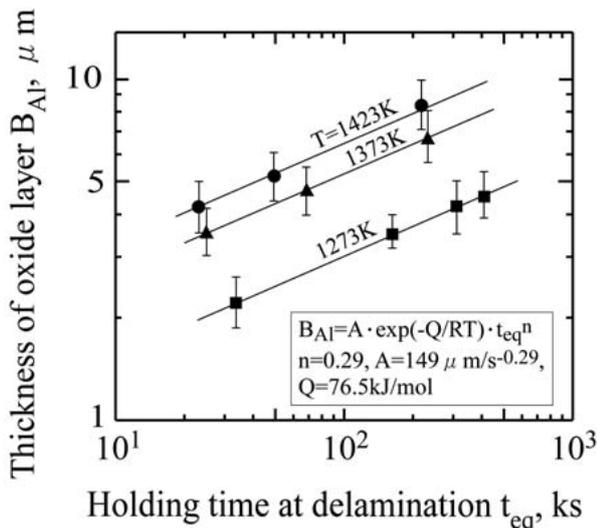


Fig. 7 Relationship between holding time at delamination and thickness of oxide layer.

ここで、 n は材料定数、 k は Al₂O₃ 層成長の速度定数であり、 A は頻度因子、 Q は Al₂O₃ 層形成の見かけの活性化エネルギー、 R はガス定数 (84.5kJ/mol・K) である。前報⁵⁾ では、 $n = 0.24$, $A = 340 \mu \cdot s^{-0.24}$, $Q = 84.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

本研究でも式 (4) の関係が成立つとして、これらの定数を求める。まず Fig. 7 の直線の勾配の平均値より $n = 0.29$ が求まる。一般に、 n はボンドコートの成膜方法に依存するとされ、多くの欠陥を有する大気プラズマ溶射で 0.45¹⁰⁾、比較的緻密な減圧プラズマ溶射で 0.30¹¹⁾ および 0.33¹²⁾ であり、本実験 (高速フレーム溶射) での値は、減圧プラズマ溶射でのそれに近い。

次に、 A および Q を求めるため、式 (4) の速度定数 k の対数と T の逆数の関係を求めた結果を Fig. 8 に示す。この図の直線より、 $A = 149 \mu\text{m}/\text{s}^{-0.29}$, $Q = 76.5 \text{kJ}/\text{mol}$ が得られる。大気プラズマ溶射した 7mass%Y₂O₃・ZrO₂ トップコートと減圧プラズマ溶射した NiCoCrAlY 合金ボンドコート界面における Al₂O₃ 層成長の見かけの活性化エネルギーは 76.7kJ/mol であり、¹²⁾ 本実験で得られた値とほぼ一致している。

3・3 高温保持、熱サイクル、クリープ変形を受ける TBC のはく離寿命評価

前報⁵⁾ の一定温度保持試験の結果によると、酸化物層の厚さと界面強度の間には、加熱温度にかかわらず一定の関係があり、酸化物層がある厚さになると TBC が自然にはく離する。したがって、温度が一定の場合の TBC のはく離寿命を議論する場合には、時間の経過にともなう酸化物層の厚さの増加に注目すればよい。しかし、前報⁸⁾ で示したように、熱サイクルが加わる場合には、一定温度保持の場合に比べて、はく離寿命が大きく低下する。したがって、実機 TBC のはく離に影響するさまざまな運転条件 (温度履歴、運転の起動・停止による熱サイクル、応力変動、基材のクリープ変形など) と TBC のはく離寿命を関係づけるには、酸化物層の厚さ以外の評価パラメータが必要となる。そこで、前報⁸⁾ において、ボンドコートとトップコートの界面での酸化物の生成・成長に

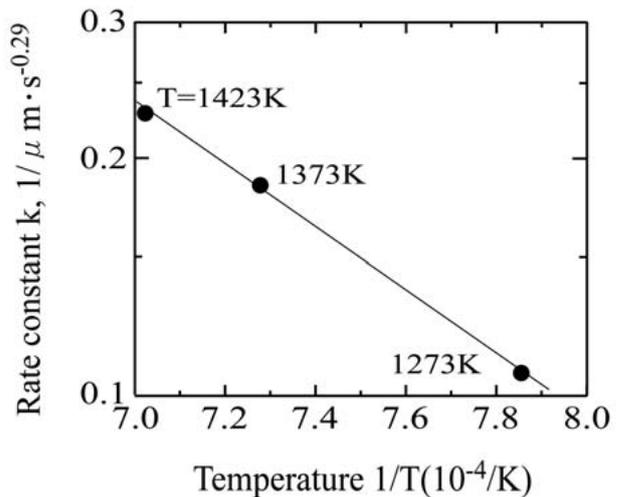


Fig. 8 Temperature dependency of rate constant.

よる損傷ひずみ ε_g^* (時間に依存) および加熱冷却の際の皮膜と基材の熱膨張係数の差によって発生する累積損傷ひずみ ε_e^* (熱サイクル数に依存) を加算したものが、限界はく離ひずみ ε_f (限界損傷) に達したときに、TBCのはく離が起こるというクライテリオンを提案し、これにより TBC のはく離寿命をかなりの精度で予測できることを示した。

なお、前報⁸⁾で詳しく述べたように、多くの研究者はトップコートとボンドコートの界面に存在する凹凸のはく離の原因となるとして、界面に垂直な方向のひずみを用いて寿命評価式を導いている。これに対し、著者らが注目しているひずみは、界面に平行な軸方向のひずみである。Larson-Miller のパラメータや Coffin-Manson 則のように、通常の部材 (TBC なし) がクリープ変形や高温疲労を受けるときの寿命は、力加わっている方向のひずみで表現されており、多くの実験結果の蓄積がある。上述のように、TBC のはく離寿命は、基材の変形にも依存するので、基材のクリープまたは疲労変形による界面損傷を界面酸化物の成長および熱サイクルによる界面損傷と組み合わせることにより、与えられた温度 (または温度変動) や応力 (または応力変動) に対して、TBC の統一なはく離寿命評価が可能になると思われる。

さらに、前報^{4), 5), 7), 8)}で述べたように、界面に平行な基材のひずみは、界面エネルギー解放率 (界面き裂長さに依存しない) と密接に関係しているので、このひずみを、はく離寿命評価パラメータとして用いることの破壊力学的な根拠がある。

そこで、TBC 試験片がクリープ変形する場合には、 ε_g^* および ε_e^* に、クリープひずみによる界面損傷 ε_c^* を加算したものが、限界はく離ひずみ ε_f (時間の経過がないときの、その温度におけるはく離ひずみ) に達したときに皮膜のはく離が起こると仮定し、はく離き裂発生のカリテリオンを次式で表わす。

$$\varepsilon_g^* + \varepsilon_e^* + \varepsilon_c^* = \varepsilon_f \quad (5)$$

ε_g^* は、前報⁸⁾と同様に次式で表す。

$$\varepsilon_g^* = k_1 |\varepsilon_{1-5} - \varepsilon_{1-5}^0|^m \quad (6)$$

ここで、 ε_{1-5} および ε_{1-5}^0 は、 Σt_{eq} 時間経過後の熱ひずみおよび $\Sigma t_{eq} = 0$ 時間 (アルミナ層が存在しない) での熱ひずみである。 ε の添え字 1 はトップコート層、2 は複合酸化物層、3 は Al_2O_3 層、4 はボンドコート層、5 は基材を表し、 ε_{1-5} は、どの層のひずみも同じであることを表す。 k_1 は酸化物成長ひずみによる界面損傷を表す定数、 m はトップコートの空洞成長や焼結などによる非線形なひずみを補正する指数である。また、各層の弾性係数を E_i 、熱膨張係数を α_i 、加熱温度を T 、冷却温度 (室温) を T_0 とすると、 ε_{1-5} は次式で与えられる。^{7), 8)}

$$\varepsilon_{1-5} = \left(\frac{\sum_{i=1}^5 E_i B_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^5 E_i B_i} \right) (T - T_0) \quad (7)$$

加熱時間の経過とともに、式 (4) にしたがって Al_2O_3 層厚さ B_3 が増加すると、式 (7) の ε_{1-5} が増加し、式 (6) より ε_g^* が増加する。ただし、複合酸化物層の厚さ B_2 は、

Al_2O_3 層に比べて薄いので、0 とした。

ε_e^* も前報と同様に、⁸⁾ ε_{1-5} と熱サイクル数 N の対数に比例すると仮定して次式で表す。

$$\varepsilon_e^* = k_2 \cdot \varepsilon_{1-5} \cdot \log(N + 1) \quad (8)$$

ここで、 k_2 は、熱サイクルひずみによる累積界面損傷を表す比例定数である。

なお、前報^{7), 8)}で示したように、 $n-1$ 層の皮膜を有する試験片 (基材は n 層) に熱サイクルが加わり、表面から i 番目と $i+1$ 番目の層の間ではく離が起こるときの熱ひずみ界面エネルギー解放率は、

$$G_{i/i+1}^T = \frac{\left\{ \sum_{k=1}^i \sum_{k'=i+1}^n E_k B_k E_{k'} B_{k'} (\alpha_k - \alpha_{k'}) \right\}^2 \cdot \sum_{k=1}^n E_k B_k}{2 \left(\sum_{k=1}^n E_k B_k \alpha_k \right)^2 \cdot \sum_{k=1}^i E_k B_k \cdot \sum_{k=i+1}^n E_k B_k} \cdot (\varepsilon_{1-n})^2 \quad (9)$$

で表され、ひずみ ε_{1-n} の 2 乗と熱ひずみ界面エネルギー解放率 $G_{i/i+1}^T$ は対応している。また、 $n-1$ 層の皮膜を有する試験片に引張荷重が加わるときの界面エネルギー解放率も、皮膜と基材がすべて弾性変形をする場合には、

$$G_{i/i+1} = \frac{B_n^2 E_n^2}{2} \cdot \frac{\sum_{k=1}^i B_k E_k}{\left(\sum_{k=i+1}^n B_k E_k \right) \left(\sum_{k=1}^n B_k E_k \right)} (\varepsilon_{1-n})^2 \quad (10)$$

で与えられ、^{4), 5)} $G_{i/i+1}$ は、引張りひずみ ε_{1-n} の 2 乗と対応する。

一方、クリープ変形により皮膜のはく離するときの界面エネルギー解放率に相当するパラメータは不明であるが、上記の対応から類推して、クリープ変形による界面損傷 ε_c^* を、式 (3) のクリープひずみ ε_c と関係づけて次式で表す。

$$\varepsilon_c^* = k_3 \varepsilon_c = k_3 \left\{ a (1 - e^{-rt_c}) + bt_c \right\} \quad (11)$$

ここで、 k_3 は、クリープ変形による界面損傷を表す比例定数である。なお、 ε_c は、温度および応力変動のない場合のクリープひずみであるが、本研究では、温度サイクルおよび負荷サイクルがある場合にも、高温での負荷時間を積算することにより、式 (3) を用いて基材のクリープ変形量を計算できると仮定している。

式 (6)、(8) および (11) を式 (5) に代入すると、

$$k_1 |\varepsilon_{1-5} - \varepsilon_{1-5}^0|^m + k_2 \varepsilon_{1-5} \log(N + 1) + k_3 \left\{ a (1 - e^{-rt_c}) + bt_c \right\} = \varepsilon_f \quad (12)$$

が得られ、この式を満足する時間 t_c が、与えられた加熱温度と熱サイクル条件に対する TBC のクリープはく離寿命を与える。この式中の定数および係数のうち、 ε_f は、クリープ変形がない場合には、一定温度で長時間加熱して TBC がはく離するときの酸化物の成長によるひずみ、あるいは 1 回の熱サイクルではく離が起こるときの熱ひずみに対応するが、いずれも実験的には求めにくい。一方、外部荷重がある場合には、その温度の 1 回の負荷で TBC のはく離が起こるときの全ひずみに相当する。そこ

で本研究では、Fig. 4 の直線を $t_{c,d} = 600s$ (加熱温度到達直後) に外挿したときの $\epsilon_{c,d}$ から ϵ_f を求めた (したがって、このときのひずみ ϵ_f はクリープひずみではない)。また、 k_1 、 k_2 および k_3 は、実験結果の任意の 3 点 ($T = 1273K$ において、 $t_f = 62.3ks$, $113.4ks$, $453.5ks$) に適合するように決め、それぞれ $k_1 = 8.8 \times 10^{10}$ 、 $k_2 = 3.9$ 、 $k_3 = 1.65$ とした。なお、トップコート、Al₂O₃ 層、ボンドコート層および基材の弾性係数は、前報⁸⁾と同様、それぞれ 22、350、120、および 212GPa とし、線膨張係数を、それぞれ、 $9.6 \times 10^{-6}/K$ 、 $8 \times 10^{-6}/K$ 、 $13 \times 10^{-6}/K$ 、 $13.1 \times 10^{-6}/K$ とした。また、 m は前報⁸⁾と同じ $m = 2.56$ を用いた。

式 (12) によって計算したはく離時間 t_f と実測した t_f の関係を Fig. 9 に中実印で示す。予測寿命と実測寿命はかなりよく一致している。また、中空印は前報⁸⁾の高温保持または熱サイクルを加えたときのはく離時間 (ボンドコート: CoNiCrAlY, クリープ変形なし) を、式 (12) により予測した結果である。前報で用いた試験片は、本研究で用いたものと比べてトップコートは同じであるがボンドコートと基材は異なるし、溶射作業条件も異なる。しかしながら、前報の結果も本研究の寿命評価式でかなりよく予測できている。

ところで、この寿命評価式によると、本研究において、クリープひずみを求めた最も短い時間、 $t_f = 37.8ks$ ($T = 1373K$) での ϵ_g^* 、 ϵ_e^* および ϵ_c^* の割合は、それぞれ、4%、10% および 84% であり、最も長い時間 $t_f = 454ks$ ($T = 1273K$) でのそれらの割合は、それぞれ 7%、62% および 31% であった。実機動翼では、本研究で行ったよりもはるかに長時間の負荷を受けるので、クリープひずみの許容値は非常に小さい。また、実機では熱・負荷サイクルの間隔も長い。本研究では、負荷サイクル (高温疲労) の条件を変化させていないので、はく離におよぼす疲労の影響を寿命評価式に入れていないが、これらのことか

ら、実機では、クリープ変形および熱・負荷サイクルによる界面損傷の割合は、上記の割合よりも小さくなり、高温保持による界面損傷が相対的に大きな割合を占める可能性がある。

著者らのこれまでの実験条件は、加熱温度一定の加熱・冷却サイクルまたは加熱温度一定の負荷・除荷サイクルに限定されたものである。一方、実機では、運転条件により熱サイクルの温度と間隔、応力サイクルの大きさと間隔が複雑に変化する。しかしながら、与えられた基材・ボンドコート・トップコートの組合せに対して、一定温度、一定応力における TBC 試験片のクリープ変形挙動および一定温度での界面酸化物層の成長挙動を求め、式 (12) の係数を実験的に決めておけば、少なくともその基材・ボンドコート・トップコートの組合せについては、複雑な温度・応力変動がある場合にも、式 (12) に基づいて TBC のはく離寿命が予測できると考えられる。その場合、温度・応力変動がある場合の基材のクリープ変形については、クリープと疲労の相互作用など、従来から多くの研究があり、その結果が参考になる。複雑な因子が多数存在する場合の寿命評価には、できるだけ単純で物理的に意味のあるクライテリオンから出発することが有効と思われる。今後、実機で問題となる因子の影響について多くの実験結果を蓄積し、本研究で提案した評価式を改良すれば、実機の TBC のはく離寿命評価に役立つものと思われる。

4 結 言

Ni 基超合金 (MA263) 基材試験片に、遮熱コーティング (TBC) として、NiCoCrAlY 合金 (ボンドコート) を高速フレーム溶射し、その上に 8mass%Y₂O₃・ZrO₂ (トップコート) を大気プラズマ溶射した。この試験片に加熱温度 $T = 1273K$, $1373K$ および $1423K$ で 3 点曲げ荷重 $P = 70N \sim 350N$ を加えてクリープ試験を行い、TBC のはく離が起こる時間を求めた。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 温度および時間の増加とともに試験片のクリープひずみは増加し、ある時間になると皮膜に割れが入りトップコートがはく離する。はく離時のクリープひずみは、加熱温度が低いほど、またはく離時間が長いほど小さい。
- (2) 界面に平行なひずみを界面損傷の基準とし、高温保持によって生じたトップコート・ボンドコート界面の酸化物成長に起因する界面損傷ひずみ、熱サイクルによる累積界面損傷ひずみ、およびクリープ変形による界面損傷ひずみの和が限界ひずみに達したときに TBC のはく離が生じるという仮説により、TBC のはく離時間を予測する半理論式を導いた。予測はく離時間は、実験により得られたはく離時間とかなりよく一致する。

参 考 文 献

- 1) J. P. Longwell, E. S. Rubin and J. Wilson, "Coal : Energy for the Future", Progress in Energy and Combustion Science, Vol.21, pp.269-360 (1995).
- 2) D. Stöver and C. Funke, "Directions of the development of

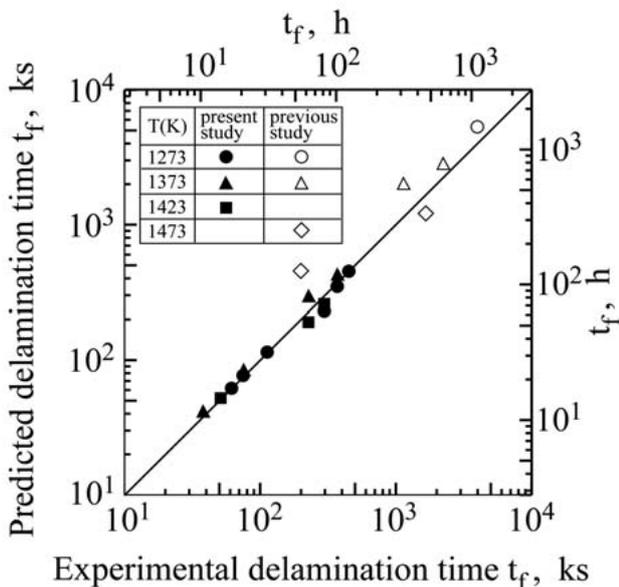


Fig. 9 Relationship between experimental and predicted delamination times.

- thermal barrier coatings in energy applications”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.92-93, No.30, pp.195-202 (1999).
- 3) S. R. Choi, J. W. Hutchinson and A. G. Evans, “Delamination of multilayer thermal barrier coatings”, *Mechanics of Materials*, Vol.31, No.7, pp.431-447 (1999).
 - 4) M. Kato, K. Nakasa, L. Gao, T. Bansho, H. Nishida and H. Yamaguchi, “Delamination energy evaluation of 8mass%Y₂O₃ · ZrO₂ coating sprayed on Co-based superalloy”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.50, No.5, pp.532-537 (2001).
 - 5) L. Gao, M. Kato, K. Nakasa, T. Bansho and H. Nishida, “Effect of holding at high temperature on delamination strength of 8mass%Y₂O₃ · ZrO₂/CoNiCrAlY thermal barrier coating”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.51, No.1, pp.101-106 (2002).
 - 6) L. Gao, M. Kato, K. Nakasa, T. Bansho and H. Nishida, “Oxidation of 8mass%Y₂O₃ · ZrO₂/CoNiCrAlY thermal barrier coating by heating at high temperature and delamination of top coat”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.51, No.1, pp.95-100 (2002).
 - 7) L. Gao, K. Nakasa, M. Kato and H. Nishida, “Evaluation of interfacial fracture toughness of thermal barrier coating under heat cycles”, *Key Engineering Materials*, Vol.243-244, pp.267-272 (2003).
 - 8) K. Nakasa, L. Gao, M. Kato and H. Nishida, “Evaluation of delamination life of 8mass%Y₂O₃ · ZrO₂/CoNiCrAlY thermal barrier coating under heat cycles”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, No.12, pp.1450-1457 (2003).
 - 9) F. Garofalo, “Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals”, p.12 (1965) McMillan.
 - 10) Y. Itoh, M. Takahashi, Y. Ishiwata and K. Nagata, “Basic study of oxidation behavior of zirconia thermal barrier coating at high-temperature”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.47, No.7, pp.665-671 (1998).
 - 11) T. A. Cruse, S. E. Stewart and M. Ortiz, “Thermal barrier coating life prediction model development”, *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, Vol.110, pp.610-616 (1988).
 - 12) S. M. Meier, D. M. Nissley and K. D. Sheffler, “Thermal barrier coating life prediction model development”, *NASA Contractor Report 18911*, p.52 (1991).