

電子ビーム物理蒸着法ZrO₂系熱遮蔽コーティングの熱生成酸化物層の成長挙動に及ぼす板厚方向の温度分布の影響

Effect of Temperature Gradient in Through-the-thick Direction on the Growth Behavior of Thermally Grown Oxide Layer in EB-PVD Thermal Barrier Coatings

田中 誠*¹
TANAKA Makoto

香川 豊*²
KAGAWA Yutaka

ABSTRACT

Thermal fatigue test has been applied to clamped Y₂O₃-ZrO₂ EB-PVD thermal barrier coating (TBC) flat specimen. The effects of temperature gradient in through-the-thick direction of the specimen on growth morphology of thermally grown oxide (TGO) layer have been studied. It is found that the TGO morphology strongly depends both on temperature gradient condition and surface temperature of the coating layer, respectively. In particular, large temperature gradient ($\Delta T=180^{\circ}\text{C}$) and low temperature lead to significant rumpling behavior of the TGO layer observed in this study. This result suggests that growth morphology of TGO layer should be considered the effects of temperature gradient through-the-thickness direction and temperature, because the TGO rumpling induces the stress through-the-thickness direction leading to failure of TBC.

Key words : Thermal barrier coatings, Thermal fatigue, Temperature gradient, Thermally grown oxide (TGO), Morphology of TGO layer

1. 緒言

熱遮蔽コーティング (TBCs : Thermal Barrier Coatings, 以下TBCsと記す) は発電用・航空機エンジン用ガスタービンの静止部品及び動翼などの高温部分に適用されており, 耐熱金属基材を高温過酷な環境から保護する役割を持っている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。TBCを施工した部材では, 使用時にZrO₂系のTBC層とAl元素を含むPtAlやCoNiCrAlYなどのボンドコート層の間にAl₂O₃を主成分とする酸化物を生成する^{(4),(5)}。この酸化物の熱膨張係数はZrO₂及びボンドコート, 基材よりも小さく冷却時に大きな圧縮残留応力が発生することが知られている。この残留応力により, Al₂O₃系のTGO (Thermally Grown Oxide) 層が面外の変形を生じ, TBC層の基材からの剥離を生じさせる大きな要因になることが明らかになっている^{(4),(5)}。このために, 熱と力学負荷を組み合わせた種々の環境下でのTGOの生成現象を知ることは重要である。

これまでの研究から, TGO層の生成厚さは力学負荷の影響は少ないが, 熱履歴に大きく依存することが知られている^{(6),(7)}。実際のTBCsの使用環境下では, 表面は高温になるが, 基材は冷却されているためにコーティング層中では, TBC層内に温度勾配を持つことになるので熱履歴の影響には温度勾配の影響を考えなければならない。これまでに, TBCsの恒温熱曝露試験や熱サイクル試験などが数多く行われ, TGOの生成機構についても調べられてきた⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。しかし, 実環境で発生する温度勾配が付与されている条件下でのTGO層の成長挙動に関しては限られた範囲のデータしか得られていない。そこで, 本研究ではTBC層に温度勾配が生じる条件下で熱疲労試験を行い, 種々の温度及び温度勾配条件下におけるTGO層の成長挙動を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 装置の構成

熱サイクル試験に用いた装置はすでに報告したものと同一である⁽⁸⁾。試験片の加熱及び冷却システムの概略図を図1に示す。高周波発振器 (出力10 kW, 周波数80±30kHz) により試験片のTBC層側に配置されたコイルに電流を流し, Al₂O₃ホルダー内のMoSi₂製サセプターを加熱し, Al₂O₃ホルダー表面からの輻射熱によりTBC層

原稿受付 2016年10月19日

査読完了 2017年8月9日

* 1 (一財) ファインセラミックスセンター
〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

* 2 東京大学大学院工学系研究科
〒113-8586 文京区本郷 7-3-1
E-mail: m_tanaka@jfcc.or.jp

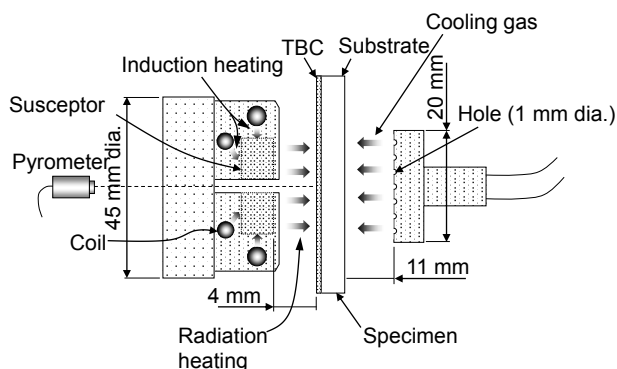


Fig. 1 Schematic drawing of the specimen heating and cooling system.

表面を加熱した。このとき、試験片表面が加熱される部分は直径～20mmの円形であり、TBC層表面とサセプターとの距離は～4mmである。冷却時は、加熱源であるサセプターを冷却するとともに、試験片の基材側に設置したピンホールを設けたエアノズルを用いて圧縮空気を基材に吹き付けた。なお、加熱時には圧縮空気の供給は停止した。

TBC層表面温度は、ファイバ式放射温度計（IR-FAI, 楸チノー）によりサセプター中央部の円筒状穴を介して測定した。TBC層表面での温度測定領域直径は～3.4mmである。この際、サセプターからの熱も放射温度計は測定しているため実際の試験片表面の温度と誤差が生じる。この誤差の補正方法を付録Aに示す。

2.2 温度勾配下での熱サイクル試験

厚さ～200 μ mのTBC層を厚さ～200 μ mボンドコート層（BC層）の上に電子ビーム物理蒸着法（以後、EB-PVDと記す）によりコーティングした試験片を用いた。TBC層は8 mass%Y₂O₃-ZrO₂であり、BC層は減圧プラズマ溶射法にてコーティングした化学組成が（mass%）32.0-Ni, 21.0-Cr, 8.0-Al, 0.5-Y, 残りはCoのものである。基材には厚さ～3mmのInconel 738LCを用いた。基材の化学組成（mass%）は16.0-Cr, 8.5-Co, 3.4-Al, 3.4-Ti, 1.7-Mo, 2.6-W, 1.75-Ta, 0.9-Nb, 0.11-C, 残りはNiである。以後、基材にBC層及びTBC層がコーティングされたものを「TBCシステム」と記述する。試験前のTBC層とBC層間に生成していたTGO層の厚さは $h_{TGO} \approx 0.7 \mu\text{m}$ である。なお、実験に用いたTBCシステムは、すでに種々の特性を報告したものと同一である⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

TBCシステム試験片の形状及び寸法を図2に示す。熱負荷のみを加えるために、TBCシステム試験片は上側掴み部のみを試験機に固定し、もう一方の端部は自由に変形できる状態にした。加熱速度は5 $^{\circ}$ C/s、冷却速度は20 $^{\circ}$ C/sとした。熱サイクル中のTBC層表面の最低温度は $T_{\min} = 300^{\circ}\text{C}$ 、最高温度は $T_h = 1150^{\circ}\text{C}$ で1h保持とした。最大繰り返し数は $N = 250$ 回とした。

加熱時に、試験片には長手方向に温度分布が発生する。そのため、熱サイクル試験前にあらかじめTBCシ

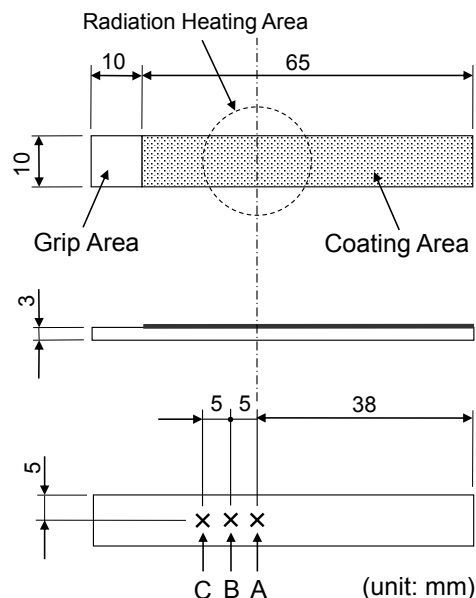


Fig. 2 Shape and dimensions of the specimen.

ステム試験片の長手方向の温度分布を測定した。図2に示した加熱領域中央部のA点と試験片長手方向にA点から5mm及び10mm離れた位置（B及びC点）のTBC層表面と基材裏面にR熱電対を取り付けA点のTBC層表面を1150 $^{\circ}$ Cまで加熱して保持した。その時のそれぞれの温度を読み取り、A、B及びC点でのコーティング層厚さ方向の温度勾配を確認した。熱サイクル試験後に試験片の厚さ方向の断面を切断研磨し、A、B及びC点の断面組織観察を走査型電子顕微鏡（SEM）にて行った。また、TGO層の厚さはSEMにて観察した写真を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 試験片の温度分布及び温度勾配

1サイクル中の試験片中A点のTBC層表面と基材裏面の温度履歴を図3(a)に示す。温度の上昇とともに温度勾配も徐々に増加し、最高温度ではほぼ一定の温度勾配を示した。最高温度でTBC層表面温度は $T_{tbc} = 1150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内で保持された。一方、冷却時では圧縮空気が試験片に吹き付けた際に急激に一旦冷却された。熱サイクル中の最高保持温度（TBC層表面温度 $T_{tbc} = 1150^{\circ}\text{C}$ ）でのA、B及びC点のTBC層表面温度 T_{tbc} 、基材裏面温度 T_s 及びその温度勾配 $\Delta T (= T_{tbc} - T_s)$ を図3(b)に示す。熱サイクル中の最高保持温度では、試験片A点のTBC層表面温度は $T_{tbc} = 1150^{\circ}\text{C}$ （制御温度）であり、その基材裏面温度は $T_s = 1020^{\circ}\text{C}$ で $\Delta T = 130^{\circ}\text{C}$ の温度勾配が発生していた。B点ではTBC層表面温度は $T_{tbc} = 1115^{\circ}\text{C}$ であり、基材裏面温度は $T_s = 985^{\circ}\text{C}$ で $\Delta T = 130^{\circ}\text{C}$ であった。また、C点ではTBC層表面温度は $T_{tbc} = 1065^{\circ}\text{C}$ であり、基材裏面温度は $T_s = 885^{\circ}\text{C}$ で $\Delta T = 180^{\circ}\text{C}$ であった。これらの温度データとTBC層、BC層、及び基材の熱伝導率を用いた定常熱伝導計算により、おおよそのTBC/BC層界面の

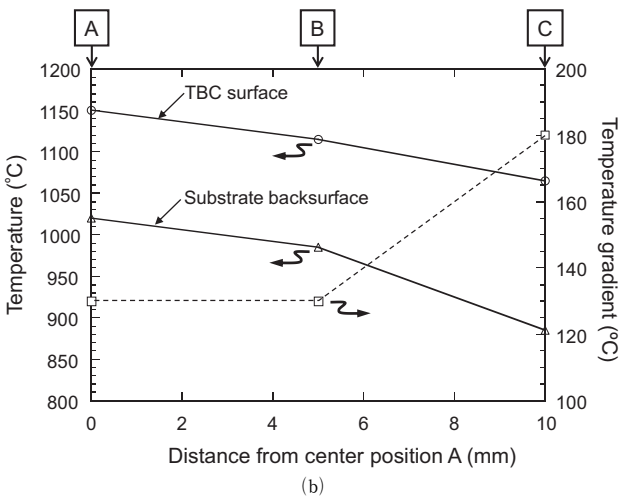
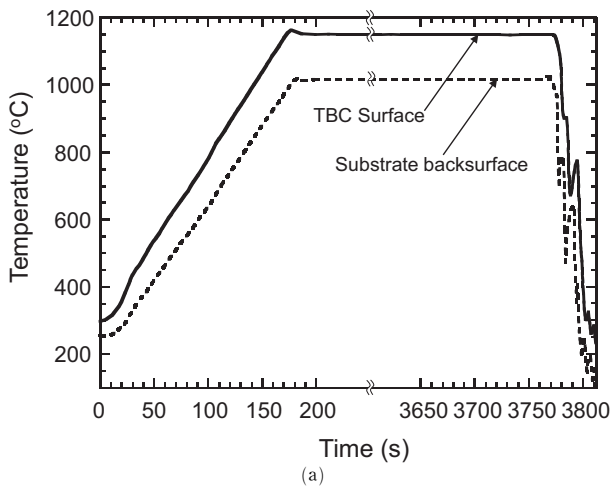


Fig. 3 (a) TBC surface and substrate backsurface temperature at position A during thermal cycling. (b) Temperature gradient at position A, B and C indicated in Fig. 2.

温度 T_i は次式で求まる。

$$T_i = \frac{T_{tbc}(\lambda_{tbc}\lambda_{bc}h_s + \lambda_{tbc}\lambda_s h_{bc}) + T_s\lambda_{bc}\lambda_s h_{tbc}}{\lambda_{tbc}\lambda_{bc}h_s + \lambda_{tbc}\lambda_s h_{bc} + \lambda_{bc}\lambda_s h_{tbc}} \quad (1)$$

ここで、 λ は各層及び基材の熱伝導率、 h は各層及び基材の厚さである。各層及び基材の熱伝導率¹²⁾を用いて計算すると、試験片A点のTBC/BC層界面の温度は $T_i = 1090^\circ\text{C}$ 、B点では $T_i = 1050^\circ\text{C}$ 、C点では $T_i = 980^\circ\text{C}$ である。これより、加熱領域中央部A点から長手方向に離れるに従い試験片の温度は低下するが、コーティング層厚さ方向の温度勾配は増加していることが明らかになった。このことより、温度分布と同様に試験片長手方向に温度勾配分布が存在し、一度の試験で異なった温度勾配下のTGO層の生成現象が観察できるものと考えられる。

3.2 TGO層の成長挙動

図4に熱サイクル試験後のA及びC点の断面組織写真を示す。A及びC点ともにTBC層とBC層の間に試験前に比較してTGO層が成長する現象が観察された。生成したTGO層の厚さはC点よりもA点の方がおよそ2倍厚いことがわかる。また、C点ではTGO層の厚さのばらつきが大きく、その形態のランプリング (Rumpling) と呼ばれるうねりが顕著に観察される。また、C点ではBC層に「D」で示した濃灰色の相が観察された(図4(b), (d))。本研究とほぼ同様な組成のBC層を調べた報告^{13), 14)}によると、濃灰色領域は β 相あるいは γ' 相、その他の薄灰色領域は γ 相であり、それぞれはAlに富む相及びAl欠乏相であることが報告されている。また、TGO/BC層界面から数 μm 以内のBC層内において濃灰色の β 相はA点では観察されなかった。従って、A点ではBC層内のAlがTBC層側に拡散し β 相が消滅して γ 相のみとなっており、C点ではAl濃度が高い β 相が残っている。このことから、TGO層を形成するために消費されたBC

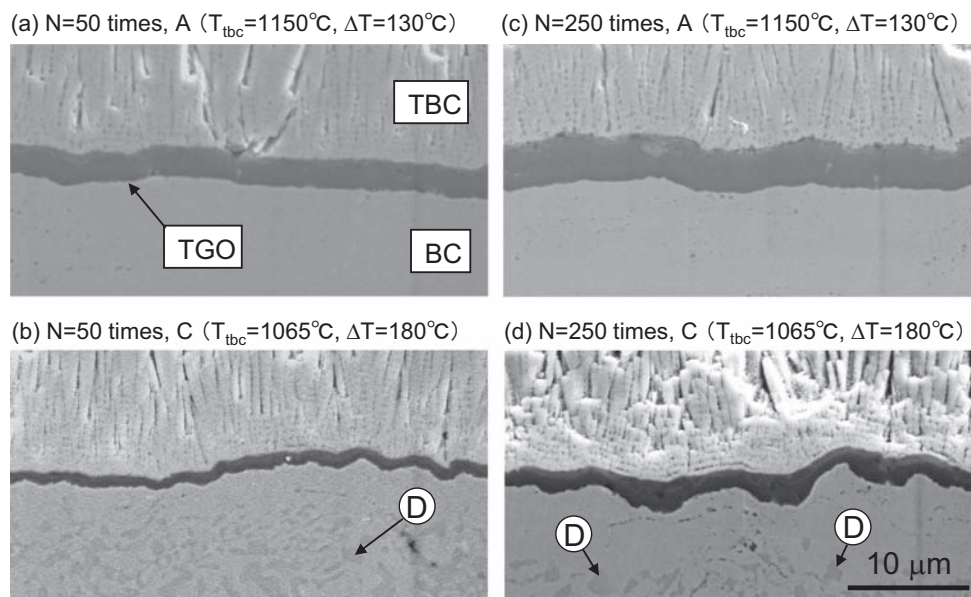


Fig. 4 SEM images of the TGO morphology after thermal cycling. (a) N=50 times, position A, (b) N=50 times, position C, (c) N=250 times, position A and (d) N=250 times, position C.

層内のAlはA点よりもC点の方が少なかったと考えることができる。

TGO層の厚さを定量的に求めるために、平均TGO層厚さ \bar{h}_{tgo} を

$$\bar{h}_{tgo} \equiv \frac{\sum_{i=1}^{N_m} h_{tgo}^i}{N_m} \quad (2)$$

で定義した。ここで、 h_{tgo}^i は測定したTGO層厚さ、 N_m は測定値の数を示している。 h_{tgo}^i は研磨された断面SEM写真（倍率×3000）において3 μ m間隔で界面に対して垂直に50箇所測定した。図5にA、B及びC点における平均TGO層厚さ \bar{h}_{tgo} と熱サイクル数Nの関係を示す。図中のエラーバーは、測定したTGO厚さの最大及び最小値を意味する。熱サイクル数の増加に伴い、TGO層厚さが増加している。一般的に、TGO層の平均厚さ（ \bar{h}_{tgo} ）と熱曝露時間（ t ）の関係は

$$\bar{h}_{tgo} \approx k_p t^n \quad (3)$$

で表されることが知られている。ここで、 k_p は速度定数、 t は熱曝露時間（熱サイクルの場合、最高温度での保持時間）を表す。速度定数 k_p は熱曝露温度や曝露条件によって異なるが、熱サイクル負荷と力学負荷が同時に加わる熱機械疲労試験においては負荷荷重に依存しないことが報告されている⁽⁵⁾。しかしながら、温度一定の静的クリープ試験では負荷荷重に依存することが報告されている⁽⁶⁾。さらに、本研究で用いたTBCシステムと同じ材料系でのTGO層生成時の n の値は0.33程度であることが報告されている⁽⁷⁾。本実験で得られたデータを最小二乗法により n を求めたところ、A点では $n=0.29$ 、B点では $n=0.26$ 、C点では $n=0.14$ であった。C点の n の値がA及びB点に比較して小さいのは、TBC層内の大きな温度勾配により内方向への酸素の拡散速度がTBC層内で大きな分布を持つことに関係していると推察される。これより、TBCシステムにおいてTGO層は温度及び温度勾配条件によって異なった成長挙動を示すことが本実験の結果より明らかとなった。

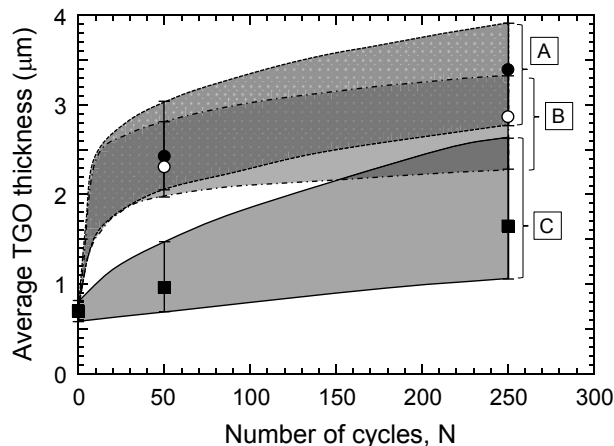


Fig. 5 Plots of TGO layer thickness vs. number of cycles at position A, B and C.

TBCシステム断面から観察したTGO層のランプリングを定量的に評価するために、A、B及びC点で生成したTGO層のランプリングの振幅及び屈曲度を求めた。TGO層厚さ測定に用いた写真において、TBC/TGO層界面のランプリング形状をデジタイザーを用いて、面内方向を x 、膜厚方向を y として二次元座標化した。このときの座標間間隔は0.08 μ mで、データ数は500点である。座標化したTBC/TGO層界面形状データから次式により定義したランプリング形状の振幅 δ を求めた。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (4)$$

ここで、 n は測定したデータ数、 y_i は膜厚方向座標の平均値とそれぞれの測定値との差である。また、ランプリングの屈曲度 Ω は、界面に沿った方向の測定範囲及びランプリングの生じた界面の長さをそれぞれ L_0 及び L とし、 $\Omega=L/L_0$ で定義した。ランプリングの生じた界面の長さ L は、次式により算出した。

$$L = \int_{x=0}^{x=L_0} \sqrt{1+(f'(x))^2} dx \quad (5)$$

ここで、 $f(x)$ はデジタイザーにより座標化したデータから求めたものである。

図6に熱サイクル回数とTGO層のランプリングの振幅及び屈曲度の関係を示す。熱サイクル回数N=50回で

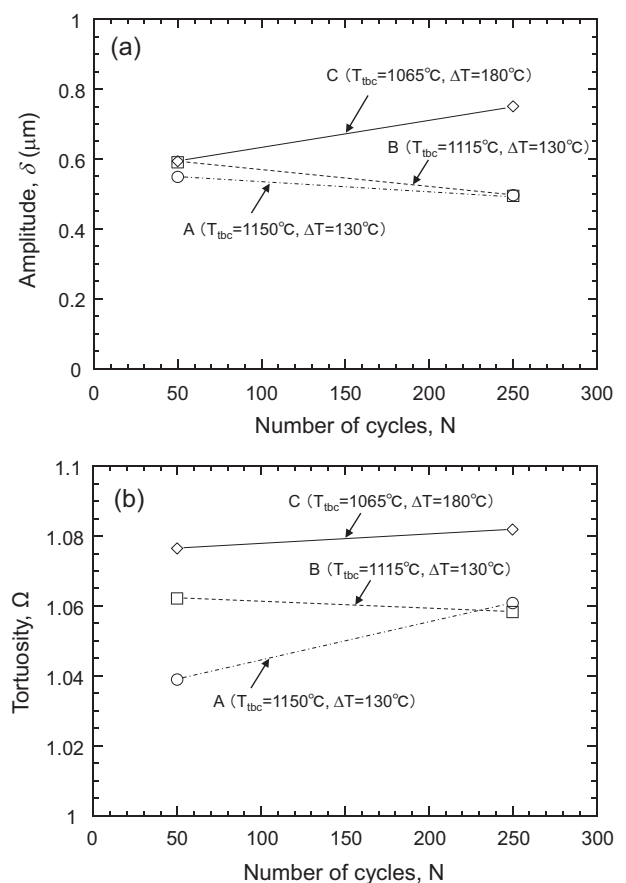


Fig. 6 (a) Amplitude of TGO undulation as a function of number of cycles. (b) Tortuosity of TGO layer as a function of number of cycles.

は、すべての場所において $\sim 0.6 \mu\text{m}$ 程度の振幅を示した。その後、熱サイクル回数の増加によりA及びB点においては振幅が僅かに減少する傾向を示したが、C点においては逆に振幅が増加する傾向を示した。これより、TBCシステムが曝される温度が本実験条件内 ($T_{tbc} = 1065 \sim 1150^\circ\text{C}$) においては、低温度且つ大きい温度勾配条件であると熱サイクル回数の増加に伴いTGO層のランプリングの振幅が増加することが明らかになった。本実験により生成したTGO層の屈曲度は $\Omega = 1.04 - 1.08$ であった。N=50回では、A点において $\Omega = 1.04$ を示し、B及びC点へとTBC表面温度の低下に伴いTGO層の屈曲度は増加した。その後、N=250回においてA及びB点では $\Omega \sim 1.06$ に収束したが、C点においては熱サイクル数の増加に伴い屈曲度が僅かに増加した。N=50回において、ランプリングの振幅は全ての温度条件ではほぼ同じであるが、屈曲度は大きく異なる。ここで、TGO層のランプリング形状を正弦波であると仮定すると、その波長 W は以下の式で表せる。

$$W \approx \frac{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot \delta}{\sqrt{L/L_0 - 1}} \quad (6)$$

式(6)を用いて求めたランプリング波長は、N=50回におけるA、B及びC点でそれぞれ $W = 12.3, 10.5$ 及び $9.5 \mu\text{m}$ であり、温度及び温度勾配条件によりランプリングの波長が異なることが明らかになった。また、N=250回では、A及びB点の振幅と屈曲度はほぼ同じであるが、C点では大きく異なる。したがって、温度勾配が大きい場合、TGO層のランプリングが顕著であることが示唆された。なお、TGO/BC層界面形状についてもTGO層の振幅及び屈曲度を測定したところ同様な結果が得られた。TBC層は熱曝露に伴い焼結が進行し、弾性率が增大することが知られている¹⁸⁾。本実験のようにTBC層内に温度勾配が存在する場合、TBC層の表層側とBC層側では弾性率の増大率が異なることが予想され、TGO層近傍において熱サイクル時にかかる局所的な熱応力は、温度勾配が存在しない場合と異なることが考えられる。これより、TBCシステム内の温度勾配が大きい場合、TGO層のランプリングが顕著になったと考えられる。

上述したように、低温度且つ大きい温度勾配条件であると熱サイクル回数の増加に伴いTGO層のランプリングの振幅が増加する。しかしながら、ランプリング挙動に及ぼす支配的因子が温度であるか温度勾配であるかは、完全には明確になっていない。今後、定常熱伝導計算により推定したTBC/BC層界面の温度を最高保持温度として、板厚方向に温度勾配を付与しない熱サイクル試験を実施し、TGO層のランプリング挙動を検証する予定である。

4. 結論

EB-PVD法により作製されたTBC試験片を用いてTBC層と基材間に温度勾配が生じる条件下での熱サイクル試験を行った。その結果、コーティング層の厚さ方向に温度勾配を付与した場合、温度及び温度勾配の条件によってTGO層の成長挙動が大きく異なることが明らかになった。特に、温度勾配が大きい場合 ($\Delta T = 180^\circ\text{C}$)、TGO層のランプリングが顕著となり、TGO層内に膜厚方向の応力が発生するため、TGO層の応力や組織変化などからTBCシステムの使用限界を議論する場合は注意が必要である。

参考文献

- (1) Padture N.P., Gell M., Jordan E.H., Science, 296 (2002), p. 280.
- (2) Nicholls J.R., MRS Bulletin, 28 (2003), p. 659.
- (3) Peters M., Leyens C., Schulz U., Kaysser W.A., Adv. Eng. Mater., 3 (2001), p. 193.
- (4) He M.Y., Evans A.G., Hutchinson J.W., Acta Mater., 48 (2000), p. 2593.
- (5) Mumm D.R., Evans A.G., Spitsberg I.T., Acta Mater., 49 (2001), p. 2329.
- (6) Shillington E.A.G., Clarke D.R., Acta Mater., 47 (1999), p. 1297.
- (7) Sohn Y.H., Kim J.H., Jordan E.H., Gell M., Surf. Coat. Tech., 146-147 (2001), p. 70.
- (8) 田中 誠, 香川 豊, 日本ガスタービン学会誌, 37 (2009), p. 168.
- (9) Tanaka M., Liu Y.F., Kim S.S., Kagawa Y., J. Mater. Res., 23 (2008), p. 2382.
- (10) Tanaka M., Kitazawa R., Tomimatsu T., Liu Y.F., Kagawa Y., Surf. Coat. Technol., 204 (2009), p. 657.
- (11) Tanaka M., Mercer C., Kagawa Y., Evans A.G., J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011), p. S128.
- (12) 伊藤義康, 機械の研究, 47 (1995), p. 34.
- (13) Toma D., Brandl W., Köster U., Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999), p. 8.
- (14) Zhao L., Parco M., Lugscheider E., Surf. Coat. Technol., 179 (2004), p.272.
- (15) Kitazawa R., Kakisawa H., Kagawa Y., Surf. Coat. Technol., 238 (2014), p. 68.
- (16) Manap A., Seo D., Ogawa K., Mater. Sci. Forum, 696 (2011), p. 324.
- (17) Schulz U., Menzebach M., Leyens C., Yang Y.Q., Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001), p. 117.
- (18) Guo S., Kagawa Y., Ceram. Intern., 32 (2006), p. 263.

付録A

図A1にモデルを示した。表面が $T^{\circ}\text{C}$ の試験片から放射される輻射熱エネルギーは次式で表わせる。

$$\varepsilon \times R(T) \quad (\text{A1})$$

また、 $T_s^{\circ}\text{C}$ のサセプター表面から放射された熱エネルギーが試験片から反射されたものは、

$$(1 - \varepsilon) \times R(T_s) \quad (\text{A2})$$

で表わせ、最終的に放射温度計に入力される反射エネルギーは、

$$\beta(1 - \varepsilon) \times R(T_s) \quad (\text{A3})$$

となる。ここで、 β は光学補正係数である。(A1)及び(A3)式から放射温度計に入る総エネルギー $R(T_t)$ は、

$$R(T_t) = \varepsilon \times R(T) + \beta(1 - \varepsilon) \times R(T_s) \quad (\text{A4})$$

となる。よって、試験片表面の真温度 $T^{\circ}\text{C}$ は

$$R(T) = \frac{R(T_t) - \beta(1 - \varepsilon) \times R(T_s)}{\varepsilon} \quad (\text{A5})$$

式より求めることができる。

実際には、反射補正付変換器 (IR-GBG, (株)チノー) を用いて式 (A1)～(A5) で与えられる式より補正を行い、試験片表面の正確な温度情報を検出した。温度校正作業として試験片表面とサセプターにR熱電対を取りつけ、試験片表面の熱電対から出力される温度情報と放射温度計から出力される温度情報が一致するように放射温度計の放射率値と反射補正付変換器の光学補正係数値を調整した後に実験を行った。この温度校正作業は、300 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 及び1200 $^{\circ}\text{C}$ にて一定の温度で行った。その結果、放射温度計の放射率値を $\varepsilon = 0.5$ 、反射補正付変換器の光学補正係数値を $\beta = 0.95$ と決定した。

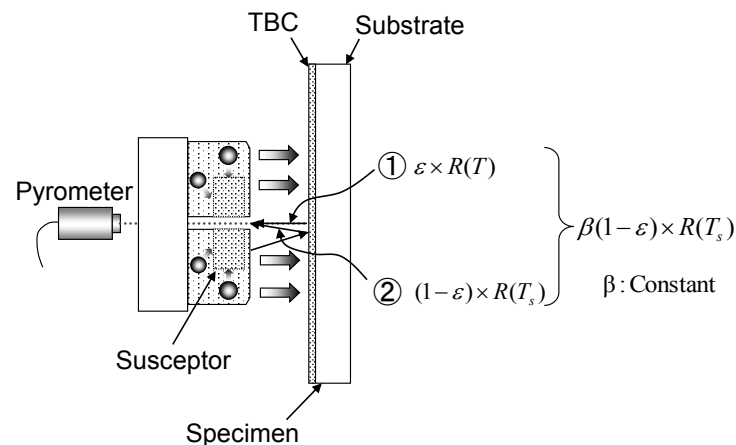


Fig. A1 Correction of the temperature detected by pyrometer.