

ガスタービン用熱遮蔽溶射皮膜のはく離強度および寿命評価

中佐啓治郎

この解説には、高琳 博士（現在：中国科学院勤務）の博士学位論文の内容が含まれています。

1. 研究の背景

Fig.1 に示す発電用ガスタービンやジェットエンジンの燃焼器，静翼・動翼には，高温の燃焼ガスに耐えられるように，耐酸化性とクリープ強度の大きい Ni 基または Co 基の超合金が用いられる．もし，燃焼ガスの温度をさらに高くすることができれば，効率が上昇し，同じ発電量に対する CO_2 ガスの排出量を減らすことができるが，これらの超合金では，表面温度が 1000 を超えると，表面の酸化が著しくなる．

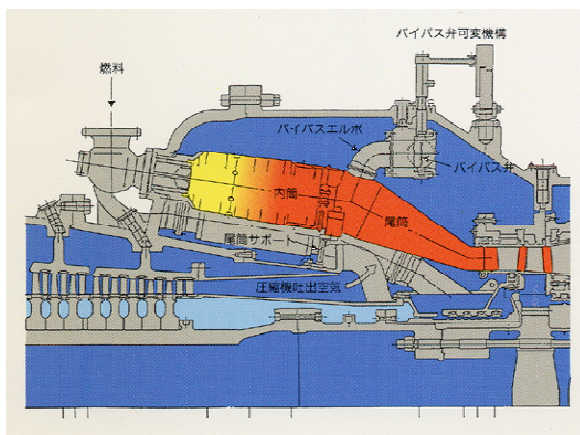


Fig.1 Schematic diagram of gas turbine for electric power generation.

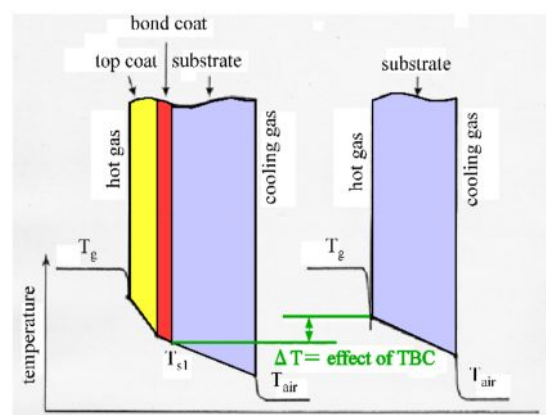


Fig.2 Effect of thermal barrier coating.

そこで，Fig.2 に示すように，静翼・動翼に熱遮蔽コーティング（TBC：Thermal Barrier Coating）を行い，超合金基材の酸化とクリープ変形を防ぐ．通常，ボンドコートとして MCrAlY 合金（M: Co, Ni）を高速フレイム溶射し，その上からトップコートとして $8\text{mass}\% \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ などの氧化物系セラミックスをプラズマ溶射する．トップコートは，熱を遮蔽して基材の温度上昇を防ぐとともに，多孔質で基材に近い熱膨張係数をもつので，起動・停止にともなう温度変化が生じてても，皮膜のはく離が起こりにくい．ボンドコートは，トップコートを通じた酸素が基材に達して基材が酸化するのを防ぐ．しかし，このような，TBC を施した静翼・動翼でも，長時間の使用により，界面の酸化が進み，やがて TBC がはく離する．もし，TBC のはく離が起こると，基材の損傷が急速に進行し，発電システム全体に大きな影響が出る．したがって，こ

の問題を解決しガスタービンの安全性を確保するには、材料・プロセス技術の観点からは、コーティング材料、コーティング法、耐熱基材の開発などが、設計・保守の観点からは、冷却法、はく離寿命評価法、損傷モニタリング法の開発が必要となる。

2. 研究結果

2.1 界面酸化の進行と界面強度の低下

TBC の損傷形態については、今までにも多くの報告がある。Fig.3 は、1200 で約 480 時間保持したときの TBC の界面はく離面の様子で、ボンドコートとトップコートの境界に、アルミナ層と複合アルミナ層が形成されている²⁾。この熱成長酸化物 (Thermally Grown Oxide: TGO) 層の厚さが約 10 μm になると、TGO の凹凸が激しくなり、トップコートが自然にはく離する。

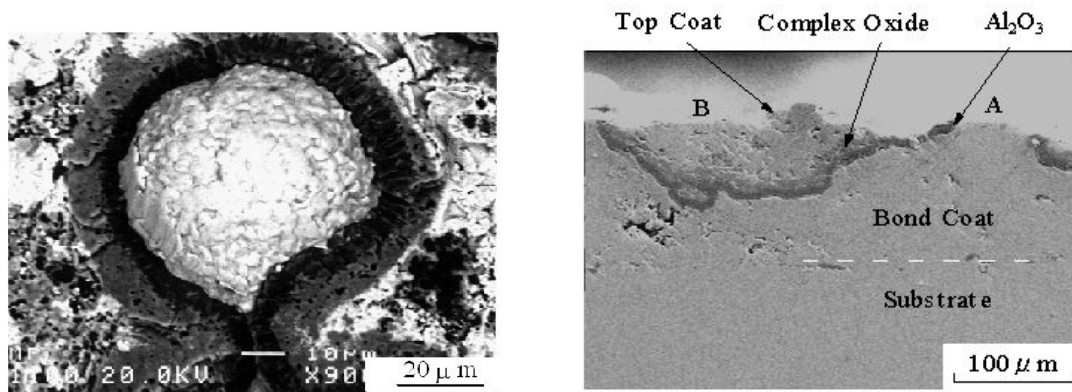


Fig.3 Thermally grown oxide.

TGO の厚さ B_{Al} と加熱時間 t および温度 T の関係は、次式のような形で表すことができる。

$$B_{Al} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot t^n \quad (1)$$

ここで、 A は頻度因子、 Q は活性化エネルギー、 n は指数、 R は気体定数である。著者らの実験結果では、 Q は $84.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 A は $340 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-0.24}$ である。TGO の成長は、必ずしも拡散の放物線則 ($n=0.5$) に従わず、 $n=0.24$ であるが、これは、複合酸化物層が多孔質であり、時間とともに酸素の拡散が妨げられて TGO が成長しにくくなることに関連していると思われる。

Fig.4 は、一定時間高温保持または所定の熱サイクル (高温保持時間: 30min) を加えたのちに、室温でエッジインデント試験を行って、はく離エネルギーを測定した結果である。高温保持の初期には、はく離強度は一度上昇し、長時間保持により低下する。また、高温保持よりも熱サイクルを加えたときの方が、はく離エネルギーの低下が大きい。

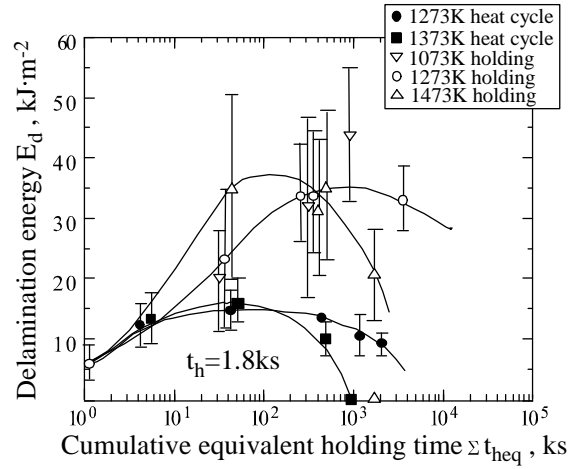


Fig. 4 Relationship between cumulative equivalent holding time and delamination energy.

2.2 界面強度を表現する力学パラメータ

ガスタービンの運転開始・停止にともなう熱応力の発生に起因して、皮膜に引張り応力が作用し、割れが生じた後には、界面にはく離応力が働く。このときの皮膜のはく離を支配する界面強度パラメータとして、熱応力界面エネルギー解放率を定義する。部分のはく離き裂を有する多層コーティング材を、温度 T_0 から T まで加熱すると、皮膜と基材の熱膨張係数の差によって、

$$\varepsilon_{1\sim n} = \frac{\sum_{k=1}^n E_k B_k \alpha_k}{\sum_{k=1}^n E_k B_k} \cdot (T - T_0) \quad (2)$$

で与えられる軸方向のひずみが発生する。もし、そのひずみが大きければ、端面から、あるいは皮膜に垂直に発生したき裂の先端から、界面に沿ってき裂が発生する。このき裂を伝ばさせようとする駆動力に相当する、はく離き裂の熱応力界面エネルギー解放率は、表面層から i 番目の皮膜および基材の厚さをそれぞれ B_i および B_n 、熱膨張係数を α_i および α_n 、弾性係数を E_i および E_n (α_i および E_i は温度に依存しないとする) とすると、次式で表される。

$$G_{i/i+1}^T = \frac{\left\{ \sum_{k=1}^i \sum_{k'=i+1}^n E_k B_k E_{k'} B_{k'} (\alpha_k - \alpha_{k'}) \right\}^2 \cdot \sum_{k=1}^n E_k B_k}{2 \left(\sum_{k=1}^n E_k B_k \alpha_k \right)^2 \cdot \sum_{k=1}^i E_k B_k \cdot \sum_{k=i+1}^n E_k B_k} \cdot (\varepsilon_{1\sim n})^2 \quad (3)$$

この式によると、熱応力界面エネルギー解放率は、はく離き裂長さに依存せず、式(2)で与えられる「ひずみ」のみの関数として表すことができる。また、熱応力界面エネルギー解放率が、はく離き裂長さに依存しないことは、一度はく離が開始すると、短時間ではく離が進行することを意味している。

Fig.5 は、熱サイクル回数の増加にともない、エッジから発生したき裂の進展が急速に起こる挙動を示すもので⁴⁾、式(3)から予測される挙動とほぼ一致している。

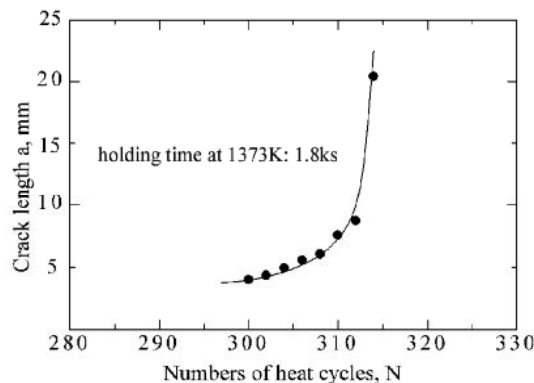


Fig. 5 Relationship between numbers of heat cycles and crack length.

皮膜のスポーリング(座屈)により、界面き裂が進行するときにも、熱応力界面エネルギー解放率を求めることができる⁴⁾。き裂長さが膜厚よりかなり長くなれば、熱応力界面エネルギー解放率は、き裂長さに依存せず、ひずみのみの関数となる。

2.3 TBCのはく離寿命評価式

それでは、実際のガスタービンまたはジェットエンジンの静翼または動翼で、TBCがどの程度の使用時間に耐えうるであろうか。頻りに検査できるジェットエンジンとは異なり、点検時期が1年程度と長い発電用ガスタービンでは、TBCの寿命評価は、とくに重要である。TBCのはく離寿命評価法についての系統的な研究は、1984年にNASAのMillerらによって始められた。Chang, Millerらは、トップコートとボンドコート界面の凹凸近傍の応力とひずみを有限要素法により計算し、界面の凸部近傍の先在微小き裂は、加熱時にはTBCに垂直方向の応力が引張りになるため、基材に平行方向に成長できるが、冷却時には凹部に向かって成長できないこと、界面にTGOが形成されると冷却時に凹部に引張応力が発生するため、き裂が進展できることを示した。これに基づき、Millerは、 ZrO_2 トップコート/ボンドコート界面の熱膨張係数の不一致によるTBCに垂直方向の熱ひずみと、ボンドコートの酸化物成長によるTBCに垂直方向の熱ひずみを加算した有効ひずみ ϵ_e を酸化重量増の関数として表し、これをParis流のき裂進展則 ($da/dN = A\epsilon_e^b a^d$, a : き裂長さ, N : 熱サイクル数, A ,

b, d: 材料定数) に代入して積分し, き裂伝ば寿命 (はく離寿命) を求めた. NASA と契約した民間の 3 社の研究者がこの考えを発展させ, 熱サイクルにおける非弾性ひずみ範囲を考慮した寿命評価式, 高温におけるボンドコートの酸化, トップコートの靱性低下および溶融塩堆積による損傷を考慮した寿命予測式, エッジ部からのトップコートのはく離を考え, TBC に発生するせん断ひずみと垂直ひずみを, 時間依存型非線形有限要素法によって計算した破損寿命予測式を提案している.

その後多くの研究者が, この問題に取り組んでいるが(論文 3 の緒言を参照して下さい), いずれも Miller らの考えの発展形であり, TBC と基材界面に存在する凹凸, 基材の形状, TGO の成長に注目し, TBC に垂直方向の引張ひずみまたは応力が先在微小き裂を伝ばさせてはく離をひきおこすとして, き裂伝ば寿命を求めている.

筆者らが, この研究を始めたのは 2000 年ころからであり, Miller らの研究の 15 年後であるが, 従来の研究で用いられている, 皮膜に垂直方向の応力を基準とした寿命評価よりも, 皮膜に平行方向のひずみを基準とした評価の方が有用であるように思えた. その理由は, 耐熱合金のクリープや高温疲労では, 負荷が加わる軸方向のひずみが力学的に重要なパラメータであり, 従来からこれに基づいた多くの寿命評価式が提案されているからであり, 界面エネルギー解放率と直接関係している基材のひずみを用いた皮膜のはく離寿命評価の方が合理的であり, 利用価値が高い. 界面の凹凸の程度は, 溶射プロセスごとに異なるので, 別途, 実験定数として考慮すればよい.

そこで, すべて軸方向のひずみを考え, 熱サイクルまたは負荷によるクリープ変形が生じるときの皮膜のはく離のクライテリオンとして, 次式を提案した³⁾⁶⁾.

$$\varepsilon_g + \varepsilon_e + \varepsilon_c = \varepsilon_f \quad (4)$$

ここで, ε_g はボンドコートの酸化物成長によるひずみ (損傷), ε_e は界面の熱膨張係数の不一致による繰返し累積ひずみ (損傷), ε_c はクリープひずみであり, これらのひずみを加算した総計のひずみが, ある限界の値 ε_f に達すると TBC のはく離が起こると仮定した. この式中の各ひずみの具体的な表現式は, 我々の論文を参照していただきたい. もし, 高温疲労が加わる場合には, 式(4)の左辺に, 基材の高温疲労によって生じる「ひずみ」を加えればよい.

Fig.6 は, 熱サイクルおよびクリープ変形が加わるときの結果⁶⁾であるが, 計算によるはく離寿命の予測値と実験値は比較的よく合致している.

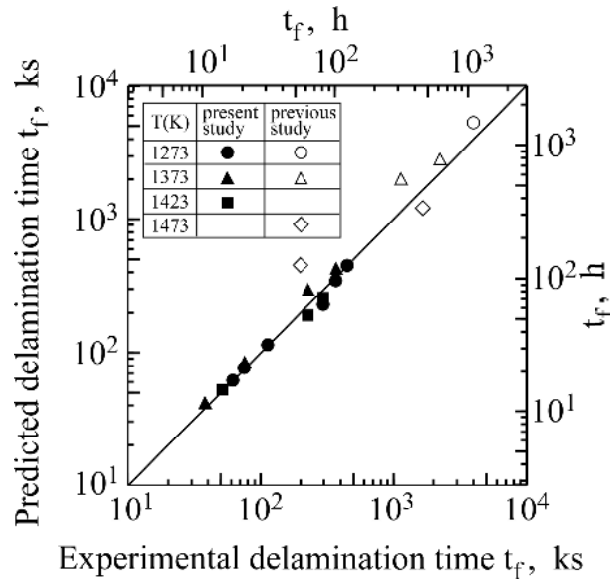


Fig.6 Relationship between experimental and predicted delamination times.

2.4 実機の TBC はく離寿命推定・損傷モニタリングへの応用

以上は、単純な試験片についての実験結果であるが、複雑な形状をしている実際の静翼・動翼では、熱応力・遠心力の加わり方、温度分布などが場所によって異なり、損傷部位は異なる。したがって、5-C「溶射皮膜の割れ形態のシミュレーション」に示したような FEM による温度・熱応力解析を行えば、割れ・はく離の起こる場所が分かり、その部分の使用における熱・応力履歴や基材のクリープひずみのデータを、式(4)に組み込めば、TBC のはく離寿命が予測できると思われる。一方、定期点検時に TBC の損傷をチェックし、TBC 更新前にエッジインデント法により（基材に損傷を与えないように注意する必要がある）TBC の残存強度を測定すれば、寿命予測に有益な情報が得られるであろう（つまり、エッジインデント法は、損傷モニタリング法としても用いることができる）。ただし、このような寿命評価・損傷モニタリングには、相当の実験データの積み重ねと実験検証、現場的なノウハウとの組合せが必要である。我々大学の研究者の役割は、式(4)の提案あたりで終わりかもしれない。

発表論文

1. Co 基超合金に形成させた 8mass% Y_2O_3 - ZrO_2 溶射皮膜のはく離エネルギー評価, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 高琳, 番匠映仁, 西田秀高, 山口 寛, 材料, 50, 532 (2001).

2. 8mass%Y₂O₃・ZrO₂/CoNiCrAlY 遮熱コーティングのはく離強度におよぼす高温保持の影響, 高琳, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 番匠映仁, 西田秀高, 材料, 51, 101 (2002).
3. 熱サイクルを受ける 8mass%Y₂O₃・ZrO₂/CoNiCrAlY 遮熱コーティングのはく離寿命評価, 中佐啓治郎, 高琳, 加藤昌彦, 西田秀高, 材料, 52, 1450 (2003).
4. Evaluation of Interfacial Fracture Toughness of Thermal Barrier Coating under Heat Cycles, Lin GAO, Keijiro NAKASA, Masahiko KATO and Hidetaka NISHIDA, Key Engineering Materials, 243-244, 267(2003).
5. セラミックス溶射皮膜のはく離強度・寿命評価, 中佐啓治郎, 実験力学, 5, 9(2005).
6. エッジインデント試験による 8mass% Y₂O₃・ZrO₂ 遮熱溶射皮膜の高温はく離挙動, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 章 博, 秋竹教行, 材料, 55, 860 (2006).
7. Measurement of Delamination Strength of Thermal Barrier Coating at High Temperature by Edge-Indent Test, Keijiro Nakasa, Masahiko Kato, Bo Zhang and Noriyuki Akitake, Key Engineering Materials, 353-358, 1290 (2007).
8. 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, 材料, 57, 1198 (2008).

研究回想

1. いきさつの詳細は省略するが, この研究は, 中国電力(株)技術研究センター(現在: エネルギア総合研究所)との共同研究として行ったもので, 研究費のみならず, 高価な試験片も用意していただき, 大変感謝している。研究を始めてすぐに, 中国・東北大学(瀋陽市)からの留学生, 高琳さんが, 私の研究室に来た。彼女は, 中国では TBC の溶射プロセスの研究をしていたので, 溶射皮膜の特性にも詳しく, 私の研究室で TBC の寿命評価の研究に熱心に行った。長時間にわたる困難な実験に, 彼女をはじめとして多くの学生が取り組んだ。この種の研究は, 研究費と人材がなければ実行できない。その意味では, 私は, 大変幸運であったと言える。
2. TBC のはく離寿命評価式も, 結局は, ひずみの重ね合わせから導いた。実験を始めたときに, 何かアイデアがあった訳ではない。従来提案されている寿

命評価式の確認ではなくオリジナルな式を，経験式ではなく物理的な根拠がある式を，いろいろな寿命支配因子が取り込める一般性がある式を，と文献調査をしながら1~2週間考えているうちに，式(4)のような表現にたどりついた。これには，3つの伏線があった。(1)皮膜に平行な力が加わる時には，エネルギー解放率が界面き裂長さに依存せず，「ひずみ」のみで表現できることがわかっていたこと，(2)よく知られているように，クリープ・高温疲労寿命が，塑性(全)ひずみを用いる Manson-Coffin の式で表現できること，(3)Miner 則や，過去の自分の研究(大気中疲労き裂の伝ば速度と水素ぜい化割れき裂の伝ば速度の加算による腐食疲労き裂伝ば速度(Wei-Landes の式)の検討，引張り応力と水素濃度の加算による水素ぜい化割れのクライテリオン(Oriani の式)の検討，き裂先端の引張り応力と2つの水素分布の加算によるき裂分岐関数の定義，など)から，加算則は工学的には基本的な手法として有効であること，の3つが組み合わさって頭に浮かんだ。

私たちが TBC の研究を始めたのは，相当遅い時期であったので，式(4)のような加算則は，世界中のどこかですでに提案されているかもしれない。また，上述のように，この式を実際のガスタービンの TBC の寿命評価に用いるまでには，相当のデータの蓄積が必要であり，すぐには企業の研究者・技術者に使ってもらえないかもしれない。またまた，自己満足ではあるが，とにかく，我々は，この問題に新しい観点から取り組み，一応の方向づけと，ある程度の成果をあげることはできたと思っている。

PDF の転載は，固くお断りします

ホームページに戻る

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>