

ナノ組織制御による革新的遮熱コーティングの開発

代表研究者 千葉大学大学院工学研究院 准教授 山崎 泰広

1. 緒言

二酸化炭素削減に向けて、太陽光・風力などの再生可能エネルギーの導入が世界的に拡大している中、我が国においても 2030 年に総電力比率で 22~24%に拡大することが政策として挙げられている¹⁾。しかし、太陽光や風力による再生可能エネルギーの発電量は季節や天候の影響を大きく受け、それらの出力変動を他の発電方式で補う必要がある²⁾。そこで、起動性が早く高効率なガスタービンコンバインドサイクル (GTCC) が電力安定化用発電システムとして注目されている。これに伴って、GTCC の起動停止の増加や急激な出力変化の発生が想定されるため、部材の疲労劣化を助長させる可能性が指摘されている³⁾。

最近の高効率 GTCC では、作動燃焼ガスの高温化に伴って、タービン動・静翼への遮熱コーティング (Thermal barrier coatings, TBCs) の適用が不可欠となっている。TBC は主に基材の上に高温耐食性を持つボンドコート (BC) を成膜し、さらにその上に種々の成膜法により微細構造を持たせたトップコート (TC) を成膜する。TC の成膜技術としては大気プラズマ溶射 (Atmospheric plasma spray, APS) 法および電子ビーム物理蒸着 (Electron beam physical vapor deposition, EB-PVD) 法が従来用いられてきた。そして、これらの手法で成膜された TBC を対象として組織学的検討⁴⁻⁶⁾や力学特性に関する検討⁷⁻⁸⁾が行われてきた。一般的に、APS 法で成膜された TBC (APS-TBC) は、スプラットと呼ばれる扁平した溶射粒子が堆積して形成される多孔質で層状の微視組織を有し熱伝導率性に優れた (低熱伝導率の) 特性を有するが⁹⁾、その層状組織から熱応力緩和性に乏しい。一方、EB-PVD 法で成膜された TBC は熱応力緩和性に優れた柱状組織を有するが、その成膜法から大型部材には不向きである¹⁰⁾。そこで近年開発されたサスペンションプラズマ溶射 (Suspension plasma spray, SPS) 法が注目を集めている。従来の APS 法では溶射ガンから発生させたプラズマジェット上に、溶射粒子を粉末材料として供給するが、SPS 法では粉末材料を微細分散させた懸濁液を用いることで、より微小な粒径でも供給管で詰まらずに供給可能となる。微粒子溶射によって可能となる微視組織制御によって成膜される多孔質で柱状の微細構造を有する TC は優れた耐熱サイクル性が期待されている¹¹⁾。しかし、SPS 法による TBC の熱サイクル損傷挙動に関する報告例は少ないのが現状である。

そこで本研究では、SPS 法によって成膜された TBC の損傷機構を解明することを目的として、高温酸化試験と熱サイクル疲労試験を実施し、その損傷挙動を APS 法で成膜された TBC と比較しながら調査した。

2. 実験方法

2.1. 試験片

試験片の基材として、 $\phi 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ の Ni 基超合金 Inconel 738LC を用いた。基材表面をブラスト処理した後、ボンドコート (BC) として高速フレイム溶射 (HVOF) 法により CoNiCrAlY を成膜し (膜厚約 $100\mu\text{m}$)、トップコート (TC) として 8wt.% Y_2O_3 部分安定化 ZrO_3 (8YSZ) を成膜して試験片とした。なお、TC 成膜方法には SPS 法と APS 法のいずれかを用いた。また、SPS 法による TC は微視構造を変化させた 2 種を作成した。以下、各試験片を TC の溶射法によって SPS-A-TBC, SPS-B-TBC, APS-TBC と記す。各試験片の機械研磨後の TC/BC 界面近傍の SEM 観察結果をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に示す。Fig. 1 および Fig. 2 に示すように、SPS-TBC は、高い応力緩和機能が期待できる面外方向に伸びた柱状組織が形成されている。また、Fig. 2(b) に示すように柱状組織中には微細溶射粒子が密に溶融・凝固した層とバウムクーヘン状に微細な粒子が空隙とともに存在する層から形成しており、この層の存在により低熱伝導率が期待できる。さらに、SPS-A-TBC と比較すると SPS-B-TBC の TC/BC 界面付近の TC 内では密な層が形成されていることが確認できる。一方、Fig. 3 に示すように、APS-TBC は、溶融あるいは半溶融状態の 8YSZ 溶射粒子が扁平堆積することにより形成されており、微小なき裂状の空隙を多数含んでいる。

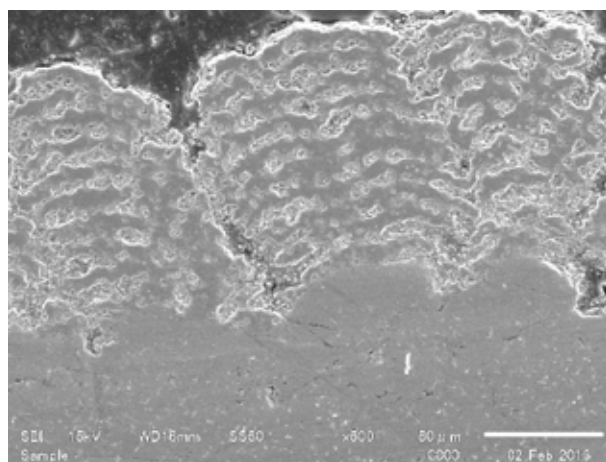
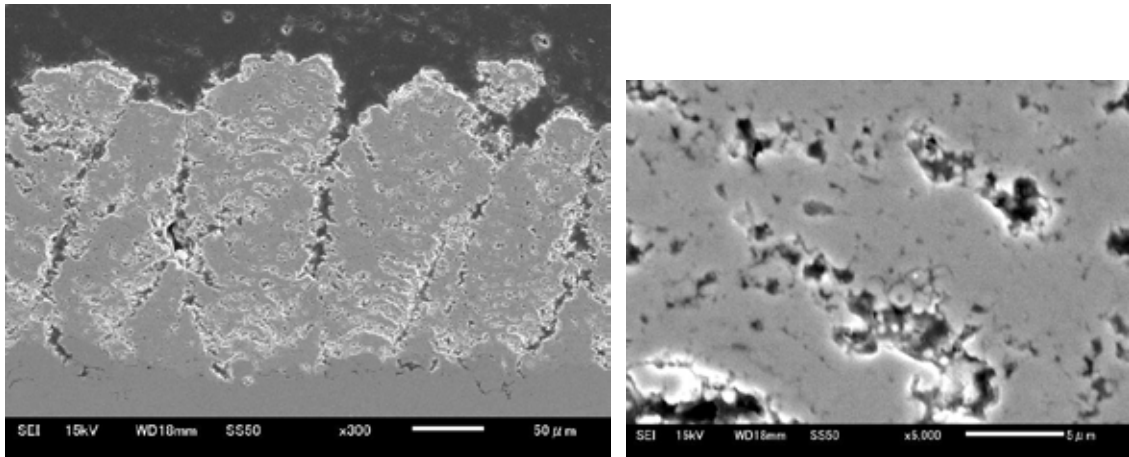


Fig. 1 SPS-A-TBC の断面微視組織



(a) 巨視組織

(b) 微視組織

Fig. 2 SPS-B-TBC の断面組織

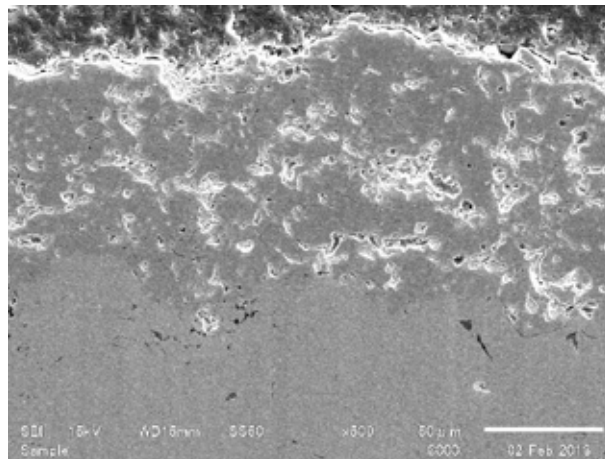


Fig. 3 APS-TBC の断面微視組織

2.2. 試験装置および試験条件

本研究では熱サイクル負荷前に各試験片を電気炉((株)いすゞ製作所, EPDS-2R)を用いて, 大気雰囲気中に 1000°Cで 300h 暴露した. これは高温において TC と BC の間に生成する熱成長酸化物 (Thermally grown oxide, TGO) の成長を促すためである. 熱サイクル疲労試験装置の模式図を Fig. 4 に示す. 熱サイクル疲労試験には大気用赤外線導入加熱装置 (サーモ理工 (株), GA298) を用いた. 赤外線によって試験片を加熱するために試験片 TC 側表面には黒体塗料 (ジャパンセンサー (株), JSC-3 号) を塗布した. また, 温度は試験片基材側中央部に貼り付けた R 熱電対から温度制御器 (サーモ理工 (株), TP300VT) に入力し, 赤外線導入加熱装置の出力を変化させた. 本試験では試験片温度を 400°Cから 1000°Cまで昇温させ, 400°Cまで空冷する約 60s のサイクルを 1500 サイクル負荷する熱サ

イクル疲労試験と熱サイクル疲労試験における冷却過程で基材側から強制空冷を施す約 45s のサイクルを 5000 サイクル負荷する強制空冷熱サイクル疲労試験の 2 条件を実施した。試験後の試験片は樹脂埋めをした後に切断し、切断面を研磨して SEM 観察を行った。

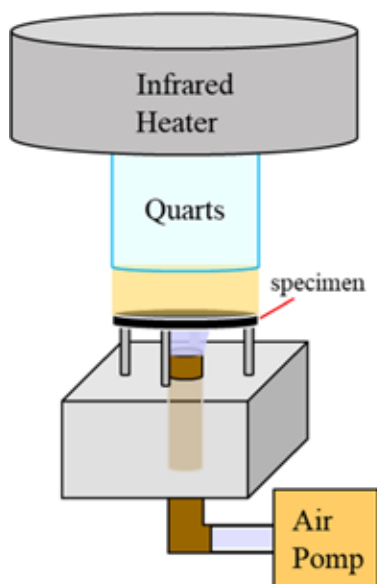


Fig. 4 熱サイクル試験装置の模式図

3. 結果と考察

3.1. 熱サイクル疲労試験結果

熱サイクル試験後の代表的な端部断面組織として SPS-A-TBC 試験片端部の SEM 観察結果を Fig.5 に示す。端部から発生した剥離き裂が TC 内および TGO/BC 界面を進展している。特に TC 内では TC/BC 界面から一層目のバウムクーヘン状空隙に沿ったき裂となっている。各試験片の試験片端部から発生したき裂長さを複数個所計測し、最長であった剥離き裂長さを比較したグラフを Fig.6 に示す。試験片端部では応力の特異性や溶射時のダレの影響でき裂が発生・成長しやすいため、SPS-A-TBC および APS-TBC で試験片中央部に比べ端部近傍でき裂が進展していた。一方、SPS-B-TBC の試験片端部ではき裂の発生が認められなかった。この点において SPS-B-TBC の耐剥離優位性が認められる。同様の SPS 法による TC を有し、溶射パラメータの異なる SPS-A-TBC に対してもき裂の発生が遅延しており、溶射パラメータの変更・最適化により耐熱サイクル性が改善できることが示唆された。

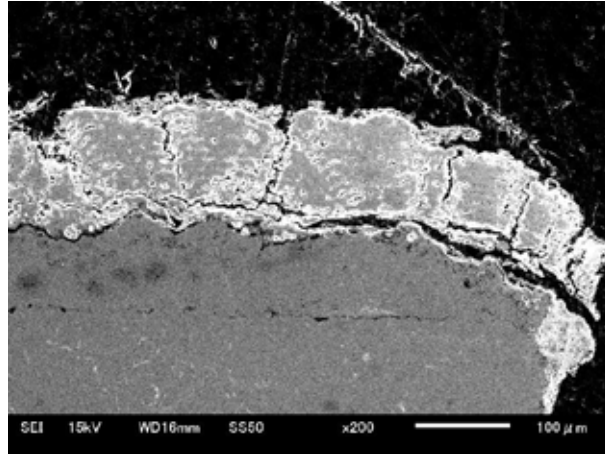


Fig.5 熱サイクル試験後の SPS-A-TBC の試験片端部界面の損傷挙動

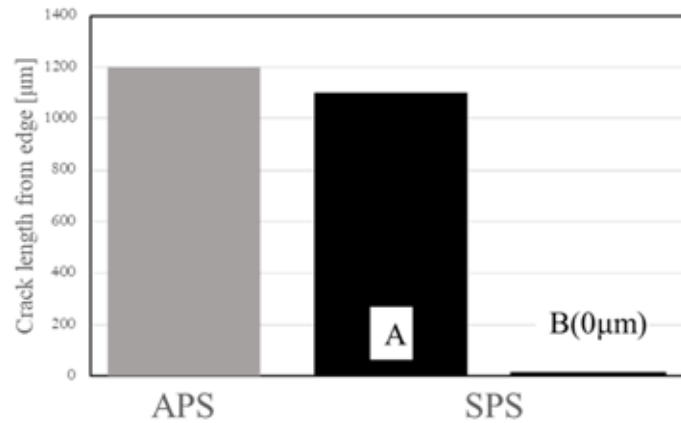


Fig.6 端部き裂の最大長さ と熱サイクル数の関係

SPS-B-TBC および APS-TBC の試験片中央部近傍の SEM 観察結果を Fig.7 および Fig.8 に示す. 2 種の SPS-TBC では試験片中央部近傍において主に TC 内の TC/BC 界面近傍においてき裂が発生している. このような TC 内での損傷は SPS 法による TC 特有の損傷形態であり, 柱状組織間の空隙で停滞することから大規模剥離につながりにくいといえる. SPS-TBC の TC 内における損傷ではバウムクーヘン状に並ぶ微細な空隙が連結した形状のき裂と Fig.7 のようにバウムクーヘン状の空隙を横切る形状のき裂の 2 種類が認められた. 一方, APS-TBC では TGO/BC 界面の特に BC 表面凹凸の凸部において剥離き裂が発生している. これは TGO/BC 界面がセラミックと金属の境界部となっており, 系内で熱膨張係数差が最も顕著となることに起因している.

ここで SPS-TBC において TGO/BC 界面剥離が生じにくくなった原因を考察する. まず前述の TC 内損傷が TGO/BC 界面剥離に先んじて発生する. それにより

BCに付着している分のTC膜厚が減少し、見かけ上のTCの剛性が低下することで界面における熱応力が低下したためだと考えられる。

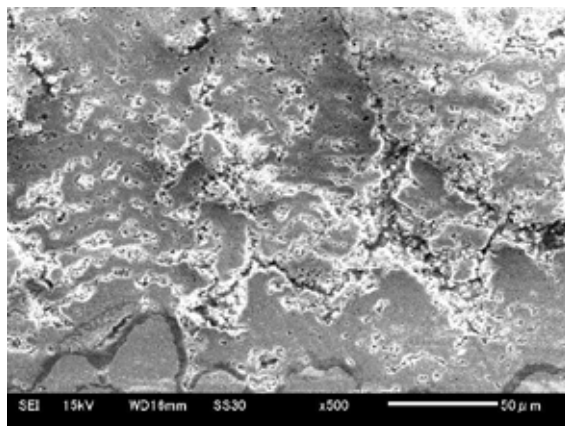


Fig.7 熱サイクル試験後の SPS-B-TBC の試験片中央部界面の損傷挙動

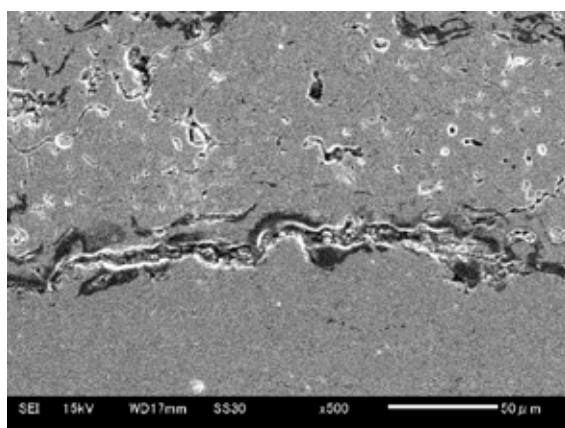


Fig.8 熱サイクル試験後の APS-TBC の試験片中央部界面の損傷挙動

3.2. 強制空冷熱サイクル疲労試験結果

強制空冷熱サイクル疲労試験は SPS-B-TBC に対して実施した。試験片中央部近傍の SEM 観察結果を Fig.9 に示す。SPS-B-TBC の熱サイクル疲労試験における TC 内での損傷の他に APS-TBC と同様の TGO/BC 界面凸部からの剥離き裂が多く認められた。この結果から SPS-TBC においては面外方向温度勾配がより厳しくなると TGO/BC 界面における局所的剥離が助長されることが理解される。すなわち、TGO/BC 界面近傍における熱応力は、熱膨張係数のミスマッチに起因した熱応力と温度勾配に起因した熱応力が重畳負荷されているが、冷却速度を増加させた場合、後者の温度勾配に起因した熱応力が増大し、TGO/BC 界面の熱応力がその局所的界面強度を超えたため、Fig. 8 のような損傷形態が発現したものと考えられる。

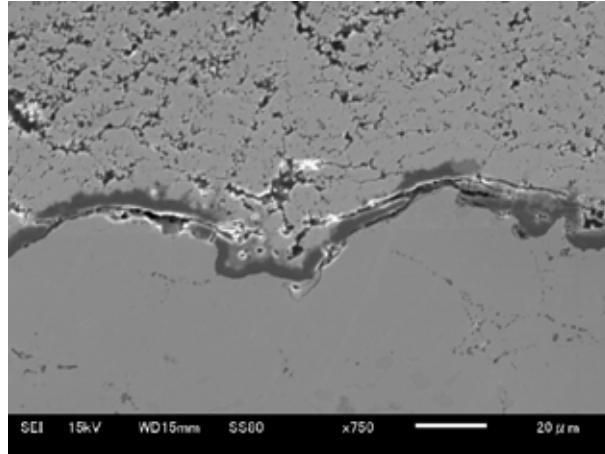


Fig.9 熱サイクル試験後の SPS-B-TBC 試験片中央部界面の損傷挙動

4. 熱・構造連成解析

4.1. 解析条件

TC 形状および冷却速度が応力分布に及ぼす影響を検討するために ANSYS (ver.18.0) を用いて有限要素解析を実施した。シミュレーションに用いた解析モデルを Fig.10 に示す。上面から TC, TGO, BC, 基材の順であり, それぞれの寸法は Fig.10 に示す通りである。各層の材料物性値は文献 12) を参考に設定した。SPS-TBC の柱状組織を表現するために TC 部が分離するモデルとした。また, 実際の SPS-TBC の TC 形状から BC 表面の凸部に柱状組織の中心を位置させ, 柱状組織は TC 表面に向けて 72° の角度で広がる形状とした。機械的拘束および境界条件として左端を対称境界, 下面に面外方向拘束を施した。熱的拘束および境界条件として上下面を熱伝達境界とし, 昇温時のみ上面に温度拘束を施した。本試験においては 1000°C で保持を行い, TGO を形成していることから熱応力フリーの状態を 1000°C と仮定し, 解析における熱応力の参照温度を 1000°C に設定した。解析上で与える熱波形は試験と同様に 1000°C にて保持を行った後に 400°C - 1000°C の範囲の熱サイクルを負荷するものとした。

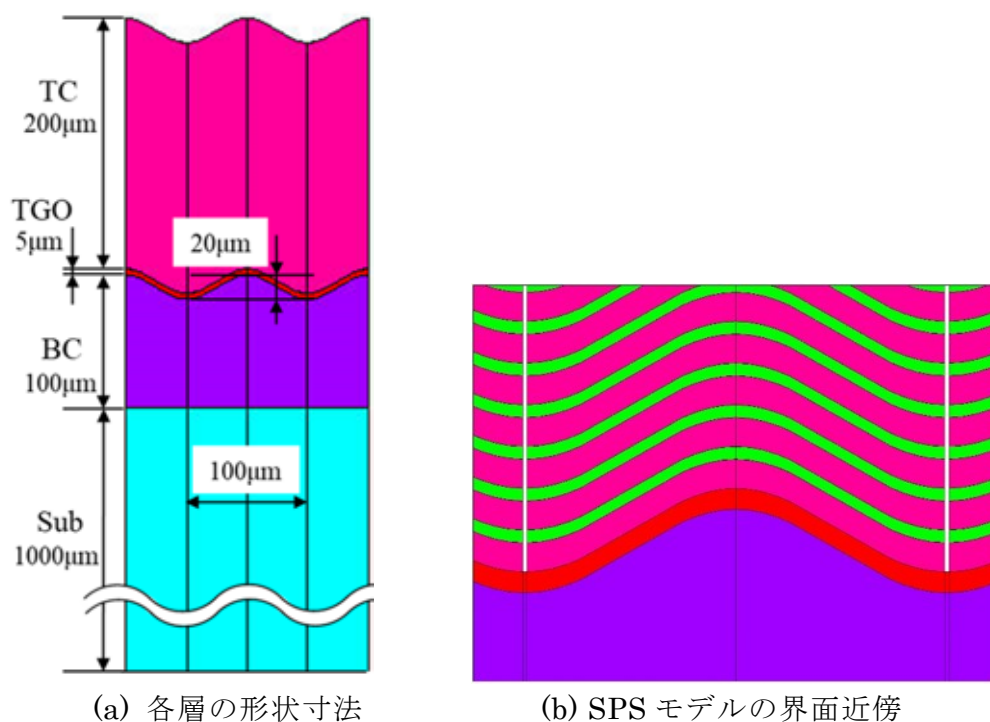


Fig.10 解析モデル

4.2. 解析結果

解析によって得られた両モデルの 400℃における TC/BC 界面近傍の面外方向ひずみ分布を Fig.11 および Fig.12 に示す. 両モデルとも BC/TGO 界面の BC 凸部においてひずみ集中が発生している. 一方, 図中の赤矢印で示す TC 内でのひずみ集中は APS モデルにおいて TC/TGO 界面であるのに対して SPS モデルでは 1 層目の低強度層中へ移動している. この結果から, BC 凸部のひずみ集中部で発生した剥離き裂が TC 内へ進展する Fig.8 に示す損傷形態は TC/TGO 界面におけるひずみ集中によって促進されるものと考えられる. すなわち, SPS-TBC の低強度層の存在により, TC/TGO 界面での剥離き裂進展が抑制されることが示唆された. 一方, Fig.11 中の黄色矢印で示した TC/TGO 界面近傍の TC 内低強度層においてもひずみ集中が発生している. これらが Fig. 7 に示す SPS-TBC 特有の TC 内損傷を引き起こしていると推測される.

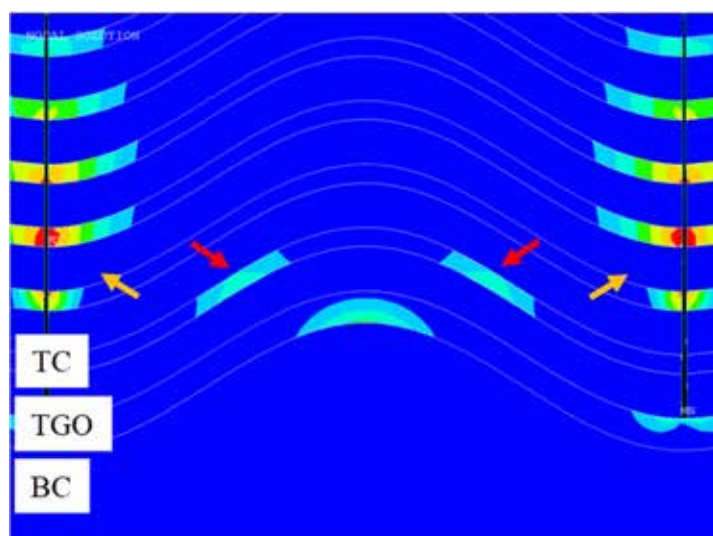


Fig.11 SPS モデルの界面近傍の面外方向熱応力の解析結果

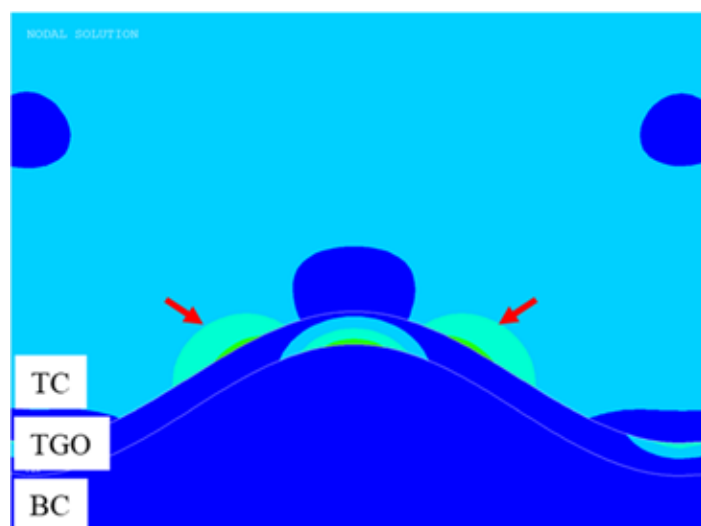


Fig.12 APS モデルの界面近傍の面外方向熱応力の解析結果

5. 結言

本研究では新たな溶射技術である SPS 法によって成膜された 2 種の TBC および従来技術である APS 法によって成膜された TBC に冷却速度の異なる 2 つの条件で熱サイクル疲労試験を実施した。

得られた結果を以下に示す。

(1) SPS-TBC では溶射条件を変更することで溶射端における剥離き裂の進展が抑制できた。

(2) 熱サイクル疲労によって生じる主損傷形態はトップコート溶射施工法により異なった。SPS-TBC ではトップコート内のトップコート/熱成長酸化物界面近傍で剥離き裂が進展するのに対し、APS-TBC では熱成長酸化物/ボンドコート界面で剥

離き裂が進展した。

(3) 冷却速度を大きくした熱サイクル疲労試験では SPS-TBC においても熱成長酸化物/ボンドコート界面での局所的剥離が多数発生した。

(4) SPS-TBC の柱状組織を模擬した熱・構造連成解析では低強度層の存在により TC/TGO 界面におけるひずみの集中が移動した。また、SPS-TBC 特有の TC 内での損傷につながる可能性のあるひずみの集中が認められた。

以上の結果から、サスペンションプラズマ溶射技術を援用して微視組織を高度に制御した遮熱コーティングシステムは、従来の溶射技術で成膜されたシステムに比較して極めて優れた耐熱サイクル特性を有することが明らかとなった。また、損傷挙動をシミュレートできる FE 解析手法を確立し、種々の環境下での損傷挙動を FE 解析により予測できる目途が立った。今後は、実験及び FE 解析の両面から特性の最適化に向けた詳細な検討を行っていく予定である。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の 2018 年度研究助成を受けて実施した。記して関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁, “再生可能エネルギーの大量導入時代における政策課題について”, 再生可能エネルギーの大量導入時代における政策課題に関する研究会-配布資料, 第 1 回 資料 3 (2017), pp. 3-9.
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁, “省エネルギー・水素・再生可能エネルギー政策の検討の状況について”, 総合資源エネルギー調査会・基本政策分科会, 第 25 回 資料 1-1(2018), p.7.
- 3) 経済産業省資源エネルギー庁, “火力発電・揚水発電関係のご指摘事項について”, 総合資源エネルギー調査会・基本政策分科会, 第 5 回 資料 3(2015), pp.1-3.
- 4) 荒井正行, 岩田宇一, 佐藤仁, 岸本喜久雄, “8wt.Y₂O₃-ZrO₂/CoNiCrAlY 遮熱コーティングの界面酸化過程について”, 日本機械学会論文集, 第 69 巻 678 号 (2003), pp.245-250.
- 5) 岡田満利, 久松暢, 百合功, 有川秀行, 児島慶亨, “ガスタービン遮熱コーティングの耐熱サイクル特性評価手法の開発-等温場熱サイクル試験と温度勾配化熱サイクル試験における劣化損傷状態の相違-”, 電力中央研究所報告, M10001(2012), pp.1-25.
- 6) 小林義宏, 高橋智, 阿子島めぐみ, “遮熱コーティングの組織と熱伝導率”, 熱物性, 第 29 巻 1 号(2015), pp.13-18.

- 7) 荒井正行, 伍暁紅, 藤本浩司, “プラズマ溶射によって成膜された遮熱コーティング材の非弾性変形”, 日本機械学会論文集, 第 76 巻 767 号(2010), pp.802-811.
- 8) Y. Yamazaki, A. Schmidt, A. Scholz, “The determination of delamination resistance in thermal barrier coating system by four-point bending tests”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201(2006), pp.744-754.
- 9) 有川秀行, 児島慶亨, “ガスタービン用材料の耐熱コーティング”, 表面技術, 第 52 巻 1 号(2001), pp.11-15.
- 10) 松本一秀, 川岸京子, 原田広史, “遮熱コーティング技術の開発”, まてりあ, 第 52 巻 第 10 号(2013), pp.469-474.
- 11) 益田敬也, 佐藤和人, “サスペンションプラズマ溶射(SPS)の特徴と近年の動向”, 溶接学会誌, 第 87 巻 第 2 号(2018), pp.127-130.
- 12) J. Jiang et al., “Numerical stress analysis of the TBC-film cooling system under operating conditions considering the effects of thermal gradient and TGO growth”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 357 (2019), pp.433-444.