

微粒子溶射遮熱コーティングの熱応力緩和機能に及ぼす 微視組織構造の影響

Effect of Microstructure on Self-Relaxation Mechanism of Thermal Stress in Thermal Barrier Coating Sprayed with Fine Particles

山崎 泰広^a, 篠宮 啓佑^a, 鈴木 賢治^b, 杉本 邦久^c, 菖蒲 敬久^d

Yasuhiro Yamazaki^a, Keisuke Sinomiya^a, Kenji Suzuki^b, Kuniyoshi Sugimoto^c, Takahisa Shobu^d

^a 千葉大学, ^b 新潟大学, ^c (公財)高輝度光科学研究センター, ^d (国) 日本原子力研究開発機構

^aChiba Univ., ^bNiigata Univ., ^cJASRI, ^dJAEA

従来の大気溶射遮熱コーティング (APS-TBC) と比較して微粒子溶射遮熱コーティング (SPS-TBC) が耐熱サイクル性に優れることを確認し, さらなる特性向上に資するため, SPS-TBC 特有のバウムクーヘン状柱状組織が残留応力分布に与える影響を解明することを目的として, 侵入深さ一定法により残留応力の厚さ方向分布を評価した. その結果, APS-TBC に比べ SPS-TBC の残留応力は低く, SPS-TBC が優れた耐熱サイクル性を有すること, 柱状組織と多孔質層の応力緩和機構により残留応力が抑制されることを明らかにした.

キーワード: SPS-TBC、侵入深さ一定法、残留応力測定

背景と研究目的: 遮熱コーティング (TBC) は先進ガスタービンに必須の技術であり, その特性向上がガスタービンの効率と信頼性向上に直結する. 一般的に, 大気プラズマ溶射法 (APS) で成膜されるセラミック遮熱コーティング (APS-TBC と呼ぶ) が発電用ガスタービンの高温部材に適用されている. 一方, 昨今の太陽光発電や風力発電の拡大に伴い, 電力系統安定化を目的とした発電用ガスタービン (以下, 電力安定化対応 GT と呼ぶ) の運用が進められている. 高速起動や頻繁な出力変動を伴う電力安定化 GT に用いられる TBC には, 更なる耐熱サイクル性と高遮熱性が求められている. しかし, 既存の APS 技術ではこの要求をすべて満足することは困難であり, 新規技術によるブレークスルーが必要である.

この課題解決を目指して, 研究代表者は, サブミクロンサイズの微細粒子を用いることができるサスペンションプラズマ溶射 (以下, SPS と略) 技術を活用した新規コーティングの開発を行っている[1]. これまでの検討結果によれば, SPS 技術により成膜した TBC (以下, SPS-TBC と呼ぶ) では特異な組織 (緻密層と微細粒層からなるバウムクーヘン状の柱状組織) を有する皮膜が得られ, このような組織を有する SPS-TBC は極めて優れた特性を発現することが示唆されている. すなわち, この層状組織は適度な層間強度を有して, 熱応力が高くなると微細粒層部で微視的な破壊が生じ, それによりマクロ的な熱応力が緩和されて大規模剥離破壊を防ぐ, “自己熱応力緩和機能” ともいべき性質を有していることが間接的に明らかとなっている. そして, その効果により SPS-TBC は従来 TBC 皮膜に比して 3 倍以上の熱サイクル抵抗を有していることが明らかとなっている. しかし, 熱応力緩和性と微視組織との関連性は不明であり, 最適な微視組織については明らかとなっていない.

そこで本研究では, SPS-TBC の最適微視組織制御の指針を得ることを目的として, その残留応力分布に及ぼす微視組織の影響を検討した.

試料: 分析試料には SPS で成膜した TBC と, 比較のため APS で成膜した TBC を用いた. SPS-TBC の断面組織を Fig. 1 に示す. それぞれ, $\Phi 20$ mm で厚さ 1 mm の Ni 基超合金 IN738LC を基材とし, 基材上にボンドコートとして CoNiCrAlY を高速フレーム溶射 (HVOF) により約 0.1 mm の厚さに成膜したのち, トップコートとして SPS あるいは APS で 8 wt.% Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 (8YSZ) を約 0.2 mm 成膜した TBC 試験片である. SPS-TBC では溶射条件を変化させて柱状組織を変化させた供試材を準備した. SPS-TBC の柱状組織を Fig. 1 に示す. Fig. 1 に示すように, 各試料の柱径は約 80 μ m, 約 100 μ m, 約 120 μ m である. それぞれ, SPS-F, SPS-B, SPS-C と呼ぶ. なお, トッ

プコートの膜厚は約 0.1 mm まで研磨して実験に供した. 各試料とも 1000°C で 300 h の熱時効処理を施して実験に供した.

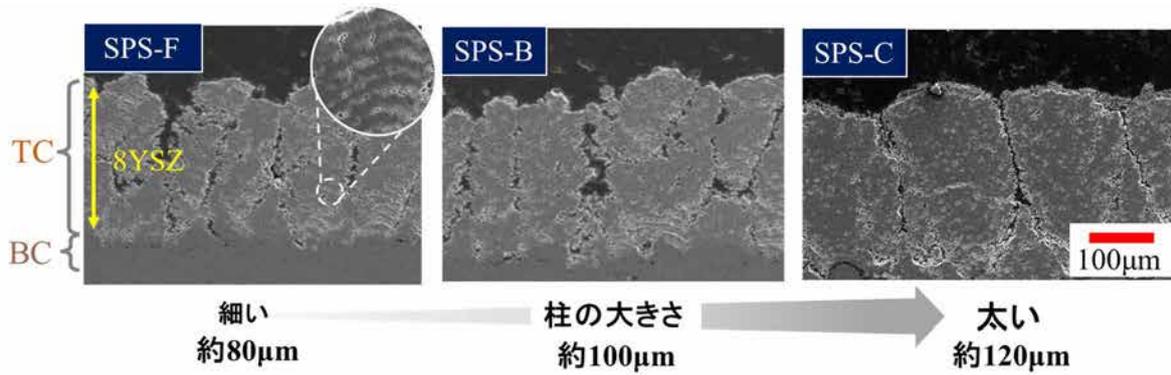


Fig. 1 供試材の微視組織

実験： 実験は BL02B1 ビームラインにて，侵入深さ一定法（測傾法）[2]で実施した．X 線エネルギーは 71.4 keV であった．入射側スリットは 0.2 mm×1.00 mm とし，Fig. 2 に示すようにゴニオメータにソーラーズリット（0.2 mm×2.00 mm）とシンチレーションカウンタを取り付けて $\theta - 2\theta$ を走査しながら回折強度を測定した．測定条件を Table 1 にまとめて示す．



Fig. 2 セットアップ外観

Table 1 測定条件

Beam line	BL02B1
Wavelength	0.1736 nm (71.4KeV)
Incident slit size, (V×H)	0.2 × 1.00
Solar slit size, (V×H)	0.2 × 2.00
Method	side inclination configuration
Crystal	ZrO ₂
Diffraction	422+224
2θ	9.54 ± 0.20 deg
Stress constant [2]	-11492 MPa/deg
$\sin^2\psi$	0.1 ~ 0.7 (step 0.05)

結果および考察： ゴニオメータの χ 角， ω 角をゼロとして試料の回折プロファイルを取得した結果をリートベルト解析結果とともに Fig. 3 に示す．侵入深さを十分にとるため，本測定では 422+224 回折面を用いることとし，9.54 ± 0.20° を測定範囲条件とした．

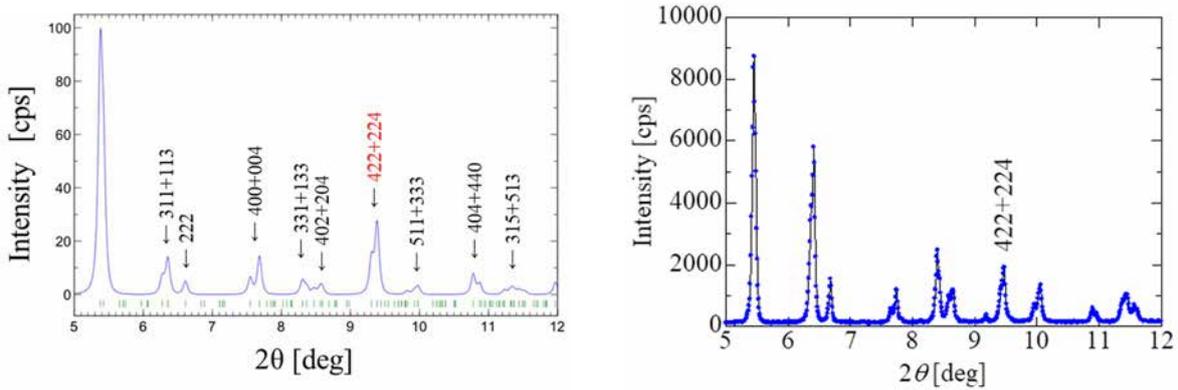
侵入深さ一定法で測定した回折プロファイルの例を Fig. 4 に示す．ZrO₂ が正方晶であるため，422 面と 224 面で異なるピークが重畳した回折プロファイルとなっていたことから，自作のプログラムで波形分離を行った．すなわち，Fig. 4 のように 422 面と 224 面のガウス分布波形を重ね合わせた波形で最も実験結果に近い回折プロファイルを求め，ピークの 2θ を評価した．

侵入深さが一定となる条件で ψ を変化させて回折プロファイルを得て，Fig. 5 に例示するような $\sin^2\psi$ 線図を得た．Fig. 5 に示す $\sin^2\psi$ 線図の傾き M から次式により残留応力 σ_{sys} を評価した[2]．

$$\sigma_{sys} = K \times M, \quad M = \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2\psi} \quad (1)$$

ここで， K は応力定数で Table 1 に示す文献値を用いた[2]．なお，ここで， σ_{sys} は面内方向の応力 σ_1 と面外方向の応力成分 σ_3 の差 $\sigma_{sys} = \sigma_1 - \sigma_3$ であるが，界面から 50 μm 程度離れたとほぼ面外方向成分はゼロとなることが報告されている[2]．本実験では，トップコート／ボンドコート界面からの距離が約 70~80 μm の範囲で応力を評価してしていることから，ここで評価した σ_{sys} はほぼ

面内方向の残留応力成分であると考えられる.



(a) リートベルト解析結果

(b) 測定結果

Fig. 3 回折プロファイル

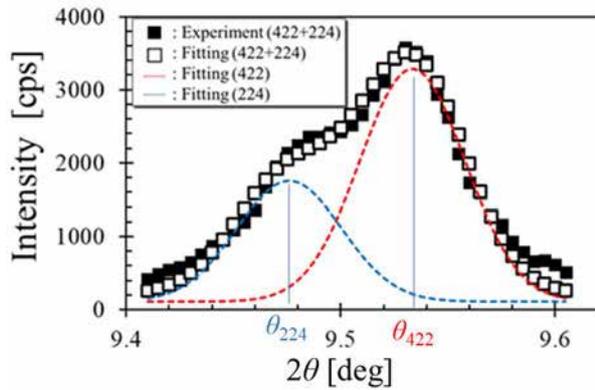


Fig. 4 回折プロファイルの代表例

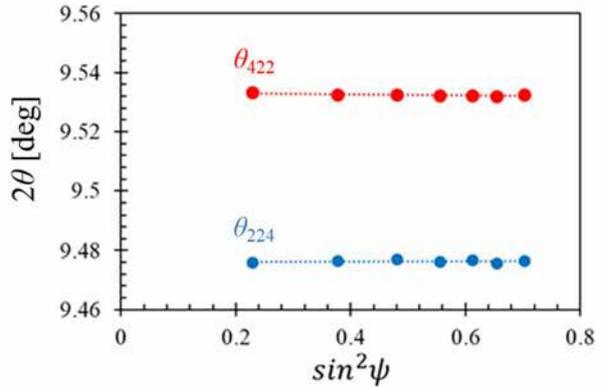


Fig. 5 $\sin^2\psi$ 線図の代表例

SPS-TBC と APS-TBC の膜厚方向の残留応力分布測定結果を Fig. 6 に示す. Fig. 6 より, 微視組織の相違にかかわらず全ての SPS-TBC の残留応力は APS-TBC に比べて低く, また, トップコート/ボンドコート界面に近づくほどその差が大きくなっている. この結果は SPS-TBC が耐熱サイクル性に優れている実験結果[1]を支持している.

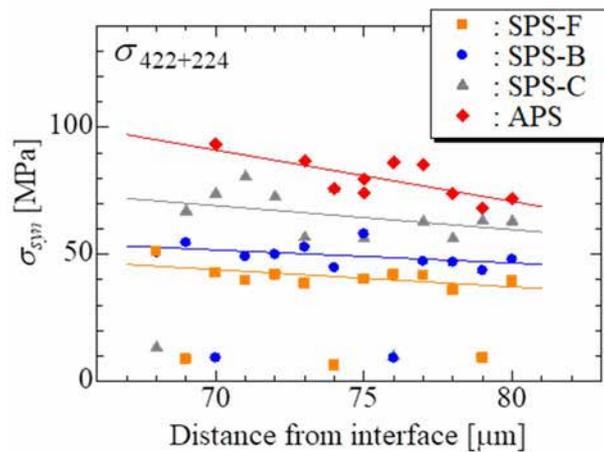


Fig. 6 残留応力の厚さ方向分布

各 SPS-TBC の残留応力測定結果を個別に Fig. 7 に示す. すべての SPS 材において, 周期的な残留応力の低下現象が観察される. この結果は, SPS-TBC 特有の緻密層と多孔質層からなる多層柱状組織が関係していることが考えられる. そこで, 別途, SPS-F 材, SPS-B 材および SPS-C 材において, 複数視野の断面 SEM 画像をもとに, 多孔質層の間隔を評価した. 低残留応力層の周期と

多孔質層間隔を柱径と関連付けて Fig. 8 に示す。柱径の減少に伴い、多孔質層の間隔と低残留応力の周期も減少しており、さらに、それらは各柱径でほぼ同等である。この結果は、SPS-TBC では柱状組織に加え、TC 柱内の多孔質層が応力緩和機能を有し、それによって残留応力が APS-TBC より抑制されていることを示唆している。

なお、Fig. 7 に示される多孔質層による周期的な応力分布は高エネルギーX線を用いた侵入深さ一定法により試料内部の応力状態を評価して初めて明らかになった現象である。すなわち、Fig. 9 に模式的に示すように、ラボ X 線を用いた逐次研磨法による残留応力分布測定を SPS-TBC に適用した場合、試料表面に多孔質層を露出させても、多孔質層は弱く結合した微粒子からなっているため非常に脆く、研磨中にほとんど脱落し、多孔質層の残留応力を測定することは難しい。したがって、本研究の成果は、高エネルギーX線を活用しなければ得られなかった成果といえよう。

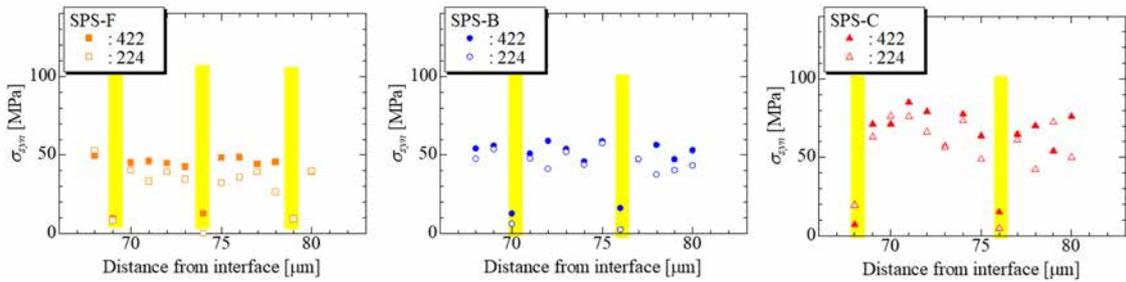


Fig. 7 各 SPS-TBC の応力分布に認められる周期性

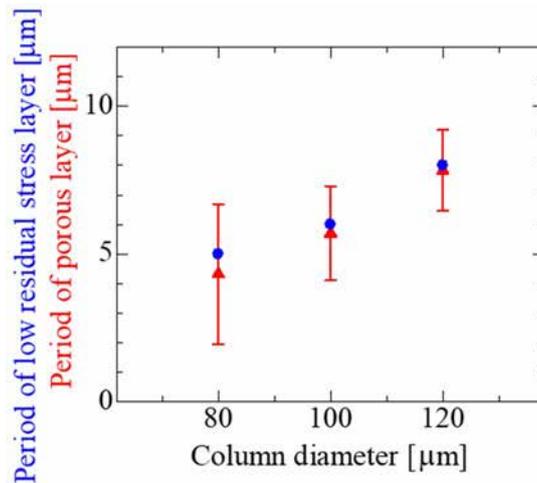


Fig. 8 低残留応力層の周期と多孔質層間隔を柱径との関係

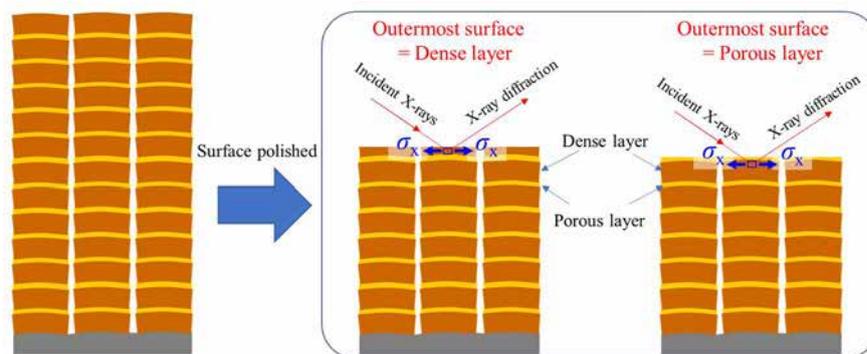


Fig. 9 ラボ X 線を用いた逐次研磨法による応力分布評価の模式図

参考文献：

- [1] Y. Yamazaki, S. Matsuura, T. Hamaguchi, M. Nagai, Y. Habu, *Materials Letters*, **280**, 128608 (2020).
- [2] 鈴木賢治, 久保貴博, 田中啓介, 秋庭義明, *材料*, **54** (7), 679 (2005).