

## 微粒子溶射遮熱コーティングの自己熱応力緩和機能の検証 A Test on Self-Relaxation Mechanism of Thermal Stress in Thermal Barrier Coating Sprayed with Fine Particles

山崎 泰広<sup>a</sup>, 篠宮 啓佑<sup>a</sup>, 鈴木 賢治<sup>b</sup>, 杉本 邦久<sup>c</sup>, 菖蒲 敬久<sup>d</sup>  
Yasuhiro Yamazaki<sup>a</sup>, Keisuke Sinomiya<sup>a</sup>, Kenji Suzuki<sup>b</sup>, Kuniyoshi Sugimoto<sup>c</sup>, Takahisa Shobu<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 千葉大学, <sup>b</sup> 新潟大学, <sup>c</sup> (公財)高輝度光科学研究センター, <sup>d</sup> (国)日本原子力研究開発機構  
<sup>a</sup> Chiba Univ., <sup>b</sup> Niigata Univ., <sup>c</sup> JASRI, <sup>d</sup> JAEA

微粒子溶射遮熱コーティング(SPS-TBC)が従来の大気溶射遮熱コーティング(APS-TBC)と比較して耐熱サイクル性に優れることを確認すること、SPS-TBC 特有のバウムクーヘン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、界面近傍ではその差が大きくなることが明らかとなり、SPS-TBC が優れた耐熱サイクル性が検証できた。また、SPS-TBC 特有のバウムクーヘン状組織により残留応力が緩和されていることが示唆された。

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 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いて、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。

一般に TBC のセラミックコーティング内では、表面からボンドコートとの界面に近づくにつれて高い残留熱応力分布となることが報告されている。しかし、上述のように、バウムクーヘン状微視組織の存在により、セラミックコーティングとボンドコーティング界面近傍の残留応力が緩和されていることが実験結果から示唆されている。これを検証するのが、本研究の目的である。

### 実験：

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。各試料の断面組織を Fig. 1 に示す。それぞれ、Φ20 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 を高速フレイム溶射(HVOF)により成膜したのち、トップコートとして SPS あるいは APS で 8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分安定化 ZrO<sub>2</sub>(8YSZ)を成膜した TBC 試験片である。なお、ボンドコートとトップコートの膜厚は 0.1 mm である。各試料とも 1000℃で 300 h

の熱時効処理を施して実験に供した。

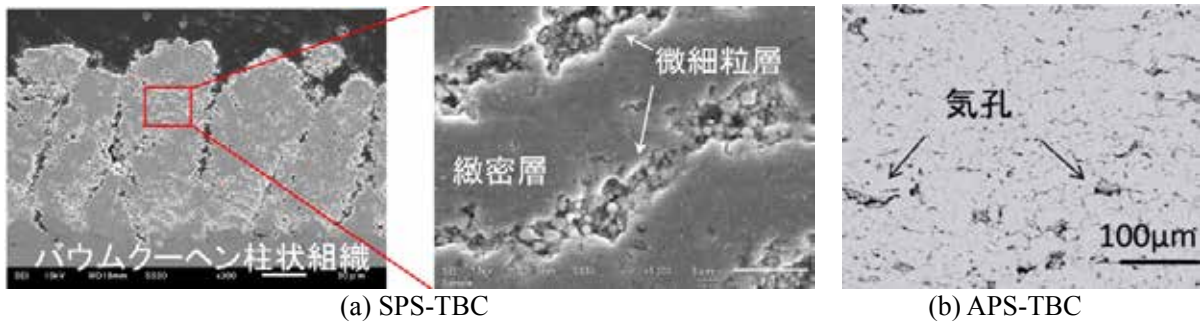


Fig. 1 供試材の断面組織

**実験条件：**実験は BL02B1 ビームラインにて、侵入深さ一定法（測傾法） [2]にて実施した。予め  $\text{CeO}_2$  粉末を用いて X 線エネルギーを計測した結果、73.0 keV であった。入射側スリットは  $0.2 \text{ mm} \times 1.006 \text{ mm}$  とし、Fig. 2 のようにゴニオメータにソーラスリット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。



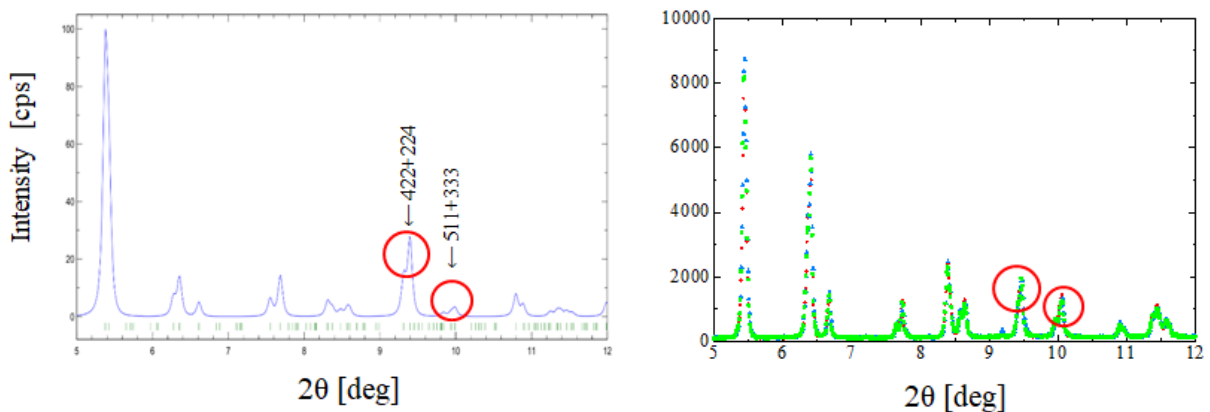
Fig. 2 セットアップ外観

Table 1 測定条件

Beam line	BL02B1
Wavelength	0.1722 nm (72.0 KeV)
Slit size, (V × H)	0.2 × 1.006
Method	Side inclination configuration
Crystal	$\text{ZrO}_2$
Diffraction	422+224 / 511+333
$2\theta$ (deg)	$9.45 \pm 1.5$ / $10.0 \pm 1.5$
Stress constant, $K$	-11492 (MPa/deg) [2]
$\sin^2\psi$	0 ~ 0.7

**結果および考察：**

ゴニオメータの  $\chi$  角、 $\omega$  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。侵入深さを大きくとるため本測定では侵入深さが  $35 \mu\text{m}$  程度までは比較低角条件の 422 + 224 回折面を、より深い範囲を対象とした測定では 511 + 333 回折面を用いることとし、それぞれ  $9.45 \pm 1.5^\circ$ 、 $10.0 \pm 1.5^\circ$  を測定範囲条件とした。



(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

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。ZrO<sub>2</sub> が正方晶であるため、422 面と 224 面で異なるピークを示している。2θ=10±1.5°の条件においても回折プロファイルが 511 面と 333 面の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。

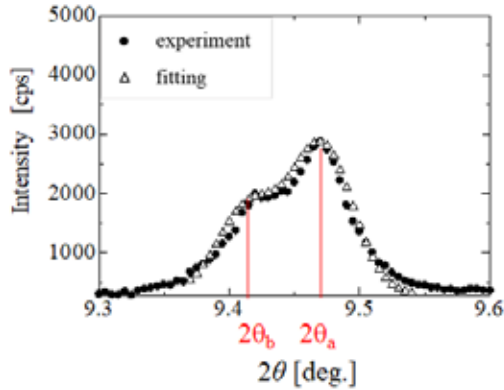


Fig. 4 回折プロファイルの代表例

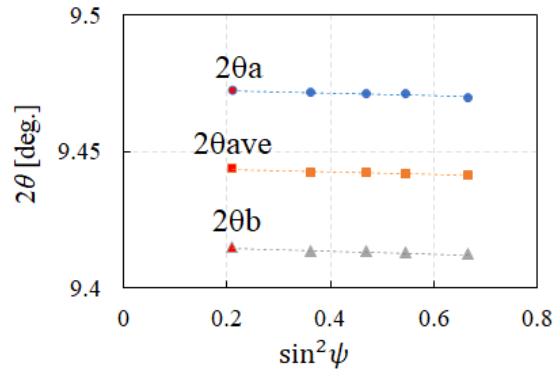


Fig. 5 sin<sup>2</sup>ψ 線図の代表例

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<sup>2</sup>ψ 線図を得た。Fig. 5 に示す sin<sup>2</sup>ψ 線図の傾き M から次式により残留応力 σ<sub>sys</sub> を評価した[2]。

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

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<sub>sys</sub> は面内方向の応力 σ<sub>1</sub> と面外方向の応力成分 σ<sub>3</sub> の差 σ<sub>sys</sub> = σ<sub>1</sub> - σ<sub>3</sub> である。

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、SPS-TBC と APS-TBC の両者の残留応力は侵入深さが深くなるほど、すなわち、トップコート/ボンドコート界面に近づくほど高くなっている。両者を比較すると APS-TBC の残留応力が高く、界面近傍ではその差が大きくなることが示唆される。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。

一方、SPS-TBC は Fig. 1(a)に示すように緻密層とポーラス層からなるバームクーヘン状組織を有している。ポーラス層の部分では残留応力が低いことが予想される。そこで、侵入深さの測定ピッチを 1 μm と小さくして残留応力を測定した。結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、残留応力が周期的に低くなる傾向が伺え、その間隔がポーラス層の間隔に近い。この結果は、SPS-TBC ではポーラス層により応力緩和機能が発現していることを示唆している。

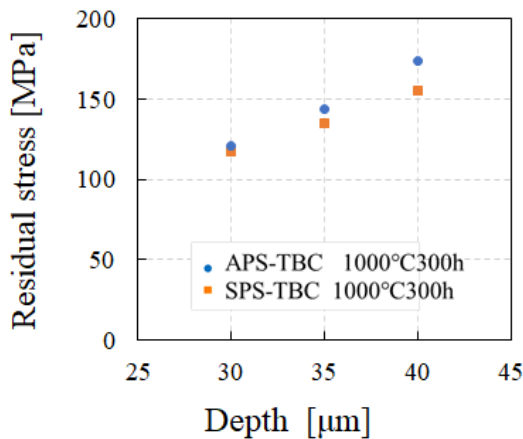


Fig. 6 SPS-TBC と APS-TBC の残留応力の比較

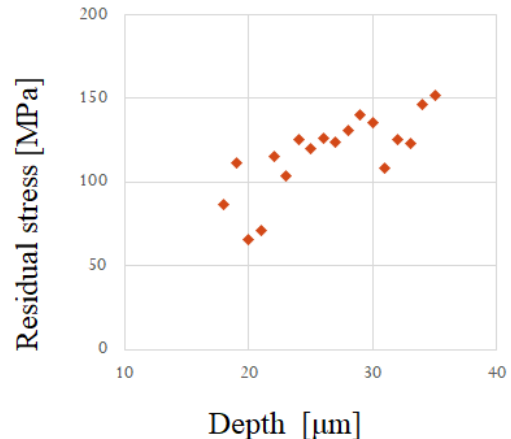


Fig. 7 SPS-TBC の残留応力分布

**今後の課題：**

SPS-TBC 特有のバームクーヘン状組織により残留応力緩和が生じることを示唆する結果を得た。今後、測定精度をさらに向上させてより詳細な解析を行うとともに、数値解析を組み合わせることで応力緩和機構の詳細と、その熱安定性（耐焼結性）について検討が必要である。

**参考文献：**

- [1] Y. Yamazaki, S. Matsuura, T. Hamaguchi, M. Nagai and 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).