

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06490

研究課題名(和文) 遮熱コーティングの界面熱抵抗評価方法の開発

研究課題名(英文) Thermal conductivity and interfacial thermal resistance of thermal barrier coatings

研究代表者

高橋 智 (Takahashi, Satoru)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：80260785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：遮熱コーティング(TBC)は、基材上に金属のボンドコート被覆し、その上にセラミックトップコート被覆した多層構造であり、界面を有する。本研究では界面熱伝導率評価方法を開発し、界面熱伝導率に及ぼす熱処理の影響を検討した。界面熱抵抗は大気中熱処理に依存し、溶射したままでは高いが、熱処理によって熱的成長酸化物が発達すると化学的結合によって低下することが分かった。さらにセラミックトップコートは、熱拡散率の異方性を有することが分かった。

研究成果の概要(英文)：A method was newly developed for measuring the thermal conductivity and interfacial thermal resistance of thermal barrier coatings (TBCs), which consist of metallic bond coats (BCs) and ceramic top coats (TCs) on superalloys. The effect of the heat treatment on the interfacial thermal resistance was investigated. It was found that the interfacial thermal resistance depends on the heat treatment. The interfacial thermal resistance decreases with the development of the thermally grown oxide by the heat treatment in air. Furthermore, the TCs by plasma sprayings found to have significantly anisotropic thermal diffusivity.

研究分野：表面界面工学

キーワード：遮熱コーティング 界面熱抵抗 熱伝導率 溶射

1. 研究開始当初の背景

火力発電の効率化、省エネルギー化を図るために、ガスタービンのタービン入口温度の高温化が進められており、高温燃焼ガスから高温部材を保護するために遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings, 以下 TBCs) が必要不可欠となっている。TBC は、基材上に耐食性・耐酸化性を有する金属ボンドコート (以下 BC) を被覆し、その上に遮熱性に優れたセラミックトップコート (以下 TC) を被覆した多層構造であり、界面を有する (図 1)。特に TC/BC 界面には、高温で使用されると熱的成長酸化物 (以下 TGO) が発生し、TC のはく離要因の一つとなっている。また TC は主に溶射法で成膜され、偏平・堆積した溶射粒子から成るので、組織的異方性を有する。したがって、これまで TBC の遮熱性能の指数として TC の熱伝導率が注目されてきたが、TC の熱伝導率に加え、TC/BC 界面熱抵抗や TC の熱伝導率異方性も考慮した検討が重要である。

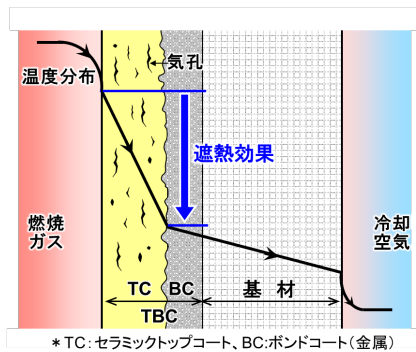


図 1 TBC の構成とその効果

2. 研究の目的

本研究では、TBC の界面熱伝導率評価方法を開発し、TC/BC 界面熱伝導率に及ぼす熱処理の影響を検討した。さらに熱伝導率は、熱拡散率、比熱容量、かさ密度の積から求めることができるので、TC の熱拡散率の異方性を検討した。

3. 研究の方法

(1) TBC の界面熱伝導率評価方法の開発

固体材料の熱拡散率測定方法として、レーザフラッシュ法が広く利用されている。試験片の片面をレーザ光でパルス加熱し、裏面の温度変化を測定して得られる温度上昇曲線から熱拡散率を求めることができる。Baba は、図 2 に示すように温度上昇曲線と縦軸との面積に着目した面積熱拡散時間法を開発し、多層モデルを対象に界面熱抵抗がある場合とない場合の面積熱拡散時間を用い、界面熱抵抗を考慮した熱拡散率の解析式を導出した¹⁾。しかし、この式では熱拡散率と界面熱抵抗が未知数であるため、この式だけから両者を求めることができなかった。

そこで本研究では、TC の膜厚が異なる 2 種類の TBC 試験片について (図 3)、それぞ

れ解析式をたてて解くことにより、TC の熱拡散率と界面熱抵抗をそれぞれ求めることを見出した。

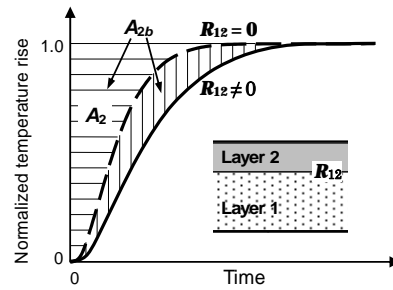


図 2 面積熱拡散時間法 (2 層モデルの例)

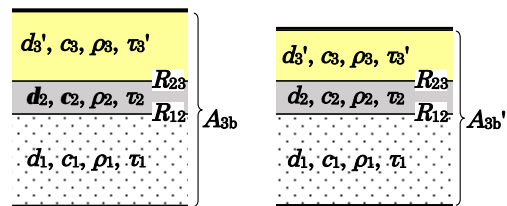


図 3 TC 膜厚が異なる 2 種類の TBC モデル

(2) TC の熱伝導率および TC/BC 界面熱抵抗の測定

TBC 試験片作製 金属基材として Ni 基超合金の HastelloyX を用い、BC として CoNiCrAlY 合金粉末を大気プラズマ溶射または高速フレイム溶射 (HVOF) で被覆し、その上に TC として YSZ (ZrO₂-8mass%Y₂O₃) を大気プラズマ溶射法で被覆して TBC 試験片を作製した。一部の試験片に対して、電気炉を用いて 1000 °C × 2h または 1100 °C × 100h の熱処理を静止大気中で実施し、TC/BC 界面に TGO を発達させた。このようにして、溶射したままの As-sprayed 材と熱処理材を用意した

熱伝導率測定方法 TC 及び BC の熱伝導率は、ISO 18555²⁾ に従い、熱拡散率、比熱容量、かさ密度の積から求めた。熱拡散率はレーザフラッシュ法熱物性測定装置 (京都電子工業製 LFA-502N) を用い、室温・大気圧下で測定した。TC 及び BC の熱拡散率は、面積熱拡散時間法に基づく多層解析によって決定した。一部の試験片は、TC もしくは基材を研磨によって段階的に膜厚変化させながら繰返し測定し、界面熱抵抗を算出した。

(3) TC の熱拡散率の異方性評価

大気プラズマ溶射条件を変化させ、コーティング組織が異なる 4 種類の TC 単層の帯状試験片を作製し、ここから所定の大きさの試験片を切り出した (図 4)。板厚方向の熱拡散率測定用試験片として大きさ 10 × 10mm に切出した。一方、面内方向の熱拡散率測定用試験片として、大きさ 10 × 2mm の短冊状に切出し、切断面にレーザ光が当たるように専用のジグに取り付け、測定に供した。レーザ

フラッシュ測定方法は、前述と同様である。

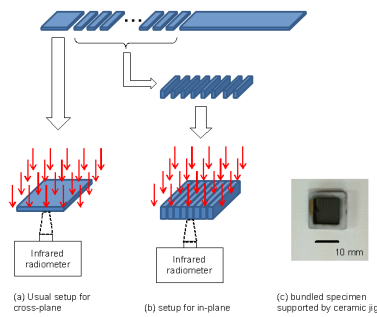


図4 TCの板厚方向および面内方向の熱拡散率測定用試験片

4. 研究成果

(1) TBCにおけるTC熱伝導率とTC/BC界面熱抵抗評価

典型的な測定例として、BCを大気プラズマ溶射で被覆したAs-sprayed TBC試験片におけるTCの熱伝導率の測定結果を図5に示す。界面熱抵抗を考慮しない場合、基材に対するTCの膜厚が小さくなるにつれてTCの熱伝導率が低下する。これはTCの膜厚が薄いほど、界面熱抵抗の寄与分が相対的に大きくなるためである。これらに対して、本研究で開発した界面熱抵抗評価方法を適用すると、TC/BC界面熱抵抗とTCの熱伝導率を分離して求めることができ、これによるTCの熱伝導率はTCの膜厚によらずほぼ一定であり、さらにTC単層の結果とも良く一致する。すなわち、本研究で開発した評価方法は、非常に有効であることを確認することができた。

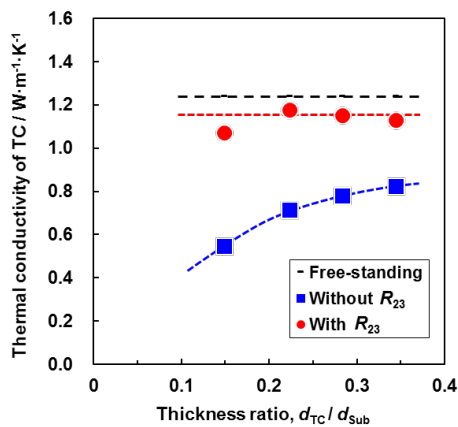


図5 As-sprayed TBC試験片におけるTCの熱伝導率と界面熱抵抗

(2) TBCにおけるTC/BC界面熱抵抗に及ぼす熱処理の影響

BCを高速フレーム溶射法で被覆したTBC試験片について、As-sprayed材と1000 × 2h熱処理材におけるTC熱伝導率を図6に示す。これはTCの膜厚が異なる試験片の結果であり、かつ比較材としてTC単層材の結果

も併記している。As-sprayed材では、BCが大気プラズマ溶射で成膜した場合と同様に、TC単層材に比べてTBC試験片から求めたTCの熱伝導率が低く、さらにTCの膜厚が小さくなると、TC単層材との差が広がる傾向にある。すなわち、As-sprayed TBCでは界面熱抵抗が存在することが分かった。これに対して1000 × 2h材では、若干ばらつきがあるものの、TBC試験片から求めたTCの熱伝導率は、TC単層材の結果とほぼ同程度である。すなわち、大気中熱処理によってTC/BC界面熱抵抗が著しく低下することが明らかになった。

これらの原因を調べるために断面組織およびTC裏面組織の観察及び元素分析を行った。断面組織から、As-sprayed材のTC/BC界面には微小な隙間が点在していたが、熱処理材のTC/BC界面には Al_2O_3 を主体とするTGOが薄く発達し、微小な隙間は認められなかった。さらにTBC試験片から化学的処理によってTCだけを抽出し、TC裏面を調べたところ、As-sprayed材ではTCだけであったが、熱処理材では、 Al_2O_3 が全面に発達していることが分かった。

これらの観察・分析結果と界面熱抵抗を関連付けて考察すると、溶射プロセスにおける溶射粒子の積層はアンカー効果に起因するので、As-sprayed材のTCとBCは機械的結合で密着している。このため局部的に両者が密着していない領域(隙間)が存在するので、界面熱抵抗が高くなる。一方、大気中熱処理を施すと、BC中のAlが酸化し、TC/BC界面に Al_2O_3 を主体とするTGOが薄く発達することにより、化学的結合が生じ、界面熱抵抗が低下すると考えられる。ただし、大気中熱処理条件が厳しくなり、TGOが厚膜化すると界面近傍で亀裂が発生するので、TGOの膜厚と関連付けた界面熱抵抗の検討が今後必要である。

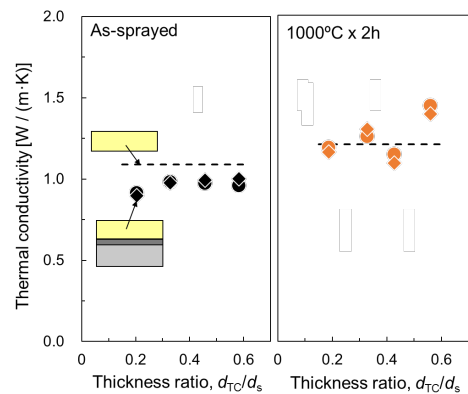


図6 As-sprayed & 熱処理 TBC試験片におけるTCの熱伝導率

(3) TCの熱拡散率の異方性

組織が異なる4種類のTCにおける板厚方向と面内方向の熱拡散率測定結果を図7にします。比較的緻密な組織のTCでは、両方

向の熱拡散率は同程度であるが、多孔質な TC や溶射特有の層状き裂を多数含む TC では、板厚方向よりも面内方向の熱拡散率が高く、熱拡散率の異方性を有することが明らかになった。異方性の程度は、1.5 倍を超えるものも存在する。このことから多孔質化などは遮熱性能の向上に有効であるが、併せて熱拡散率・熱伝導率の異方性も高くなることを考慮した TBC の設計が必要である。

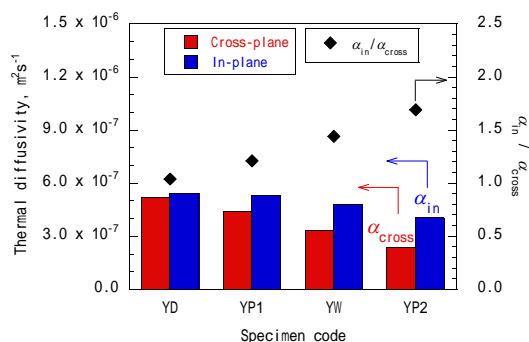


図7 TCの板厚方向と面内方向の熱拡散率

<引用文献>

- (1) T. Baba: Analysis of One-dimensional Heat Diffusion after Light Pulse Heating by the Response Function Method. Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009), 05EB04.
- (2) ISO 18555:2016 Metallic and other inorganic coatings - Determination of thermal conductivity of thermal barrier coatings.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Akoshima Megumi, Takahashi Satoru, Anisotropic Thermal Diffusivities of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, International Journal of Thermophysics, Vol.38, 2017, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10765-017-2267-x>

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 勝山秀信, 高橋 智, 阿子島めぐみ, 遮熱コーティングの熱伝導率と界面熱抵抗の評価, 日本機械学会関東支部第 24 期総会・講演会, 2018 年.
- (2) 阿子島めぐみ, 高橋 智, 遮熱コーティング YSZ トップコートの熱拡散率の異方性, 第 38 会日本熱物性シンポジウム, 2017 年.
- (3) 阿子島めぐみ, 高橋 智, レーザフラッシュ法による遮熱コーティングの熱拡散率測定~セラミックトップコートの熱拡散率の異方性について~, 日本溶射学会平成 29 年度第 2 回関東支部講演会, 2017 年.
- (4) 阿子島めぐみ, 高橋 智, 遮熱コーティ

ングのセラミックトップコートの熱拡散率異方性の評価, 第 28 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム (FGMs-2017), 2017 年.

(5) Megumi Akoshima, Satoru Takahashi, Anisotropic Thermal Diffusivity and Microstructure of Thermal Barrier Coating, 21st European Conference on Thermophysical Properties, 2017.

(6) Satoru Takahashi, Megumi Akoshima, Akihiro Kanno, Tatsuo Suidzu, Thermal conductivity and interfacial thermal resistance of thermal barrier coatings, International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC2017), 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 智 (Takahashi Satoru)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号: 80260785

(2) 研究分担者

阿子島 めぐみ (Akoshima Megumi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

計量標準総合センター・研究グループ付

研究者番号: 20356356

(3) 連携研究者

なし ()

(4) 研究協力者

なし ()