

平成21年6月5日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560094
 研究課題名 (和文) 蛍光スペクトルを用いた遮熱コーティングの非接触・非破壊手法の開発
 研究課題名 (英文) Development of Non-contact and Non-destructive Evaluation Method for Thermal Barrier Coatings Using Luminescence Spectrum
 研究代表者
 朱 世杰 (SHIJIE ZHU)
 福岡工業大学・工学部・教授
 研究者番号：60283032

研究成果の概要：

航空および発電用ガスタービン翼材の遮熱コーティングの熱暴露による劣化と繰り返し押し込み試験による界面損傷を調べ、界面剥離に対して熱生成酸化物 (TGO) の役割がわかった。蛍光スペクトルの変化により、TGO 中残留応力の分布と界面亀裂の関係を注目し、剥離した部分の高い残留応力ということがわかった。今後、継続研究により、損傷判定方法の普遍性や蛍光スペクトルの最小検出可能欠陥寸法や装置の汎用化などを調べたら、新しい非接触・非破壊評価手法の構築の可能性を提案した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 1,500,000 | 0 | 1,500,000 |
| 2007年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2008年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 540,000 | 3,840,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料評価、破壊、疲労、遮熱コーティング、非破壊検査

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー需要の増加は進み、CO₂ガス排出量の増大や地球温暖化等深刻な環境問題が生じている。その対策の一環としてCO₂の削減や資源節約、大気汚染低減などを考慮した火力発電システム、特に航空機および発電用ガスタービンの作動ガス温度をより上昇させることにより高効率化を図ることが求められている。そこで、近年の火力発電において排熱を利用して水を沸騰させ、蒸気タービンを回して発電を行うコンバインドサイクル発電が主流となっ

ており、タービン入り口温度が1300℃級のもので1950年代と比較して同じ量の燃料から2～3倍の電力を得られるようになったといわれている。最近ではタービン入り口温度が1500℃を超えるものも実用化されているが、これは超合金の耐久温度をはるかに上回っている。ガスタービン動静翼や燃焼室ライナーなどの部品に用いられている超合金の表面には厚さ100-300μm程度のZrO₂セラミックスの遮熱コーティング (TBC: Thermal Barrier Coating) が設けられている。この遮熱コーティングにより、超合金の表面温度を約

100-200°C低下することができる。実使用環境下では遮熱セラミックコーティング自体の破損や超合金から剥離するなどの損傷が生じ、タービンの破損に至るために、使用中に実構造部材レベルでの遮熱コーティングの信頼性を保証するための評価技術の開発が重要な課題となっている。

遮熱セラミックコーティング (TBC) システムは超合金の表面にトップコート (セラミック) と、トップコートと基材の間に熱膨張係数の違いによる熱応力を緩和するためのボンドコートを大気プラズマ溶射 (Atmosphere Plasma Splaying: APS) や高速フレーム溶射 (High Velocity Oxygen Fuel)、電子ビーム物理蒸着 (Electron Beam Physical Vapor Deposition) などを用いて施した多層構造のシステムである。

この TBC システムは、高温酸化損傷、クリープ損傷、稼動停止による熱応力などにより様々な損傷を受ける可能性があるが、中でも TBC の脱落は金属基材が耐用温度を大きく超える高温ガスに曝してしまうことになり、タービン翼に深刻な損傷をもたらされる。そのため、TBC の最終的な脱落に至るまでのプロセスなどの把握は極めて重要であるが、未だ不明な点も多いのが現状である。

現在研究が進められている中で、TBC の剥離現象の原因の一つとして熱暴露によりトップコートとボンドコートの界面上にアルミナ層・複合アルミナ層で形成される熱生成酸化物 (Thermally Grown Oxide: TGO) 層の生成が挙げられている。TGO 層は高温酸素雰囲気中での酸化や、約 1000°C 以上の雰囲気において、トップコートの一般的な構成要素であるジルコニア (ZrO₂) が酸素拡散を起こすことで拡散・通過した酸素がボンドコート内のイオンと結合することで発生・成長し、熱暴露時間の増加に伴う TGO 層の成長による凹凸の発生と、熱暴露時間に伴い増大する成長応力およびガスタービンの稼動・停止により発生する熱応力が残留応力として蓄積され、トップコートと TGO 層の界面上に亀裂が発生しトップコートが剥離に至ることが確認されている。また、現在ガスタービンなどのトップコートの損傷確認は人間の目視のみで確認が行われているのが現状であり、非破壊による損傷評価手法の開発と剥離にいたるプロセスの解明が重要となっ

ている。

顕微蛍光スペクトルのピークシフトにより、遮熱コーティングのセラミックトップコートとボンドコートに生成したアルミナ (TGO) の残留応力測定方法は米国 UCSB の Clarke 教授たちが開発され、1996 年に報告された。TGO 層の応力分布は、Al₂O₃ 中に含まれる Cr³⁺からの蛍光のピークのシフト量から求める。ピークの移動量は応力の静水圧成分のみに依存するので、蛍光のピーク波長のシフト量 ($\Delta\nu$) と Al₂O₃ に働いている応力 (σ_{ij}) との関係は以下の式で表すことができる。

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{1}{3} \Pi_{ii} \sigma_{ij} \quad (1)$$

TGO は薄膜状であるので、平面応力状態 ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \bar{\sigma}, \sigma_{33} = 0$) であると仮定すると、

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{2}{3} \Pi_{ii} \bar{\sigma} \quad (2)$$

となる。ここで、 Π_{ii} はピエゾスペクトロスコピック定数である。この式を用いて R₂ のピークの移動量を応力に換算する。

面白いことは蛍光スペクトルに対する界面損傷の影響があることである。もし界面亀裂などの損傷と蛍光スペクトルのピークシフト、半値幅などの変化との関係を確立できれば、耐熱コーティングの健全性評価ができると考える。この評価方法は非破壊、非接触、定量性などで他に類が見られない。また、耐熱コーティング以外の Al₂O₃ 薄膜にも評価ができるという特色を持つ。

2. 研究の目的

- (1) マイクロラマン分光装置を改造し、遮熱コーティング中のアルミナからの高分解蛍光分光スペクトルを解析できるようにする。
- (2) 遮熱コーティング層の破壊やコーティング層と基材 (あるいはボンドコート層) 間に剥離などを人工的に導入し、マイクロ損傷による蛍光分光スペクトル及ぼす影響を調べる。
- (3) 遮熱コーティングの非接触・非破壊検査手法の可能性を明確にし、新しい評価法として世の中に送り出すことを目指す。

3. 研究の方法

- (1) 遮熱コーティング試料を大気中 900~1150°C 高温下に暴露し、MCrAlY と ZrO₂ 間に Al₂O₃ を生成させる。その後、SEM, EPMA などを用いて温度分布の変化が生じた部分の界面剥離状況を調べる。
- (2) 界面 TGO 層中の応力は、高速走査型蛍光応力顕微鏡および特別設計したマイクロラマン分光装置を用い、Al₂O₃ 中に含

- まれる Cr^{3+} からの蛍光のピークのシフト量の測定から求められる。
- (3) 遮熱コーティング試験片に ZrO_2 球状圧子を用いた押し込み試験および疲労試験を行い、生じる界面損傷を調べる。球状圧子押し込み法で人工的に大きさを制御した欠陥を導入した材料を用いて、蛍光スペクトルを測定する。
 - (4) 熱暴露および押し込み試験で導入した損傷により蛍光スペクトルの変化を調べ、各種の解析方法によって損傷を表すパラメーターを探し、定性から定量まで蛍光スペクトルと損傷との関係を構築する。
 - (5) 蛍光スペクトルの変化から応力と損傷の影響を見分ける手法に工夫する。スペクトルの形状をGRAMSなどの手法で似合う。この方法により似合う曲線の物理意味を明確する。
 - (6) 有限要素法で解析を行いTGOの応力と界面損傷の関係について検討する。この結果と実験式と比較する。
 - (7) タービンブレードへ応用する方法論を構築するため、試験方法の可能性と限界を明確にする。

4. 研究成果

航空および発電用ガスタービン翼材の遮熱コーティングの熱暴露による劣化と繰り返し押し込み試験による界面損傷を調べ、界面剥離に対して熱生成酸化物 (TGO) の役割がわかった。押し込み試験のラップ音とともに亀裂が生じたためその付近を亀裂発生荷重とし、繰り返し押し込み試験に適用する応力として亀裂発生荷重の約50%と70%である5kNと7kNを選定した。しかし5kNでは検討・比較に適した大規模な亀裂および剥離はほとんど見られなかったためここでは7kNの結果のみを記す。尚、繰り返し数は3万回まで行ったが、200hの試験片のみ繰り返し数300回付近で大規模な剥離が発生し、擬似的な界面亀裂を発生させるという目的を満たしたと考え、そこで試験を中止している。

押し込み試験後の断面からの観察では、亀裂がトップコートとTGO層(0hはボンドコート層)の間に観察され、表面からの観察では圧痕から放射状にのびる微小な亀裂と、圧痕の淵に亀裂を観察した。また、熱暴露時間とくぼみ直径の関係を定量的に表示した。0hと10hを比較すると10hのくぼみの直径が減少しており、その後は熱暴露時間の増大に伴い増加した。また、200hの試験片のくぼみは繰り返

返し数が約300回程度だったため小さくなったが、断面からの観察では剥離していない方のトップコート-TGO層界面に100hを上回る大きさの界面損傷域を確認した。

熱暴露時間による各種元素の分布の結果からTGOの主成分がAlとO(Al_2O_3)であり、CrおよびCoなどの元素も微量ながら存在することが確認され、熱暴露時間の増加とともにNiやCoが基材およびボンドコートからトップコートまで拡散したことが確認された。

断面からの観察では100hまで、表面からの観察では50hまで熱暴露時間の増加とともに圧縮残留応力が増加しているが、200hに至るといずれの方向からも圧縮残留応力が低下していることが確認された。また、表面から測定を行った時の残留応力は断面から測定を行った時のものと比較して全て高い圧縮残留応力となった。

蛍光スペクトルの変化により、TGO中残留応力の分布と界面亀裂の関係を注目し、剥離した部分の高い残留応力ということがわかった。残留応力はいずれも、圧痕の部分では圧縮残留応力が低くなっており、圧痕周辺から界面損傷が見られない外縁部にいくほど高くなった。これは、圧痕部分は圧子による圧縮による、圧痕周辺部分は押し込みに伴う基材の塑性変形による界面損傷から応力の解放が起こりこのような結果になったと考えられる。また、ここに示していないその他の熱暴露時間の試験片についても同様の傾向が見られた。

今後、継続研究により、損傷判定方法の普遍性や蛍光スペクトルの最小検出可能欠陥寸法や装置の汎用化などを調べたら、新しい非接触・非破壊評価手法の構築の可能性を提案した。

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 4件)

- ① F. H. Yuan, Z. X. Chen, Z. W. Huang, Z. G. Wang, S. J. Zhu, Oxidation behaviour of thermal barrier coatings with HVOF and detonation sprayed NiCrAlY bond coatings, Corrosion Science, 50 (6), 査読有り, (2008), 1608-1617.
- ② Z. X. Chen, Z. G. Wang, F. H. Yuan and S. J. Zhu, Interfacial fracture behavior of a thermal barrier coating system under four-point bend loading, Materials

Science and Engineering: A, 483-484 ,
査読有り, (2008), 629-632.

- ③ Zhaoxiang Chen, Fuhe Yuan, Zhongguang Wang and Shijie Zhu, The oxide scale formation and evolution on detonation gun sprayed NiCrAlY coatings during isothermal oxidation, Mater. Trans., 査読有り, 48 (10), (2007) , 2695-2702.
- ④ Z. X. Chen, F. H. Yuan, S. J. Zhu and Z. G. Wang, Oxidation behavior and residual stress in thermally grown oxides of detonation and high velocity oxygen fuel sprayed NiCrAlY coatings, Mater. Sci. Forum, 査読有り, 546-549 , (2007), 1707-1712.

[学会発表] (計 4 件)

- ① 福田晋久、朱世杰、蛍光分光法による遮熱コーティングのTGO層における残留応力の評価I、日本材料学会第57期学術講演会、2008年5月23-25日、鹿児島大学
- ② Shijie Zhu, Kunihisa Fukuda, Interfacial Damage Evaluation of Thermal barrier coatings, The 6th International Forum on Advanced Material Science and Technology, 12-14 June 2008, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.
- ③ 福田晋久、朱世杰、蛍光分光法による遮熱コーティングのTGO層における残留応力の評価II、日本機械学会 2008 年度年次大会、2008年8月3-7日、横浜国立大学。
- ④ 福田晋久、朱世杰、遮熱コーティングの界面損傷評価手法の開発、日本機械学会 2007 年度年次大会、2007年9月9-11日、大阪。

6. 研究組織

(1)研究代表者

朱 世杰 (SHIJIE ZHU)
福岡工業大学・工学部・教授
研究者番号：60283032

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし