

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04001

研究課題名（和文）遮熱コーティングの高温高圧下における熱拡散率測定技術の開発と遮熱機構の解明

研究課題名（英文）Investigation on thermal diffusivity of thermal barrier coatings developing a new apparatus to measure it under high temperature and high pressure gas

研究代表者

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・研究グループ長

研究者番号：20356356

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：ガスタービン発電の高効率化に重要な遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating, TBC）の表面層（Top coat, TC）の熱特性を明らかにするため、TBCが実際に暴露される高温高圧ガスの条件を考慮して、1気圧～数気圧に加圧したガス中に試験片を保持して200℃程度まで加熱した状態で熱拡散率を測定できる装置を作製した。また、一般的なレーザフラッシュ法を用いて溶射条件が異なるTCの熱拡散率を高温まで詳細に調べ、微細組織と遮熱性の関連性に関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

加圧ガスと一緒に試験片をセルに保持して、レーザフラッシュ法により熱拡散率を測定できる装置を開発したことで、遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating, TBC）のこれまで不明であった実際の使用環境での熱特性を推定する際のエビデンスとなる詳細な熱物性データの取得が可能となる。また、従来技術による詳細な熱拡散率測定結果と現象理解も合わせて、ガスタービン発電の発電効率の向上に役立つ熱設計用の物性値データの充実や材料設計へのフィードバックに寄与して省エネルギー化に貢献できると期待している。

研究成果の概要（英文）：We challenged to develop an apparatus to measure thermal diffusivity of ceramics layer (Top coat, TC) of TBC under conditions close to those in high-temperature and high-pressure gas in which gas turbines are actually used. The purpose of this study is to clarify the thermal characteristics of the thermal barrier coating (TBC) of gas turbines, which is important for improving the power generation efficiency of gas turbine power generation that contributes to energy saving. We developed a cell to apply laser flash thermal diffusivity measurement. A specimen can be kept in the cell with pressurized gas and heat to 200℃. We successfully constructed a measurement system consisting of the cell, a gas introduction device, an infrared radiometer for temperature change observation and a pulse laser for specimen heating. On the other hand, we measured thermal diffusivities of various TC in detail. The measured results depended on our understanding of heat shield of TC.

研究分野：熱物性

キーワード：遮熱コーティング 熱拡散率 レーザフラッシュ法 溶射皮膜 多孔質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電力エネルギー確保においては、ガスタービン発電の高効率化が課題となっている。効率は、ガスタービンの燃焼ガス温度(簡単には、ガスタービンの運転温度)を高温化することによって向上できる。その際、燃焼ガスに暴露されるタービンの構成部品に耐食性や遮熱・耐熱性を付与するため施される遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating; 以下 TBC)が重要な役割を担う。TBCは、耐食性を期待する金属系のボンドコート(Bond-Coat; 以下 BC)と遮熱効果を期待するセラミックトップコート(Top-Coat; 以下 TC)の2層で構成される皮膜で、主に溶射で施工される。特に TC は、溶射特有の多孔質性の皮膜であることから遮熱機能を有する。

多孔質材の見かけの熱拡散率は、気体の熱伝導率・熱拡散率の影響を受けると推測される。しかし、TBC が実際に使用される高温かつ加圧雰囲気下の環境下の TBC の熱拡散率は測定例がなく測定して確認すべき課題である。

### 2. 研究の目的

研究の最終ゴールは、ガスタービン発電の発電効率の向上に向けて、TBC を切り口とした研究で、より厳密な熱設計を行うために必要になる精確な熱伝導率・熱拡散率データを整備し、TBC の遮熱機構を考慮したコーティング材料の設計への指針を提案することである。本研究はゴール到達の1つの要素であり、測定データが無いTBCの加圧雰囲気下での熱拡散率測定を実現し、多孔質材の熱拡散率の圧力依存性の挙動から遮熱機構を解明することを目的に実施した。目標および内容として以下を設定した。

- (1) 加圧雰囲気下での熱拡散率測定技術の開発(1気圧~10気圧、温度範囲:室温~数100 )
- (2) TBC用TCの高温加圧雰囲気環境下での熱拡散率測定
- (3) フォノン平均自由行程と関連付けた遮熱機構の理解

### 3. 研究の方法

#### (1) 加圧雰囲気下での熱拡散率測定技術の開発

熱拡散率の測定手法にはフラッシュ法[1]を採用し、高温・加圧雰囲気下に試験片を保持できるセルを導入し、熱拡散率測定の実現を目指した。本研究では試料を加圧雰囲気中で如何に保持するかが重要である。将来的な実用化を考慮して大掛かりな装置ではなく、従来技術と組み合わせ使用できるセルを製作することとした。

#### (2) TBC用TCの高温加圧雰囲気環境下での熱拡散率測定

(1)で開発した技術を用いてTC単層試料の熱拡散率を測定する計画であった。

#### (3) フォノン平均自由行程と関連付けた遮熱機構の理解

(2)の測定結果と先行研究等で得られているTCの熱拡散率の測定結果と試料の組織の情報を関連付けて多孔質セラミックスであるTCの遮熱機構を検討する計画であった。

### 4. 研究成果

#### (1) 加圧雰囲気下での熱拡散率測定技術の開発

フラッシュ法[1]は、平板状試験片の片面にパルス光を照射して加熱し、それによる試験片の温度上昇を加熱反対面の温度変化として観測し、熱拡散率を得る方法である。試験片を加圧雰囲気下で保持しながらフラッシュ法で熱拡散率を測定するためのセルは、加圧に耐えられる強度を考慮して金属ブロック製とし、上下に透過窓(二重窓)を配置した。上側の窓材は波長約1 $\mu\text{m}$ の加熱用パルスレーザー光を透過しかつ強度が高くて入手が容易な石英ガラス、下側の窓材は赤外放射計の約4 $\mu\text{m}$ の観測波長を透過しかつ強度を考慮してサファイアを採用した。窓材は金属の枠と共にセル本体にねじ込んで気密性を保つことができる。測定では、直径10mmや10mm $\times$ 10mm角板の試験片を測定することを考慮して、セル内に直径20mm $\times$ 高さ20mmの空間を設け、この空間には試験片を保持する機構を組み込んだ。センサーや窓の突起部分を除いたセル本体は、約100mm $\times$ 100mm $\times$ 100mm程度とコンパクトになったが、重量が大きなものとなった。使用時は、セル内に試験片を設置後、上下窓を取り付け、加圧したガスを外部から導入してバルブで封じ込める。また、セル本体に組み込まれたカートリッジヒーターで全体を200程度まで加熱することができる。図1に本研究で開発したセルを示す。この写真は、赤外放射計(以前から所有していたもの)とその光学系(本研究で構築)、別途導入したガス加圧導入装置とセルを組み合わせシステムを構築した状態である。計画段階では、セルは従来装置に組み込んで使用する予定であったが、強度を検討した結果として予想よりも重量が重く、窓やセンサー取付の突起も大きかったことから従来装置への取り付けが難しくなった。そのため、計画には無かったが、急遽専用の光学系(写真の赤外放射計に加えて加熱レーザー導入用の光学系)を設計して構築することとなった。セルとの関係からスペースに制約があったが、写真のように製作し、1つの測定システム

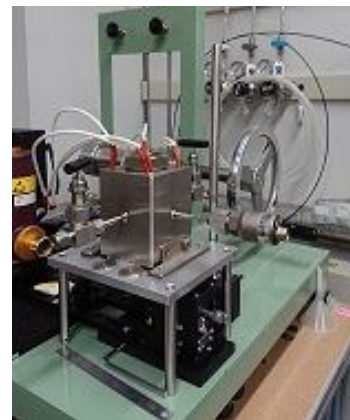


図1. セル及びガス加圧導入装置、熱拡散率測定システム

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

を組み上げた。熱拡散率を測定する際は、セル上面窓からレーザー光を照射し、セル下面窓を通してセル内の試験片下面の温度変化を、窓下側に配した放物面鏡を介して赤外放射計で観測する構造となっている。セル本体には圧力計、温度計(熱電対)ガス導入口(バルブ含む)、ガス放出口(バルブ含む)が側面に配置され、内部の温度やガス圧のモニターとガスの入出が可能である。ガス導入側と放出側にはそれぞれバルブがあり、ガスを封入した状態でセルを移動させることが可能である。当初の予定では、セルを従来装置に取り付けて使用する計画であったため、移動できるものとした。この方針は将来的な実用化に役に立つと考えている。計画時には想定していなかったが、結果的にはセルに対して赤外放射計とパルスレーザー及びそれぞれの光学系を外付けして熱拡散率測定システムを製作したことが本研究の最も大きい成果になった。

本研究で開発した熱拡散率測定システムの評価を進めたところ、

- ・強度確保のために窓を二重にしたために低下している温度上昇信号の質(S/N比)の向上
- ・セル内の試験片保持部の熱損失の低減

が課題であることが分かった。1つ目の課題は、パルスレーザーをより強度の強いものに置き換える、または測定する試験片を小型化することによって対処できる。2つ目の課題は、試料保持部構造の工夫が必要である。これらは、TC試験片の測定を進めながら時間をかけて改善を進めたいと考えている。

### (2) TBC用TCの高温加圧雰囲気環境下での熱拡散率測定

本研究では(1)のセルの開発において、セルのみではなく測定システム全体を構築することに集中して装置開発をメインに実施する形になった。測定システムが開発できたので、それを用いて今後TC単層試料の熱拡散率測定を進める予定である。

### (3) フォノン平均自由行程と関連付けた遮熱機構の理解

先行研究[2]では組成がほぼ同じ7 mass%-8 mass%イットリア安定化ジルコニア(7 mass% or 8 mass%  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ ; 7YSZ or 8YSZ)で異なる溶射条件・方法で得られたTC試験片を使用し、面内方向と板厚方向の熱拡散率を室温(23 付近)で測定した結果から、溶射特有の異方的な構造を反映して熱拡散率も異方性があることを明らかにした。本研究期間においては、これらの試験片の熱拡散率を、真空中で室温よりも高温の900 までの温度範囲において測定した結果をまとめて検討した。

Open poreの多孔質材の熱拡散率は雰囲気依存する。真空中においてフラッシュ法で熱拡散率測定を実施すると、得られる温度上昇曲線は多孔質材のdenseな部分の伝熱による熱拡散現象を反映したものとなり、空孔や表面と周辺ガスとの対流伝熱の影響を受けない熱拡散率を得ることができる。図2に各種試験片の熱拡散率の温度依存性を示す。試験片1はち密で等方的な溶射皮膜、試験片2も比較的等方的であるが溶射の特徴であるパンケーキ状粒子が積層した様子が伺える溶射皮膜、試験片3はパンケーキ状粒子の積層が明らかな構造の溶射皮膜である。気孔率はそれぞれ約6%、8%、11%である。気孔率の差は大きくないが、板厚方向熱拡散率は、温度依存性は試験片間の差異は小さい反面、値は大きく異なることが分かった。パンケーキ状粒子が積層した様子のはっきりわかる試験片ほど熱拡散率は小さい。このことから、粒子内のフォノンによる熱伝導はどの試験片も同様であってそれが温度依存性に反映されているが、熱抵抗となる粒界が明確であることと多いことが熱拡散率を低下させた結果ではないかと推測する。また面内方向熱拡散率は、高温でも試験片間の差異は板厚方向ほど大きくないことも分かった。

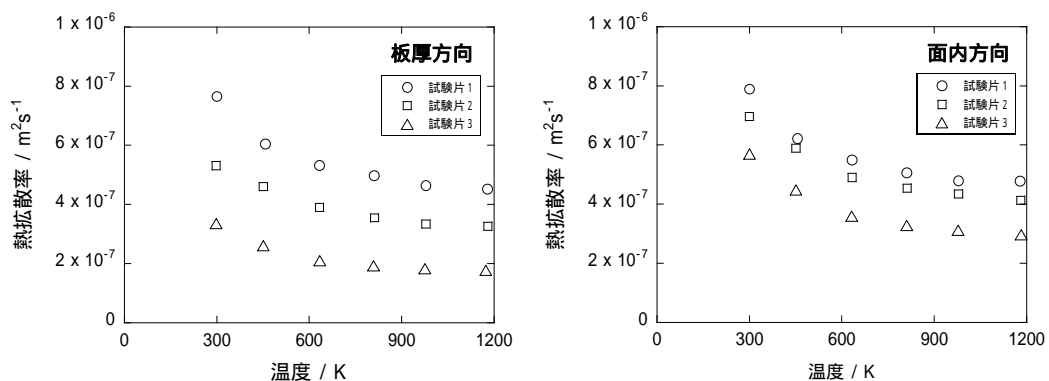


図2. 組成がほぼ同じで施工条件が異なる溶射皮膜の熱拡散率の測定結果

## 参考文献

- [1] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, J. Appl. Phys. 32, (1961) 1679.
- [2] M. Akoshima and S. Takahashi, Int. J. Thermophys., 38 (2017) 134.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 M. Akoshima, S. Takahashi
2. 発表標題 Thermal diffusivity investigation of thermal barrier coating
3. 学会等名 Korea Society of Thermophysical Properties Symposium 19 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Akoshima, S. Takahashi
2. 発表標題 Anisotropy and Atmosphere Dependence of Thermal Diffusivity of Thermal Barrier Coating
3. 学会等名 Tempmeko 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Akoshima, S. Takahashi
2. 発表標題 Anisotropy Evaluation of Ceramic Thermal Barrier Coating by the Flash Method
3. 学会等名 34th International Thermal Conductivity Conference (ITCC) and 22nd International Thermal Expansion Symposium (ITES) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Akoshima, S. Takahashi
2. 発表標題 Thermal diffusivity of thermal barrier coating from room temperature up to high temperature
3. 学会等名 15th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGMs 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	高橋 智  (Takahashi Satoru)  (80260785)	東京都立大学・システムデザイン研究科・准教授   (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------