

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760088

研究課題名（和文） 遮熱コーティングの高温焼結中における全方向弾性係数の  
共鳴超音波その場計測研究課題名（英文） In-situ measurement of all the anisotropic elastic moduli of a thermal  
barrier coating under high temperature sintering condition by resonance ultrasound  
spectroscopy

研究代表者

脇 裕之（WAKI HIROYUKI）

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号：30324825

研究成果の概要（和文）：遮熱コーティングの弾性係数は、熱応力、界面破壊靱性などの強度評価パラメータの算出に必要な基本的物性値である。1100℃に及ぶ高温下において全方向の異方性弾性係数を評価可能な共鳴超音波スペクトロスコピーシステムを構築した。また、遮熱コーティングの全方向の異方性弾性係数の温度依存を明らかにした。遮熱コーティングは異方性が強いことが分かった。また、試験雰囲気焼結し、各ヤング率と各せん断弾性係数が上昇する挙動を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The elastic moduli of thermal barrier coatings are necessary to calculate the parameters of material mechanics, such as thermal stress, interfacial fracture toughness and so on. The resonance ultrasound spectroscopy system for all the anisotropic elastic moduli at high temperatures up to 1100℃ was successfully developed. All the anisotropic elastic moduli dependent on environmental temperature were measured. The thermal barrier coating showed strong anisotropic elasticity. The Young's moduli and shear moduli increased because of high temperature sintering.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：高温強度学

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：遮熱コーティング，弾性係数，共鳴超音波スペクトロスコピー，焼結，  
弾性異方性，プラズマ溶射，高温強度

## 1. 研究開始当初の背景

ガスタービンの入口温度の高温化は直接タービンの効率向上につながることから、発電効率の向上ならびにCO<sub>2</sub>削減による地球環境保全を目指し、更なる高温化が進められている。現在タービン入口温度は1500℃に達しており、動・静翼、燃焼器などの高温部品に

とって遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating：TBC）は必須技術となっている。しかし高温長時間の運転でTBCがはく離するため、点検と補修が不可欠となっている。TBCの損傷機構に基づいた新材料や新プロセスの開発、余寿命予測の高度化が重要な課題となっている。TBCの損傷機構に関しては、そ

れに及ぼす影響因子が極めて多い上、TBC およびそのアンダーコートである耐食・耐酸化コーティング自体の機械的性質の把握が不十分であるため明確とは言えない状況である。

TBC の弾性係数は、熱応力、残留応力、界面破壊靱性などの強度評価パラメータの算出に必要な最も基本的な材料物性値であり、それを把握することが重要である。しかし試験片のチャッキングや負荷が困難であること等から、コーティング自体の高温弾性係数は不明な点が多い。特に、TBC はポーラスであるため高温環境下で焼結が進み、弾性係数自体が変化してゆく複雑さがある。さらに、プラズマ溶射コーティングは積層粒子構造となっているため、膜厚方向と皮膜面内方向の弾性係数は大きく異なると予想されるが、適切な測定方法が少なく、はく離応力の算定において重要な膜厚方向の高温弾性係数の報告は限られている。これは、一般的な曲げ試験や、曲げ共振法は、面内方向の弾性係数を評価する方法であり、本質的にその他の方向の弾性係数は評価困難であるためである。焼結が生じるような高温下でコーティングの全方向弾性係数が評価可能となれば、TBC のはく離機構の解明ならびにコーティングの設計指針を見出すことが期待できる。

## 2. 研究の目的

共鳴超音波スペクトロスコピーは振動のモードを限定せず、自由振動により多数 (10 数個) の共振周波数を得て、それを満足する全ての方向の弾性係数 ( $E_i, \nu_{ij}, G_{ij}$ ) を逆計算で決定する方法である。前章で述べた研究背景のもと、本研究では、高温焼結中の全方向弾性係数を、共鳴超音波スペクトロスコピーにより、その場計測できる手法を構築することを目的とした。

また、構築した手法を用いて、TBC の焼結中の全方向の弾性係数の値およびその変化挙動を解明することも目的とした。同様に TBC のボンドコートである耐食・耐酸化コーティングの全方向の弾性係数の温度依存も明らかにする。

また、それらコーティングを被覆した超合金について熱応力解析を行い、TBC のはく離機構に及ぼす弾性異方性の影響を検討する。

## 3. 研究の方法

まず、共鳴超音波スペクトロスコピーにより、高温下におけるコーティングの全方向弾性係数をその場計測する手法を構築する。加熱方法は、加振ならびに振動の検出が容易な、高周波誘導加熱とした。

次に、構築した手法を用いて、プラズマ溶射ジルコニア遮熱コーティングの 1100°C におよぶ高温焼結中の全方向弾性係数の値お

よびその変化挙動を計測した。また耐食・耐酸化コーティング CoNiCrAlY の高温弾性係数を計測した。

さらに、それらコーティングを被覆した平板形状の超合金について、TBC の異方性を考慮した FEM 熱応力解析を行い、はく離機構に及ぼす弾性異方性の影響を検討した。

## 4. 研究成果

研究成果は以下の 4 つに大別できる。

### (1) 高温その場共鳴超音波計測システムの構築

高温測定では高周波ノイズや長い支持ロッド自体の振動など外乱が多く精度が落ちる。高温下において共振周波数、振動のモードや次数を、誤りなく同定するため、共振時の試験片自体の変位分布を上方から直接計測することにより、高精度に弾性係数を決定可能なシステムを構築した。図 1 はそのシステムを示している。試験片を 3 点で支持し、そのうちの 1 点の圧電振動子で試験片を共振させる。圧電素子の先端に 100mm 長さの石英ロッドを取り付け、熱源と圧電素子を離し、試験片を連続正弦波で加振した。試験片の加熱は、高周波誘導加熱とサセプター (加熱体) からの輻射熱による間接加熱で、非導電性のジルコニア遮熱コーティングについても 1100°C まで均温加熱可能とした。また耐食・耐酸化合金コーティングについても上記のサセプターでの間接加熱とした。共鳴と振動モードの検出は、試験片上面の変位分布をレーザー Doppler Interferometer で行った。加熱体の小型化とレーザー計測経路の冷却により、レーザー熱揺らぎを軽減することができ 1100°C までの振動計測を可能とした。圧電振動子で加振する周波数をスイープし、十数個の共振周波数を得た。各周波数での変位分布を計測し振動のモード・次数を把握した。図 2 は APS による TBC (5.2×4.5×1.7mm) の 1100°C で計測した共鳴周波数と振動分布の例を示したものである。振動分布図は試験片上面の上下方向の変位を

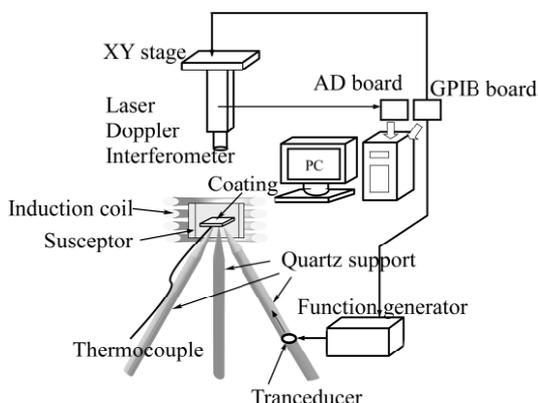


図 1 高温下における共鳴超音波スペクトロスコピー計測システム

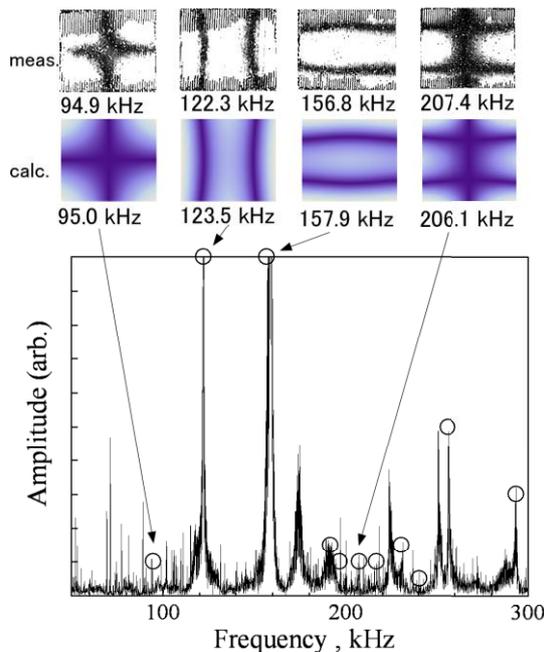


図 2 共鳴周波数と振動モード・次数の計測 (1100°C)

表しており、黒い部分が振動の節で、白い部分が腹を意味している。図中に示すように仮定した弾性係数から計算した振動分布と共振周波数が、計測したものと良く一致していることが確認できる。

(2) 遮熱ジルコニアコーティングの全方向弾性係数の温度依存と焼結挙動

厚さ 2mm の平板基材(軟鋼)にボンドコートとして約 0.2mm 厚さの CoNiCrAlY を大気プラズマ溶射 (APS) した。次に遮熱コーティング(イットリア安定化ジルコニア YSZ)を約 1.5~2.0mm の厚さで APS 溶射した。その後、約 5.0mm×4.0mm の寸法に切断して、基材とボンドコートを機械研磨で除去し、YSZ コーティング単体の試験片を作製した。YSZ 試験片の厚さは 1.5~1.8mm とした。表面は鏡面に仕上げた。作製後、試験片を 1100°C の各温度で大気中熱処理を 10 時間行った試験片も準備した。

上記の試験片について常温から 1100°C までの全方向弾性係数の温度依存を計測した。面内等方性の弾性異方性を仮定し、独立な全て (5つ) の弾性係数を計測した。図 3 は 1100°C に及ぶ高温下において、遮熱コーティングの面内方向と膜厚方向のヤング率の温度依存を明らかにしたものである。図より、面内方向と膜厚方向のヤング率の異方性は強く、面外方向のヤング率は面内方向より低いことが分かる。また溶射まま材(as-spray)では、約 800°C を超えるとヤング率が上昇し始め、約 1000°C を超えると急にヤング率が上昇することが分かった。このように試験の雰囲気温度で焼結

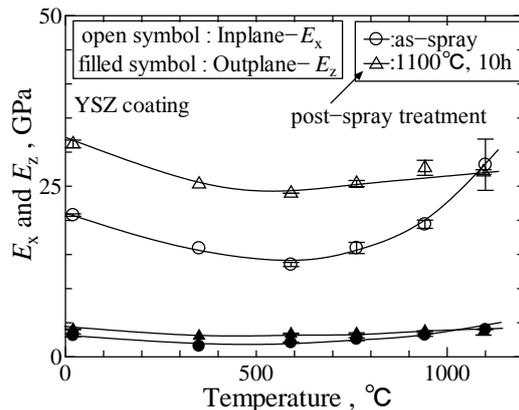


図 3 高温下における遮熱コーティングの全方向のヤング率の計測

が進むことが分かった。この焼結によるヤング率の上昇率は、面内方向と面外方向でほぼ同じであり、焼結の方向性依存は小さいことが分かった。また事前に熱処理を施すことで、常温でも高いヤング率を呈し、溶射まま皮膜でみられた雰囲気温度での焼結挙動は見られなくなることも分かった。

一方、ポアソン比の異方性は強かった。各ポアソン比は温度に依存せずほぼ一定で、焼結による変化は小さいことが分かった。また、せん断弾性係数の異方性は弱く、焼結挙動はヤング率と同様であった。

(3) 耐食・耐酸化コーティングの全方向弾性係数の温度依存

遮熱コーティングのボンドコートとして用いられる耐食・耐酸化コーティング CoNiCrAlY の全方向の弾性係数の温度依存を計測した。試験片は APS で作製した。コーティング単体試験片の作製方法は YSZ と同様とした。溶射粉末の平均粒径の大小、熱処理の有無で組織構造の異方性が強いものと弱いものを準備した。

面内等方性の弾性異方性を仮定し、全方向の高温弾性係数を測定した。800°C 以下の高温にてその温度依存を計測した。各ヤング率と各せん断弾性係数は試験温度の上昇で低下したが、各ポアソン比の変化は小さかった。また、本研究の温度範囲では各弾性係数の異方性の温度依存は小さいことが分かった。

(4) コーティングシステム材の熱応力に及ぼす遮熱コーティングの異方性の影響

コーティングを被覆した超合金について FEM 熱応力解析を行った。典型的な物性値の TBC システムを想定し、平板試験片に対して解析し、面内方向の応力と膜厚方向の応力を比較した。膜厚方向の応力の値は、面内方向の応力より数桁低く、従来からの TBC の設計コンセプトである縦割れ導入や、柱状組織化により面内方向の応力を低下させることが有効であることが確認できた。

TBCの異方性を考慮した場合と、従来からの等方性を仮定した場合について解析した。異方性を考慮すると膜厚方向の応力が低下することが確認できた。従来からTBCのはく離駆動応力はTBCと基材(または熱成長酸化物TGO)の線膨張ミスマッチによる面内方向の圧縮応力と知られている。この面内圧縮応力下で、界面近傍の凹凸箇所では複雑な応力分布になり、膜厚方向の引張応力が働き、これが影響し、界面近傍ではく離が発生すると知られている。本研究の測定成果である弾性異方性を考慮した場合には、この膜厚方向の応力が従来の等方性として解析した場合より、低くなることが確認できた。本研究で明らかにした弾性異方性ははく離機構の解明の基礎物性になることが期待される。

また本研究で明らかにしたTBCの焼結の方向性依存は小さいという結果は、全方向に同様に応力が上昇することを意味する。余寿命診断などの応力解析で焼結による弾性率上昇を考慮する場合の基礎データになることが期待される。

#### 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2件)

- ① H. Waki, I. Nishikawa, A. Kobayashi, N. Ishii, Sensitivity to experimental errors in evaluating the thermal expansion coefficient of a thermal barrier coating by using coating system specimens, Vacuum, 査読有, 2012, in press.
- ② 脇 裕之, 前田光夫, 小林 明, 遮熱コーティングとHVOF CoNiCrAlY ボンド層の界面における熱成長酸化物の初期成長挙動, プラズマ応用科学, 査読有, Vol. 19, 2011, pp.119-124

[学会発表] (計9件)

- ① H. Waki, T. Kitamura, H. Ogi, A. Kobayashi, High Temperature Elastic Properties of Thermal Barrier Coating by Resonance Ultrasound Spectroscopy, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011, 2011.9.21, 神戸国際会議場
- ② 前田光夫, 脇 裕之, 荻 博次, 耐食コーティング CoNiCrAlY の異方性と全ての弾性係数, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス, 2011.7.18, 九州工業大学
- ③ H. Waki, T. Kitamura, A. Kobayashi, High temperature fatigue of free-standing CoNiCrAlY sprayed coatings, 12th International Conference on Plasma Surface

Engineering, 2010.9.17, ガルミッシュパル  
テンキルヘン (ドイツ)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

脇 裕之 (WAKI HIROYUKI)

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号：30324825