

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：33108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06060

研究課題名（和文）無機質燃焼生成物による遮熱皮膜の損傷機構の解明とリスクコントロール

研究課題名（英文）Elucidation and risk control for damage mechanism of thermal barrier coating by inorganic combustion impurities

研究代表者

山岸 郷志 (YAMAGISHI, Satoshi)

新潟工科大学・工学部・准教授

研究者番号：20452089

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：ガスタービンエンジンの高温で使用される部材を高温環境から保護するためのコーティング材料（TBC）が、外環境由来の無機質不純物（CMAS）とエンジン内部の高温環境で反応することで起こるTBCの損傷現象について研究を行った。本研究では、CMASとの反応によるTBCの材料特性の変化について調査し、その変化がコーティングのはく離を引き起こす力学的な状態を生じる可能性があることを明らかにした。また、この過程で構築した解析モデルは、今後、CMASによるTBCの複雑な損傷現象を精度よく評価する手法の一助になると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CMASと反応したTBCの材料特性については、これまで公開情報が皆無であり本研究で得られたデータは貴重なものといえる。本研究ではCMASと反応したTBCはある種の特異な複合材料とみなすことができた。この取扱いについての課題は今後の材料開発分野の新たな可能性を含んでいる。また、本研究で対象としているガスタービンエンジンは重要な社会インフラの一つであり、その重要部品の設計や損傷評価に貢献することを目指したことが本研究の社会的意義といえる。

研究成果の概要（英文）：Damage phenomenon of protecting coating (TBC) for gas turbine caused by reaction with environmental impurities (CMAS) were investigated.

In this study, it is revealed that the material properties of the TBC change due to the reaction with CMAS, and the changes develop the stress state that cause delamination of the coating. In addition, the analytical model constructed in this study is expected to contribute to the method evaluating the complex damage phenomenon of TBC.

研究分野：材料力学

キーワード：ガスタービン 耐熱材料 遮熱コーティング 機械的特性 熱的特性 熱応力 はく離・脱落 マルチスケール解析

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、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガスタービンは航空機の推進装置や発電設備の主熱機関として社会基盤を支えてきた。その開発の歴史の中で、高出力化・高効率化を実現すべく様々な技術により運転温度の高温化がはかられてきた(図1参照)。遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating: TBC, 以下TBCと表記)はその高温化を実現する基幹技術のひとつであり、耐熱合金製の動・静翼などのガスタービン高温部材の表面に、保護皮膜を形成し部材の耐環境性能を向上させる。TBCは多層コーティングとされるのが一般的で、最外層に熱輸送の抵抗となるセラミック製のトップコートが、そのトップコートと金属基材との中間層に酸化・腐食耐性を強化する合金製ボンドコートがそれぞれ適用され(図1参照)、概ね1mm以下の薄膜でありながら、数百K程度の優れた遮熱効果を発揮する(参考文献①)。一方で、TBC

皮膜は様々な要因によりその機能が損なわれる。本研究では機関内部へ入り込んだ無機質不純物による損傷に注目した。この不純物は主として土壌成分に由来し、その構成元素(CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂)の頭文字をとってCMASと呼ばれる。ガスタービン運転中にCMASが溶融しTBCトップコート内部へ浸入する(図2参照)ことで、TBCの遮熱性能、ひずみ耐性の低下、早期の皮膜はく離・脱落を生じる。このような損傷現象は、ガスタービン運転温度の高温化とともに(運転温度がCMASの溶融温度を上回るようになったことで)発現するようになり、今後もさらに高性能化・高温化されるガスタービンの開発動向を考慮すれば、CMASによるTBCの損傷はより一層顕著になると予測される。

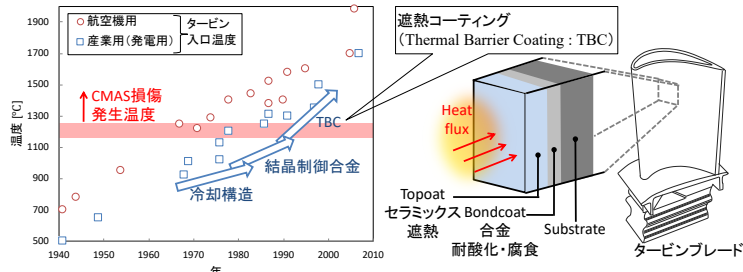


図1 ガスタービンの運転温度の上昇と遮熱コーティング(TBC)の役割

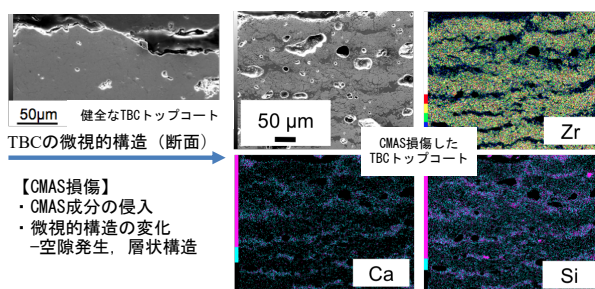


図2 CMASの浸入によるAPS YSZトップコートの微視的構造の変化

2. 研究の目的

CMAS損傷プロセスは、CMASの堆積・溶融・浸透・凝固という材料科学的現象とそれによる材料抵抗値の変化、運転中の外的負荷や熱応力の繰返しにともなう皮膜の割れ・脱落といった力学的現象が絡み合う複雑な現象であり、明確な理解が得られていない。本研究では、この問題に対し、CMAS浸入による皮膜層の形態ならびに物性の変化を明らかにし、CMAS浸入に伴う部材の力学的状態の変化について検討するとともに、実機環境をより高度に再現した実験により損傷の発達挙動を明らかにすることを目的とした。さらに、実機で運用可能な損傷の検出技術およびCMAS損傷耐性の高いコーティング技術の基礎となるCMAS損傷に対する信頼性工学的な基準を提案することも本研究の目的のひとつとした。

3. 研究の方法

本研究では、内容を下記の4つの課題に分けて実施した。

- (1) TBC皮膜の機械的・熱的特性に及ぼすCMASの影響の解明
CMASが浸入したトップコート層を模擬したモデル材料を作製し、それを用いて機械的特性と熱的特性を実測した。
- (2) CMAS損傷素過程の解析的および実験的検証
TBC試験片に対してCMAS損傷再現実験を行い、TBC皮膜の割れやはく離の様子および微視的構造の変化の観察を行った。また、(1)で取得したCMASが浸入したTBCトップコートの機械的および熱的特性を組込んだ解析モデルを作成し、ガスタービン実機で想定される温度変化による熱応力の発達について解析を行った。
- (3) CMAS損傷の許容基準の検討
(2)で実施した実験の結果に基づき、TBCのはく離が生じた時のCMASの侵入深さに注目し、同じく(2)で実施したのと同様の解析手法を用いて、CMAS侵入の程度(深さ・領域の広さ)を変化させながら、TBCのはく離の駆動力を解析し実際のはく離現象と比較した。
- (4) CMAS損傷の検出・評価技術および損傷防止・抑制技術に関する検討
(3)で実施した解析手法を基に、CMAS浸入によるTBCトップコートの微視的構造の変化を伴う材料特性の変化を組込むことによる、CMAS損傷評価の高精度化の可能性について検討を行った。

4. 研究成果

(1) CMAS 浸入による TBC 皮膜の機械的特性の変化

CAMS が浸入したトップコート層の弾性係数を測定した。Y₂O₃ で部分安定化した ZrO₂ (以下 YSZ と表記) を大気プラズマ溶射法 (Air Plasma Spraying : APS, 以下 APS と表記) で成膜した TBC トップコートの全膜厚にわたり CMAS 成分を浸入させた試験片を準備し、その弾性係数を室温で測定したところ、図 3 のように、CMAS が浸入した APS トップコートの弾性係数 (①) は、CMAS 浸入操作と同条件の熱処理を行った APS YSZ (②) および成膜ままの APS YSZ (③) と比較して約 5 倍も高い値を示した。この値は、CMAS 成分をガラス化した材料で測定された弾性係数の値 (④ : 値は参考文献②より引用) と同程度であった。これは、TBC トップコート内の微小空孔に弾性係数の高い CMAS が浸入し凝固したことで、ある種の複合材料化したことで弾性係数の値が高くなったと考えられる。本研究では、TBC の成膜方向 (TBC の面外方向) を厚さ方向にとった板状試験片を用いて共振法により弾性係数を測定した。そのため測定された弾性係数はマクロな TBC の面内方向の弾性係数といえる。TBC 皮膜材料の弾性係数の測定には、微小圧子の押し込み試験法がよく用いられるが、一般的にこの手法は寸法効果 (微視的組織の影響を含む) の影響を避け難く、特に APS YSZ の多孔質構造の特徴は圧子押し込み領域と同等のサイズとなるためその影響が顕著となり、取扱いに注意を要する。加えて、TBC は異方性が強い材料であることも考慮する必要がある。一方で、本研究で得られた弾性係数の値の場合、方位は明確でなかつトップコート層全体の値として扱うことができ、解析モデルにも組み込み易い。さらに、本研究の独自の手法により、全膜厚にわたって CMAS が浸入したトップコートの弾性係数が得られていることも、他に例がない成果といえる。

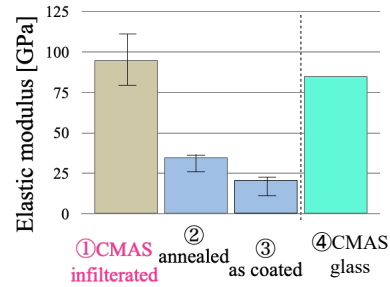


図 3 APS YSZ トップコートの面内方向の弾性係数の測定結果

(2) CMAS 浸入による TBC 皮膜の熱的特性の変化

CAMS が浸入したトップコート層の面外方向 (膜厚と垂直方向) の線膨張係数を測定した。その結果を図 4 に示す。ここでは、(1)と同様の試験片を用いており、図中の①は全膜厚にわたり CMAS を浸入させた APS YSZ 試験片の測定結果である。図 4 より CMAS の浸入によって APS YSZ トップコートの線膨張係数はやや低下することがわかる (図中の②で示した CMAS 浸入操作と同条件の熱処理を行った材料の結果との比較)。これは、(1)と同様にトップコート内部に CMAS が浸入して複合材料化したためと考えられる。なお、CMAS ガラスの線膨張係数は熱処理後ならびに成膜ままの APS YSZ よりも低い値を示した (図 4 の④参照)。図 5 は温度変化に伴う線膨張係数の変化を測定した結果を模式的に表したものである。全膜厚にわたり CMAS を浸入させた APS YSZ 試験片の結果 (①) には、700 °C 付近で変曲点が現れ、温度変化に対する線膨張係数の変化の傾きが大きくなる。一方、CMAS 材の場合、この温度は CMAS のガラス転移温度に相当し、それよりも高い温度では CMAS ガラスは急速に軟化し線膨張係数の測定が困難となった (④)。このことから①の変化の挙動には、複合化した CMAS の変化の挙動が現れており、700 °C 以下の温度域では CMAS の影響を受け低い線膨張係数を示し、それよりも高い温度域では CMAS が軟化することで CMAS の影響は弱まり APS YSZ 本来の線膨張係数の変化に近い特徴を示したと考えられる。なお、この変化の程度は単純な線形複合則の見積もりからは大きく外れるものであった。これらの知見は、本研究で対象としている材料系にとどまらず、複雑な複合材料 (液相と固相からなる材料系や複合化のスケールが微小であるなど) の各種材料物性値のより高度な評価手法への展開が期待される。

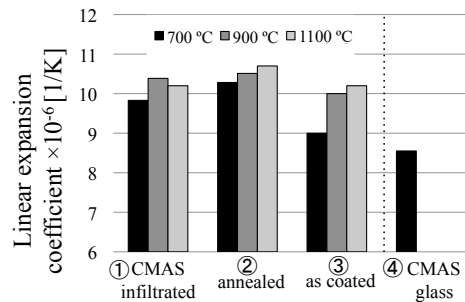


図 4 APS YSZ トップコートの面内方向の線膨張係数の測定結果

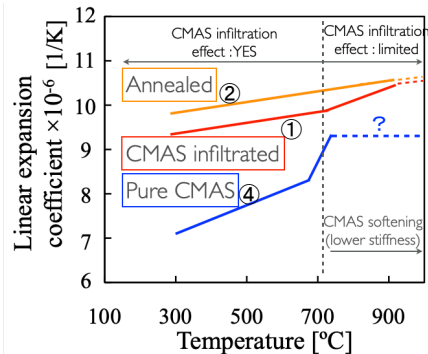


図 5 APS YSZ トップコートの線膨張係数 (面内方向) の温度依存性

(3) CMAS が浸入した TBC 部材での熱応力の発達

円環状の TBC 試験片を使って CMAS 損傷を再現した実験を行なった試験片の一例を図 6 に示す。この試験片は APS YSZ トップコートの表面に人工的に合成した CMAS パウダーを塗布し、大気炉で 1250 °C まで加熱した試験片である。この図から、CMAS 浸入領域でトップコート

のはく離き裂が発生していることがわかる. この実験の状態を図7(a)に示すような有限要素解析モデルを使用して解析を行なった. 簡単のため各材料層は均質材料とし材料物性値は(1)および(2)で得られた値を参考にして与え, 弾性体として解析を行なった.

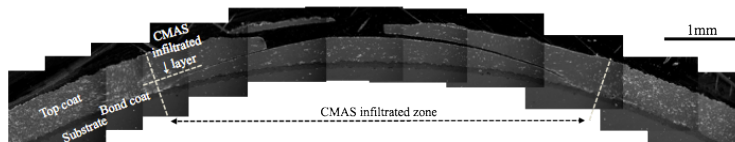


図6 CMAS 損傷再現実験後の TBC 試験片の断面観察結果 (トップコート: APS YSZ)

ここでは, CMAS が一部に浸入した TBC 部材が 1250°C から 27°C まで冷却された状態の解析結果の例を図7(b)および(c)に示す. この図では, CMAS の浸入深さをトップコートの膜厚に対して 0, 60 および 100%とした場合 (0%

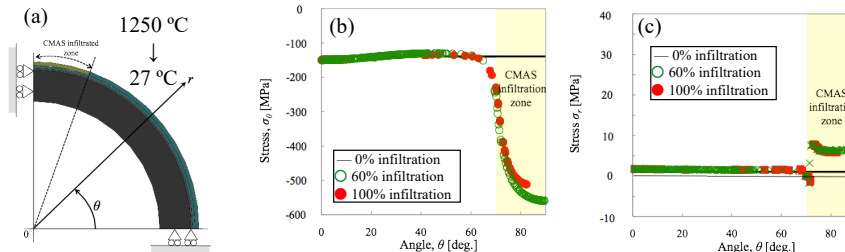


図7 CMAS が浸入した TBC 部材の (a)熱応力解析モデル, (b)円周 (皮膜の面内) 方向応力の解析結果および(c)半径 (皮膜の面外) 方向応力の解析結果

は CMAS 浸入なしに相当) の, 円周 (皮膜の面内) 方向の応力 (図7(b)) と半径 (皮膜の面外) 方向の応力 (図7(c)) の解析結果を示している. これらの結果では, CMAS 浸入領域で円周方向に圧縮の応力状態が, 半径方向には引張の応力状態が, それぞれ発達している様子がわかる. 図6で, はく離き裂は, CMAS 浸入層と未浸入層との界面近傍から生じていることから, 冷却過程において, 半径方向の応力成分が引張から圧縮へと変化するこの界面近傍で開口したしたき裂が, CMAS 浸入層の円周方向の圧縮応力によって座屈モードでさらに開口および進展する可能性が示唆された. はく離は TBC トップコートの最終的な破壊につながる重要な損傷形態であることと, はく離き裂の発生位置と CMAS の浸入深さには良い相関関係が見られることから, CMAS の浸入深さは TBC トップコートの損傷評価の指標として有効であると考えられる. また, CMAS 浸入層では室温状態で円周方向に顕著な圧縮の応力状態が発達する可能性があることから, 皮膜の (残留) 応力を測定することによって, 逆に CMAS の浸入状態を推定することができる. これら手法を組み合わせる事で CMAS 損傷した TBC トップコートの新たな余寿命診断技術の開発につながると期待される.

(4) CMAS 損傷した TBC 部材の解析モデル化

本研究の当初の計画では, CMAS 損傷再現実験を燃焼ガス流れ中で実施する事で, 温度分布と流れ場の影響を考慮したより実際に近い損傷現象の検証を実施することを予定していたが, 装置の予期しない不具合により実施できなかった. そこで, CMAS が浸入した TBC 部材をより実際に近い状態で再現する解析モデルを作成し, 複雑な損傷現象をデジタルシミュレーションにより検証することに取り組んだ. 本研究では CMAS の浸入による TBC トップコートの微視的構造変化と各種材料特性の変化とともにそれらの動的変化の再現に注力した. 具体的には, マルチスケール解析の手法に基づき, 図8に示すように CMAS が浸入した TBC トップコートの実際の微視的構造観察の結果から, 微視的構造を特徴付けるマイクロモデルを作成し, そのマイクロモデルについて解析に必要な材料物性値 (等価物性値) を解析によって求めた. そして, マイクロモデルから求めた物性値を組合せて TBC 部材全体のマクロモデルを作成し, このマクロモデルを実部材の使用条件に基づく境界条件のもとで解析に用いた. CMAS 損傷の進行具合に応じて, マクロモデルを構成する物性値を組み換えることで, 損傷過程を反映した解析モデルが作成できる. この手法の利点は, CMAS 浸入に伴う TBC トップコートの複雑な微視的構造の変化をマイクロモデルの物性値の変化として考慮しながらも, マクロモデル自体には複雑なモデリングは不要で解析工程の省力化と高速化により効率的に解析を実現できることにある. その解析結果の例を図9に示す. これは, 図7の解析と同様に最高温度 (ここでは 1300°C) から室温 (27°C) まで冷却した際トップコート内に生じる応力状態を解析した結果であり, 図9では特に面内方向の応力の解析結果を表している. ここでは, CMAS の浸入深さは TBC トップコート厚さの 60%一定として, CMAS 浸入領域の面内方向の長さ (広さ) を変化させた場合の解析結果をプロットしている ($l_c/l=0$ は CMAS 浸入なしに相当). この結果から図7(b)の結果と同様に TBC トップコートの CMAS 浸入領域では面内方向に顕著な圧縮の

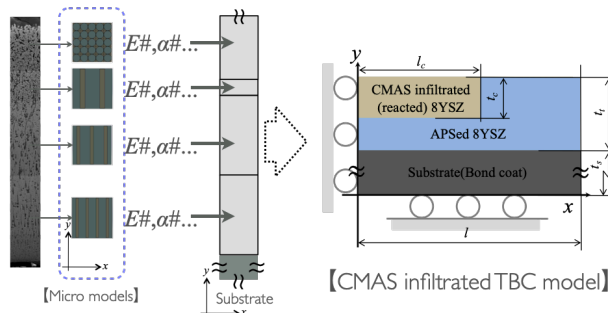


図8 CMAS が浸入した TBC 部材のマルチスケール解析モデルの模式図

応力状態を解析した結果であり, 図9では特に面内方向の応力の解析結果を表している. ここでは, CMAS の浸入深さは TBC トップコート厚さの 60%一定として, CMAS 浸入領域の面内方向の長さ (広さ) を変化させた場合の解析結果をプロットしている ($l_c/l=0$ は CMAS 浸入なしに相当). この結果から図7(b)の結果と同様に TBC トップコートの CMAS 浸入領域では面内方向に顕著な圧縮の

応力状態が発達することがわかるが、図7 (b)と比べてトップコート内部の応力状態の変化をより詳細に分析することができ、例えば、最大の圧縮応力を生じる点がCMAS 浸入層と未浸入層との界面近傍のやや CMAS 浸入層側に位置することがわかる。図9は、モデルの温度が均一に変化する条件のもとで解析を行なった結果であり実部材の温度変化とは異なる。先に述べたとおり、ここで紹介した解析モデルの利点は解析の省力化を実現できる点であり、その分の解析リソースを非定常伝熱解析などその他の実機負荷条件の再現に割り振ることで、CMAS 損傷評価手法として有効に機能する解析が実現可能であると考えられる。

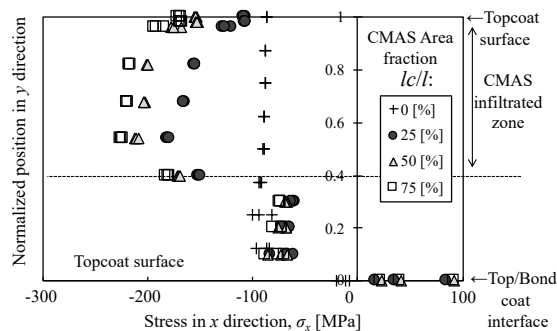


図9 マルチスケール解析モデルを用いた CMAS が浸入した TBC 部材のトップコート内部の面内方向の応力状態の解析結果 (CMAS 浸入深さ: トップコート厚さの 60%, 1300→25°C)

本研究では、TBC 部材の CMAS による損傷現象について、そのメカニズムを主に力学的な観点から検討するとともにその評価手法についても検討してきた。これまで公開情報が皆無であった CMAS 損傷した TBC トップコートの材料物性値を測定し、それを用いた解析も実施し CMAS 損傷した TBC 部材の内部応力の発達の様子について明らかにした。この分野の研究は主に欧米を中心とした国外で多くの研究例があり、現在ではその対象が TBC (遮熱コーティング) から次世代航空機用ガスタービンエンジのセラミック基複合材用の耐環境コーティング (Environmental Barrier Coating : EBC, 以下 EBC と表記) へと変化している。EBC の CMAS 損傷には TBC のそれとの類似の点が多くあるが、損傷の影響は TBC より深刻であり重要な課題と認識されている。しかし、EBC の CMAS 損傷に関する研究の多くは化学的あるいは材料熱力学的観点からの研究が主流であることから、本研究のような力学的観点からのアプローチやそこから得られた TBC の CMAS 損傷に関する知見の重要性は高いと考えられる。また、本研究での一連の検討において、損傷現象の動的な進行過程の重要性、材料の微視的構造と材料特性の関係やその寸法依存性、特殊な複合材料の力学的・熱的負荷に対する応答など多くの課題が明らかとなった。これらは、より高度な材料開発や新しい材料評価技術の開発にとって重要なテーマとなるといえる。

<引用文献>

- ① N. P. Padture, et al., *Science*, Vol. 296 (2002) pp. 280-284.
- ② V. L. Wiesner and N. P. Bansal, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, (2015) pp. 2907-2914.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yuki HAYASHI, Satoshi YAMAGISHI, Masakazu OKAZAKI	4. 巻 3
2. 論文標題 Non-destructive detection of CMAS damage on thermal barrier coatings using AC impedance technique	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/mej.16-00280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 林 勇貴, Siddharth LOKACHARI, 山岸郷志, 岡崎正和, 深沼博隆	4. 巻 66
2. 論文標題 大気プラズマ溶射遮熱コーティングのCMAS損傷発達挙動に及ぼすトップコート溶射条件の影響	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 80-85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山岸郷志, 岡崎正和
2. 発表標題 無機質燃焼生成物の浸入による遮熱コーティング皮膜の微視的構造および機械的特性の変化
3. 学会等名 第57回高温強度シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 YAMAGISHI Satoshi
2. 発表標題 Failure of thermal barrier coatings for gas turbine by environmental impurities
3. 学会等名 2nd Indo Japan Bilateral Symposium on Materials and Manufacturing for Next Generation Electric and High Speed Railway（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 YAMAGISHI Satoshi
2. 発表標題 Influence of CMAS (CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂) infiltration on the qualities of thermal barrier coatings for gas turbine
3. 学会等名 International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山岸郷志
2. 発表標題 遮熱コーティングの電気的特性の変化を介した損傷検出
3. 学会等名 日本材料学会 高温強度部門委員会 公開部門委員会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山岸郷志
2. 発表標題 無機質燃焼生成物の侵入による遮熱コーティングの熱機械的特性の変化
3. 学会等名 日本機械学会M&M2017材料力学カンファレンス
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山岸郷志
2. 発表標題 無機質燃焼生成物の侵入による遮熱コーティング皮膜の熱機械的特性の変化に伴う内部応力の発達
3. 学会等名 日本材料学会 高温強度, 破壊力学合同シンポジウム2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山岸郷志
2. 発表標題 Influence of CMAS (CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂) infiltration on the stress state in thermal barrier coatings for gas turbine
3. 学会等名 Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 山岸郷志
2. 発表標題 無機質燃焼生成物の侵入による遮熱コーティングの内部応力の発達
3. 学会等名 日本機械学会M&M2016材料力学カンファレンス
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 山岸郷志
2. 発表標題 遮熱コーティング皮膜の無機質燃焼生成物による反応・損傷プロセスに及ぼすコーティング成膜方法の影響
3. 学会等名 日本材料学会 高温強度シンポジウム2016
4. 発表年 2016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