

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760078
 研究課題名（和文） 超高温下における遮熱コーティングの全方向弾性係数の
 超音波計測と皮膜設計指針の導出
 研究課題名（英文） Ultrasound Measurement of All Directional Elastic Moduli on Thermal
 Barrier Coatings at High Temperature for Designing the Coatings
 研究代表者
 脇 裕之（WAKI HIROYUKI）
 大阪電気通信大学・工学部・准教授
 研究者番号：30324825

研究成果の概要（和文）：試験片を三点で支持し共鳴させる三点支持型共鳴超音波スペクトロスコープにより、800 までの高温下において、全方向の弾性係数を評価する手法を構築した。構築した手法を用いて、耐熱 CoNiCrAlY 皮膜および遮熱ジルコニア皮膜について、膜厚方向と皮膜面内方向の弾性係数を明らかにした。また、溶射粉末粒径や熱処理によって弾性異方性を制御できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：Resonance ultrasound spectroscopy by needle-transducer tripod was developed into high temperature measurement, up to 1073K, in order to clarify the all directional elastic moduli. The technique was applied to heat resistant coating, CoNiCrAlY, and thermal barrier coating, zirconia. The elastic moduli in the directions of out-plane and in-plane of the coatings were evaluated. It was found that the anisotropy of elasticity was able to be controlled by spraying powder size and thermal treatment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009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ープ，高温強度，長寿命化，プラズマ溶射，はく離，酸化

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CO₂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。動翼表面への遮熱コーティングの適用

には高い信頼性が要求されており、コーティング技術、構造設計、冷却技術設計など様々な方面から研究開発が進められている。しかし、その破壊機構に関しては、それに及ぼす影響因子が多い上、遮熱皮膜およびそのアンダーコートである耐熱皮膜自身の機械的性

質の把握が不十分であるため不明な点が多い。

皮膜の機械的性質の評価の困難は、皮膜単独試験片の作製やチャッキングなどに起因する。特に、膜厚方向の弾性係数の評価は困難で、ほとんど知られていない。膜厚方向の弾性係数は、界面破壊靱性や離心力の算定において必要な重要な物性値である。皮膜は積層粒子構造となっているため、膜厚方向とその他の方向の弾性係数は大きく異なると予想されるが、これまでは等方弾性体と仮定して、応力や靱性が評価されることがほとんどであった。高温下において皮膜の全方向の弾性係数が評価可能となれば、遮熱コーティング超合金の破壊機構の解明ならびに遮熱コーティング超合金を更に長寿命化する皮膜の設計指針を見出すことが期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の3つに大別できる。

- (1) 三点支持型共鳴超音波スペクトロスコピーにより、高温下において、皮膜の全方向の弾性係数を評価する手法を構築する。
- (2) 構築した手法を用いて、耐熱 CoNiCrAlY 皮膜および遮熱ジルコニア皮膜について、膜厚方向と皮膜面内方向の弾性係数を明らかにする。また弾性異方性も明らかにする。
- (3) 上記皮膜をコーティングした耐熱鋼について、酸化・熱サイクル下におけるはく離機構を解析し、皮膜の設計指針を検討する。

3. 研究の方法

- (1) 高温用三点支持型共鳴超音波スペクトロスコピー法の構築

物体の共鳴周波数は密度と寸法、弾性定数に依存する。密度と寸法を測定しておき、測定値と最も近い共鳴周波数群を与える弾性定数を逆計算によって求め、全ての弾性定数を決定する手法が共鳴超音波スペクトロスコピー法(RUS)である。なお、弾性係数は弾性定数で決まる値であり、全ての弾性定数が決定すると全ての弾性係数が求まることになる。三点支持 RUS/LDI 法は試料をチャッキングする必要がないため、脆弱な材料やコーティング材などへも適用できるのが特徴である。三点支持は二つの針状の圧電振動子と一つの支持針から構成され、試験片を自重で支持する。一本の振動子から連続正弦波振動を送り、他方の振動子で振動振幅を受信する。試験片の振動を妨げる外力は負荷されておらず、試験片の自重のみが音響結合に貢献するため高精度の共鳴周波数の測定が可能である。またレーザードップラー干渉計(LDI)で試験片の上面の上下方向の振動加速度分布を測定する。これで各共鳴周波数の振動モードと次数を誤り無く特定することができ、正確な逆計算を行うことができる。

本研究では三点支持 RUS/LDI 法を高温測定へ拡張した。図1に示すように試験片を高周波誘導加熱した。温度校正を行い、試験片中央部の上下面の平均温度が 450, 600, 800 になるように支持針先端の熱電対で温度を制御した。圧電振動子の先端に 100mm 長さの石英ロッドを取り付け、熱源と振動子を隔離し、試験片を連続正弦波で加振した。高周波加熱による電圧ノイズを避けるため圧電振動子では振動を受信せず、LDI により振動加速度を測定した。送信周波数をスイープすることで共鳴スペクトルを得た。

(2) 皮膜の全方向の弾性係数評価

耐熱 CoNiCrAlY 皮膜

耐熱コーティング CoNiCrAlY は大気プラズマ溶射(APS)で作製した。2mm 厚の軟鋼平板に 1.5~3mm 厚さの CoNiCrAlY を溶射した後に、所定のサイズに切断し、基材を機械研磨で除去し、自立皮膜を作製した。レーザを照射する面はパフ研磨までに行い鏡面とした。表1に示すように溶射粉末の平均粒径の大小、熱処理の有無で合計4種類の皮膜を評価した。

遮熱ジルコニア皮膜

遮熱ジルコニア皮膜は大気プラズマ溶射(APS)で作製した。自立皮膜の作製方法は耐熱皮膜と同様である。熱処理温度を 1100 とし、熱処理時間を 0, 1, 10 時間として3種類の皮膜を作製した。

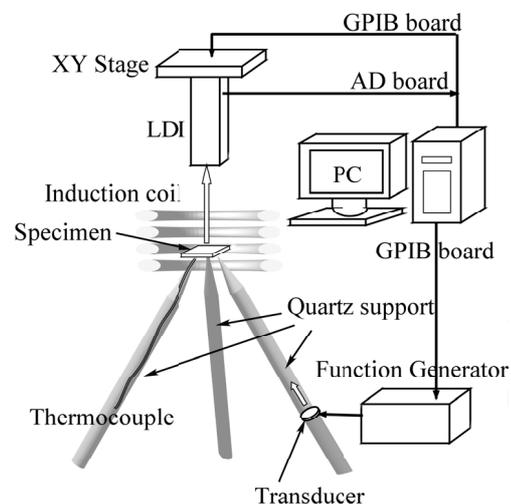


図1 高温用三点支持型 RUS / LDI 法

表1 CoNiCrAlY 試験片

Code	Powder diameter (μm)	Thermal treatment
APS-21	21	-
APS-t21		1050 , 3hr in air
APS-60	60	-
APS-t60		1050 , 3hr in air

(3) 遮熱コーティングを施した耐熱鋼の酸化・熱サイクル下におけるはく離機構の検討
 遮熱コーティングを施したステンレス鋼板について、高温で一定時間酸化させた後、常温まで冷却し残留応力を測定した。同一試験片について酸化時間を1, 10, 100, 300時間と増加させ、各酸化時間での表面残留応力をXRDで測定し、その変化を調べた。

また、溶射中に生じる残留応力と熱サイクルによって生じる残留応力の発生機構をFEM解析し、はく離機構を検討した。

4. 研究成果

(1) 高温用三点支持型共鳴超音波スペクトロスコープ法の精度

構築したシステムの有効性を確認するため、高温下での測定精度の確認を行った。高温下では図2に示すような共鳴スペクトルが得られた。これは800における耐熱皮膜(大気プラズマ溶射で作製したCoNiCrAlY, 7.9mm×7.0mm×1.4mm)の測定結果の典型例である。送信連続正弦波振動が試験片の固有振動数と一致した時、振動加速度がピークを示す。図中に印で示した周波数が測定された共鳴周波数群の一部である。また図中にはLDIより求めた振動モード図と得られた弾性定数マトリクスで計算した振動モード図の一例を示している。振動モード図の計算結果と測定結果は試験片上面の上下方向の変位を表しており、黒い部分が振動の節で、白い部分が腹を意味している。試験片の表面が酸化し、反射レーザの強度が低下してS/N比が低下するものの、両者の振動モードが正しく対応されていることが確認できる。また両者の共鳴周波数の誤差が小さく、良好に共鳴周波数の測定と弾性定数が決定できていることが分かる。この様にある耐熱皮膜では800まではLDIにより共鳴周波数を測定可能であることを確認した。試料表面がレーザの正反射を保つ材料であれば、さらに高温での測定も可能と期待できる。

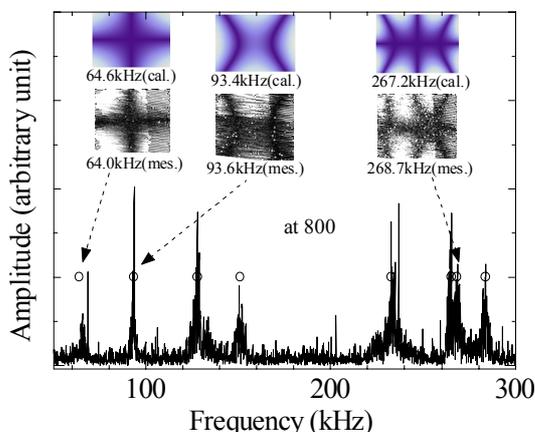


図2 共鳴スペクトル (800, CoNiCrAlY (APS))

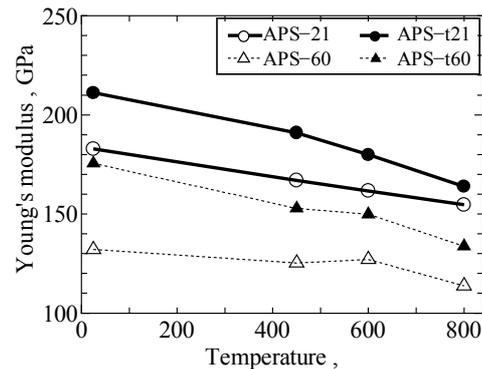


図3 ヤング率の温度依存 (等方弾性体と仮定)

(2) 皮膜の全方向の弾性係数評価

耐熱 CoNiCrAlY 皮膜

(a) 等方弾性体と仮定した場合

まず等方体材料と仮定し、常温から800までのヤング率とポアソン比を評価した。測定した試験片は表1に示したとおりであり、その寸法は約8.7mm×6.6mm×1.2mmとした。得られた弾性定数マトリクスから求めたヤング率を温度に対してプロットしたものを図3に示す。図3よりヤング率は、温度が上昇するほど低下することが確認できる。この比較的緩やかな温度依存は、準静的曲げ試験で得られたAPS皮膜の結果と同様であった。また各溶射粉末粒径とも熱処理を行ったものの方が大きくなることが分かる。また、粉末粒径が小さい方がヤング率が大きくなること分かる。これらの結果は機械的測定法によるCoNiCrAlYについての傾向と同一であった。

同様にポアソン比の温度依存を調べた。ポアソン比は、温度が高くなるほど大きくなること分かった。これは通常の金属材料と同様の傾向であった。また粉末粒径が大きい方がポアソン比は大きくなる傾向があることが分かった。またヤング率と異なり、ポアソン比については熱処理の有無の差は小さいことが分かった。

(b) 面内等方性の弾性対称性を仮定した場合

面内等方性の弾性対称性を仮定し、常温下において弾性定数の評価を行った。等方性と仮定したのは、図4に示す1-2軸を含む面内方向である。測定した試験片は表1に示す4種類であり、その寸法は約5.1mm×4.0mm×1.9mmとした。面内方向弾性係数 $E_1(=E_2)$ と面外方向(膜厚方向)弾性係数 E_3 をまとめて図5に示す。図より E_1 については粉末粒径が大きくなるほど小さくなっている。一方、 E_3 は粒径が大きくなるほど大きくなること分かった。また熱処理によって E_3 の方が E_1 より顕著に向上しており、 E_3 の方が熱処理の効果が大きいことが分かった。

E_3 と E_1 の比をとり、異方性の程度を調べたものを図 6 に示す。その比がゼロに近い場合、異方性が強いことを意味する。図より、粉末粒径が小さいほど異方性が強いことが分かる。また熱処理により異方性は弱くなり、粉末粒径が大きいものでは異方性がほぼ無くなりその比は 1 になっている。

図 7 は APS-21 皮膜について膜厚方向の組成像を示したものである（図 4 の 1-3 軸面と平行な面での断面写真）。図より酸化が顕著である様子が分かる。これは粒径が小さい場合の特徴であり、粉末の重さあたりの表面が増えるためと知られている。また、粒子が積層している様子が分かる。粒径の小さな APS-21 皮膜において、 E_3 が E_1 より著しく低かったのは、図 7 に示すように酸化が顕著であったためと考えられる。一方 APS-60 では、酸化が顕著ではなかったため、 E_3 の低下が少なかったと考えられる。

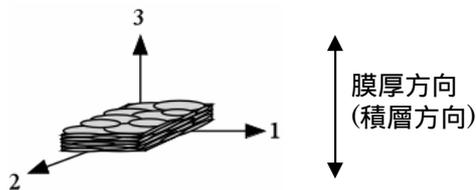


図 4 試験片の座標定義

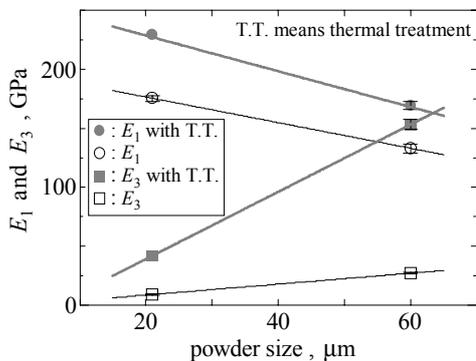


図 5 皮膜面内方向弾性係数 E_1 と膜厚方向弾性係数 E_3 (CoNiCrAlY)

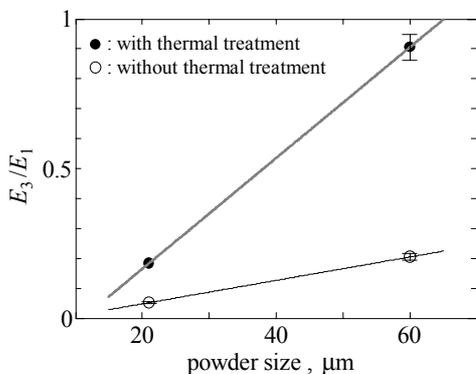


図 6 皮膜面内方向と膜厚方向の弾性係数の異方性 (CoNiCrAlY)

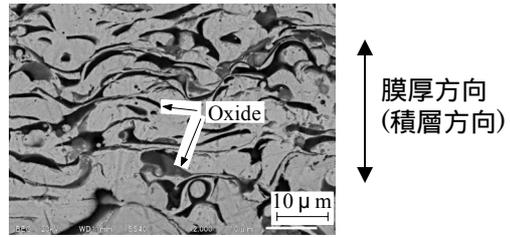


図 7 膜厚方向の組織 (APS-21 試験片)

熱処理による弾性係数の向上は、積層粒子同士の焼結が進んだことが主因と考えられる。本研究では粉末粒径と熱処理で組織を制御し、その異方性を制御できる可能性を示した。

遮熱ジルコニア皮膜

耐熱 CoNiCrAlY 皮膜と同様に、皮膜面内等方性の弾性対称性を仮定し、常温下において弾性定数の評価を行った。測定した試験片の寸法は約 $4.7\text{mm} \times 4.0\text{mm} \times 1.8\text{mm}$ とした。未熱処理皮膜では面内方向弾性係数 $E_1 (=E_2)$ が約 20GPa であったのに対して、面外方向（膜厚方向）弾性係数 E_3 は約 5GPa であり、異方性が強いことが分かった。また E_1 は熱処理によって上昇し、1 時間でその値は飽和していた。一方 E_3 については、熱処理による変化がほとんど無かった。これら熱処理による異方性的変化は耐熱皮膜と異なる傾向であった。

(3) 遮熱コーティングを施した耐熱鋼の酸化・熱サイクル下における離層機構の検討

遮熱コーティングを施したステンレス鋼板試験片について、表面（遮熱ジルコニア）の面内方向における残留応力を XRD により測定した。未熱処理皮膜（酸化・熱サイクル前）では残留応力が小さくゼロに近かった。溶射中の温度測定と FEM 解析を実施し、この残留応力の発生機構は、溶射粒子が基材に急冷される急冷引張応力と、皮膜と基材が常温へ冷却される熱応力から成ることを示した。また、急冷過程ではマイクロクラックの発生により応力が緩和されることが分かった。

次に、酸化・熱サイクルを与えた後には、表面（遮熱ジルコニア）の面内方向には圧縮残留応力が生じていた。酸化時間と熱サイクル数が増加してもその変化は小さかったが、高温から冷却した方が圧縮の残留応力は高い傾向があった。FEM 解析（等方弾性体を仮定）で表面の面内方向の残留応力を計算したところ、-100MPa を超える高い圧縮応力が生じたが、実測では生じなかった。これはマイクロクラックにより緩和されたためと考えられた。この面内に生じる高い圧縮応力が皮膜を座屈させることがはく離の一因と考えられた。今後さらに、研究成果(2)で得られた

皮膜の弾性異方性を考慮し応力解析することで、弾性異方性とはく離の関係が明らかになることが期待できる。

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4件)

脇 裕之, 久保智史, 荻 博次, 小林 明, 共鳴超音波スペクトロスコピーによる耐熱コーティングのヤング率異方性測定, 日本機械学会論文集 A, 査読有, 76 巻, 762 号, 2010, pp.151-157.

H. Waki, A. Kobayashi, A Study of Delamination Mechanism of Thermal Barrier Coating under Thermal Cycling and Aging Condition by Residual Stress History, KEY Engineering Materials, 査読有, Vols. 417-418, 2010, pp.173-176.

H. Waki, T. Kitamura, A. Kobayashi, Effect of Thermal Treatment on the High Temperature Mechanical Properties Enhancement in LPPS, HVOF, and APS CoNiCrAlY Coatings, J. of Thermal Spray Technology, 査読有, Vo. 18, Issue 4, 2009, pp.500-509.

H. Waki, H. Fujioka, A. Kobayashi, Stress Histories of Yttria-Stabilized Zirconia and CoNiCrAlY Coatings during Thermal Spraying, J. of Solid Mechanics and Materials Engineering, 査読有, Vol.3, No.2, 2009, pp.199-209.

[学会発表](計10件)

北村 健, 江川 直, 脇 裕之, 荻 博次, 超音波スペクトロスコピーによる耐熱コーティングの異方性評価, 日本材料学会第47回高温強度シンポジウム, 2009年12月3日, 別府国際コンベンションセンター.

H. Waki, A. Kobayashi, Effect of Pre-Thermal Treatments in Bond-Coat on Delamination Behavior of Thermal Barrier Coating under High Temperature Oxidation Conditions, The 7th International Symposium on Applied Plasma Science, 2009年9月2日, ハンブルク大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

脇 裕之 (WAKI HIROYUKI)

大阪電気通信大学・工学部・准教授

研究者番号: 30324825