

令和 6 年 4 月 29 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03768

研究課題名（和文）マルチスケール組織構造制御による革新的高遮熱・高耐久コーティングの開発

研究課題名（英文）Development of High Thermal insulating and High Durability Coatings by Controlling Multiscale Microstructure

研究代表者

山崎 泰広 (Yamazaki, Yasuhiro)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70291755

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：耐熱構造材料では、熱伝導率の低減が内部熱応力を上昇させて損傷の加速や寿命低下を引き起こすため“高い熱伝導率”により“熱応力を抑制”することが善とされてきた。

本研究では、一般的にトレードオフの関係にある低熱伝導率化と内部熱応力の抑制の両立が可能かという命題に対して、遮熱コーティングを事例として、遮熱層を柱状YbTa309とYSZ層の複合柱状組織を有する遮熱コーティングを開発し、その遮熱性・耐久性を検討した。その結果、柱状複合組織により低熱伝導性と熱応力抑制の両立が可能であることを実証し、開発コーティングが従来材を凌駕する特性を有することを実験的に明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案したナノからミリにわたるマルチスケールの結晶・組織構造制御により、従来、トレードオフの関係にあった低伝導性と熱応力緩和の両立が可能であり、従来遮熱コーティングをはるかに凌駕する耐熱サイクル性が得られることを実証した。さらに、時間軸（経時変化）も考慮した破壊挙動の理解とそれに基づく組織構造の最適化の指針を提示することが可能となった。

得られた成果から、マルチスケール組織構造制御の概念を耐熱構造材料に水平展開することにより、“低熱伝導かつ低熱応力”の機能を有する新しい耐熱構造設計につながることを期待される。

研究成果の概要（英文）：In heat-resistant structural materials, it is required to "suppress thermal stress" by "high thermal conductivity" because a reduction in thermal conductivity causes an increase in internal thermal stress, which accelerates damage and reduces service life. For the question of whether it is possible to achieve both low thermal conductivity and suppression of internal thermal stress, which is generally a trade-off relationship, a novel thermal barrier coating with a composite columnar structure of YbTa309 and YSZ layers was developed and investigated for its thermal barrier property and durability. As a result, it was experimentally clarified that the developed coating has superior properties to conventional materials, and it was demonstrated that the columnar composite structure can achieve both low thermal conductivity and thermal stress suppression.

研究分野：破壊力学，高温材料強度学

キーワード：遮熱コーティング 微粒子溶射 組織構造制御 熱応力緩和 遮熱特性

1. 研究開始当初の背景

天候の影響を受ける太陽光や風力などの再生可能エネルギーでは発電量の変動が不可避で、そのため調整火力発電としてのガスタービン発電の重要性が増している。

ガスタービンの基幹部材であるタービン動翼は、その構造部材の超合金の耐熱温度を遥かに超える高温ガスに曝されるため、翼表面で温度を遮蔽する遮熱コーティング (Thermal barrier coating, 以下, TBC) が不可欠となっている。そして、発電効率を向上するための稼働温度の上昇により、TBC の遮熱性向上の要求が益々高くなっている (要求 1: 遮熱性の向上)。一方、調整電源として運用する場合、再生可能エネルギー源の発電量の変動に合わせた運用が要求される。その場合、急速起動や頻繁な出力変動により大きな熱応力が生じ、それによる熱疲労破損が懸念される (要求 2: 熱応力抑制)。ここで克服が困難な大きな課題が残る。一般に、耐熱構造材料に生じる内部熱応力はおおよそヤング率と線膨張係数に比例し、熱伝導率に反比例する。従って、遮熱性の向上は内部熱応力の上昇を引き起こし、それによって損傷が加速する問題が生じる。あるいは、この損傷を抑制するためには低伝導率化が制限されるという問題が生じる。

問題解決に向けて TBC の特性向上のための検討が精力的に行われてきたが、ナノからミリにわたる各階層の組織構造を連動させて制御する技術がなく、この“各階層での分断”が、TBC における“低熱伝導化と熱応力抑制の両立”を困難にしている要因となっていた。

2. 研究の目的

上述の社会的・学術的背景から、本研究課題の核心をなす問いを『ナノからミリメートルにわたるマルチスケールで組織構造を制御することで、従来はトレードオフの関係にある低熱伝導性と熱応力抑制を両立した耐熱材料が開発可能か?』との問いに対し、ガスタービンの基幹部材である TBC を対象として取り上げ、マルチスケール組織構造制御により、工学的解『従来 TBC の特性を凌駕する高遮熱性・高耐久性を有する TBC の開発が可能であることを証明する』ことを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

本研究では図 1 に示すマルチスケール組織構造制御により、低熱伝導率と熱応力抑制の両立を図る。すなわち、ナノスケールでは、原子スケールよりやや大きいドメイン構造を導入し、ナノドメイン境界によるフォノン散乱により材料物性値としての熱伝導率を大きく低減させる。サブミクロンスケールでは、緻密層と微細粒層からなるバームクーヘン状組織を導入する。微細粒層は多数の空隙を含んでいることから、組織構造として熱伝導率の低減を図る。さらに、この微細粒層の柔構造により熱応力を緩和しつつ構造強度を維持する機能も付与させる。そして、サブミリスケールの柱状晶組織によりコーティングと基材の熱膨張係数のミスマッチに起因したマクロ的な熱応力を緩和する。

本研究では、ナノドメイン構造は材料系の選択により、バームクーヘン状の柱状組織は成膜技術により導入した。その際、耐熱材料においては“組織構造の安定性”が重要であることから、実機環境を念頭に温度・応力と微視組織との相互作用としての微視組織の経時変化も考慮して機能を最大化する必要があるため時間軸を加えて最適化を検討した。

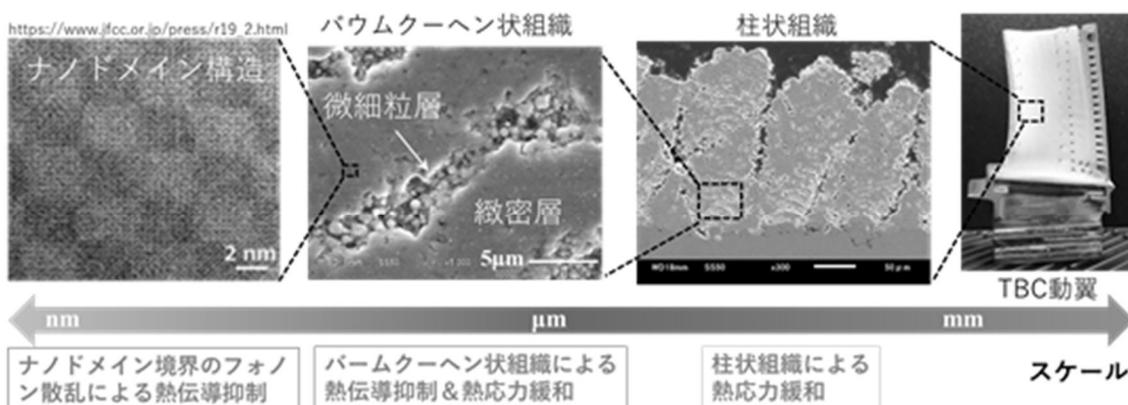


図 1 マルチスケール組織構造制御による低熱伝導率化と熱応力抑制の概念図

4. 研究成果

本研究では、図 2 に示す $\text{YbTa}_3\text{O}_9/\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 複合コーティング、 $\text{YbTa}_3\text{O}_9/\text{YSZ}$ 複合コーティング、 $\text{YbTa}_3\text{O}_9/\text{YSZ}$ 複合柱状コーティング (詳細は後述) を準備し、それらの耐熱サイクル特性を調査した。評価は、熱サイクル試験に加え、内部熱応力の実験的および解析的評価、微視組織分

析とした。各供試材は、実機稼働雰囲気下における経年変化を模擬するため、予め大気雰囲気中に 1000°C で 300h の曝露処理を施して実験に供した。

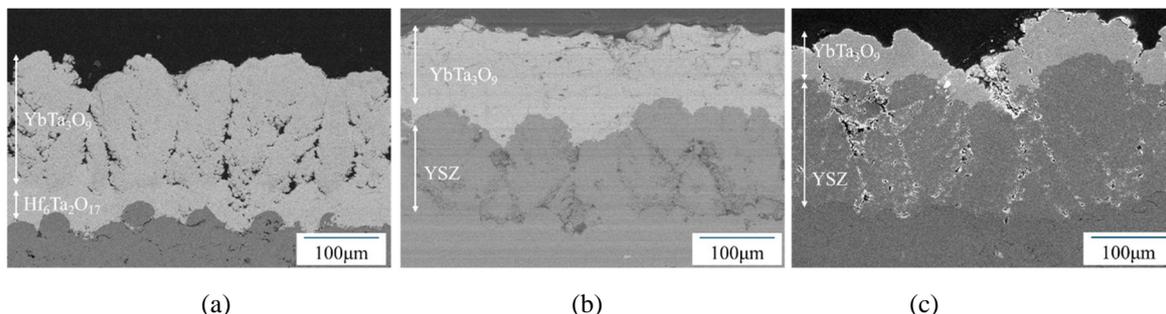


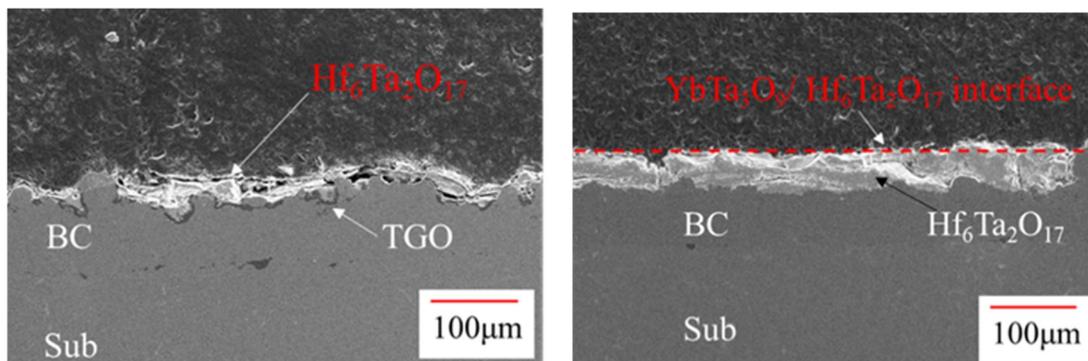
図 2 複合遮熱コーティングの断面組織：(a) YbTa₃O₉/Hf₆Ta₂O₁₇ 複合コーティング，
(b) YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティング，(c) YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティング

以下、得られた成果の概要を示す。

[1] YbTa₃O₉/Hf₆Ta₂O₁₇ 複合コーティング

Ni 基超合金 (IN738LC) 基材の上にボンドコートとして CoNiCrAlY を約 100µm 厚で HVOF 法にて成膜したのち、耐水蒸気酸化を目的とした緻密 Hf₆Ta₂O₁₇ (約 20µm 厚) 層と柱状 YbTa₃O₉ (約 200 µm 厚) を成膜した YbTa₃O₉/Hf₆Ta₂O₁₇ 複合コーティングを対象とした。

高温曝露処理後の YbTa₃O₉/Hf₆Ta₂O₁₇ 複合コーティングではトップコーティングの剥離が生じた。更に、As-sprayed 材に対して熱サイクル試験を実施したところ YbTa₃O₉/Hf₆Ta₂O₁₇ 複合コーティングは従来 TBC に比較して早期に剥離が生じた。試験後の微視組織分析した結果 (図 3)，YbTa₃O₉/Hf₆Ta₂O₁₇ 複合コーティングでは Hf₆Ta₂O₁₇ 層内と Hf₆Ta₂O₁₇/TGO 界面において剥離が生じていた。以上より、柱状 YbTa₃O₉ 部ではなく緻密 Hf₆Ta₂O₁₇ 層の存在が耐剥離性の低下を引きおこしたものと考えられる。



(a) 高温曝露処理後

(b) As-sprayed 材の熱サイクル試験後

図 3 剥離後の断面観察結果

[2] YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティング

Ni 基超合金 (IN738LC) 基材の上にボンドコートとして CoNiCrAlY を約 100µm 厚で HVOF 法にて成膜したのち、柱状 YSZ (約 100µm 厚) 層と柱状 YbTa₃O₉ (約 100 µm 厚) を成膜した YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティングを対象とした。

YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティングの As-sprayed 材に熱サイクル試験を実施したところ、従来 TBC に比較して早期に剥離が生じ、その剥離寿命は 270 サイクルであった。試験後の断面観察から、剥離は YbTa₃O₉/YSZ 界面で生じていた。一方、高温曝露後に熱サイクル試験を実施したところ、熱サイクル寿命が大幅に向上し、剥離寿命は従来 TBC を超える約 7200 サイクルであった。なお、図 4 に示すように、破損は試験片外周部から生じ、断面を見ると YbTa₃O₉/YSZ 界面に加え、YSZ/ボンドコート界面でも生じていた。YbTa₃O₉/YSZ 界面近傍の元素分析を実施したところ、高温曝露により Yb 元素および Zr 元素の拡散による反応層の形成は認められなかった。この結果から、YbTa₃O₉ および YSZ の両者に含まれる O 元素の拡散が生じ、界面強度が向上した可能性が考えられる。

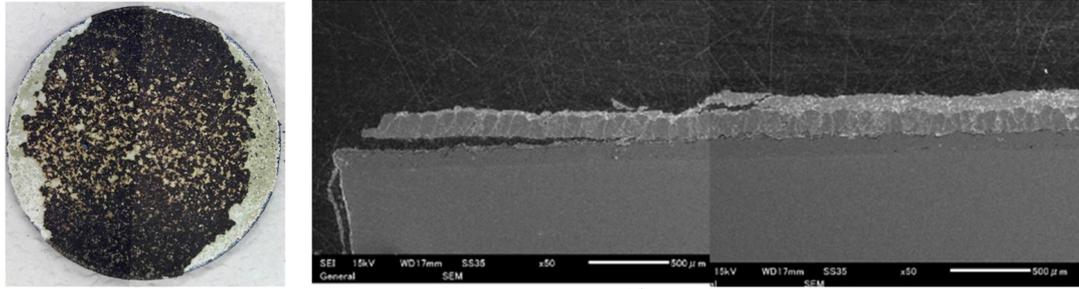


図4 YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティングの熱サイクル破損形態

[3] YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティング

Ni 基超合金 (IN738LC) 基材の上にボンドコートとして CoNiCrAlY を約 100μm 厚で HVOF 法にて成膜したのち、柱状 YSZ (約 200μm 厚) 上に柱状 YbTa₃O₉ (約 50 μm 厚) を複合成膜した YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティングを対象とした。

高温曝露処理を施した YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティングに対して熱サイクルを 20,000 サイクル負荷した後の概観を図 5 に示す。試験片の端部では YbTa₃O₉ 層の局所的な脱離が確認される一方で、試験片中央部においては剥離が生じていない。なお、断面を観察すると、一部、YbTa₃O₉/YSZ 界面における局所的な剥離は認められるものの、柱状組織を超えての大規模な剥離は生じていない。以上より、YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティングの熱サイクル寿命は 20,000 サイクルを超えること、その耐熱サイクル性は従来 TBC の 4 倍を超える優れた特性であることが明らかとなった。

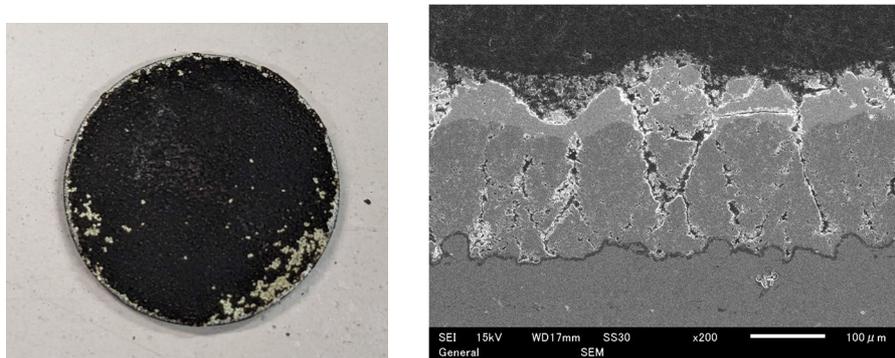


図5 YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティングの熱サイクル破損形態

YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティングと YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティング、および、従来 TBC をモデル化し、有限要素法を用いた熱伝導・構造連成解析を行い、熱サイクル中に生じる内部熱応力分布へ及ぼす微視組織構造の影響を検討した。その結果、柱状組織により熱ひずみ収容性が確保されること、YbTa₃O₉/YSZ 複合コーティングに比べ、柱状複合組織を有する YbTa₃O₉/YSZ 複合柱状コーティングでより熱応力が抑制されること、さらに、仮に界面き裂が発生しても柱状組織内でき裂の進展がとどまることが示された。

さらに、数値解析を用いて微視組織構造サイズの影響を検討し、結果に基づき最適な結晶組織サイズの方向性を提示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamazaki Yasuhiro, Shinomiya Keisuke, Hamaguchi Tatsuya, Habu Yoichiro, Takagi Kaito	4. 巻 456
2. 論文標題 Effect of the microstructure of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings on their thermal cycling damage	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 129269 ~ 129269
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2023.129269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山崎 泰広、篠宮 啓介、奥村 忠晴、鈴木 賢治、菖蒲 敬久、中村 唯我	4. 巻 60
2. 論文標題 面内引張負荷を受けるサスペンションプラズマ溶射遮熱コーティングの内部応力分布	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本溶射学会誌 溶射	6. 最初と最後の頁 3 ~ 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11330/jtss.60.3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamazaki Yasuhiro, Morikawa Masahiro, Hamaguchi Tatsuya, Habu Yoichiro, Ohide Yuhei, Takagi Kaito	4. 巻 439
2. 論文標題 Relationship between the mechanical properties and structure of a suspension plasma-sprayed thermal barrier coating with columnar microstructure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 128430 ~ 128430
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2022.128430	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 奥村忠晴, 篠宮啓佑, 山崎泰広
2. 発表標題 サスペンションプラズマ溶射TBCの耐熱サイクル特性と微視組織の関連性
3. 学会等名 日本機械学会2022年度年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Yamazaki, K. Shinomiya
2. 発表標題 Effect of microstructure on thermal fatigue life of a suspension plasma sprayed thermal barrier coating with, columnar structure
3. 学会等名 The Japan Society of Mechanical Engineers ICM&P 2022 International Conference on Materials & Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 篠宮啓佑, 山崎泰広, 濱口竜哉, 土生陽一郎, 大井手雄平, 高木海人
2. 発表標題 サスペンションプラズマ溶射 TBC の熱サイクル損傷機構の検討
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠宮啓佑, 山崎泰広, 濱口竜哉, 土生陽一郎, 大井手雄平, 高木海人
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物TBCの熱サイクル損傷挙動
3. 学会等名 第59回日本材料学会高温強度シンポジウム
4. 発表年 2021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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------