

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：郭 樹啓

2. 養成カリキュラム名：ナノコーティングのパフォーマンスの評価

3. 養成カリキュラムの達成状況

予定通りの成果は達しています。

4. 成果

【成果概要】耐熱熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC、以後、TBC と記述する) は優れた耐熱性を持ち、高効率燃焼機構用のコーティング材として注目を集めている。さらに、ナノ構造を持つ新規耐熱TBCは耐熱性を一層向上することが期待できる。これらのコーティングの実現には、力学特性の評価・測定を通じたコーティングの設計、シミュレーション、寿命予測及び信頼性保障に関する研究が不可欠である。しかし、コーティング材はバルク材と異なり、既存のバルク材用の評価方法は適用ではないため、新しい評価方法が必要である。

本研究では、プラズマ溶射 TBC (APS-TBC)、EB-PVD-TBC および CVD-TBC を使い、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察を行い、組織構造の特徴を明らかにするとともに、高温熱暴露後の組織変化に及ぼす温度、保持時間の影響を調べることを行った。その後、開発したコーティングのパフォーマンス評価技術を用い、APS-TBC と EB-PVD-TBC のコーティング材および TGO (Thermally Growth Oxide: TGO、以後、TGO と記述する) のヤング率を測定し、熱暴露の影響を調べた。さらに、蛍光分光技術を利用して、TGO 中の残留応力の測定技術を確立し、残留応力に及ぼす熱暴露の影響を解明した。また、コーティングと基板間の界面力学特性の評価方法を開発した。これを通して、コーティングと基板間の界面力学特性の正確的な測定方法を確立し、APS-TBC と EB-PVD-TBC の界面力学特性を測定した。これらの研究結果に基づいてコーティングの破壊のメカニズムを解明した。

A: コーティングの微細構造

APS-TBC と EB-PVD-TBC コーティングの微細構造を OM および SEM の観察によって明らかにした。APS-TBC は数多くの splats から構成され、ポアとクラックの二種類欠陥が観察された。ポアは TBC 内でランダムに分布したが、クラックは、特に、横断面中のクラックは基板に平行で並んでいた (Fig.1)。1150°C での熱暴露後、ポア欠陥の分布やサイズや形状などは殆ど変化しないが、クラック欠陥は熱暴露中に生じる焼結現象により減少した。特に、熱暴露初期 (10 h) 焼結によってクラック欠陥が明らかに減少した。その後、高温で保持時間の増加に伴い、徐々に減少した。一方、EB-PVD-TBC は柱状結晶粒子から構成され、数多くのポアが柱状結晶間に存在することが明らかになった (Fig.2)。ポアが多い場合には、柱状結晶間の剥離も観察された。1200°C で 100 時間、もしくは 1400°C で 25 時間熱暴露後、焼結によってポアが明らかに減少した。特に、1400°C で 100 時間を

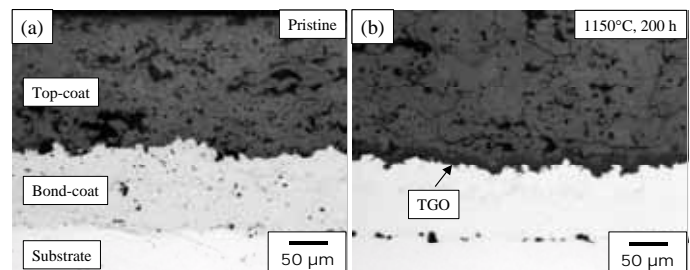


Fig. 1. Examples of microstructure of cross-section for APS-TBC (a) before and (b) after thermal exposure at 1150°C.

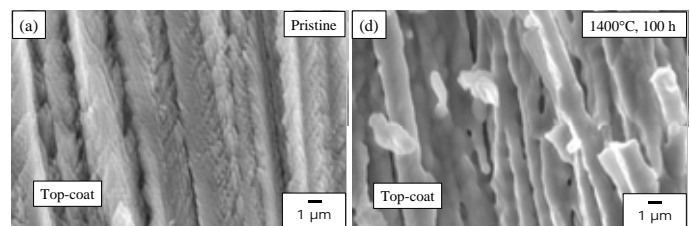


Fig. 2. Examples of microstructure of cross-section for EB-PVD-TBC (a) before and (b) after thermal exposure at 1400°C.

熱暴露した後、柱状結晶間に存在する大部分のポアは観察されなかった。

### B: コーティングの力学特性の評価

【コーティングの力学特性の評価】ナノインデンテーションによって、APS-TBC と EB-PVD-TBC コーティングのヤング率を測定した。APS-TBC および EB-PVD-TBC 層の成長方向（厚さ方向とする）と成長方向に垂直な方向（垂直方向とする）の測定を行った。APS-TBC の場合、厚さ方向(Cross-Section)のヤング率は垂直方向(Plan-Section)のヤング率により大きいことが明らかになり、コーティングにはヤング率の異方性が存在することが検証できた(Fig.3a)。APS-TBC のヤング率の異方性は厚さ方向にクラック欠陥のより高い秩序配列によって生じたことが明らかになった。また、ヤング率の異方性は EB-PVD-TBC コーティングにも観察されたが(Fig.3b)、厚さ方向のヤング率は垂直方向のヤング率により小さかった。この異方性は EB-PVD-TBC コーティングの柱状結晶間に存在するポアに密接に関連することが明らかになった。

【高温熱暴露の影響】APS-TBC および EB-PVD-TBC は高温耐熱コーティング材として高温使用環境下での組織および力学特性の安定性の評価を行った。APS-TBC の場合、1150°C で 10 時間の熱暴露後、ヤング率は大きくなった。特に、垂直方向のヤング率は急激に増加し、厚さ方向のヤング率により大きくなり、異方性が存在した。その後、保持時間の増加に伴い、ヤング率は徐々に増加し、50 時間を超えると、ヤング率の異方性は無くなった。熱暴露後の TBC の微細構造の観察によると、TBC 中のクラック欠陥は顕著に減少した。これは熱暴露後の TBC のヤング率増加の原因であった。

一方、EB-PVD-TBC の場合、熱暴露後のヤング率の増加分は熱暴露温度およびその温度で保持時間の増加に伴い大きくなった。特に、垂直方向のヤング率は熱暴露後顕著に増加した。また、TBC 層の力学特性に熱暴露の影響を及ぼす原因を調べるために、熱暴露前後の TBC 層の微細構造を観察した。熱暴露後の TBC 層には未熱暴露の特徴的な組織である柱状結晶が見られなかった。特に 1400°C で 100 時間熱暴露した TBC 層には、柱状結晶はほとんど観察されなかった。これは高温熱暴露中で TBC 層の焼結によるものであると考えられた。この焼結による TBC 層内部の欠陥、(例えば、ポア、クラックなど)が著しく減少したため、柱状結晶が無くなり、コーティングのヤング率は大きくなった。

### C: TGO中の残留応力の測定および力学特性の評価

TGO 中の残留応力の存在はコーティング層の剥離の要因であることが明らかになった。蛍光分光技術を利用して、TGO 中の残留応力を測定する技術を確立した。得られた結果は TGO 中の残留応力は加熱保持時間に依存することがわかった(Fig.4)。加熱保持時間は長いほど、残留応力は大きかった。また、TGO 中の残留応力は TGO の形態および結合状況に依存したことが明らかになった。TGO の平坦な場所で測定した残留応力は凹凸の所に得られた値より大きかった。

また、コーティングの寿命に大きな影響を持つ TGO のパフォーマンスの評価も行った。TGO は高温熱暴露中にてボンドコート酸化によるものであることが明らかになった。TGO の厚さは温度およびその温度で保持時間に依存し、温度および保持時

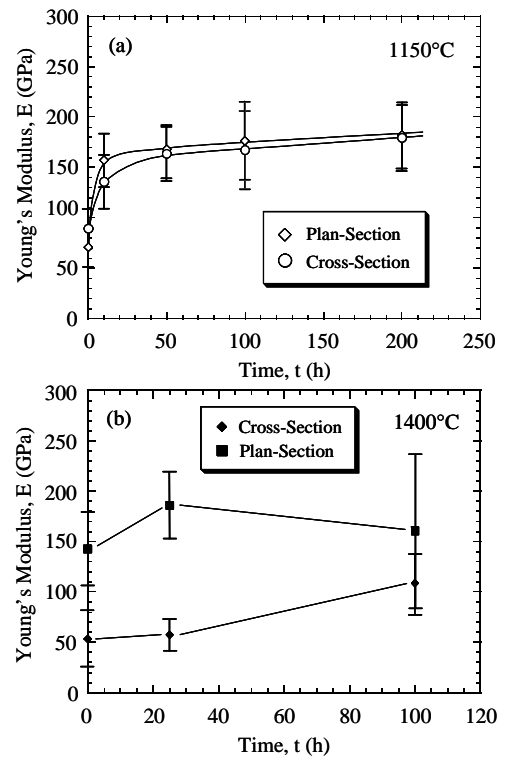


Fig. 3. Plots of Young's moduli measured on the plan-section and cross-section of the top-coat as a function of the thermal exposure time for (a) APS-TBC and (b) EB-PVD-TBC.

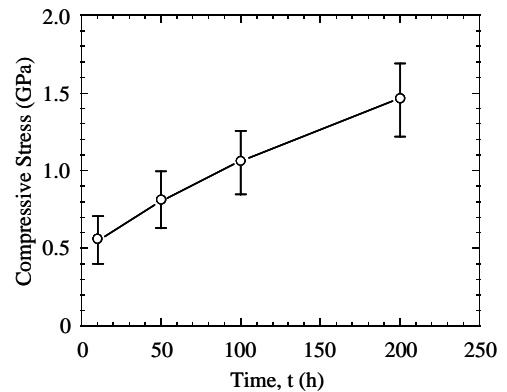


Fig. 4. Plot of the residual compressive stress in the TGO as a function of the thermal exposure time at 1150°C for APS-TBC.

間の増加に伴い厚くなった。TGO の成長はボンドコートからの Al、Cr、など組成合金元素のトップコートへの拡散とトップコートを通じて酸素のボンドコートへの拡散に支配されていると考えられた。一方、TGO のヤング率はコーティングのパフォーマンス評価に使われたナノインデンテーションを用い、測定した。TGO のヤング率は加熱保持時間に依存し、保持時間の増加に伴い、大きくなったことを明らかにした(Fig.5)。これは、加熱保持時間の増加に伴う TGO 中の圧縮残留応力の増加によるクラックを閉じた効果により生じたものと考えられた。

#### D: 界面力学特性評価

開発した“ Barb法 ”という界面力学特性評価方法を用い、APS-TBCとEB-PVD-TBCの界面せん断強度および界面エネルギー開放率を測定した。APS-TBCの場合、界面せん断強度は 19.8 MPa、界面エネルギー開放率は 90 J/m<sup>2</sup>であることがわかった。一方、EB-PVD-TBCの場合、界面せん断強度は 12.5 MPa、界面エネルギー開放率は 36 J/m<sup>2</sup>であることがわかった。また、せん断面のSEM観察によって、APS-TBCの界面剥離は凹凸であり、TBCコーティング中に生じたが、EB-PVD-TBCの界面剥離は平滑あり、主にTGOとボンドコート間に生じたことが明らかになった。これはEB-PVD-TBCよりAPS-TBCの方に大きな界面せん断強度とエネルギー開放率を持つ原因と考えられた。

#### E: 高温下のコーティング損傷評価

CVD-TBC コーティングを用い、1150°C で、大気中にて、熱暴露し、コーティングの損傷挙動の観察を行った。また、コーティング材料の相変態を X-線で分析した。一方、比較ために、高温で熱サイクル試験も行った。同様な観察および分析をし、得られた結果を比較し、その相違点を明らかにした。得られた結果から CVD-TBC の主な結晶相は正方相であることが明らかになった。熱暴露および熱繰り返し後、TBC は正方晶 ( t 相 ) から単斜晶 ( m 相 ) への相変態を生じた。熱暴露時間および熱繰り返し数の増加に伴い単斜晶が増加した。熱暴露および繰り返した熱暴露後には、TBC の剥離が観察された(Fig.6)。熱暴露の場合、剥離は 50 h で生じたが、熱繰り返しの場合、10 回で、部分的な剥離が生じる現象が観察された。基板から TBC の剥離は TGO の生成と相変態によるコーティングの体積膨張による過大な残留応力を生じたことであった。

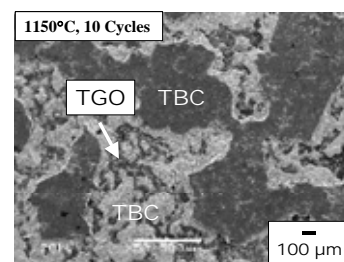


Fig. 6. An example of the TBC failure of the CVD-TBC after isothermal and/or cyclic exposure at 1150°C in air.

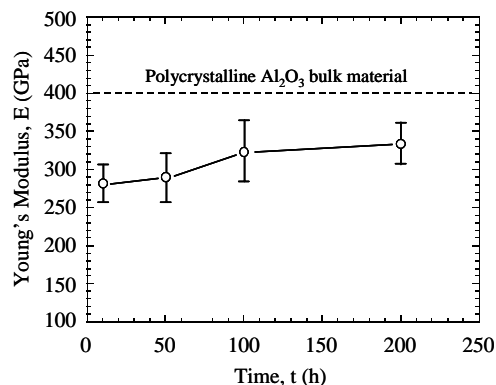


Fig. 5. Plot of the Young's modulus of the TGO as a function of the thermal exposure time at 1150°C for APS-TBC.

### 5. 成果の対外的発表等

#### (1) 論文発表

- S. Guo and Y. Kagawa, Surface Coating and Technology, vol.182(1), pp.92-100 (2004) .
- S. Guo and Y. Kagawa, Scripta Materialia, vol.50(11), pp.1401-1406 (2004) .

#### (2) 口頭発表

- 郭 樹啓、香川 豊、塗溶、後藤 孝、日本金属学会春季 2004 年(第 134 回)大会、東京、2004.3.30-4.1.
- 曹 寧源、郭 樹啓、香川 豊、日本金属学会春季 2004 年(第 134 回)大会、東京、2004.3.30-4.1.

#### (3) 特許等

なし。