EB-PVD によるイットリア部分安定化ハフニア 遮熱コーティング材の特性評価

松本 一秀 石渡 裕 伊藤 義康

株式会社東芝 電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 36-42
Special Issue on Nano-Coating
© 2005 The Japan Institute of Metals

Characterization of Yttria Partially Stabilized Hafnia Thermal Barrier Coating Using EB-PVD

Kazuhide Matsumoto, Yutaka Ishiwata and Yoshiyasu Itoh

Power & Industrial Systems R & D Center Industrial and Power Systems & Services Company Toshiba Corporation,
Yokohama 230-0045

In general, 8 mass% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8YSZ) coating materials are used as the top layer of thermal barrier coatings (TBCs). The development of hafnium oxide TBC was started in order to realize the high reliability and durability in comparison with 8YSZ, and the 7.5 mass% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (7.5YSH) was selected for top coating layer. By the investigation of Electron Beam-Physical Vapor Deposition (EB-PVD) process, 7.5YSH top coating with about 200 μm thickness was formed. The 7.5YSH coating layer formed at substrate temperature of 956°C was composed of large solid columns aligned in the $\langle 200 \rangle$ and $\langle 311 \rangle$ direction of tetragonal crystallite. The thermal conductivity of 7.5YSH coating was lower than that of 8YSZ coating at temperature range of 1000°C~1300°C. From the result of sintering behavior obtained by heating test for 7.5YSH coating, it was recognized that the thermal durability for sintering behavior of 7.5YSH coating was improved up to about 100°C in comparison with 8YSZ coating.

(Received July 14, 2004; Accepted November 15, 2004)

Keywords: gas turbine, thermal barrier coating, electron beam physical vapor deposition, hafnium oxide, microstructure, thermal conductivity, sintering

1. 緒 言

世界的規模でのエネルギー消費および地球温暖化ガス (CO_2) の削減は、緊急の課題となっている。このような要求に応えるために、エンジン用ガスタービンや発電用ガスタービンの高効率化開発が進められている。高効率化のためには燃焼ガス温度の高温化が有効であり、ガスタービン翼基材、翼の冷却技術および翼表面への遮熱コーティング (TBC) 開発が必須技術となっている。

一般に TBC は、燃焼ガスから翼への熱流速を低減する約 250 μm 厚さのセラミックストップ層と約 150 μm 厚さの金属ボンド層とから構成された 2 層構造となっている。金属ボンド層は主に 2 つの機能、すなわち、翼基材の高温酸化や高温腐食の防止、および翼基材とセラミックストップ層間の密着性向上を有している。

一般に金属ボンド層の材料には MCrAlY (M: Ni や Co 等) 合金が用いられており、セラミックストップ層の材料にはイットリア部分安定化ジルコニア (YSZ) が用いられている。YSZ の熱伝導率は約 2 W/mK と翼基材のそれよりも低い値であり、より低熱伝導率のセラミックスを採用することで、燃焼ガスの更なる高温化が可能となる。

セラミックストップ層のコーティングプロセスには、大気

プラズマ溶射、化学蒸着および電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD) がある。大気プラズマ溶射はよく知られたプロセスで広く用いられており、これによって形成された皮膜は、溶射粒子が積層した皮膜構造となっている。EB-PVD プロセスはセラミックスのコーティングでは先進的な方法であり¹⁾、これは真空中において電子ビームをセラミックスインゴットに照射し、インゴット表面を溶融・蒸発させて、基材上にセラミックスを蒸着する方法である。EB-PVD により形成された皮膜は柱状晶組織となり、柱状晶間にはギャップが存在している。この柱状晶間のギャップは、セラミックストップ層と基材間の熱膨張差を緩和する機能を持つため、EB-PVD 皮膜は熱応力緩和特性に優れている。一般に、セラミックストップ層の材料は、8 mass% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8YSZ) がその優れた総合特性から広く使用されている。しかしながら、TBC が施工されている高温部品は、1000°C 以上の高温燃焼ガス中で繰返し使用されるため、TBC の剥離、腐食、侵食、酸化等が発生する場合がある²⁾。また、TBC 表面温度が 1200°C 以上の場合に 8YSZ は焼結し、割れ発生による剥離を生じる場合のあることが知られている³⁾。

TBC の高温耐久性を向上させるためには、従来の 8YSZ 皮膜に替わる新しいコーティング材料の開発が重要である。Fig. 1 に、種々の酸化物セラミックス焼結材の室温における熱伝導率と融点の関係を示す⁴⁾。ハフニア (HfO_2) は融点

Fig. 1 Melting point and thermal conductivity of various sintered oxide ceramics. Hafnia (HfO_2) has higher melting point of 2900°C and low thermal conductivity of about 1.5 W/mK in comparison with 8 mass% yttria partially stabilized zirconia.

2900°C 、熱伝導率 1.5 W/mK の物性値を持ち、ジルコニア (ZrO_2) に比べて高融点、低熱伝導率の材料であることから、我々は HfO_2 に注目し、 HfO_2 の TBC 開発にとりかかった。 HfO_2 および HfO_2 系セラミックスについては総合的なレビューが Wang と Stevens によって行われており⁵⁾、 HfO_2 - Y_2O_3 状態図は Stubican によって研究されている⁶⁾。 HfO_2 系セラミックスの機械的性質は多くの研究者によって調べられており、Scheideker らは 8 mass% イットリア部分安定化ハフニア (8YSH) のヤング率および HfO_2 が ZrO_2 と同じような結晶構造と相変態を有していること、常温で存在する HfO_2 単斜晶は機械的強度が弱い、8YSH は正方晶構造となるため高強度と高靱性を有することを報告している⁷⁾。 ZrO_2 の正方晶が存在する温度領域は 2400°C 程度が上限であるが、 HfO_2 正方晶は 2600°C 程度までの高温領域となっている。Ohnysty と Rose は立方晶 YSH の熱膨張を測定し、室温から 2500°C 程度の範囲まで相変態に基づく膨張収縮のないほぼ直線の熱膨張曲線を得ている⁸⁾。これに対し、立方晶 YSZ では室温から 1300°C までの温度範囲で直線の熱膨張曲線が得られている⁵⁾。これらの結果からも、YSH は YSZ よりも高い温度領域まで安定した状態を実現できる可能性が高いと考えられる。

本研究においては、 HfO_2 - Y_2O_3 状態図⁶⁾から 7~8 mass% イットリア部分安定化ジルコニアと同じような組成を有し、機械的強度に優れた正方晶となる 7.5 mass% Y_2O_3 - HfO_2 (7.5YSH) をコーティング材料として選択した。プロセスとしてはナノサイズのボアや結晶を制御することができる EB-PVD を採用した。本論文では、8YSZ と比較して、7.5YSH の成膜プロセス、得られた皮膜の組織、熱伝導率、高温焼結特性および熱膨張特性について報告する。

2. 実験方法

2.1 EB-PVD プロセス

EB-PVD プロセス検討用の基材は SUS304 ステンレスを用い、TBC 構成は NiCoCrAlY ボンド層と 7.5YSH トップ層の 2 層構造とした。NiCoCrAlY はボンドコート材として

Fig. 2 Schematic diagram of the developed EB-PVD apparatus that has inner heaters so as to control substrate temperature. The ceramic ingot is evaporated by an electron beam irradiation in vacuum.

大気中での酸化特性に優れた合金である。NiCoCrAlY ボンド層は減圧プラズマ溶射で形成したが、NiCoCrAlY 溶射粉末の組成は、21.54 mass % Co, 16.91 mass % Cr, 12.4 mass % Al, 0.66 mass % Y, 残り Ni である。溶射条件は溶射距離 400 mm, 粉末供給量 60 g/min, プラズマ電流 1500 A, プラズマ電圧 40 V, Ar 供給量 90 L/min, He 供給量 25 L/min, 圧力 4.7 kPa とした。ボンド層形成後、基材を $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ のサイズに切断し、トップ層の成膜用基材に供した。

7.5YSH トップ層の成膜は EB-PVD で行ったが、この装置概略図を Fig. 2 に示す⁹⁾。チャンバー内には成膜時の基材温度を制御するためヒータが設置されている。

トップ層は、直径 35 mm, 高さ 30 mm の 7.5YSH インゴットに加速電圧 10 kV, ビーム電流 400~900 mA の電子ビームを照射し、固定した基材上に成膜した。成膜中は、電子ビーム照射により 7.5YSH インゴットの酸素が解離し皮膜が酸素欠損となるため、酸素をチャンバー内に導入し続け、成膜時の圧力が 2.5 Pa となるよう圧力制御を行った。基材温度はシース熱電対を基材に接触させて測定し、所定の基材温度に保ちながら成膜を行った。基材温度は 700°C から 1000°C の温度範囲で変化させ、基材温度の皮膜組織に及ぼす影響を検討した。得られた 7.5YSH 試料と比較するため、同様の方法で 8YSZ 試料も作製した。

成膜後は、皮膜の断面および表面組織を電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察し、X 線回折により結晶構造と方位を測定した。

2.2 7.5YSH 皮膜の熱伝導率

TBC の基本特性であるトップ層の熱伝導率を把握するために、Ni 基超合金 IN738LC 表面に減圧プラズマ溶射を用いて NiCoCrAlY ボンド層を形成し、EB-PVD により 7.5YSH と比較用 8YSZ トップ層を形成した。熱拡散率の測定はアルバック理工工製・熱点数測定装置 TC7000 型を用いてレーザフラッシュ法で行い、測定温度 25°C から 1300°C の範囲

において、トップ層まで形成した試料とボンド層を形成した基材試料について行った。両試料の熱拡散率測定値から、2層構造皮膜の熱伝導率解析法¹⁰⁾を用いて、7.5YSH および 8YSZ 皮膜自体の熱伝導率を求めた。

2.3 7.5YSH 皮膜の熱暴露試験

EB-PVD により形成した 7.5YSH 皮膜の焼結特性を把握するために、熱暴露試験を実施した。試験用基材は 20 mm × 20 mm × 5 mm サイズのアルミナ板を用い、この基材上に 7.5YSH 皮膜を形成した。特性比較のために 8YSZ 皮膜も同様に作製した。熱暴露試験は、電気炉を用いて大気中 1300℃ と 1400℃ の温度で 100 時間加熱した。試験後、皮膜表面と断面組織を FE-SEM で観察した。

2.4 7.5YSH 焼結材の熱膨張特性

7.5YSH と比較用 8YSZ の熱膨張特性を把握するために、見かけの気孔率が 0.3% の焼結材から、5 mm × 5 mm × 20 mm サイズの角棒試験片を作製した。熱膨張測定はマックス・エンス製・超高温熱機械分析装置 TMA4200S を用い、示差膨張式法で Ar ガス雰囲気中において 30℃ から 1500℃ まで昇温速度 5℃/min で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 EB-PVD 用 7.5YSH インゴット

EB-PVD プロセスにおいては、電子ビーム照射によりセラミックスインゴットが割れないことが必須である。EB-PVD 用 8YSZ インゴットは、一般に 25~50% の見かけ気孔率を有しており、電子ビーム照射による割れ発生がなく安定した蒸発を実現している。このような特性は HfO₂ インゴットにも必要である。そのため、品川ファインセラミックス㈱

と共同で 7.5 mass% Y₂O₃-HfO₂ (7.5YSH) の組成を有する EB-PVD 用インゴットの開発にとりかかった。HfO₂ 粉末と Y₂O₃ 粉末を混合した後、適切な見かけ気孔率を持つよう焼結条件を変えながら試作を行い、電子ビームによる照射実験を繰り返した。その結果、見かけ気孔率約 50% を有し、電子ビームの熱衝撃に耐え得る 7.5YSH インゴットを新たに開発した。

3.2 7.5YSH 皮膜組織

EB-PVD により成膜した皮膜は、Fig. 3 の破断面組織からも明らかのように、基材上に垂直に成長した柱状晶組織となる⁹⁾。成膜速度は約 100 μm/h であり、本実験では 200 μm 厚さの 7.5YSH 皮膜が得られており、成膜時の電子ビーム電流量と成膜速度は 8YSZ 皮膜と同様であった¹¹⁾。この柱状晶組織の大きさや結晶構造は、成膜時の基材温度により

Fig. 3 Vertical sectional microstructure of 7.5YSH coating by EB-PVD consisting of many columns with a diameter of about 4 μm perpendicular to the substrate.

Fig. 4 Surface morphologies of as-deposited 8YSZ and 7.5YSH coatings as a function of substrate temperature. Both 8YSZ and 7.5YSH coatings have large solid columns and tetragonal crystallites at the substrate temperature of 956℃.

変化する。Fig. 4 は、8YSZ と 7.5YSH について、基材温度を 4 段階で変えたときの皮膜表面組織と結晶構造を示したものである。Fig. 5 には、7.5YSH 皮膜の X 線回折結果を示す。両者とも基材温度が 700℃ 台の場合には、粒径が 0.3 μm 程度の小さな柱状晶コラムが成長しているが、956℃ の高温においては約 4 μm 程度の粒径をもつ柱状晶となっている。基材温度 798℃、873℃、907℃ で形成した 8YSZ 皮膜の結晶構造は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に成長した立方晶となっており、956℃ で $\langle 111 \rangle$ 方向に成長した正方晶となっている。7.5YSH 皮膜の場合、基材温度 766℃、858℃ で $\langle 111 \rangle$ と $\langle 311 \rangle$ 方向に成長した立方晶、基材温度 907℃、956℃ で $\langle 200 \rangle$ と $\langle 311 \rangle$ 方向に成長した正方晶へと変化している。

一般に、低温成膜や基材へのバイアス電圧がないような低表面エネルギー成膜の場合と、1000℃ 程度以上の高表面エネルギー成膜の場合とは、皮膜の結晶成長方向が異なってくることが確認されている。例えば、IBAD (ion beam assisted deposition) による窒化ジルコニウムと窒化バナジウム皮膜の場合、基材温度 300℃ では $\langle 111 \rangle$ 方向に成長し、500℃ では $\langle 200 \rangle$ 方向に成長している¹²⁾。他方、スパッタリングによる窒化チタン皮膜の場合、水冷基材では $\langle 100 \rangle$ 方向に、200℃ では $\langle 111 \rangle$ 方向に成長している¹³⁾。

本実験のように EB-PVD を用いて、基材を回転せずに固定した場合の 8YSZ 皮膜の結晶成長は、基材温度 900℃ で $\langle 111 \rangle$ 、1000℃ や 1050℃ では $\langle 200 \rangle$ 方向が強いことが報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。他方、基材を回転した場合は、750℃ で $\langle 111 \rangle$ 、845℃ で $\langle 100 \rangle$ 、1000℃ で $\langle 100 \rangle$ あるいは $\langle 200 \rangle$ 方向が主方向となっている¹⁷⁻¹⁹⁾。

しかしながら、皮膜の結晶構造は皮膜材質、成膜方法の種類および成膜パラメータに強く依存しており、一義的に決まるものではない。結晶成長に影響を及ぼす成膜パラメータには、成膜時の圧力、基材駆動方法、基材表面粗度、蒸発粒子の入射角度、成膜速度、基材温度等がある。皮膜の組織や成長方向を基材温度だけで決定することは難しいが、上述したように基材温度が結晶成長方向に大きな影響を与えていることは確かであると考えている。

ところで、結晶成長において種結晶の表面から結晶化が進行する過程は、任意の種結晶の形状から出発しても、結晶面

の法線方向への成長が速い結晶面は成長の遅い面によって徐々に削られ、最終的には少数の結晶面になることが知られている²⁰⁾。この結晶成長理論に基づいて、柱状組織形成シミュレーションを行った結果によると、成膜温度によって $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 方向の成長速度の比が変化し、柱状晶の方位とマクロ的組織観察結果が良く対応していることが示されている¹⁹⁾。

本実験において、7.5YSH 皮膜の結晶構造と結晶成長方向は、907℃ および 956℃ で 8YSZ と異なった結果になっているが、この理由については明らかになっていない。今後、EB-PVD により形成した HfO_2 皮膜の組織変化について、更なるデータの蓄積と結晶成長メカニズムの解明が必要である。

本実験結果から、7.5YSH 皮膜においても成膜時の基材温度依存性があること、および正方晶となる基材温度領域を把握することができた。

3.3 7.5YSH 皮膜の熱伝導率

Fig. 6 に、測定温度 25～1300℃ の温度範囲における 7.5YSH 皮膜の熱伝導率を示す。比較のために、EB-PVD および大気中プラズマ溶射で形成した 8YSZ 皮膜の測定結果も示す。皮膜の熱伝導率は、皮膜の密度、気孔、組成、粒度等の因子に影響を受けることが知られている。この 8YSZ 皮膜のみかけ気孔率を水銀圧入法で測定した結果では、EB-PVD 皮膜のそれは 0.5%、溶射皮膜は 12.8% であった²¹⁾。

EB-PVD で形成した 8YSZ 皮膜の熱伝導率は、8YSZ 溶射皮膜よりも高い値となっているが、これは EB-PVD 皮膜が溶射皮膜よりもみかけ気孔率が非常に小さく、緻密なことが大きく影響しているためと考えられる。しかしながら、8YSZ の両皮膜とも 25℃ から 700℃ の範囲で熱伝導率は低下し、700℃ から 1300℃ では増加する傾向を示した。Fig. 1 に示した 8YSZ の室温における熱伝導率は 2.5 W/mK 程度の値になっているが、これは焼結材としての値であり、気孔を含んだ皮膜での熱伝導率よりも大きい値となっている。

EB-PVD により形成した YSZ 皮膜を 1200℃、10～50 h の熱処理を施した後の組織観察結果では、焼結による気孔の減少が認められており、熱伝導率が上昇している²²⁾。本実験の高温での熱伝導率増加も、焼結現象により 8YSZ 皮膜

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of 7.5YSH coating, showing the change in crystal structure and growth orientation, depending on substrate temperature.

Fig. 6 Change in thermal conductivity as a function of temperature. Thermal conductivity of 7.5YSH coating is lower than that of 8YSZ coating at temperature range of 1000℃～1300℃.

の気孔が減少したためと考えられる。

これに対し、EB-PVD で作製した 7.5YSH の熱伝導率は、測定温度 1000℃ から 1300℃ の範囲で溶射の 8YSZ よりも低く、1300℃ においては EB-PVD で形成した 8YSZ 皮膜の約 50% の値である。これを実翼に適用した場合を考えると、翼冷却効率や翼表面での熱伝達を考慮しなければならないが、高温での遮熱性能が約 2 倍になる可能性を意味している。

3.4 7.5YSH 皮膜の焼結挙動

熱暴露試験後の試料表面を電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 7 に示す。比較のために、8YSZ については 1200℃、100 時間加熱後の表面組織も合わせて示した。加熱前の表面組織は、両コーティング材とも積層した三角形あるいは四角形のファセットから構成され、隣り合うファセットの境界が鋭く尖っていることが分かる。1200℃ 加熱後の 8YSZ は、

Fig. 7 Change in surface morphologies of 8YSZ and 7.5YSH coating by thermal exposure. After heated at 1400℃, grain growth occurs in 8YSZ coating, while sintering is still in progress in 7.5YSH coating. Thermal resistance of 7.5YSH coating is improved by about 100℃ in comparison with 8YSZ coating.

Fig. 8 Cross section of 8YSZ and 7.5YSH coating before and after thermal exposure.

三角形のファセットが丸くなり始め焼結が開始している。1300°C 加熱後はファセットが更に丸くなり、かつ隣接した柱状晶が結合して焼結が進行している。1400°C 加熱においては結晶の粗大化が観察される。これに対し、7.5YSH は 1300°C 加熱で焼結が開始し、1400°C 加熱で焼結の進行が観察される。Fig. 8 は、加熱前後の 8YSZ と 7.5YSH 皮膜の断面組織である。8YSZ と 7.5YSH の焼結特性は異なるが、焼結のメカニズムは両者とも同じで、EB-PVD 皮膜として次のステップで焼結が進むと考えられる。(1)柱状晶はナノサイズの結晶が数多く積層した構造となっている。(2)焼結開始時は積層した結晶が丸くなり始める。(3)焼結の進行過程では、積層した結晶や柱状晶同士が結合していく。(4)最後に結晶の粗大化が起こる。

3.5 7.5YSH 焼結材の熱膨張特性

Fig. 9 に、30~1500°C の温度範囲における 7.5YSH 焼結材の熱膨張特性を示す。Fig. 9 には比較のために、8YSZ 焼結材についても示している。図から明らかなように、7.5YSH 焼結材の熱膨張率は 1400°C まで直線的に増加し、1500°C 付近から減少し始めている。これに対し、8YSZ 焼結材の熱膨張率は 1300°C まで直線的に増加しているが、1400°C 付近から減少し始め、1500°C では大幅な減少が認められる。本実験に用いた焼結材の焼成温度は 1365°C であり、熱膨張率の減少は焼成温度以上の 1400°C から認められる。部分安定化ジルコニアの相転移による熱膨張率の変化については、800~1100°C の範囲で少量の相転移による平坦化が観察されている²³⁾。これらの事項から、試料の気孔率は 0.3% と低い値であるが、本実験における熱膨張率の減少は相転移ではなく焼結による収縮であると考えられる。

上記の短時間熱暴露試験および熱膨張特性測定結果から、7.5YSH 皮膜の焼結挙動に注目した耐熱性は、8YSZ 皮膜に比べ約 100°C 向上することが明らかである。すなわち、8YSZ 皮膜の TBC 表面上限温度 1200°C に対し、7.5YSH 皮膜では TBC 表面温度を 1300°C まで向上できる可能性が高い。この耐熱性向上は、ガスタービン燃焼ガス温度のさらなる高温化を期待させるものである。

Fig. 9 に示す熱膨張率の測定値から 7.5YSH 焼結材と 8YSZ 焼結材の熱膨張係数を計算した結果、30°C から 100°C

まで加熱したときの 7.5YSH の平均熱膨張係数は $6.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、30°C から 1400°C まで加熱したときの 7.5YSH の平均熱膨張係数は $9.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であった。8YSZ のそれは $7.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ と $9.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であった。Ohnysty と Rose は、25~2500°C の範囲における 10 mass% Y_2O_3 - HfO_2 セラミックスの平均熱膨張係数が $6.33 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であること、15 mass% Y_2O_3 - HfO_2 のそれが $6.27 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であることを示した⁸⁾。Wang と Stevens は、 HfO_2 と ZrO_2 の熱膨張係数についてレビューを行っており⁵⁾、 HfO_2 の熱膨張係数は ZrO_2 のそれよりも小さいことを述べている。本実験においても、7.5YSH の熱膨張係数は、8YSZ に比べて若干小さい値となっている。これは金属基材とセラミックストップ層間の熱膨張差が大きくなることを意味し、TBC にとっては不利な特性である。しかしながら、皮膜組織を柱状晶組織として熱応力緩和機能を持たせることにより、この欠点を克服することができると考えている。

4. 結 言

ハフニア(HfO_2)による新しい遮熱コーティング(TBC)の開発を進めている。 HfO_2 の組成としては、結晶相安定化の観点から Y_2O_3 を添加した 7.5 mass% Y_2O_3 - HfO_2 (7.5YSH) を選択し、電子ビーム物理蒸着(EB-PVD)用インゴットを開発した。EB-PVD プロセスの開発により、成膜速度 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ で、基材温度 956°C の場合に〈200〉と〈311〉に配向した正方晶の柱状晶皮膜を形成できることを明らかにした。7.5YSH 皮膜の熱伝導率は、1000°C から 1300°C の高温域において、8 mass% Y_2O_3 - ZrO_2 (8YSZ) 皮膜より低い値であった。さらに、7.5YSH 皮膜の高温焼結挙動に注目した耐熱性は、8YSZ 皮膜と比較して約 100°C 向上することが明らかになった。

7.5YSH 皮膜の熱サイクルによる皮膜剥離特性は、現在評価を進めている段階である。今後、プロセス最適化を進めると共に、 HfO_2 遮熱コーティング部材の耐久性評価を進めることで信頼性の向上を図る。また、 HfO_2 の密度 ($1 \times 10^4 \text{ kg}/\text{m}^3$) は ZrO_2 の密度 ($6 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$) より大きいため、これを考慮した TBC 翼の機械的設計が必要となるが、これらの解決を図りながら発電用ガスタービンの高温化を目指す計画である。

本研究は経済産業省「ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)ナノコーティング」の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受け実施した。

文 献

- 1) S. M. Meier and D. K. Gupta: Trans. of ASME 92-GT-203 (1992) 1-9.
- 2) N. Czech, W. Esser and F. Schmitz: Mater. Sci. Technol. 2(1986) 245-249.
- 3) Y. Itoh: J. Sci. Mater. Sci. Japan 47(1988) 672-677.
- 4) M. Yoshida: J. of the Gas Turbine Soc. of Japan 26(1998) No101, 63-68.

Fig. 9 Thermal expansion of sintered 7.5YSH increases linearly up to 1400°C and the sintering shrinkage starts at 1500°C. The sintering shrinkage of sintered 8YSZ starts at 1400°C, and the dramatic shrinkage occurs at 1500°C.

- 5) J. Wang and H. Stevens: *J. Mater. Sci.* **27**(1992) 5397–5430.
- 6) V. S. Stubican: *Am. Ceram. Soc.* **24**(1988) 71–74.
- 7) R. W. Scheideker, O. Hunter Jr and F. W. Calderwood: *J. Mater. Sci.* **14**(1979) 2284–2288.
- 8) B. Ohnysty and F. K. Rose: *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**(1964) 398–400.
- 9) K. Matsumoto, Y. Itoh and T. Kameda: *Sci. Tech. Adv. Mat.* **4**(2003) 153–158.
- 10) N. Araki, A. Makino, T. Ishiguro and J. Mihara: *Trans. of the Japan Soc. of Mech. Eng. (B)* **57**(1991) 4235–4240.
- 11) K. Matsumoto and K. Yasuda: *Proc. 6th IWS* **2**(1996) 755–760.
- 12) C. H. Ma, J. H. Huang and H. Chen: *Surface and Coating Technol.* **133–134**(2000) 289–294.
- 13) J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo and N. Croitoru: *Thin Solid Films* **197**(1991) 117–128.
- 14) Y. H. Sohn, R. R. Biederman and R. D. Sisson Jr: *Thin Solid Films* **250**(1994) 1–7.
- 15) D. D. Hass, P. A. Parrish and H. N. G. Wadley: *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**(6) (1998) 3396–3401.
- 16) P. Heydt, C. Luo and D. R. Clark: *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(7) (2001) 1539–1544.
- 17) U. Schulz, H. Oettel and W. Bunk: *Z. Metallkd.* **87**(1996) 488–492.
- 18) J. Singh and D. E. Wolfe: *J. Mat. Sci.* **37**(2002) 3261–3267.
- 19) K. Wada, M. Yoshiya, C. Fisher and H. Matsubara: *Collected Abs. of the 2003 Spring Meeting of the JIM* (2003) 60.
- 20) Makio Uwaha: *Kessho Seicho no Sikumi wo Saguru*, Kyoritsu Shuppan Co. (2002) 70–76.
- 21) K. Matsumoto, Y. Itoh and T. Kameda: *Collected Abstracts of the 2002 Spring Meeting of the Japan Inst Metals*, 406.
- 22) M. Matsumoto, T. Yamaguti, H. Nomura, K. Kimura and H. Matsubara: *Collected Abs. of the 2003 Spring Meeting of the Japan Inst Metals*, 61.
- 23) M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura: *Kinzoku* **66**(1996) No. 3, 203–216.