高性能遮熱コーティングのための低弾性率 トップコートの新規製造プロセス

岡崎 正和¹ 松原 秀彰² 吉田 豊信³

¹長岡技術科学大学工学部機械系

²財団法人ファインセラミックスセンター

³東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 48-55
Special Issue on Nano-Coating
© 2005 The Japan Institute of Metals

New Coating Processes to Fabricate A Low Elastic Modulus Top Coat for High Performance Thermal Barrier Coatings

Masakazu Okazaki¹, Hideaki Matsubara² and Toyonobu Yoshida³

¹Department of Mech. Engg., Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

²Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587

³School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Elastic moduli of YSZ top coats for thermal barrier coatings (TBCs) were measured, where the top coats were fabricated by the following different types of methods: a traditional atmospheric plasma spraying (APS) method; a hybrid plasma spraying (HYPS) method that has been originally developed by Yoshida group; and an electron-beam physical vapor deposition (EB-PVD) process. The top coat material was ZrO_2 stabilized by 8 mass% Y_2O_3 . Through the work special attention was paid to investigate the effects of the processing methods, the process variables in APS and the long term thermal aging at high temperature. It was found that the advanced methods; HYPS and EB-PVD methods, could provide the top coat film with lower elastic moduli, that may have a beneficial effect to prevent the failures of TBCs induced by thermal stress. Some discussions were made for their low elastic moduli, based on the analysis of the microstructure of the top coats and the Eshelby's approach.

(Received August 13, 2004; Accepted October 14, 2004)

Keywords: thermal barrier coatings (TBCs), electron-beam physical vapor deposition (EB-PVD), atmospheric plasma spraying (APS), coating process parameter, elastic moduli, microstructures, Eshelby's approach

1. 緒 言

最近のエネルギー機器の開発は、高効率、省エネルギー、環境保全のキーワード無くして語れない。このような状況にある火力発電設備の高効率化には作動流体の高温化が不可欠であり、最近では燃焼ガス温度 1600°C 級のガスタービンの開発が本格化している。タービンの高温化を実現するための技術的課題は、主として、タービン入口近傍の構造材料技術と、それらを燃焼ガスから保護する遮熱コーティング (TBCs, Thermal Barrier Coatings) あるいは耐環境コーティング (EBCs, Environmental Barrier Coatings) にあると言っても過言ではない^{1,2)}。後者に関連した技術は、従来、基材を保護するという従属的色彩が強かったが、最近では基材の性能を直接向上させる必須要素と位置づけられる段階に達している³⁻⁵⁾。

一般に、ガスタービン用 TBC は、Ni 基超合金基材、ボン

ドコート層、トップコート層の 3 層構造からなる。ここで、トップコート層は遮熱機能を直接担う層であり、歴史的に Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 (YSZ) を約数百 μm の厚さで大気溶射法により施工されることが多い¹⁾。一方、TBC に関連した破損事例のほとんどに内部熱応力が関与していると言っても良いくらいに熱応力が本質的役割を果たしているようである¹⁾。ここで生ずる熱応力は、基材/ボンドコート/トップコート層間の熱膨張係数や熱伝導率の相違に起因した内部応力である。この熱応力で注目すべき特徴は、その大きさが、皮膜の弾性係数にほぼ比例して大きくなることである⁵⁾。通常、破損確率は応力が高くなるほど高くなるのが通常であるから、同じ材質であっても (例えば、皮膜組織制御等により) TBC 膜の弾性係数を下げることができれば、破損の観点から極めて有利になることが予想される。その因子の重要性を支持する例として、TBC 部材を大気中に長時間暴露すると、溶射皮膜の焼結が進行し、皮膜弾性係数が増加し (この増加挙動は本研究でも後に示す) それに伴い皮膜内部応力も増加し、外力の負荷無くしても皮膜が自己破損・飛散する例が報告されている⁵⁾。このように、TBC 皮膜の弾性係数は最も基本的で、かつ、重要な因子であるにもかかわらず、それを系統的に測定し、また、それらの特性に及ぼす成膜条件

の影響を検討した例は多くない。

そこで本研究では、従来の大気溶射法(APS, atmospheric plasma spraying)において幾つかの溶射条件を変化させて成膜した APS-TBC 皮膜について、それらの室温における弾性的特性と長時間加熱による変化を調査しながら、皮膜弾性率に及ぼす大気溶射条件の影響を検討した。また、最近の新しい成膜手法として、電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)とハイブリッドプラズマ溶射法(HYPS)に注目し、それらの手法により成膜した TBC 皮膜の特性を APS-TBC 皮膜の特性と比較しながら、新手法の特徴を明らかにした。以上の知見を基に、弾性係数が成膜プロセスによって大きく異なる力学的背景について、マイクロメカニクスを応用して考察した。なお、本論文で示すように、TBC 皮膜中には多くの空隙が存在するので、本研究で測定する弾性係数は、皮膜の固有の弾性係数と言うよりは、皮膜の「巨視的平均弾性係数」(「剛性」、あるいは、「コンプライアンス」と呼ぶべき性質のものであろうが、本論文では単に「弾性係数」と呼ぶことにする。

2. 実験方法

2.1 最近の新しい TBC トップコートの施工方法

従来、トップコートの施工は、大気溶射法(以下、APS 法と記す)により行われてきた。その手法の利点は、なんと言っても、成膜速度の速さ、工業的生産効率の高さと複雑形状部材に対する適用性、多様な粉末に対する高いフレキシビリティにある。その一方で、形成された皮膜の基材との密着強度が十分ではなく、また、機械的、熱的特性に重要とされている皮膜の微視組織制御が困難ともされてきた¹⁾。より性能の高い TBC 皮膜を形成する一つの手法として、電子ビーム物理蒸着法(以下、EB-PVD 法と記す)が最近注目されている^{2,3)}。この手法は、従来の溶射法に比べて、均一・均質な成膜が可能となること、皮膜の組織制御が可能で長時間組織安定性にも優れること、耐熱サイクル特性などの TBC に要求される性能に優れていることなどがあげられている。その一方で、工業的生産効率の低さやプロセス条件の最適化の困難さなどの今後克服すべき点も多いとされている。これらの二つの代表的手法の欠点を補い得る手法として、最近、ハイブリッドプラズマ溶射法(以下、HYPS 法と記す)とよばれる手法が吉田らにより開発された⁴⁾。この手法は、直流電磁場と高周波磁場の中でプラズマを発生させ、それを熱源として溶射粒子を溶射する手法である。この手法により、高速皮

膜形成と皮膜組織制御が可能とされており、工業的にも工学的にも注目すべき手法であると思われる。

2.2 TBC 皮膜試験片の準備方法

本研究ではトップコート材料として、8 mass%Y₂O₃ で安定化した ZrO₂(以下、単に 8YSZ と表記)を用いた。そして、TBC 皮膜は 3 種類の手法、すなわち、大気溶射(APS)法、EB-PVD 法、ハイブリッドプラズマ(HYPS)法により準備した。これらの手法は成膜の原理が大きく異なるため、成膜条件の直接比較はできないが、共通して比較できる成膜条件を Table 1 に示す。

2.2.1 大気溶射による成膜

本研究では、大気溶射パラメータのうち、使用する溶射粒子の大きさ、飛翔粒子の速度をパラメータとした TBC 皮膜を製作した。用いた溶射装置は出力 80 kW 溶射機(プラズマダイン㈱)であり、皮膜単体試験片を次のように採取した。

最初に、Ni 基超合金 IN738LC 基材上に減圧プラズマ溶射法により CoNiCrAlY 合金を大気溶射し、その後、その表面上に Table 1 に示す溶射パラメータを変数としてトップコートを大気溶射した。用いた溶射粉末は所定の粒度を有する破砕粉(Table 1)である。一般に、プラズマ溶射に用いるプラズマジェットの状態は、それが発生しているガス雰囲気や種類、溶射ガン内で発生させる直流アークの電流と電圧によって大きく変わる。そして、溶射飛翔粒子の状態はプラズマの温度とスピードが相互に関連しつつ変化するので独立して変化させることは困難とされている。そこで、本研究では、飛翔粒子の速度が平均的に Table 1 のようになるように、プラズマ形成ガス(H₂, Ar, He)の流量と混合比、プラズマ発生アーク電流を変化させて成膜した。このプロセスの管理には DPV-2000(TEKNA Inc.)を用いた。

その後、上の TBC 試験片を 30%に希釈した王水中に室温で約 2 日間浸し、ボンドコートを含む基材部分を化学的に溶出させて皮膜単体試験片を作成した。最終的に採取した皮膜単体の試験片形状は、10 mm×50 mm×0.5 mm の平板状試験片である(厚さ 0.5 mm 方向が溶射粒子の堆積方向)。以後、この手法によって製作したそれぞれの試験片を Table 1 中の記号(APS-1, APS-2, APS-3)により表記することにする。

2.2.2 EB-PVD による TBC 皮膜

EB-PVD による TBC 皮膜単体試験片をつぎの手法により準備した。すなわち、Ni 基超合金 IN 738LC 基材上にボン

Table 1 Outline of fabrication conditions to prepare the 8YSZ top coat specimens.

Specimen	Fabrication method	Coating thickness (mm)	Powder diameter (μm)	Powder	Velocity of flying particle (m/s)	Primary heating temperature of substrate (°C)
APS-1	Atmospheric plasma spraying	0.5	≒65 (Ave.)	Crashed 8-YSZ	≒120 (Ave.)	not heated
APS-2		0.5	≒90 (Ave.)		≒120 (Ave.)	not heated
APS-3		0.5	≒65 (Ave.)		≒75 (Ave.)	not heated
HYPS-1	Hybrid plasma spraying	0.5	≒65 (Ave.)		not measured**	250
HYPS-2		1.0				
EB	EB-PVD	0.7	Ingot	8-YSZ ingot	—	950

ドコートとして CoNiCrAlY 合金を約 100 μm の厚さで溶射した後、その表面に 8YSZ 膜を EB-PVD 法によりコーティングした TBC 試験片を製作した。用いた装置は、Von Ardenne Anlagentechnik TURBO 150 であり、電子ビームガンの最大出力は 150 kW、成膜雰囲気 1.0 Pa の真空中である。詳細は文献に記載されている³⁾。成膜中、基材を約 950°C に保持しつつ、5 rpm で基材を回転させながら成膜した。用いたインゴット径は 63 mm、同供給速度は 1 mm/min、成膜時間は 9000 sec. である。その後、TBC 試験片から、既述と同様の手法によりボンドコートを含む基材部分を化学的に溶出させて皮膜単体試験片を作成した。最終的に作成した皮膜単体の試験片形状は、10 mm × 50 mm × 0.7 mm の平板状試験片である(厚さ 0.7 mm の方向が柱状晶の成長方向。3.1 節参照)。以後、この試験片を EB 試験片と称する。

2.2.3 ハイブリッドプラズマ法による TBC 皮膜

HYPS 皮膜作成に用いた装置は、東京大学大学院工学系研究科で独自に設計された装置であり、直流電磁場と高周波磁場の中でプラズマを発生させ⁴⁾、それを熱源として溶射粒子を基材上に溶射する手法である。この装置の特徴の一つは、溶射粉末がガン背後からプラズマ流れと平行な方向に供給される(通常の大気溶射ガンでは、ある角度を持って供給される)ことであり、溶射粒子の熔融状態のばらつきを少なくできるとされている。成膜の際の高周波装置の出力は 100 kW、溶射容器内圧力は 5.2×10^{-4} Pa 容器内水素濃度は 15%、粒子供給速度は 15 g/min とした。成膜速度は約 0.1 mm/min であった。なお、本研究を開始した当初、この装置を用いた成膜条件の絞込みは未だ開発途上にあったことから、基材は超合金多結晶材と近い熱膨張係数、熱伝導率、弾性係数を有する SUS304 とし(ボンドコート無し)、成膜にあたっては基材を約 250°C に予熱したのち溶射を開始した。装置の詳細は文献に記載した⁴⁾。成膜の後、TBC 試験片から、既述と同様の手法により基材部分を化学的に溶出させて皮膜単体試験片を作成した。最終的に作成した皮膜単体の試験片形状は、10 mm × 50 mm × 0.5 mm、および、10 mm × 50 mm × 1.0 mm 平板状試験片である(いずれも厚さ方向が溶射粒子の堆積方向)。以後、この試験片を HYPS 試験

片(Table 1 中の記号参照)と呼ぶ。

2.3 皮膜の弾性係数の測定方法

本研究では、皮膜に外的な強制振動が与えられたときに生ずる共振周波数 f が、その弾性係数に比例することを応用して測定した(振動リード法)。すなわち、等方弾性薄板の面内 1 次の曲げ振動モードを想定すると、材料の弾性係数 E と共振周波数 f の間には、

$$f = \alpha \{EI / (\rho AL^4)\}^{1/2} \quad (1)$$

が成り立つから⁶⁾、共振周波数 f の測定を介して E を測定した。ここで、 A , ρ , I , L は、それぞれ、試験片の断面積、密度、断面二次モーメント、長さである。用いた振動リード装置は日本テクノプラス特製 TE-HT を著者らが改良したものであり、その模擬図を Fig. 1 に示す。基本的には、種々の周波数の強制曲げ振動を外部から与え、それに対する試験片の振動応答性を調べる装置である。測定の多くは室温を対象とし、測定環境は弱真空中(0.13 Pa)とした。なお、後述するように、本研究で対象としている TBC 皮膜は特有の柱状結晶から構成されており、(特に EB-PVD 膜において)その弾性係数に異方性が推察されるため、試験片の厚さが幅や長さ比べて十分薄くなるように試験片形状を設定した。そして、測定に当たっては、振動リード法によって与える曲げ応力が、各種試験片に対して長手方向(50 mm)と垂直な断面に作用するようにした。この試験状態から、APS と HYPS 試験片については溶射粒子の積層面とは平行な方向に、一方、EB 試験片については個々の柱状組織の成長方向とは垂直な方向に負荷を与えたときの弾性係数を測定していることになる。このような方法により、測定された弾性係数は TBC 膜の面内(in-plane)弾性係数に対応するものである。

3. 結 果

3.1 皮膜の組織

本研究で対象とした皮膜の断面組織について、APS-1 試験片(Table 1)を代表として Fig. 2 に示す。ここで、この組織は、最終的に #15000 のラッピングフィルムにより研磨したものである。図より、この皮膜は溶射スプラットが堆積し

Fig. 1 Schematic illustration of vibration reed method to measure elastic modulus of top coat specimen.

Fig. 2 Microstructure of APS-1 specimen.

た積層構造を有していることがわかる。また、個々のスプラット粒は、熔融粒子が凝固した際に形成された柱状結晶から構成されていることが伺えるが、明確にはわからない。このような溶射皮膜組織の特徴付けのため、一般に、溶射スプラットの扁平率やスプラット間空隙率に注目することが多い。しかし、Fig. 2 から個々のスプラットの堆積時の形状を類推し扁平率を測定することには無理があると思われる。また、空隙についても、単にそれらが占める体積率や大きさのみならず、形状や開気孔、閉気孔など形態上の分類も必要であり、対象としている特性によりこれらを使い分ける必要もあると思われる。

本研究に供した皮膜を破断させたときの破面観察結果を成膜に用いた装置ごとに Fig. 3 に示す。なお、ここでは、APS 試験片については APS-1 の、HYPS 試験片については HYPS-1 試験片について示した。Fig. 3(c) より、EB 皮膜は、EB-PVD 膜特有の柱状の組織を有しており、この形態は APS, HYPS シリーズの試験片とは大きく異なる。また、APS-1, HYPS-1 試験片においては、それらの破面は、スプラット界面で破壊した領域とスプラット粒内で破壊した領域 (Fig. 3(a), (b) 中に、それぞれ、I, II と示した) に分類できることがわかる。そして、後者の領域には、熔融粒子が凝固したときに形成されたと思われる柱状組織が見られる。これら組織が、成膜手法や成膜条件を反映した特徴と思われる。

以上の背景から、本研究では、皮膜の組織を定量化する一つの試みとして、皮膜の密度、皮膜を破断させたときに破面上に見られるスプラット界面の破断率と大きさと分布、および、スプラット粒内の柱状組織のサイズに注目した。これは、4 章で検討するように、これらの値が皮膜の弾性係数に重要な役割を果たしていると推察されたからである。これらの測定は、密度については JIS に準拠したアルキメデス法により、スプラット界面破面率については 20 枚の SEM 画像 (倍率 2000 で撮影) から、スプラット界面破面の大きさと分布については約 300 個の該当破面領域から、そして、柱状組織のサイズについては全数約 200 個程度のスプラット内破面で測定されるサイズから、それぞれ行った。なお、スプラット界面破面の大きさについては、観察された面積を等価円に置き換えたときの直径により代表させた。

得られた各種測定値の平均値を総括して Table 2 に示す。

Fig. 3 Fracture surface of the specimens. (a) APS-1 specimen, (b) HYPS-1 specimen, (c) EB specimen.

概して言えば、皮膜の密度は、APS > HYPS > EB 試験片の順で高くなるが、皮膜厚さや溶射条件にも依存するようである。なお、Table 2 の密度の測定結果から予測される空隙の体積率は、APS シリーズの試験片では 95% 前後、HYPS シリーズの試験片で 92% 前後、EB 試験片では約 88% である。

スプラット粒界破面率は、APS シリーズの試験片において、使用する溶射粒子が大きくなるほど高くなることがわかる (APS-1 と APS-2 の比較)。また、HYPS-1 試験片と APS シリーズの試験片のスプラット粒界破面率には顕著な

Table 2 Summary of microstructural characteristics and in-plane elastic moduli measured.

Specimen	Density (g/cm ³)	Coating thickness (mm)	In-plane elastic modulus (GPa)	Fraction of intersplat fracture surface (%)	Average size of intersplat fracture cells (μm)	Average size of columnar grains (μm)
APS-1	5.59	0.5	30.5 (27.7) : (strain gauge method)	9.17	3.9	2.26
APS-2	5.50	0.5	12.3 (13.8) : (strain gauge method)	21.0	4.7	1.83
APS-3	5.49	0.5	31.0	12.1	4.6	2.69
HYPS-1	5.26	0.5	13.3 (12.2) : (strain gauge method)	13.0	7.3	3.11
HYPS-2	5.28	1.0	15.0	—	—	—
EB	5.06	0.7	3.3	—	—	—

相違は見られないが、これら試験片の密度の相違の割には HYPS-1 試験片で低いスプラット粒界破面率となっている。

一方、プラット破面の平均的大きさに注目すると、APS シリーズの試験片において、使用する溶射粒子が大きくなるほど (APS-1 と APS-2 の比較)、また、飛翔粒子の速度が低くなるほど (APS-1 と APS-3 の比較) その値は大きくなることわかる。注目すべきことは、HYPS-1 で使用した溶射粒子の大きさが APS-1 と同等であるにもかかわらず (Table 1)、スプラット破面の大きさは後者で有意に大きいことである。

つぎに、Table 2 においてスプラット内柱状組織の平均サイズに注目する。APS シリーズの試験片においては、溶射粒子が大きくなるにつれ (APS-1 と APS-2 の比較) 小さくなることわかる。これは、直感から予想される傾向とは逆である。また、飛翔粒子の速度が高くなるほど (APS-1 と APS-3 の比較) 全般的に小さくなることわかる。また、HYPS-1 試験片の柱状組織サイズが、APS シリーズの試験片に比べて大きな値を示していることも大きな特徴である。以上のような変化挙動には、溶融粒子が凝固する際の速度が関連しているものと思われる。

3.2 皮膜の弾性係数

各手法で成膜した試験片の面内弾性係数の測定結果を総括して Table 2、および、Fig. 4 に示す。なお、本研究では、比較のため、皮膜にひずみゲージを貼付し、実際に引張外力を加えることによって弾性係数を測定した。Table 2 中にはこれらの結果をあわせて示した。これより、2.2 節に示した振動リード法による測定結果とひずみゲージ法による測定結果は極めて近い値を示しており、振動リード法によって妥当な値が得られていることがわかる。

まず、Table 2, Fig. 4 より、本研究に供した皮膜の弾性係数は、8YSZ 焼結バルク体 (約 200 GPa) に対して、APS 皮膜では約 1 桁、EB-PVD 皮膜では約 2 桁近くも低いことがわかる。

つぎに、APS 試験片において、使用する溶射粒子が大きいほど低い弾性係数を有していることがわかる (APS-1 と APS-2 の比較)。また、溶融飛翔粒子の速度はそれほど大きな影響を与えていないこともわかる (APS-1 と APS-3 の比較)。これらの影響度は、前節で示したスプラット破面率の

Fig. 4 Comparison of in-plane elastic moduli of top coat specimens.

変化挙動と類似している。

また、Fig. 4 より、HYPS 試験片と EB 試験片が APS 試験片と比べて極めて低い弾性係数を有していることもわかる。また、HYPS 試験片においては、皮膜厚さが厚くなるにつれて弾性係数がわずかに上昇することがわかる (Table 2 において HYPS-1 と HYPS-2 の比較)。これらの皮膜は APS 法に比べて低い密度を有しているから (Table 2)、定性的な傾向のみに注目すれば、低弾性係数は成膜手法により依存して変化する皮膜密度に支配されているようにも思われる。しかし、その因子のみでは、HYPS-1 と HYPS-2 の弾性係数の相違は説明できないから、その他の因子も影響しているものと思われる。これについては次章で再考察する。

以上の皮膜を、大気中、900℃、あるいは 1100℃ の高温で長時間加熱したときの弾性係数の変化および試験片依存性を Table 3 に示す。これらの測定は APS-1, HYPS-1 試験片を対象として室温で行った。Table 3 より、いずれの皮膜とも長時間加熱すると弾性係数が増加する。これは、長時間加熱中に皮膜の焼結が進行したことによると思われる。ここで注目すべき点は、APS-1 試験片の弾性係数が 1100℃-1000 h の加熱により約 3 倍程度増加したのに対し、HYPS-1 試験片の増加割合は 2 倍程度と相対的に少なく、しかも、

Table 3 Change of elastic moduli with long term thermal aging.

Spraying	Young's modulus (GPa)		Aging condition					
			As sprayed	900°C–100 h	900°C–1000 h	1100°C–100 h	1100°C–500 h	1100°C–1000 h
APS-1	Vibration reed	R. T	30.5	36.7	57	67	—	97.5
	Tensile test		27.7	38.6	55.5	69.3	—	92.7
HYPS-1	Vibration reed		13.3	14.6	15.7	19.3	21.1	25.2
	Tensile test		12.2	—	—	—	—	27.5

絶対値も依然として APS-1 試験片の 1/4 程度であることである。

遮熱コーティング部材の破損の主要因は、トップコートと基材との熱膨張係数や熱伝導率の相違によって生ずる熱応力であるが、その皮膜中の熱応力はトップコートの弾性係数に比例するから、皮膜の弾性係数が低いことは TBC の強度上の性能向上に極めて有力である。このことは、上述の成膜手法の相違による皮膜弾性係数の相違が何によってもたらされたにせよ、少なくとも実用上は HYPS 法や EB-PVD 法が工業的に有効な手法であることを示している。

4. 考 察

前章で示したように、本研究の皮膜の弾性係数は、バルク体に対して、極めて低い弾性係数を有し、また、成膜手法、成膜条件に強く依存して変化する。本章では、このような特徴をもたらしている力学的背景について考察したい。

複合材料の弾性係数の見積もりには、単純な線形複合則

$$E \approx E_m(1 - V_0) + E_0 V_0 \quad (2)$$

が第 1 近似としてよく用いられる。ここで E_m , E_0 はそれぞれ母相、および、第 2 相物質の弾性係数であり、 V_0 は第 2 相物質の体積率である。本研究で考える第 2 相は空隙であるので E_0 は 0 と見なせる。一方、Table 2 の密度の測定結果から予測される空隙の体積率は、成膜手法に強く依存するが、概ね 10% 前後である。このような状況を考えると、単純な線形複合則が Fig. 4 に示した皮膜の弾性係数の見積もりに適用できないのは自明であろう。また、この単純則では相対密度がほぼ同じ場合でも弾性係数に相違があったという実験事実も説明できない。

そこで、つぎに、皮膜中に存在する空隙の形状の影響を加味した弾性係数の評価を考える。この検討のため、本研究では、

$$(x/a_1)^2 + (y/a_2)^2 + (z/a_3)^2 = 1 \quad (3)$$

で表される回転楕円体形状の空隙が体積率 V_0 で材料中に均一に分散している材料系を想定した (Fig. 5)。ここで、 x, y, z は試験片に取った直交座標系であり、 z 軸が負荷軸方向である。また、空隙形状として典型的な 4 種類の形状を考えた。すなわち、球状空隙 (Type I; $a_1 = a_2 = a_3$)、負荷軸と平行な方向にのびる針状の空隙 (Type II; $a_1 = a_2 \ll a_3$)、負荷軸方向に主面をもつ plate 状の回転楕円体状の空隙 (Type III; $a_1 = a_2 > a_3$)、負荷軸と垂直な方向に主面をもつ plate 状の回転楕円体状の空隙 (Type IV; $a_2 = a_3 > a_1$) を想定した。なお、

Fig. 5 Model of top coat including four types of pore geometries.

Type III, IV の形状の空隙については、回転楕円体の長軸径に対する短軸径のアスペクト比 (a_3/a_1) の影響も考えた。溶射スプラットの堆積の仕方を見ると、APS および HYPS シリーズの試験片には Type IV あるいは Type II に近い空隙が、EB シリーズの試験片には Type III に近い空隙が多く含まれているものと予想される。

Micromechanics^{7,8)} に基づくと、一般論として、母相に第 2 相が含まれる材料系が外力 (σ_{ij}^A) を受けたときの力学負荷系のポテンシャルエネルギー E は、材料系が均質材であったときポテンシャルエネルギー $E_{el,0}$ 、第 2 相が母相に対して変態ひずみ ($\epsilon_{ij}(\delta)$) を持つことによるひずみエネルギー ($E(\delta)$)、第 2 相と母相とが異なった弾性係数を持つことによるエネルギー ($E(inh)$)、力学的負荷と固有ひずみとの相互作用によって生ずる付加的自由エネルギー ($E_{int}(\sigma_{ij}^A, \delta)$) の和として表される^{7,8)}。

$$E = E_{el,0} + E(inh) + E(\delta) + E_{int}(\sigma_{ij}^A, \delta) \quad (4)$$

$$E(inh) = -\frac{1}{2} \sigma_{ij}^A \epsilon_{ij}^*(inh) V_f$$

$$E(\delta) = -\frac{1}{2} \sigma_{ij}(p, \delta) \epsilon_{ij}(\delta) V_f$$

$$E_{int}(\sigma^A, \delta) = -\sigma_{ij}^A \epsilon_{ij}^*(\delta) V_f \quad (5)$$

ここで、 $\epsilon_{ij}^*(inh)$ は第 2 相 (ここでは空隙) と母相の弾性的不均一性を表す等価介在物の固有ひずみである。また、 $\sigma_{ij}(\delta)$ 、および、 $\epsilon_{ij}^*(\delta)$ は、それぞれ、第 2 相が変態ひずみ

$\varepsilon_{ij}(\delta)$ を持ったときの第2相中の内部応力, および, それを記述する等価介在物の固有ひずみである. Mori-Tanaka の平均応力場の理論⁸⁾を援用すれば, これらの値は下記の連立方程式を解いて近似評価できる. 計算の詳細は文献に記述されている⁸⁾.

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}(\delta) &= C'_{ijkl}(S_{klmn}\varepsilon_{mn}^*(\delta)(1-V_f) + V_f\varepsilon_{kl}^*(\delta) - \varepsilon_{kl}(\delta)) \\ &= C_{ijkl}(S_{klmn}\varepsilon_{mn}^*(\delta)(1-V_f) + V_f\varepsilon_{kl}^*(\delta) - \varepsilon_{kl}(\delta))\end{aligned}\quad (6)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}(\text{inh}) &= C'_{ijkl}(S_{klmn}\varepsilon_{mn}^*(\text{inh})(1-V_f) + V_f\varepsilon_{kl}^*(\text{inh}) + \varepsilon'_{ij,A}) \\ &= C_{ijkl}(S_{klmn}\varepsilon_{mn}^*(\text{inh})(1-V_f) + V_f\varepsilon_{kl}^*(\text{inh}) \\ &\quad - \varepsilon_{kl}^*(\text{inh}) + \varepsilon'_{ij,A})\end{aligned}\quad (7)$$

これら式中の C_{ijkl} および C'_{ijkl} は母相および第2相の弾性係数, $\varepsilon'_{ij,A}$ は第2相が存在しないときの外部応力により生じるひずみである.

以上の式(5)-(7)は一般式として記述したものであるが, 本研究で考えるべき第2相は空隙であるから, $\varepsilon_{ij}(\delta) = 0$, $C'_{ijkl} = 0$ として取り扱えばよい. よって, 式(3)-(7)を組み合わせれば Fig. 5 の複合体が外負荷を受けたときのポテンシャルエネルギー E が計算できる. そして, 空隙を含む複合体の巨視的弾性係数は, エネルギー原理から求められる.

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma_{ij}^A} = -\varepsilon_{ij} \quad (8)$$

これらの一連の式で注目すべき点は, Eshelby テンソルと呼ばれる第2相の形状に依存する変数 S_{klmn} が含まれている点である. この値を Table 4 に総括した⁷⁾.

以上の計算により得られた複合体の弾性係数とその中に含まれている空隙形状の関係, および, それらの体積率の影響を Fig. 6 に示す. ただし, 計算にあたっては $C'_{ijkl} = 0$ とした. 参考のため, 線形複合則(式(2))による計算結果も示した. Fig. 6(a) より, いずれのタイプの空隙の存在によっても材料の弾性係数は空隙の体積率 V_o とともに減少するが, Type I, II, N のタイプの空隙の場合の減少挙動は線形複合則から大きく逸脱するものではない. 3.2 節で示したように, 本研究に供した試験片の全ての試験片の弾性係数はバル

ク体の 1/10 以下であった一方で (Table 2), 空隙の体積率は最も高い EB 試験片においても数十パーセントであったから (Table 2 中の密度の測定結果参照), Type I, II, N のタイプの空隙を考える限り, 実測結果を合理的に説明できない. これに対し, Type III の形状の空隙が存在すると著しく弾性係数が低下することがわかる (Fig. 6(a)). しかも, その低下の割合は, 空隙のアスペクト比に大きく依存して変化し, 負荷軸と垂直な面に扁平な空隙ほど弾性係数を低下させる効果があることがわかる (Fig. 6(b)). 従来, 大気溶射皮膜に対してはスプラットが堆積した面間の空隙率に注目されてきたが, Fig. 6 の結果は, 少なくとも面内の皮膜弾性率に対しては, 皮膜厚さと垂直な面における空隙の面積率と大きさに注目するのが妥当であることを示している.

EB 試験片中の柱状晶間に発達するナノレベルのポーア³⁾はこのタイプの空隙に近いから, この試験片における低弾性係数 (Table 2 参照) はこのような空隙の存在を考えることにより合理的に説明可能である. このことは, 同時に, EB-PVD 皮膜の施工において, プロセス条件の管理による柱状

Fig. 6 Effect of pore geometries on in-plane elastic modulus. (a) Effect of pore geometries. (b) Effect of aspect ratio of Type III pore.

Table 4 Summary of Eshelby's tensor.

Sphere	Needle	Plate-shaped ellipsoid
$S_{1111} (7-5\nu)/15(1-\nu)$	$(5-4\nu)/8(1-\nu)$	$(13-8\nu)\pi\alpha/\{32(1-\nu)\}$
$S_{2222} (7-5\nu)/15(1-\nu)$	$(5-4\nu)/8(1-\nu)$	$(13-8\nu)\pi\alpha/\{32(1-\nu)\}$
$S_{3333} (7-5\nu)/15(1-\nu)$	0	$1-(1-2\nu)\pi\alpha/\{4(1-\nu)\}$
$S_{1122} (5\nu-1)/15(1-\nu)$	$(4\nu-1)/8(1-\nu)$	$-(1-8\nu)\pi\alpha/\{32(1-\nu)\}$
$S_{1133} (5\nu-1)/15(1-\nu)$	$\nu/2(1-\nu)$	$-(1-2\nu)\pi\alpha[1-4\alpha/\{\pi(1-2\nu)\}]/\{8(1-\nu)\}$
$S_{2211} (5\nu-1)/15(1-\nu)$	$(4\nu-1)/8(1-\nu)$	$-(1-8\nu)\pi\alpha/\{32(1-\nu)\}$
$S_{2233} (5\nu-1)/15(1-\nu)$	$\nu/2(1-\nu)$	$-(1-2\nu)\pi\alpha[1-4\alpha/\{\pi(1-2\nu)\}]/\{8(1-\nu)\}$
$S_{3311} (5\nu-1)/15(1-\nu)$	0	$\nu[1-\{1+4\nu\}\alpha/(8\nu)]/(1-\nu)$
$S_{3322} (5\nu-1)/15(1-\nu)$	0	$\nu[1-\{1+4\nu\}\alpha/(8\nu)]/(1-\nu)$
$S_{1212} (4-5\nu)/15(1-\nu)$	$(3-4\nu)/8(1-\nu)$	$(7-8\nu)\pi\alpha/\{32(1-\nu)\}$
$S_{1313} (4-5\nu)/15(1-\nu)$	1/4	$[1-\{\pi(2-\nu)\alpha/\{4(1-\nu)\}]/2$
$S_{2323} (4-5\nu)/15(1-\nu)$	1/4	$[1-\{\pi(2-\nu)\alpha/\{4(1-\nu)\}]/2$

$$\alpha = a_3/a_1$$

結晶間の空隙組織の制御の重要性も示している。一方、APS, HYPS シリーズの試験片に対しては、Table 2 で測定されたスプラット粒界破面率と大きさは、まさに負荷と垂直な面内の空隙率とサイズに対応するものであるから(厳密には投影した空隙率とサイズとして測定している)、これらの対応関係に注目すると、つぎのような解釈が可能である。すなわち、APS-2, HYPS-1 試験片の低弾性率は (Table 2 参照)、負荷と垂直な断面内の空隙率が高いことによりもたらされた結果であり、一方、APS-2 試験片と HYPS-1 試験片が(後者の方が低い空隙率を有するにもかかわらず)同等の弾性係数を示したのは (Table 2 参照)両者に存在する空隙のアスペクト比の相違によるものと思われる。

5. 結 言

本研究では、TBC 皮膜の面内弾性係数に注目し、それに及ぼす幾つかの大気溶射条件の影響、新規成膜手法の効果、皮膜厚さの影響、長時間時効による変化などを調査した。そして、弾性係数が成膜プロセスによって大きく異なる力学的背景について、Eshelby の手法を応用して考察した。

それにより以下の知見を得た。

(1) HYPS 法、EB-PVD 法により作成した TBC 皮膜の弾性係数は、従来の APS 法によるものに比べて極めて低い弾性係数を有していた。また、全ての皮膜の弾性係数は長時間加熱によって増加したが、HYPS 法による皮膜の増加率が低く、絶対値も小さかった。以上より、HYPS 法、EB-PVD 法は、熱応力が支配する TBC 部材の破損防止・軽減化に有効である。

(2) 従来の大気溶射法において、使用する溶射粒子の大き

さ、飛翔速度により、皮膜内部の空隙率やスプラット内柱状晶の大きさが異なることを示した。そして、成膜手法が異なるとこれらの特性も変化することも示した。さらに、これらの相違が(1)の特性に合理的に反映されていることを、マイクロメカニクス解析を援用して示した。これらの結果は、皮膜の組織制御の重要性を支持するものである。

(3) 従来、特に、大気溶射皮膜に対して、スプラットが堆積した面間の空隙率に注目されてきたが、少なくとも本研究で対象としたような面内熱応力による破損と皮膜弾性係数に対しては、皮膜断面における空隙の面積率と形状(アスペクト比)に注目するのが妥当であることが強く示唆された。

本研究の遂行に当たり文部科学省科学研究費(#15030046)の援助、および、NEDO ナノコーティングプロジェクトの支援を受けた。また、本研究の結果の一部には、日本材料学会高温強度部門委員会、「超合金とコーティング強度評価 WG」(主査: 岡崎正和)の活動の一環として行ったものが含まれている。関連各位に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) R. A. Miller: J. Am. Cer. Soc. **67**(1984) 517-527.
- 2) U. Schulz and W. Bunk: Z. Metallkd. **87**(1996) 6-18.
- 3) K. Wada, N. Yamaguchi and H. Matsubara: J. Cer. Soc. Japan **111**(2003), 883-889.
- 4) T. Yoshida: Materia Japan **40**(2001) 322-325.
- 5) For an example, M. Okazaki and Y. Yamazaki: Proc. JSME M & M Congress (2003) 219-220.
- 6) For an example, *Fundamentals of Physical Experiments*, chap. 4 M. Hirata (Ed.), (Shokabo Publisher, Tokyo, Japan, 1966).
- 7) J. D. Eshelby: Prog. Solid Mechanics, A **241**(1957) 376.
- 8) T. Mori and K. Tanaka: Acta Metall. **21**(1973) 571-574.