

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遮熱コーティングの剥離耐久性に及ぼす残留応力の影響に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	岡嶋芳史
Author(English)	Yoshifumi Okajima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10633号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:阪口 基己,中村 春夫,井上 裕嗣,岸本 喜久雄,轟 章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10633号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文（要約）

遮熱コーティングの剥離耐久性に及ぼす
残留応力の影響に関する研究

2017年8月

岡嶋 芳史

第1章 序論

1970～1980年代の産業用ガスタービン黎明期においてタービン入口温度の高温化は、耐熱合金・冷却技術の進歩によって支えられてきたが、それら技術の成熟に替わり、1990年代にはまだ補助的な役割でしかなかった遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating, 以降 TBC) の進歩によって、2000年代以降の高温化は実現されてきた。しかし、TBCは基材金属との熱伸び差のため常に剥離の懸念があり、高温化により剥離の影響も甚大になってきている。今やTBCの剥離は、ガスタービンの致命的な損傷に繋がるため許容できず、剥離メカニズムの解明と定量的な剥離耐久性の評価、ひいては更なる耐久性向上が喫緊の課題となっている。

これまでの力学側からの研究は、TBC皮膜を与えられた試験片として受け取り、単なる界面剥離試験法開発の対象や解析対象として進められてきた。しかし、溶射皮膜はプロセスに依存して皮膜特性が大きな影響を受けるため、これを定量的に考慮した評価が必要である。一方、溶射プロセス側からの研究は残留応力という皮膜特性まで踏み込んで現象の理解に努めてきたものの、依然として界面破壊力学との橋渡しは、ほとんどなされていないというのが現状である。

そこで本研究では、剥離しにくいTBCを得るための実用的指針を提案することを目的とし、溶射パラメータを変えた時の粒子/非粒子状態量の変化と、その結果として皮膜特性が受ける影響、さらにはそれらが界面破壊靱性という皮膜性能に与える影響を明らかにした。

本論文は6章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第2章では、溶射スプラット凝固過程の皮膜内応力生成メカニズムと組織変化について、従来の仮説が妥当であるかをろうの滴下による模擬実験で検証する。

第3章では、代表的な溶射パラメータを変化させたときの粒子状態量を計測し、溶射皮膜および基材の反り変形計測を行うことで溶射の各過程で生じる皮膜内残留応力をその場計測する。その後、皮膜の界面破壊靱性値を計測し、溶射パラメータ・粒子状態量・皮膜内残留応力・界面破壊靱性の相互作用を明らかにする。

第4章では、皮膜内残留応力を変化させるために、皮膜ないし基材の厚さを変化させて反り変形その場計測を行う。その後、界面破壊靱性試験を実施し、FEM解析によって残留応力が界面破壊靱性値におよぼす影響について考察する。

第5章では、第4章で得られた結果を基に、残留応力を抑制するため、基材温度を制御する案について述べる。また、第2章で得られた結果を基に、高い界面破壊靱性値を示す縦割れを皮膜に導入するため、溶射中の堆積応力を飛躍的に上昇させる案について検証する。

第6章では、以上の各章で得られた主な結論を総括し、今後の技術課題について記述する。

第2章 溶射中の応力発達メカニズムとろうの滴下による検証実験

TBC トップコートの剥離耐久性を論じるにあたって、皮膜の初期応力とマイクロ組織の形成過程を正しく理解することは欠かせない。産業用ガスタービンの TBC トップコートは主に APS で成膜されるが、この複雑なプロセスで、皮膜内応力は時々刻々と変化する上、マイクロ組織にも影響を及ぼす。しかし、熔融した単一溶射粒子が基材に付着し急冷凝固する過程での応力変化は、時間・寸法スケールがあまりに小さすぎるため直接計測は極めて困難であり、これまでの計測例は皆無である。そのため、皮膜全体としての溶射時変形挙動の計測が試みられ、この結果から単一溶射粒子で起きているマイクロな物理現象を推察し、皮膜全体の残留応力生成過程を理解しようとする努力が積み重ねられてきた。従って、溶射プロセスの皮膜内応力発生メカニズムは、厳密には推定の域を脱していない。その上、この皮膜内の応力によって溶射皮膜組織は縦割れ・横割れを引き起こしており、この組織変化についてはさらに理解が追い付いていない。

そこで本章では、まず、これまでの研究で推定されている、溶射プロセスでの応力発生メカニズムとこの応力によって生じる皮膜組織変化について説明し、つぎに、溶射皮膜に発生する残留応力の発達過程を検証するため、熔融したろうを基材に滴下することで溶射プロセスを模擬したモデル実験を行った。またその過程でのろうの外観を観察することで、発生する応力と組織変化に関する考察を行った。得られた結果は以下のようにまとめられる。

(1) ろうが堆積するたびに基材裏面に進展する引張ひずみが計測された。これは皮膜内部の引張ひずみに対応するため、溶射皮膜で発生していると言われる単一スプラットの急冷応力に相当するものが再現できた。

(2) 基材温度が 0°C, 5°C, 10°C の結果から、急冷ひずみは縦割れ発生本数とともに急低下していく様子が計測され、縦割れは堆積ひずみ発達過程で生じることが明らかにされた。

(3) 基材温度が低くなるにつれて急冷ひずみは大きくなり、ろうに発生する縦割れ本数が増加していった。これは、基材温度が低下すると、ろうの温度低下量が大きくなり急冷応力が大きくなるため、限界値に到達して縦割れを生じていると考えられる。この結果から、溶射皮膜に縦割れを生じやすいのは、基材温度が高い場合ではなく、粒子温度低下量が大きい場合と言える。

第3章

TBCの界面破壊靱性に及ぼす粒子熔融状態の影響

第1章で述べたように、プラズマガス成分・流量、電流、電圧、電極形状、キャリアガス流量といった溶射条件を変えると、プラズマ火炎中に存在する溶射粒子の温度・速度が変わる。それに伴って、粒子の熔融状態や慣性力が変わるため付着粒子同士もしくは皮膜積層間の密着力も変化する。同時に、皮膜の気孔率・気孔形状・微細欠陥といったマイクロ組織も変化するため、これらすべての寄与によって界面破壊靱性値は大きな影響を受ける。

そこで本章では、溶射パラメータのひとつであるキャリアガス流量を変化させたときの粒子状態量を計測し、同じ溶射条件に対して試験片の反り変形をその場計測することで溶射の各過程で生じる皮膜内残留応力と、最終的な皮膜のヤング率をその場計測した。さらに、それぞれの溶射条件で施工された試験片に引張試験と押し込み試験を行うことで界面破壊靱性値を計測した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 粒子温度と速度はキャリアガス流量 3-4 l/min で最大値を示した。これは、キャリアガス流量には粒子を最もよく熔融させるための最適点が存在することを意味する。

(2) ICP センサー (In-situ Coating Property センサー) で計測された皮膜のヤング率 E_c もキャリアガス流量 4 l/min で最大値を示した。これは、よく融けた溶射粒子が緻密な皮膜を成膜して剛性が高くなったためと考えられる。また、同じく ICP センサーで計測された堆積応力と熱応力もキャリアガス流量 4 l/min で最大値を示した。高い堆積応力は、粒子がよく融けていたことを意味し、高い熱応力は基材温度が高かったことを意味するため、これらの結果はヤング率計測結果や粒子状態量計測結果と一致するものと考えられる。

(3) 引張試験で得られた界面破壊靱性値は、キャリアガス流量が 4 l/min のときに最大値を示し、押し込み試験から得られたものと同じ傾向を示した。この結果は、異なる試験法にも関わらず同じ傾向を示すという意味で界面破壊靱性値が剥離強度を表現するのに相応しいパラメータであることを示唆している。

(4) キャリアガス流量が 4 l/min のときに、粉末の熔融指数は最大となり、堆積応力・熱応力も最大となる。これらは過去に研究された粉末投入最適化に関する結果を再現したものであるが、引張試験および押し込み試験で得られた界面破壊靱性値も、同じくキャリアガス流量が 4 l/min で最大値を示した。従って、粒子の熔融度合が高いものほど堆積応力は高くなり、そのような皮膜は界面破壊靱性も高くなると言える。

第4章

TBCの界面破壊靱性に及ぼす残留応力の影響

第3章では、TBCの溶射パラメータを変え、粒子熔融状態を変化させると、皮膜の緻密さが変わるため界面破壊靱性値が影響を受けることがわかった。しかし、同じ溶射パラメータで粒子熔融状態が変わらない場合でも、皮膜厚さの増加にもなって溶射皮膜の密着強度や剥離耐久性が低下することが様々な研究で示されている。このような傾向を示す理由の一つとして考えられるのは、膜厚に依存して溶射プロセスで生じる皮膜の残留応力が変わるため、界面の特異応力場が影響を受けることが挙げられる。

そこで本章では、溶射パラメータを同一として、皮膜の残留応力だけを変化させるために溶射パス数（その結果皮膜厚さ）および基材厚さを変えた試験片を溶射し ICP センサーでそのときの残留応力を計測した。それらの試験片に押し込み試験を行うことで界面破壊靱性値を計測し、残留応力との相関を検証した。さらに同じ溶射パラメータで皮膜厚さを変えた引張試験片を作製し、引張による界面破壊靱性試験を実施した。この引張試験について、皮膜ヤング率・皮膜厚さ・残留応力をパラメータとして FEM 解析により界面破壊靱性値をスタディした。FEM 解析では接着剤の有無と界面き裂面の接触を考慮しその摩擦係数も変化させて影響を検討した。これらの結果から以下の結論が得られた。

(1) 押し込み試験の結果、圧縮の残留応力が大きくなるにつれて、界面破壊靱性値は低下する傾向にあることが明らかとなった。これは、Evans と Hutchinson による解析で明らかにされているように、膜厚全体にあらかじめ圧縮応力が作用している場合、それによって界面応力拡大係数が増大するためと考えられる。

(2) 膜厚を変えた試験片に対する引張試験結果は、押し込み試験と同様に、0.3mm 程度までは膜厚が厚くなるにつれて剥離強度は低下していき、0.3mm を超えるとわずかに上昇する結果となった。この傾向を説明するため、皮膜内の残留応力、界面き裂の接触考慮の有無、接触面の摩擦、接着層の有無、といった様々な因子の影響を FEM 解析により検討した。その結果、各因子が界面破壊靱性値に与える影響を定量的に評価できたが、引張試験の結果を十分に説明することはできなかった。

(3) 膜厚が最も薄い引張試験片で観察された、界面き裂進展経路の非対称性を加味すると、限界エネルギー解放率は理想的なき裂進展経路で得られる値よりも小さくなり、押し込み試験の値とほぼ一致する。膜厚が最も薄い引張試験片が高い限界エネルギー解放率を示した理由の一つは、界面き裂進展経路の違いによると考えられる。

第5章

実機における TBC の剥離防止対策

第2章のろうによる溶射模擬実験では、低温の基材にろうが滴下されるとスプラットに縦割れや層間の横割れが生じ、実際の TBC 溶射皮膜と同じような組織形態の変化が見られた。TBC の皮膜組織を様々に変えた時の剥離耐久性については、これまでに多くの研究がなされており、組織変化が耐久性に大きな影響を及ぼすことが知られている。特に、TBC を緻密な組織となるような溶射条件で施工し、皮膜内堆積応力を意図的に大きくすることで皮膜中に縦割れを導入した、いわゆる DVC 皮膜(Dense Vertical Crack)は、縦割れによって皮膜に生じる熱ひずみを緩和することができるため、高い剥離耐久性を有する。そのため、実機ガスタービンでも高信頼性皮膜として広く用いられている。また、第4章では皮膜組織が変わらない場合でも、溶射プロセスで皮膜に生じる残留応力が大きければ界面き裂近傍の応力が増大し、TBC の剥離耐久性が低下していくことが明らかにされた。このことは即ち、皮膜の残留応力を制御することができれば剥離耐久性を向上させることができることを意味している。

このように、皮膜組織もしくは残留応力を制御することで、剥離耐久性の向上が期待されるが、皮膜組織や残留応力を制御することが可能となる溶射パラメータについては明らかにされていない。

本章では、TBC の剥離耐久性を向上させるための溶射施工上の工夫について、工業的見地から、2つのアプローチで検討した。1つ目は、界面破壊靱性値を低下させる皮膜内残留応力を制御するための指針について検討した。2つ目は、皮膜組織が界面破壊靱性値に及ぼす影響を明らかにし、溶射時堆積応力と皮膜組織の関係を見出すことで、望ましい組織を得るための応力状態について検討した。これらの結果から以下の結論が得られた。

(1) 堆積応力は熱応力や残留応力と比べて絶対値は小さく、最終的に皮膜に残留する残留応力は熱応力に支配されている。熱応力は、基材と皮膜の単純な熱伸び差による多層はりモデルで説明でき、基材温度と熱応力は線形関係にあるため、剥離耐久性の高い皮膜とするためには過大な熱応力が生じないように基材温度に管理することが求められる。

(2) 縦割れを有する皮膜はひずみ緩和能が高まるため、高い界面破壊靱性値を示す。このような皮膜組織とするためには、堆積応力が高くなるような溶射条件、即ち、溶射出力を高めて粒子がよく融けた状態を実現すればよい。

(3) 皮膜に縦割れと横割れを生じる力学的なメカニズムの詳細は不明であり、限界値と溶射時発生応力の関係については今後更なる検討が必要である。

第6章 結論

本論文では、ジェットエンジンや産業用ガスタービンで重要性が増している遮熱コーティング (TBC) を対象とし、剥離耐久性を向上させるための具体的指針を提案するため、溶射中の各過程で生じる皮膜内応力が界面破壊靱性値に及ぼす影響について研究した。皮膜内に生じる応力の基本要素は単一溶射粒子に生じる急冷応力であるが、この発生メカニズムの妥当性をろうによる模擬実験により確認した。この前提に則った TBC 溶射時の皮膜内応力を計測するとともに、皮膜・基材界面の破壊靱性値を計測した結果、高い堆積応力もしくは低い圧縮残留応力を示す皮膜ほど、界面破壊靱性値が高くなることを明らかにした。また、堆積応力を飛躍的に高めると皮膜内に縦割れが発生し、界面破壊靱性値が高くなることを明らかにした。これらの結果から、剥離耐久性を向上させるための具体的指針として下記の指針①～③を提案した。

- ① 堆積応力は皮膜の緻密さを意味するため、溶射出力を高めて緻密な皮膜とする。
- ② 残留応力は溶射中の基材温度に支配されるため、基材温度上昇を抑制する。
- ③ 縦割れを導入するため極端に高い堆積応力となるような高出力ガンを用いる。

以上は剥離耐久性を向上させるための手段として経験的に知られていたものの、これまで力学的な説明はされてこなかったが、本研究を通じて、力学的な考察に基づいた裏付けをすることができた。ただし、指針①を極端に行うと基材温度の上昇により残留応力が増大して②と相反するため、両者のバランスを考慮する必要がある。また、耐久性以外の皮膜性能に着目すると、指針①・③の実施は皮膜の緻密化とともに熱伝導率の上昇につながり、ひいては遮熱性を損なう恐れがある。緻密性と遮熱性を兼備した皮膜構造を採用するなどの対策が必要となる。

残された今後の課題として、下記が挙げられる。

- ・ 単一溶射粒子に発生する急冷応力と、皮膜全体（もしくは単層）に発生する堆積応力（もしくは進展応力）との整合性
 - ・ 押し込み試験を解析することで残留応力による界面破壊靱性値への寄与を分離
 - ・ 皮膜内の応力分布による界面破壊靱性値への影響
 - ・ 皮膜内に生じる縦割れおよび横割れ発生の力学的なモデル化
 - ・ 皮膜内に生じる縦割れおよび横割れによる界面破壊靱性値への影響
 - ・ 剥離耐久性を向上させるための具体的指針の有効性確認
 - ・ 遮熱性と耐久性を兼備する皮膜構造の検討
- これらを解決することで、さらに高性能な皮膜の実現が可能になるものと考えている。