

大気プラズマ溶射遮熱コーティングの機械的特性に及ぼす 溶射条件と高温暴露の影響*

山崎 泰広*, 杵淵 稔夫**, 深沼 博隆***, 大野 直行***

Influence of the spray process parameters and the thermal exposure on the mechanical properties of the free-standing air-plasma sprayed thermal barrier coating.*

Yasuhiro YAMAZAKI*, Toshio KINEBUCHI**, Hirotaka FUKANUMA***, Naoyuki OHNO***

The tensile and the 4-point bending tests of the free-standing air plasma sprayed thermal barrier coating (APSeD TBC) were carried out in order to evaluate the mechanical properties. The effects of the process variables in the APS and the isothermal exposure on the mechanical properties were investigated. The experimental results indicated that the mechanical properties of the TBC ceramic top coating were significantly changed by the process variables and the isothermal exposure. The elastic modulus evaluated from the unloading curve was much higher than that from the initial loading curve. The microstructural and analytical investigations were also carried out and the relationship between the mechanical properties and the splat structure was discussed. It was cleared that the mechanical properties of APSeD TBC was controlled with the change of the splat structure by the initial stage of the sintering.

Key words Thermal barrier coating (TBC), Mechanical properties, Process parameters, Air plasma spray, Thermal exposure, Sintering, Distinct element method

1. 緒言

エネルギー産業分野における高温・高効率化の要求から産業用発電システムに運用される先進型高効率ガスタービンでは、高温部の主要部材である動静翼等への遮熱コーティング (TBCs: Thermal Barrier Coatings) 技術が不可欠となっている¹⁻⁵⁾。代表的な TBC システムは、Ni 基あるいは Co 基の超合金基材、熱応力の緩和を目的とした MCrAlY (M は Co, Ni あるいはそれらの合金) のボンドコート、遮熱を担う Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂ セラミックス (YSZ: Ytria Stabilized ZrO₂) のトップコートから成り、産業用ガスタービンで用いられる多くの TBC システムではトップコートを大気プラズマ溶射 (APS: Air Plasma Spray) により成膜している。これら TBC システムを十分な信頼性を確保しながらその持ち得る機能を最大限に発揮させるため、実験的および解析的なアプローチの研究が国内外を問わず盛んに行われている⁶⁻¹⁷⁾。特に、遮熱を担うセラミックトップコートが使用中に剥離すると基材である超合金が直接高温に曝されて致命的な損

傷を受けるため、セラミックトップコートの密着強度や熱疲労損傷、および、それらの関連性に関する研究が精力的に行われている⁶⁻¹⁴⁾。しかし、これらの問題の解明には TBC 皮膜自身の特性とその熱負荷による変化挙動の把握が必要不可欠であるが、公開されている情報はわずかしかない¹⁴⁻¹⁶⁾。また、大気プラズマ溶射遮熱セラミックスコーティングは多数の空隙を含みながら扁平粒子 (スプラット) が堆積している複雑な微視組織構造 (以下、スプラット構造と呼ぶ) を呈していることから、その特性がバルクのセラミックスの特性と大きく異なることも報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。

本研究では、大気プラズマ溶射により成膜したガスタービン用遮熱セラミックコーティング皮膜 (単体) の機械的特性を引張試験および 4 点曲げ試験により評価するとともに、機械的特性に及ぼす高温暴露およびプロセスパラメータの影響を検討した。さらに、溶射セラミックスコーティングのスプラット構造をモデル化し、個別要素法を援用しながら変形シミュレーションを行い、解析的にも考察を加えた。

※原稿受付 2007年4月11日

* 新潟工科大学 (〒945-1195 柏崎市藤橋1719)

** 新潟工科大学大学院 (〒945-1195 柏崎市藤橋1719)

*** プラズマ技研工業 (〒335-0031 戸田市美女木2-1-12)

* Niigata Institute of Technology (Fujihashi 1719, Kashiwazaki, 945-1195 Japan)

** Niigata Institute of Technology (Fujihashi 1719, Kashiwazaki, 945-1195 Japan)

*** Plasma Giken Co. Ltd., (Bijogi 2-1-12 Toda, 335-0031 Japan)

2. 供試材および実験方法

本研究では、純アルミ基材 (99.9%) に大気プラズマ溶射により成膜した厚さ約0.5mmの8wt.% Y_2O_3 - ZrO_2 (8YSZ) 皮膜を、硝酸により化学的に溶出したTBC皮膜 (free-standing TBC) を供試材とした。本研究では溶射プロセスが皮膜の機械的特性に及ぼす影響を調査するため、Table 1に示す4つの溶射プロセス条件で成膜した皮膜を準備した。H1は標準的な粒径の中空造粒粉末を標準的なプラズマ溶射条件で溶射した皮膜、H2は比較的粗大な中空造粒粉末を溶射した皮膜、H3はH1と同一の溶射粉末を使用しているがプラズマジェットの状態を変化させることにより溶射粒子の飛翔速度を遅くして成膜した皮膜である。FCは溶融粉碎粉末を標準的なプラズマ溶射条件で溶射した皮膜である。各皮膜の成膜条件をTable 2に示す。また、用いた溶射粉末をFig.1に示す。なお、いずれの皮膜に対しても、溶射トーチはPRAXAIR社製SG-100 40kW Subsonicを用いた

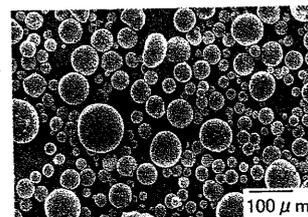
本研究では、溶射皮膜の機械的特性に及ぼす高温暴露の影響を検討するため、As-sprayed状態の皮膜に加えて、Table 1中に示す条件で大気中高温暴露を施した皮膜を準備した。

Table 1 Process variables and thermal exposure conditions.

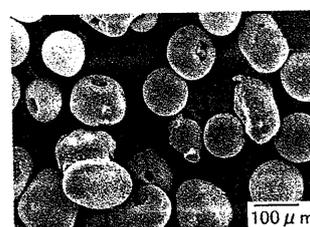
Sp.	Powder type	Diameter (Ave.)	Flying velocity	Thickness	Exposure condition	
					Temperature	Time
H1	Hollow	39 μ m	Standard	560 μ m	As-sprayed 900 $^{\circ}$ C 1000 $^{\circ}$ C 1100 $^{\circ}$ C	100h 1000h
H2		110 μ m	Slow	535 μ m		
H3		39 μ m	Slow	524 μ m		
FC	Fused and crashed	41 μ m	Standard	506 μ m		

Table 2 Plasma spray conditions

	H1	H2	H3	FC
Spray torch type	PRAXAIR SG-100 40kw subsonic			
Plasma main gas flow rate	Ar 45SLM	Ar 45SLM	Ar 45SLM	Ar 45SLM
Auxiliary gas flow rate	He 20SLM	He 20SLM	H2 2SLM	He 20SLM
Current	850A	850A	500A	850A
Voltage	36V	36V	42V	36V
Powder gas flow rate	Ar 7SLM	Ar 7SLM	Ar 7SLM	Ar 10SLM
Powder feed rate	65g/min	65g/min	65g/min	65g/min
Spray distance	100mm	100mm	100mm	100mm
Traverse speed	1000mm/sec	1000mm/sec	1000mm/sec	1000mm/sec
Traverse pitch	4mm	4mm	4mm	4mm
YSZ powder	Metco204NS	Metco204C-NS	Metco204NS	FP-YZ8(#SF)



(a) Metco204NS



(b) Metco204C-NS



(c) FP-YZ8(#SF)

Fig.1 SEM images of the spray powder used in this work.

なお、本研究では、皮膜をアルミ基材から剥離したのち皮膜単体の状態で高温暴露を施した。

以上の様に準備したTBC皮膜を対象として、室温において引張試験および4点曲げ試験を行い、弾性係数、破断強度、破壊じん性値を測定した。試験片形状は、4点曲げ試験に対しては50×6×0.5mmとした。一方、引張試験に対しては70×10×0.5mmとし、SS400製のタブを試験片両端に熱硬化型エポキシ系接着剤にて接着して実験に供した。また、極薄ダイヤモンドブレードにより試験片中央に幅約100 μ m、深さ100~200 μ mの切り欠きを導入し、JIS規格 (R1668) を参照しながらTBC皮膜の4点曲げ破壊じん性試験も行った。本研究では各条件・各試験に対して最低3本の試験片を供した。

引張試験は容量1kNの引張試験機により行い、皮膜の表裏面に予めひずみゲージを張り付けた。そして、試験中、ひずみゲージおよび荷重の出力をパーソナルコンピュータにより計測・記録した。なお、ひずみゲージを接着しない試験片も準備し破断強度を比較した結果、ひずみゲージの接着による強度特性への影響は無視できることを予め確認している。一方、4点曲げ試験は自作の4点曲げ試験機により行った。試験機のロードセル容量は5Nで、試験片中央変位を非接触レーザー変位計で測定し、試験中のそれらの値をコンピュータに記録した。これら全ての試験は恒温恒湿環境中 (温度25 $^{\circ}$ C、湿度60%) で行い、負荷速度は引張試験が0.1%/sec、4点曲げ試験では1 μ m/secの条件となるように行った。

3. 実験結果および考察

3.1 単調負荷試験

引張試験中の代表的な応力-ひずみ曲線を Fig.2 に示す。Fig.2 に示すように、単調負荷下では全ての試験片が非弾性変形挙動を殆ど示さず、ほぼ線形的な応力-ひずみ関係を保ったまま負荷が最大値を示した時点で最終破断に至った。このような変形挙動は4点曲げ試験においても同様であった。

引張試験および4点曲げ試験により得られた As-sprayed 皮膜の弾性係数とプロセスパラメータの関係を Fig.3 に示す。図中には以前報告した振動リード法により評価した皮膜の弾性係数¹⁸⁾も併記した。Fig.3 より、各条件で成膜された皮膜の弾性係数には評価試験法の影響は認められない。また、i) 中空造粒粉末に比べ溶融粉砕粉末を溶射した皮膜の弾性係数が高い(図中の H1 と FC の比較)、ii) 溶射粒子径が大きい皮膜の弾性係数が低い(H1 と H2 を比較)、iii) 皮膜の弾性係数には飛翔粒子の速度はほとんど影響しない(H1 と H3 を比較)、などのプロセスパラメータの影響が見て取れる。皮膜の弾性係数への高温暴露の影響を Fig.4 に示す。Fig.4 より、弾性係数は高温暴露時間の増加および高温暴露温度の上昇に伴い増加している。また、中空造粒粉に比べ溶融粉砕粉を用いた皮膜の弾性係数は大きく、高温暴露による弾性係数の変化割合も大きい。高温暴露による皮膜の弾性係数の上昇は、

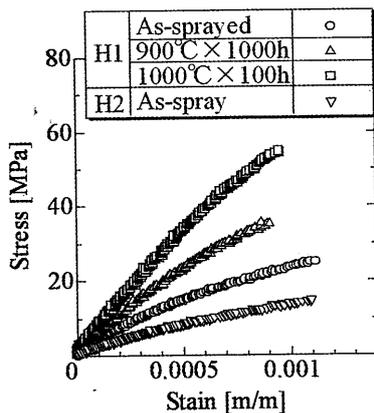


Fig.2 Typical stress - strain curve during the tensile test.

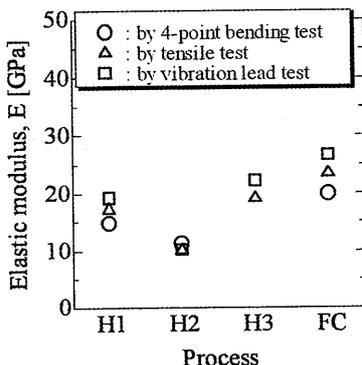


Fig.3 Effect of the process parameters on the elastic modulus.

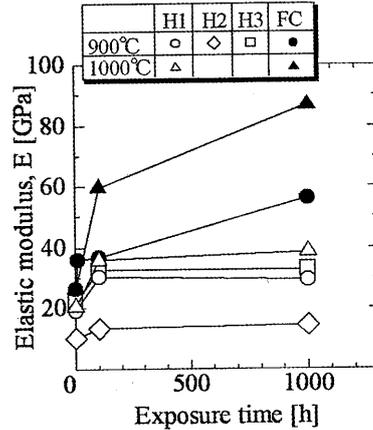


Fig.4 Effect of the thermal exposure on the elastic modulus.

使用中に遮熱コーティング部材の皮膜内部応力(熱応力)が増加することを意味していることから、溶融粉砕粉を用いた皮膜の弾性係数が高温暴露によって大きく変化することは好ましい特性ではない。

皮膜の引張強度と破壊じん性値に及ぼす高温暴露の影響を Fig.5 および Fig.6 に示す。なお、前述のように皮膜は巨視的に見て塑性変形を伴わず負荷が最大値を示した時点で破断していたことから、引張強度は最大負荷荷重を断面積で除して求めた。図より、皮膜の引張強度と破壊じん性値は溶射プロセスパラメータおよび高温暴露条件に依存して変化し、その

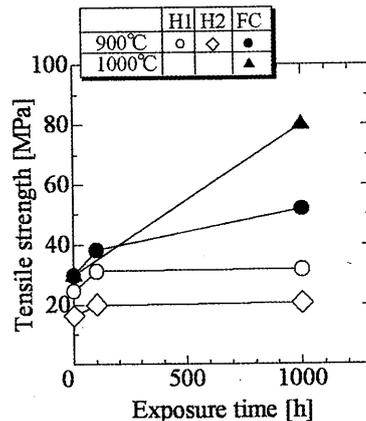


Fig.5 Effect of the thermal exposure on the tensile strength.

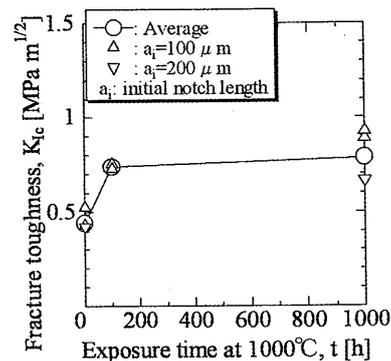


Fig.6 Effect of the thermal exposure on the fracture toughness in H1.

変化挙動は前述の弾性係数のそれと酷似している。Fig.7に各皮膜の弾性係数と引張強度の関係を示す。これらの結果から見られる興味深い点は、破断強度および破壊じん性値と弾性係数の間には強い相関関係があることである。この結果は、一方の巨視的な力学特性が変化すると、それにともない他方の特性も変化するという具合に、共通した現象や支配法則に従って変化していることを示唆している。

引張試験後の代表的な破面をFig.8に示す。引張試験後の皮膜の破面はスプラット粒内とスプラット粒界からなるAPSed TBC特有の破面形態を呈している。このスプラット粒界破面の割合を各破面写真から計測し、弾性係数との関連性を調査した。結果をFig.9に示す。なお、スプラット粒界破面率は2000倍の破面のSEM画像20枚以上から計測した値

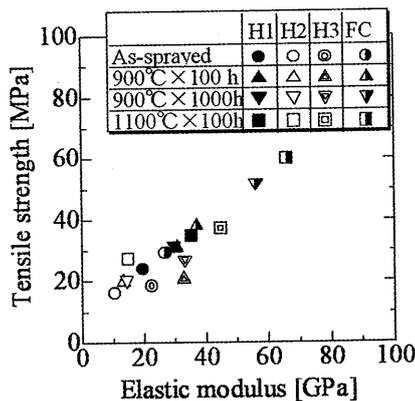


Fig.7 Relationship between the tensile strength and the elastic modulus.

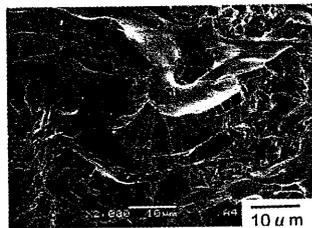


Fig.8 Typical fracture surface after the tensile test; As-sprayed H1.

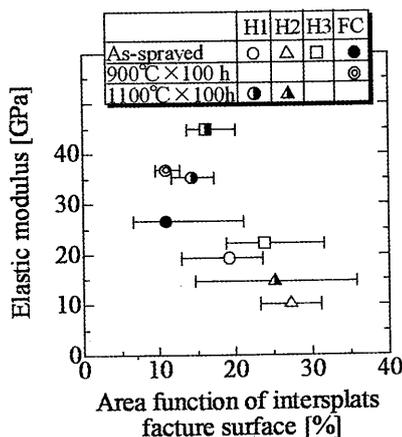


Fig.9 Relationship between the elastic modulus and the area fraction of the inter-splat fracture surface.

の平均値とし、そのばらつきも図中に併記した。Fig.9より、弾性係数とスプラット粒界破面率の間には良い相関関係が認められる。この結果は、スプラット間の結合状態が溶射プロセスや高温暴露に依存して変化し、それに伴って弾性係数などの機械的特性が変化していることを示唆している。

弾性係数の高温暴露による変化とスプラット構造との関連性については4節で改めて検討する。

3.2 負荷・除荷・再負荷試験

本研究では4点曲げ負荷中に所定の荷重 ($P_1=1N, 1.5N, 2N$) まで負荷した後、除荷・再負荷を行い、そのヒステリシス挙動を調査した。負荷・除荷・再負荷時の荷重-変位曲線の代表例をFig.10に示す。図より、初期負荷時にはほぼ線形的な変形挙動を呈するが、除荷時是非線形的な変形挙動を示し負荷曲線より勾配の大きな変形挙動を示して、完全に除荷しても永久変形が残る。また、除荷曲線の勾配は除荷直後に大きく、除荷とともに小さくなっている。再負荷時には除荷曲線と同様に、初期負荷曲線に対して勾配の大きな変形挙動を示し、これまでに受けた最大荷重を越えると初期負荷曲線の延長上をたどりながら変形する。すなわち、皮膜は負荷履歴を記憶して負荷の増大に伴い永久変形が蓄積されるとともに、除荷・再負荷時の変形抵抗が初期負荷時に比べて増加している。このような変形挙動は、一般的な金属材料に見られる弾塑性変形挙動に似ているが、初期負荷時の変形抵抗が除荷時・再負荷時に比べて小さいことなど異なる特徴を示している。このような挙動は別途行った引張試験においても観察されている。また、これらの特徴は単軸圧縮負荷時に対する変形挙動においても報告されており¹⁵⁾、引張や圧縮、曲げ等の負荷方式に関わらないAPSed TBC皮膜特有の変形挙動といえる。このような変形挙動には互いに接触している(ただし、結合はしていない)隣接粒子間に働く摩擦抵抗が関連しているものと考えられ、そのため負荷形式に依存しなかったものと考えられる。

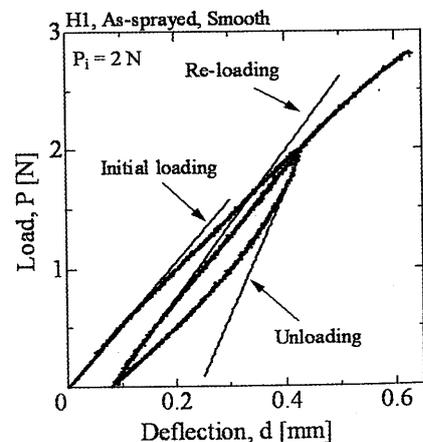


Fig.10 Typical stress - strain curve under the cyclic bending load.H1.

負荷・除荷・再負荷曲線のそれぞれの初期領域（20%の領域）の傾きを求め、それらから得られた弾性係数を整理してFig.11に示す。図に示すように、初期負荷曲線から得られた弾性係数に比べ、除荷曲線から得られた弾性係数の値は2倍程度、再負荷曲線から得られた値も5割程度高い値を示している。この結果は、APSにより成膜されたTBC皮膜の機械的特性を評価する際には除荷コンプライアンス法が適用できないことを示唆している。一般に、APSeD TBC皮膜の弾性係数をインデンテーション法で評価した場合、引張試験等で得られた値に比べて2倍以上高いことが報告されている¹⁴⁾。従来、この原因にはインデンテーション法の微小な測定領域（APS-TBC皮膜のスプラット堆積組織のどの部分を測定しているか）が関連していると考えられてきたが、本研究結果を鑑みると、APSeD TBC皮膜特有の非線形な除荷変形挙動も大きく関与していることが考えられる。

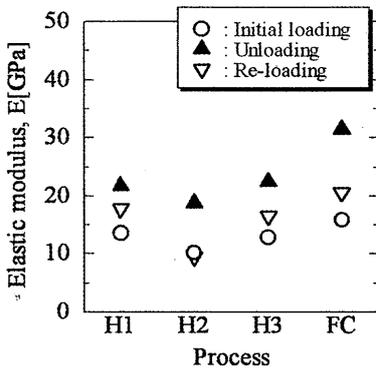


Fig.11 Comparison of the elastic modulus evaluated from loading, unloading and reloading curves.

4. 変形解析モデルと解析結果

4.1 個別要素法の概要と解析モデル

本研究では、APSeD TBCのスプラット構造をFig.12のようなバルク8YSZの機械的特性を有する扁平楕円粒子が結合した集合体でモデル化し、その変形挙動を個別要素法^{19, 20)} (DEM: Discrete Elements Method) を用いて解析した。なお、計算速度の制約上、実際の解析はアスペクト比 $r_p/r=1$ で行った。DEMとは、解析対象を離散的な要素の集合としてモデル化し、個々の要素ごとに並進方向と回転方向で次式の2階常運動微分方程式をたて、これを差分近似して前進解法で解く方法で、コンクリート構造物の破壊解析などに適用されている^{19, 20)}。

$$\begin{aligned}
 m\ddot{u} + \eta_n \dot{u} + K_n u &= 0 \\
 I\ddot{\phi} + \eta_s r^2 \dot{\phi} + K_s r \phi &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

ここで、 u と ϕ は並進変位と回転変位、 m , I , r は質量、慣性モーメント、粒子半径で、 K_n , η_n , K_s , η_s はFig.13に示すように法線方向と接線方向のバネおよびダッシュポットの単位厚さあたりの弾性定数および粘性係数である。Fig.13に示すように、粒子が結合しているときは粒子間で引張・圧縮力

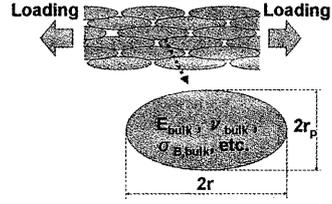
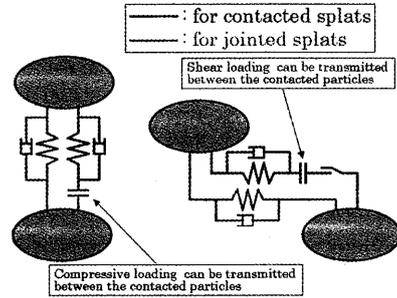


Fig.12 Model of splat structure for the APSeD TBC.



(a) Normal direction (b) Tangential direction

Fig.13 DEM model.

とせん断力が伝達されるが、粒子間の結合が破壊しているときは粒子が接触しているときのみ圧縮力とせん断力が伝達される。本研究では、粒子間結合の破壊条件として、後述の高温暴露に依存して変化する結合面積で垂直力とせん断力を除した応力を用いてミーゼス型の破壊基準で定義した。なお、計算時間の制約上から本研究では粒子間結合が破壊するまでの負荷を加えるには至っていない。また、粒子間接触の際の弾性定数はヘルツの接触理論から次式で与えた。

$$K_n = \frac{\pi E}{4(1-\nu^2)(1/3 + \log(4r/b))}
 \tag{2}$$

$$b^2 = \frac{4rF(1-\nu^2)}{\pi E}
 \tag{3}$$

ここで、 E , ν は粒子の弾性係数とポアソン比（バルク8YSZと等価）で、 b は接触半幅、 F は単位厚さあたりの接触力である。せん断方向は弾性係数と剛性率の比を用いて

$$K_s = \frac{K_n}{2(1+\nu)}
 \tag{4}$$

とし、粘性係数は臨界減衰の条件式より次式により与えた。

$$\eta_n = 2\sqrt{mK_n}
 \tag{5}$$

$$\eta_s = 2\sqrt{mK_s}
 \tag{6}$$

一方、これまで行われたDEMを用いた研究では、粒子が結合している場合の弾性定数および粘性係数は巨視的な変形挙動に適合するように決定する場合が多い²⁰⁾。しかし、本研究では、これらはFig.14に示す高温暴露によって変化する結合面積（単位厚さあたりの結合幅 $2x$ ）に依存し、接触問題に対するヘルツの式と同一の式で与えられると仮定した。すなわち、

$$K_n = \frac{\pi E}{4(1-\nu^2)(1/3 + \log(4r/x))}
 \tag{7}$$

なお、結合粒子間のせん断方向の弾性係数 K_s と粘性係数 η_n , η_s は接触時と同一の式 (Eq.4からEq.6) で与えた。

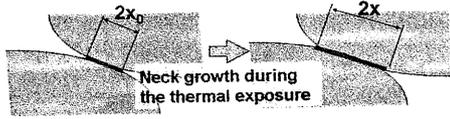


Fig.14 Schematic illustration of neck growth by thermal exposure.

4.2 焼結の速度式

一般に、焼結過程は3段階：粒子間の接触面積が増加する初期段階（粒子間の接触部である Neck, $2x$ が粒子直径の0.3程度までの過程）、粒子の稜に沿った円筒形状気孔が収縮する中期段階、孤立した気孔が消失する後期段階（気孔率が約5%以下）、に分けてモデル化される^{25, 26}。初期段階の Neck 成長は、蒸発・凝縮、各拡散機構に律速された速度式で与えられる。しかし、8YSZでは蒸気圧が低いことから蒸発・凝縮機構は無視できよう²⁵。一方、8YSZの各拡散係数の温度依存性を Fig.15 (a) に示す。なお、表面拡散係数に関しては Fig.15 (b) の報告されているデータから内外挿を²¹⁻²³、他に関してはその他の文献を参照した^{24, 25}。Fig.15 (a) より、おおよそ1300℃以下では表面拡散係数が、それ以上の温度域では粒界拡散係数が最も高く、体拡散係数は著しく低い。従って、本研究では、1300℃以下では表面拡散に、それ以上では粒界拡散に律速されて Neck 成長が生じるものとして、Neck 成長速度を次式により定義した^{25, 26}。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{7} \sqrt{\frac{56\gamma\Omega\delta_s D_s}{kT}} r^3 t^{-6/7} \quad \text{for } <1300^\circ\text{C} \quad (8)$$

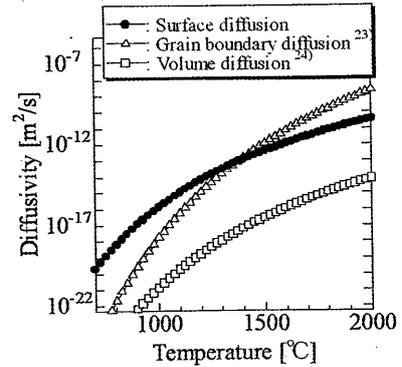
$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{192\gamma\Omega\delta_g D_g}{kT}} r^2 t^{-5/6} \quad \text{for } >1300^\circ\text{C} \quad (9)$$

ここで、 D_s と D_g は Fig.15 (a) より温度の関数とした。また、 δ_s と δ_g は表面拡散幅と粒界拡散幅（それぞれ0.3nm）、 γ は表面エネルギー（0.3J/m²）、 Ω は原子体積（ 3.35×10^{-29} m³）、 k はボルツマン定数、 T および t は温度と時間である。一方、中期段階の気孔率変化速度 dP_c/dt は粒界拡散または体拡散に律速されるが、8YSZでは前者の拡散係数が著しく高いことから、次式（粒界拡散型）により与えられると仮定した²⁶。

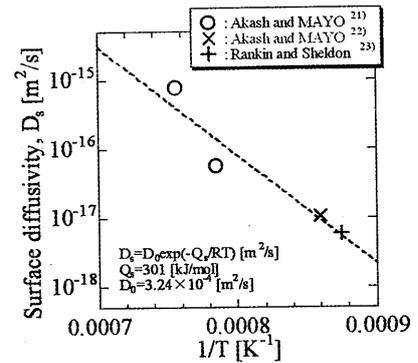
$$\frac{dP_c}{dt} = -\frac{H\delta_g\Omega\gamma D_g}{l_p kT} \quad (10)$$

ここで、 l_p は円筒気孔の長さ（0.3r）、 H は定数（=37）である。なお、8YSZでは体拡散係数が著しく小さいことから焼結の後期段階は考慮しなかった。

TBC（直径40 μm粒子の集合体、H1に相当）のスプラット粒子が稠密に充填したモデルを考え、その単位立方体の相対密度の焼結による変化挙動を上述の速度方程式を用いて検討した。結果を Fig.16 (a) に示す。比較のため、Fig.16 (b) にバルク8YSZ（粒径3 μm）の焼結挙動の結果も併記した。1500℃の温度環境下で計算した場合、粒径が小さいバルク8YSZでは焼結が急速に進行し数時間で相対密度が95%以上に緻密化した。しかし、粒径が大きなTBCでは1500℃でも焼結の初期段階に2000h近くを費やしており、1200℃以下では10万時間が経過しても初期段階が完了せず、相対密度も80%以下であった。ただし、900℃でも僅かながらも Neck 成

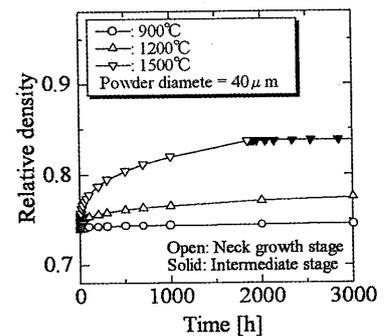


(a) Diffusivity v.s. temperature

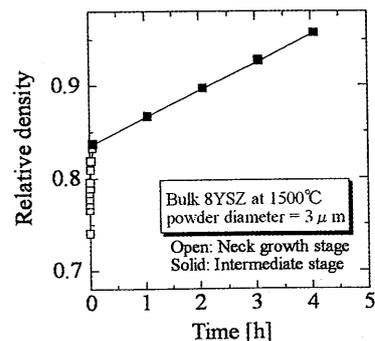


(b) Experimental results of surface diffusivity

Fig.15 Diffusivity of the 8YSZ as a function of temperature.



(a) APSed TBC (H1)



(b) Bulk 8YSZ ceramic

Fig.16 Relative density of the 8YSZ as a function of the thermal exposure time.

長は生じ、後述のようにこの僅かな緻密化も機械的特性には大きく影響していた。

4.3 解析結果

Fig.17に示すような、稠密に15層積層したスプラット構造体(総粒子数368)を一定変位速度で変形させたときの応力-ひずみ挙動を個別要素法により解析し、皮膜の弾性係数を調査した。解析に用いた粒子の機械的特性をTable 3に示す。なお、粒子の結合面積(結合幅 $2x$)はEq. (8)により高温暴露時間の関数とし、その初期値 x_0 は粒子体積方向の引張破面のSEM写真を用いてスプラット結合面の面積率より算出した。スプラット粒子径、および、高温暴露により変化する粒子間結合状態を変数として解析を行った結果をFig.18に示す。Fig.18より、高温暴露とともに弾性係数が増加している。さらに、Fig.18とFig.4を比較すると、弾性係数の高温暴露による変化挙動、および、その溶射粒子径依存性がDEMにより良好に再現されている。この結果から、APSeD TBCの弾性係数(および引張強度などの機械的特性)の高温暴露による変化は焼結によるNeck成長によるものと結論づけられよう。なお、実験結果と解析結果との間の絶対値の相違は、スプラット粒子のアスペクト比の違いが大きく関与しているものと思われる。

以上のように、本方法により高温暴露による機械的特性の変化を予測可能であり、最適溶射プロセス設計への応用も期

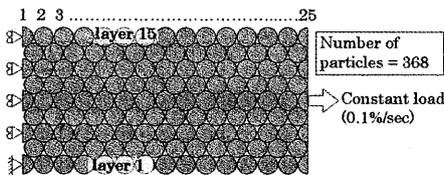


Fig.17 Boundary condition of DEM analysis.

Table 3 Material constants used for the DEM analysis.

Elastic modulus, E	Poisson's ratio, ν	Tensile strength, σ_B
200GPa	0.25	1500MPa

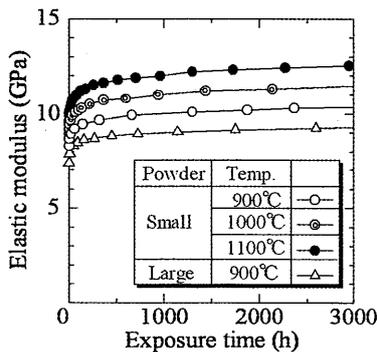
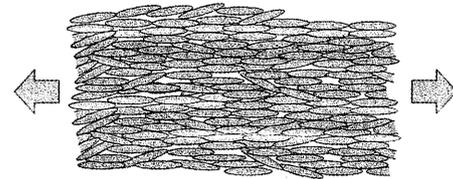
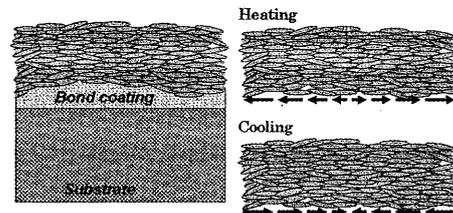


Fig.18 Results of the DEM analysis; elastic modulus as a function of the thermal exposure.

待できる。なお、解析精度の向上のためには粒子の扁平率や皮膜が含む空孔を考慮する必要があり、Fig.19 (a)に示すような扁平粒子がランダムに配列した解析モデルを対象とした解析を行う必要がある。また、トップコートと基材(およびボンドコート)との熱膨張係数のミスマッチに起因したマクロ的な変位のミスマッチを界面近傍のスプラット粒子に与えた解析(Fig.19 (b))を行うことにより遮熱コーティングシステムとしての破壊挙動を検討することも可能と考えられ、今後、これについても検討が必要である。



(a) Flatness splat structure arranged at random



(b) Thermal fatigue fracture analysis by the DEM model

Fig.19 Analysis model of the future works.

5. 結論

大気プラズマ溶射により成膜した遮熱セラミックコーティング皮膜の機械的特性に及ぼす高温暴露およびプロセスパラメータの影響を調査した。また、個別要素法を援用しながら解析的にも検討した。得られた結果を以下に示す。

- 1) 機械的特性には溶射粉末およびその粒径の影響が認められた。すなわち、溶融粉碎粉を溶射した皮膜の弾性係数や破断強度が中空造粒粉に比べ高かった。また、弾性係数および破断強度は溶射粒子の粒径が大きくなると低下した。一方、溶射時の粒子飛翔速度の影響はほとんど無かった。
- 2) 弾性係数や引張強度は高温暴露の温度および時間に依存して増加した。また、引張強度および破壊じん性値と弾性係数の間には強い相関関係があった。
- 3) 弾性係数とスプラット粒界破面率の間には良い相関があり、機械的特性に及ぼすプロセスの高温暴露の影響はスプラット結合状態と関連していると考えられた。
- 4) 初期負荷時の変形曲線から得られる弾性係数に比べて、除荷時および再負荷時の曲線から得られるそれは高かった。従って、APSeD TBC皮膜の弾性係数を除荷コンプライアンス法により評価するときには注意が必要である。
- 5) 遮熱セラミックコーティングのスプラット構造をモデル

化して個別要素法を援用しながら変形シミュレーションを行い、弾性係数に及ぼす溶射スプラット粒径および高温暴露の影響を検討した。得られた結果は実験結果と良く一致し、解析により皮膜の機械的特性に対するプロセスパラメータおよび高温暴露の影響がある程度予測可能であった。

6) スプラット構造体の焼結挙動と変形シミュレーションから、遮熱セラミックコーティングの弾性係数が高温暴露により増加する原因は、焼結による粒子間のネック成長（粒子間の接触部の成長）が関与していると考えられた。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、科学研究費補助金（若手研究（B）16760081）および佐々木環境技術振興財団の援助を受けた。記して謝意を表す。また、本研究の溶融粉碎粉皮膜の引張試験結果は、日本材料学会超合金WGの活動の一環として行ったものである。関係各位に深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 新田明人：次世代高温機器材料と熱疲労，材料，56(2007)90-96.
- 2) 児島慶孝，有川秀行：発電用ガスタービンのコーティング技術，日本ガスタービン学会誌，30(2002)493-496.
- 3) 原田良夫：ガスタービン用コーティング技術，日本ガスタービン学会誌，31(2003)94-107.
- 4) 大沢真人，Rudder Wu，原田広史，横川忠晴：民間機エンジン高温高圧タービン翼の損傷解析事例：材料学的アプローチ，日本ガスタービン学会誌，33(2005)191-195.
- 5) 福山佳孝，橋本良作，松下政裕，北条正弘：航空機エンジンの損傷と部材損傷データベース，日本ガスタービン学会誌，33(2005)184-190.
- 6) Y. Yamazaki, A. Schmidt and A. Scholz : The determination of the delamination resistance in thermal barrier coating system by four-point bending tests, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 744-754.
- 7) D. Zhu and R. A. Miller : Thermophysical and thermomechanical properties of thermal barrier coating systems, NASA/TM-2000-210237 (2000).
- 8) H. Guo, H. Murakami and S. Kuroda : Thermal cycling behavior of plasma sprayed segmented thermal barrier coatings, Materials Transactions, 47 (2006) 306-309.
- 9) Z. Zhang, J. Kameda, S. Sakurai and M. Sato : Through-thickness dependence of in-plane cracking behavior in plasma-sprayed thermal barrier coatings, Metallurgical and Materials Transactions A, 36 (2005) 1841-1854.
- 10) A. Rabiei and A. G. Evans : Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings, Acta Materialia, 48 (2000) 3963-3976
- 11) D. Renusch, H. Echsler and M. Schütze : New approaches to the understanding of failure and life time prediction of thermal barrier coating systems, Conference Proceedings in Life Time Modeling of High Temperature Corrosion Process, London (2001) 324-339.
- 12) A. K. Ray, N. Roy and K. M. Godiwalla : Crack propagation studies and bond coat properties in thermal barrier coatings under bending, Bull. Material Science, 24 (2001) 203-209.
- 13) L. Gao, K. Nakasa, M. Kato and H. Nishida : Evaluation of interfacial fracture toughness of thermal barrier coating under heat cycles, Key engineering materials, 243 (2003) 267-272.
- 14) 日本材料学会高温強度部門委員会超合金とそのコーティング材の高温強度評価技術ワーキンググループ：第Ⅱ期活動成果報告書，日本材料学会，(2005) .
- 15) H. Gao and D.F. Socie : Fracture of plasma-sprayed thick thermal barrier coatings under multiaxial stress states, Fatigue and fracture of engineering materials and structures, 28 (2005) 623-631.
- 16) S. R. Choi, D. Zhu and R. A. Miller : Effect of sintering on mechanical properties of plasma-sprayed zirconia-based thermal barrier coatings, Journal of American Ceramic Society, 88 (2005) 2859-2867.
- 17) B. Hegg and D.R. Clarke : Non-destructive thermal barrier coating (TBC) damage assessment using laser-induced luminescence and infrared radiometry, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1298-1302.
- 18) 貝瀬健太，山崎泰広，岡崎正和，深沼博隆：遮熱コーティング被膜の機械的特性と溶射プロセスパラメータ，日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集，2004th (2005) 219-220.
- 19) 粉体工学会編：粉体シミュレーション入門，産業図書出版(1998) 15.
- 20) 徳永仁夫，海津浩一，池田清彦，小堀修身：拡張個別要素法による熱強化ガラスの衝撃解析，日本機械学会論文集A編，71(2005) 1560-1566.
- 21) Akash and M.J.MAYO : Zr surface diffusion in tetragonal yttria stabilized zirconia, Journal of Materials Science, 35(2000)437-442.
- 22) Akash and M. J. MAYO : Pore growth during initial sintering, Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999) 2948-2952.
- 23) J. Rankin. and B.W. Sheldon : In situ TEM sintering of nano-sized ZrO₂ particles, Materials Science and Engineering: A, A204 (1995) 48-53
- 24) Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando and S. Morita : Cation interdiffusion and phase stability in polycrystalline tetragonal ceria-zirconia-hafnia solid solution, Journal of the American Ceramic Society, 74 (1991) 2610-2614.
- 25) 日本セラミック協会編：セラミック工学ハンドブック（第2版），技報堂出版（2002）111.
- 26) 守吉佑介，笹本忠，植松敬三，伊能泰郎，門間英毅，池上隆康，丸山俊夫：セラミックスの焼結，内田老鶴圃（1995）99.