

博士論文

ガスタービン実機環境因子を考慮した
遮熱コーティング部材の損傷評価に関する研究

2015年2月

山岸 郷志

目次

序論	1
序-1 背景	1
序-2 ガスタービン高温部材	4
序-2-1 ガスタービンの性能と運転温度	4
序-2-2 ガスタービン高温部材の工学的特徴	6
序-2-3 ガスタービン高温部材の損傷	11
序-3 本論文の目的	17
序-4 本論文の構成	19
参考文献	20
I 部 遮熱コーティングの基礎物性	23
I-1 章 緒言	24
I-2 章 トップコートの弾性係数	27
I-2-1 共振法により測定した弾性係数	27
I-2-1-1 供試材	27
I-2-1-2 測定方法	28
I-2-1-3 測定結果および考察	29
I-2-2 押込み試験法により測定した弾性係数	30
I-2-2-1 供試材	30
I-2-2-2 測定方法	30
I-2-2-3 測定結果および考察	31
I-2-3 TBC 皮膜の巨視的および微視的弾性特性	32
I-3 章 ボンドコートおよびトップコートの残留応力	34
I-3-1 供試材	34
I-3-2 測定方法	35
I-3-3 測定結果および考察	37
I-4 章 トップコートの密着強度	40
I-4-1 JIS 規格試験法により測定した密着強度	40
I-4-1-1 供試材	40

目次

I-4-1-2	測定方法	40
I-4-1-3	測定結果および考察	41
I-4-2	リング形状試験片を用いる試験法により測定した密着強度	42
I-4-2-1	供試材	42
I-4-2-2	測定方法	43
I-4-2-3	測定結果	47
I-4-3	応力次元の密着強度とエネルギー次元の密着強度の比較	48
I-5 章	ボンドコートの基本物性と TBC 試験片の熱サイクル損傷	49
I-5-1	供試材	49
I-5-2	実験方法	50
I-5-2-1	ボンドコートの基本物性の測定	50
I-5-2-2	熱サイクル試験	51
I-5-3	実験結果および考察	52
I-5-3-1	ボンドコートの基本物性	52
I-5-3-2	熱サイクル損傷	54
I-6 章	結言	57
	参考文献	60
II 部	再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷	63
II-1 章	緒言	64
II-2 章	実験	67
II-2-1	供試材	67
II-2-2	試験方法	67
II-2-2-1	燃焼雰囲気再現試験装置	67
II-2-2-2	温度勾配下でのクリープ試験	69
II-2-2-3	均一温度下でのクリープ試験	70
II-2-2-4	損傷評価の方法	71
II-3 章	結果	73
II-3-1	TBC 皮膜表面の形態観察	73
II-3-2	試験片の変形	73
II-3-3	試験片の断面観察および TBC 皮膜内のき裂密度	73
II-4 章	考察 温度勾配下における基材の変形	77

II-4-1	再現燃焼雰囲気における基材のクリープ変形	77
II-4-2	温度勾配下にある基材のクリープ変形解析	79
II-4-2-1	階段状の温度分布を有する高温部材のクリープ変形（複合二要素モデル）	80
II-4-2-1-1	外部負荷によりクリープ変形する複合二要素モデル	80
II-4-2-1-2	熱応力によりクリープ変形する複合二要素モデル	85
II-4-2-1-3	外部負荷と熱応力によりクリープ変形する複合二要素モデル	91
II-4-2-2	任意の温度分布を有する高温部材のクリープ変形（多要素モデル）	96
II-4-2-2-1	解析モデル	96
II-4-2-2-2	解析結果	101
II-4-2-3	温度勾配下の基材のクリープ変形に及ぼす温度勾配形状の影響	106
II-4-3	TGC 試験中の TBC 部材の損傷	107
II-4-3-1	TBC 皮膜の損傷に及ぼす基材変形の影響	109
II-4-3-2	TBC 部材の損傷に対する温度勾配の効果	112
II-5 章	結言	114
	参考文献	115
III 部	遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出	117
III-1 章	緒言	118
III-2 章	静電容量測定による TBC 部材の損傷の非破壊検出に関する基礎的検討	121
III-2-1	界面はく離を有する TBC 部材を模擬した短冊状モデル材に対する静電容量測定	121
III-2-1-1	供試材および実験方法	121
III-2-1-2	実験結果および考察	122
III-2-2	界面はく離を有するリング形状 TBC 試験片に対する静電容量測定	124
III-2-2-1	供試材および実験方法	124
III-2-2-2	実験結果および考察	125
III-2-3	静電容量測定による界面はく離進展の連続モニタリング	126
III-2-3-1	供試材および実験方法	126

目次

III-2-3-2	実験結果および考察	128
III-2-4	界面はく離進展と静電容量の変化に関する電子工学的モデル	130
III-2-5	静電容量測定による TBC 部材の損傷検出	134
III-3 章	再現燃焼雰囲気中で熱機械的負荷を受けた TBC 試験片のはく離および CMAS 損傷の静電容量測定による非破壊検出	136
III-3-1	温度勾配下でクリープ負荷を受けた際のトップコートはく離検出に対する適用性	136
III-3-1-1	供試材および実験方法	136
III-3-1-2	実験結果および考察	137
III-3-2	CMAS 損傷に対する適用性	140
III-3-2-1	供試材および実験方法	140
III-3-2-2	実験結果および考察	142
III-4 章	結言	147
	参考文献	149
	結論	151

序論

序-1 背景

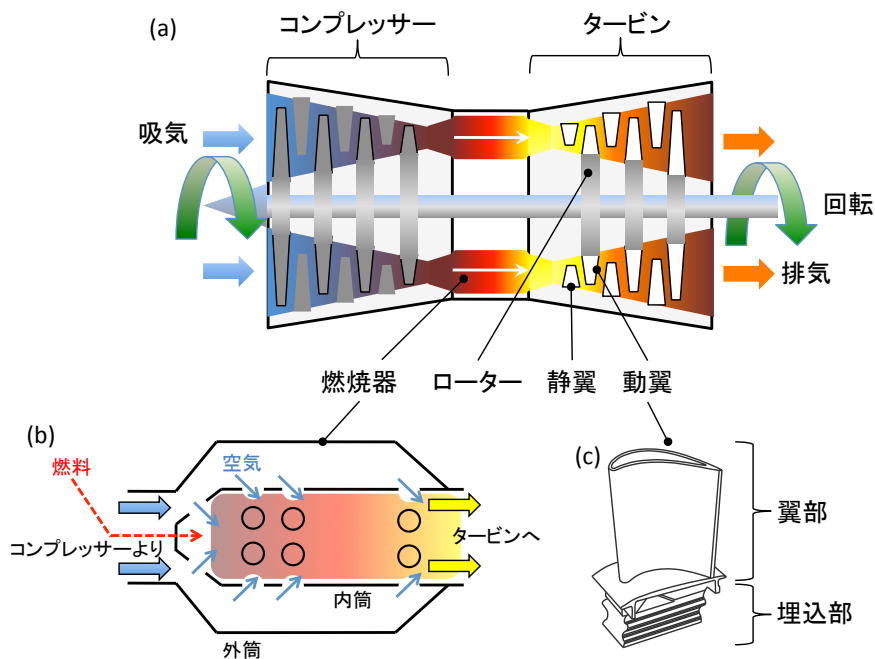
各種産業機器の省エネルギー化および高効率化は、持続可能な社会を目指し共に歩む人類共通の課題である。西暦 2014 年現在、全世界の総人口は 70 億人を超え、さらに、2030 年代には 80 億人に達するとの推計がなされている^{序-1)}。また、現代社会における我々の生活は、多様な資源を電力に変換しそれを消費することにより成立している。全世界の電力需要は、2010 年に 18,443 TWh であったのに対し、2035 年には 31,859 TWh にまで増大すると予測されており^{序-2)}、電力変換プロセスにおける環境負荷低減の重要性がよりいっそう高まっている。たとえば、2005 年の『京都議定書』発効に象徴されるように、温室効果ガスの排出量削減は既に国際的な関心事項である。温室効果ガスである CO₂ の排出量は、2010 年の全世界の総排出量が 30,276 Mton であったのに対して、発電および熱供給に伴う排出量は 12,480 Mton^{序-3)}であり、実に全体の 40% 以上を占めており、その果たすべき責任は小さくない。一方、京都議定書では国家間で温室効果ガスの削減（排出）量を都合し合う『排出量取引』が認められている。この枠組みとともに、一部の国では温室効果ガスの排出権を企業・団体間で売買する市場が既に展開されており、その市場規模は 1500 億ドル（2010 年）を超え拡大の一途をたどっている^{序-4)}。このように温室効果ガスだけを例にとっても、環境負荷低減という命題は、技術的側面のみならず、経済的あるいは政治的な側面においてもいかに重要な意味を持つものであるのかがわかる。先にも述べたとおり、特に、電力事業、創エネルギー産業においては、その取り組みの波及効果が大きく、今日では、国家のエネルギー政策においても、各国がいかにそれらを重要視しているかを見ることができ^{序-5)序-7)}。たとえば、アメリカ合衆国は、省エネ、再生可能エネルギーの技術開発、エネルギー安全保障を経済政策と一体化した政策をグリーン・ニューディール政策として推進している。特に、原子力発電やクリーンコールを含むクリーンエネルギーを重視し、2035 年までに自国電力の 80%をクリーンエネルギー由来とする等の目標を掲げている。また中国においては、エネルギー自給率 100%を目標に掲げ、エネルギー産業の育成に注力するとともに、クリーンエネルギーの開発ならびにその国際競争力向上のための様々な政策を打ち出している。さらに、EU 加盟国では、ドイツが電力消費量に占める再生可能エネルギーの割合を 2020 年に 35%に向上させる目標を含むエネルギーコンセプトを公表したほか、イタリアでも同様の再生可能エネルギー拡大に関する数値目標が示されるなど、環境負荷の低減に対する意識は高い。また、EU 加盟国間の資源、インフラの相互融通などエネルギー政策においてさらに結びつきを深める動きがみられる。そして我が国では、原油等の従来型エネルギー資源のほとんどを輸入に頼らざるを得ない島国であることに加え、2011 年の東日本大震災による原発事故発生を受け、いか

なる状況下においてもエネルギーの安定供給を保障することが最優先課題とされている。その上で、エネルギーの生産（調達）、流通、消費の各段階において、効率向上、環境負荷低減、および新たな技術開発が推進されている。その具体的な政策として、再生可能エネルギー導入促進のための再生可能エネルギー固定価格買取制度をはじめ、規制緩和を含めた制度改革が実施されている。以上のような社会情勢を鑑みると、CO₂の排出量低減に直接結びつく高効率のガスタービン発電に大きな期待が寄せられている。その一方で、太陽光や風力に代表される再生可能なエネルギー源への依存度が増していくことは時代的要請ともいえる。ここで重要なことは、これらの再生可能エネルギー源の多くは、気候や季節による変動が不可避であるため、その変動を吸収し、負荷変動に柔軟に対応可能なシステムの補助なくしては成立し難いことである。この類いの性能に優れるのもガスタービンであり、この観点からもガスタービンシステムに対する期待が高まっている。

ガスタービンは、図序-1に模式的に示すような、コンプレッサー（圧縮機）、燃焼器およびタービンから構成され、燃焼ガスの熱エネルギーをタービンの運動エネルギーとして取り出す熱機関である。このタービン軸の回転によって発電機を動作させることで、電力を生み出すことができる。ガスタービンの特徴として、小型軽量でありながら大出力が得られること、構造が単純であること、広範囲の要求出力をカバーできる（kW 級から MW 級まで）こと、起動停止が容易であること、大量の冷却水を必要としないこと、利用可能な燃料の種類が多いことなどが挙げられ、ピークロード用としてはもちろんのこと、非常用のバックアップ電源としての要求特性も高い次元で満足することができる。ガスタービンを利用した発電は古くから実施されており、数 MW～数百 MW クラスの発電プラントにおいて広く利用されている。現在でも、他の発電方式とのハイブリッド化、多種燃料（バイオガス、石炭合成ガス等）への対応^{序-8)序-10)}、さらには、高効率分散電源への実装など、数多くの技術的挑戦がなされている。

ガスタービンの起源は、航空機の推進装置として開発されたのが始まりであり、現在でもガスタービンの主要な用途のひとつである。推進装置としてのガスタービンには様々な方式があるが、民生用旅客機等に搭載されているターボファンエンジンが一般的であり、燃焼ガスをタービン後方から高速度で噴出しその反動を推進力として利用している。航空機用ガスタービンは、一般的な発電用のそれよりも小型である一方で、運転温度はより高く、部材の重量増加が厳しく制限されることから、より高性能な材料とそれを生かした高度な設計が要求される。また、低騒音化、応答性（推力の制御性）の向上なども航空機用ガスタービン特有の技術開発の観点として挙げられる。そして、発電用、航空機用の別を問わず、ガスタービンの最も重要な技術的課題とされているのが、運転温度の向上である。ガスタービンの運転温度は、ガスタービンの性能に直結する因子であり、運転温度向上は将来的にも追求され続けていく課題であるといえる。ガスタービン運転温度の高温化を実現するためには、流体、燃焼、材料、制御など

機械的な性能に関するハード面の技術はもちろんのこと、高性能化したガスタービンを生かす運用、保守に関するソフト面の技術も含めた高度な技術開発が求められる。これらは、ガスタービンの利用拡大が見込まれる現在の状況にあって、いっそう重要な課題であるいえよう。



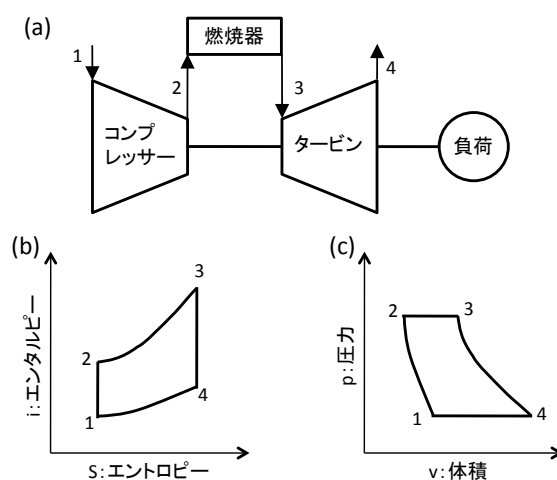
図序-1 ガスタービンの模式図 (a)システム構成, (b)燃焼器および(c)タービン動翼

序-2 ガスタービン高温部材

序-2-1 ガスタービンの性能と運転温度

先にも述べたとおり，ガスタービンの運転温度の向上は最も重要な技術的課題のひとつである．本節では，サイクル論の観点から運転温度と性能との関係について述べる^{序-11)}．

ガスタービンの理想的なサイクルはブレイトン（Brayton）サイクルであり，図序-2はそのBraytonサイクルのサイクル線図を示したものである．ここでは，作動流体を完全ガス，状態変化を断熱等エントロピー変化と仮定し，各状態変化について考える．



図序-2 ブレイトンサイクル (a)構成概念図，(b)i-S線図および(c)p-v線図

[1→2]：等エントロピー圧縮

この過程における圧縮仕事は

$$i_2 - i_1 = C_p (T_2 - T_1) \quad (\text{序-1})$$

であり，ここで， i_1, i_2 はそれぞれ状態1および状態2におけるエンタルピー， C_p は定圧比熱， T_1 は状態1における温度（圧縮器入口温度）そして T_2 は状態2における温度（圧縮器出口温度）を表している．

[2→3]：等圧加熱

この過程における加熱量は

$$i_3 - i_2 = C_p (T_3 - T_2) \quad (\text{序-2})$$

となり、ここで、 i_3 は状態3におけるエンタルピー、 T_3 は状態3における温度（タービン入口温度）である。

[3→4]：等エントロピー膨張

この過程における膨張仕事は

$$i_3 - i_4 = C_p(T_3 - T_4) \quad (\text{序-3})$$

であり、ここで、 i_3 は状態3におけるエンタルピー、 T_3 は状態3における温度（タービン入口温度）を表している。

[4→1]：等圧冷却

この過程における冷却熱量は

$$i_4 - i_1 = C_p(T_4 - T_1) \quad (\text{序-4})$$

となり、ここで、 i_4 は状態4におけるエンタルピー、 T_4 は状態4における温度（タービン出口温度）を表している。

ガスタービンの性能は、熱効率 η_{th} および比出力（単位流量あたりの出力） w によって評価される。熱効率は、発生仕事量／消費燃料の熱エネルギーとして定義され、ここで発生仕事量は式(序-3)で表されるタービンで発生する膨張仕事から式(序-1)で表される圧縮機で消費される仕事分を除いた（減じた）ものである。また、消費燃料の熱エネルギーは式(序-2)で表される加熱量に相当するため、熱効率 η_{th} は、次式のように表すことができる。

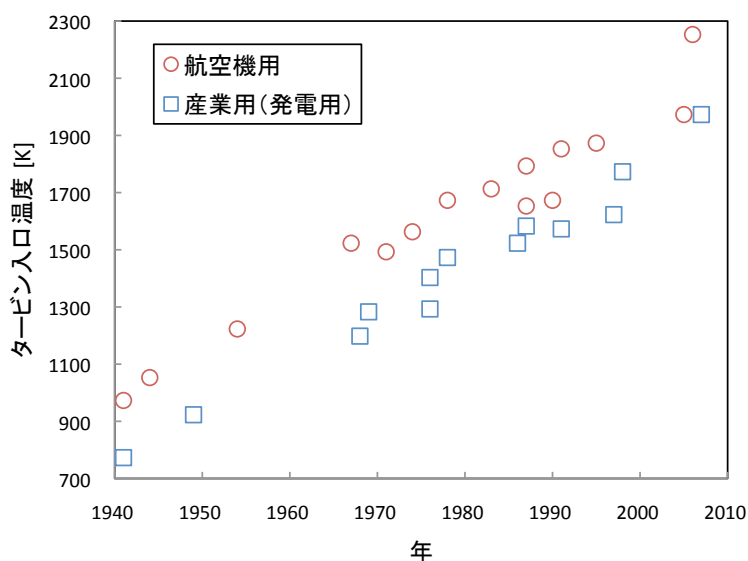
$$\eta_{th} = \frac{(i_3 - i_4) - (i_2 - i_1)}{i_3 - i_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (\text{序-5})$$

また、比出力 w は熱効率 η_{th} の式における分子に相当するので、

$$w = (i_3 - i_4) - (i_2 - i_1) = C_p \{ (T_3 - T_4) - (T_2 - T_1) \} \quad (\text{序-6})$$

となる。式(序-5)および式(序-6)より、ガスタービンの熱効率および比出力を向上させるために

は、 T_3 つまりタービン入口温度を高めることが有効であることがわかる。実際のタービン入口温度は、図序-3に示すように、1940年代の700~900 Kから年々向上していることがわかり、現在では、産業用（発電用）のガスタービンで1500~1800 K、航空機用では産業用よりもさらに100~200 K程度高く、一部の軍用機に搭載されるエンジンでは瞬間的に2300 Kにせまるものさえも存在している^{序-12}。このように、ガスタービンの歴史は運転温度向上の歴史であり、これを実現するための技術開発が現在も続けられている。

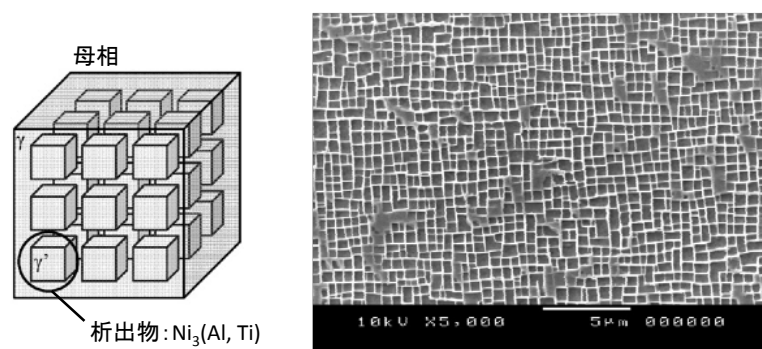


図序-3 タービン入口温度の変遷（参考文献 序-12 より抜粋）

序-2-2 ガスタービン高温部材の工学的特徴

ガスタービンは、その内部で高温の作動流体と接する構造部材が存在し、それらが所定の機能を果たすよう設計されている。つまり、これら部材の耐用温度によってガスタービンの運転温度とその性能が決定される。ガスタービン内部の高温環境で使用される部材は、ガスタービン高温部材（ホットセクション部材）と呼ばれ、たとえば、燃焼器、タービン動・静翼、ローターディスクなどが挙げられる。現在、実用化されているガスタービンでは、これらホットセクション部材は金属材料によって作られている。前節でも述べたとおり、ガスタービンの効率はガスタービン入口温度の影響を直接受け、工業的にはタービン入口温度は高ければ高いほど良いとする要求があるため、部材各部の温度は、構造材料としての耐用温度の限界に近い温度にまで達する。そのため、ガスタービン高温部材は、部材毎に最適化された耐熱合金製とした上で、部材内部に冷却空気を導入することで冷却を行ない、必要に応じて部材表面に耐酸化性、耐熱性の向上を目的としたコーティングを施して使用されることも多い。以下、タービン動翼に適用される材料系を例にその特徴について述べる。

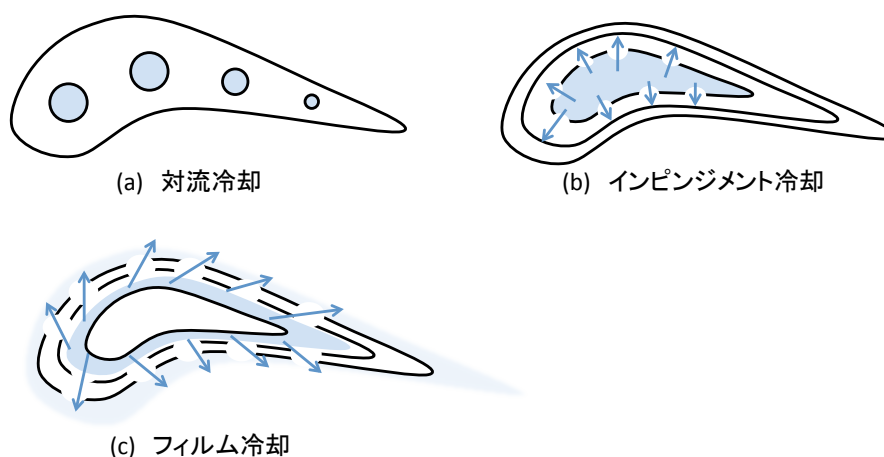
動翼は、燃焼ガスの流れを受けて高速で回転する部材であり、流体力学的に最適化された複雑な三次元形状（図序-1(c)参照）を有しており、その内部には、冷却空気の流路が設けられ、場合によってはそれが翼表面から噴出する構造となっている。このような複雑形状を有している動翼は、精密鋳造によって製造される。一般的に、動翼は 1300 K 程度の高温環境において、自身の回転運動による遠心荷重、作動流体による曲げ荷重、さらには振動荷重をなどの機械的な負荷を受ける。そのため、動翼の材料としては、高い高温強度を有する Ni 基の耐熱超合金が用いられる。Ni 基超合金の一例として、Ni に Cr, Co, Mo, Al などの元素を添加した合金系があり、これは添加元素により固溶強化を行なうとともに、適切な時効処理によって Ni 母相中に高温域でも安定な金属間化合物 Ni_3Al を主体とする析出物を析出させることにより、高温域でも強度を維持する。特に動翼材では、高温環境において遠心荷重による高温クリープが問題となるため、結晶を負荷軸方向に優先的に成長させることによって作成された一方向凝固超合金も使用される。これは負荷軸方向を横断する結晶粒界の数を減らし、粒界を起点としたクリープ損傷の発生を抑制する狙いによるものである。さらに、最近では結晶粒界自体を無くして、すなわちひとつの結晶粒から動翼一枚を製造する単結晶翼も開発されており、航空機用として既に使用されている。Ni 基超合金の微視組織の一例を図序-4 に示す。これは、単結晶 Ni 超合金 CMSX-4 の電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope : SEM）写真であり、この写真から、立方体状に析出した $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ が観察できる^{序-13)}。



図序-4 Ni 基超合金 CMSX-4 の微視的構造^{序-13)}

これら Ni 基超合金の耐用温度は高く、最新のもので 1100~1300 K であるが^{序-14)}、図序-3 に示す近年のガスタービンエンジンシステムにおけるタービン入口温度と比較すれば、基材単体で使用できないことは明らかである。そのため、近年開発される多くのタービン動・静翼は高度な冷却システムを備えている。代表的な翼冷却構造の例を図序-5 に示す。図序-5 (a) は内部対流冷却と呼ばれるもので、部材内部に空気流路を設け、そこにガスタービン本体の圧縮機から注気した圧縮空気を流すことで部材自体の熱交換を行なうものである。図序-5 (b) はインピン

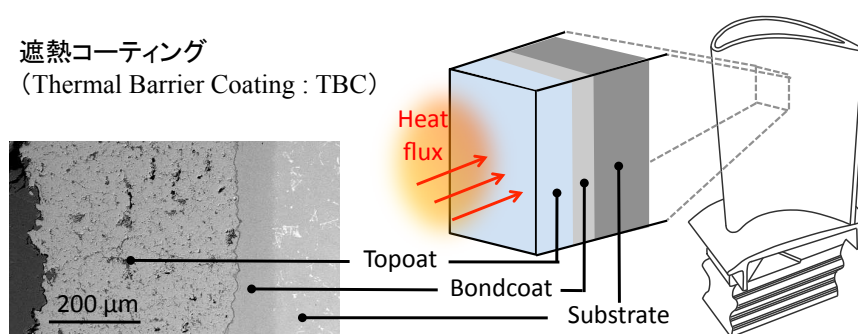
ジメント冷却と呼ばれるもので、内部対流冷却とよく似た方式であるが、こちらは、内部構造に隔壁やインサート材を導入し、そこに設けた冷却孔から冷却空気を翼内面に向け噴流とし衝突させることで冷却を行ない、内部対流冷却(図序-5(a)参照)よりも高い冷却性能を発揮する。そして図序-5(c)はフィルム冷却と呼ばれるもので、冷却空気をブレード表面に設けた微小孔から噴出させ、部材を覆う空気層を形成し、燃焼ガスからの伝熱による部材表面温度の上昇を抑制するものである。冷却の効率はフィルム冷却が最も高く、約数百 K 分の冷却効果があるとされている^{序-15)}。このような冷却システムは動翼のみならず、燃焼器内壁、静翼にも適用されている。また、より高い冷却効率を実現するために冷却媒体として空気ではなく水蒸気を使用する方式も開発されており、実際に燃焼器の冷却用途として実用化が試みられている^{序-16)}。



図序-5 代表的なガスタービン翼冷却構造の模式図^{序-15)}
(a)対流冷却, (b)インピンジメント冷却および(c)フィルム冷却

ガスタービン内部の燃焼ガス雰囲気は、高温であると同時に非常に活性な酸化・腐食環境であるため、素材そのままの状態では長期間の使用に耐えることは困難である。そのため、ガスタービン高温部材は、それぞれの使用環境に合わせて、耐酸化・腐食、耐熱、耐摩耗などの機能をコーティングにより補ったうえで使用されることが多い。たとえば、ガスタービン動・静翼材の場合、図序-6に示すように金属基材の表面に耐酸化・腐食性能を向上させる皮膜を成膜し、さらにその表面に耐熱性を向上させる皮膜を被覆する多層コーティングを施工するのが一般的になりつつある^{序-15)、序-17)、序-18)}。このようなコーティングは総称して、遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) と呼ばれる。TBCは、ガスタービン高温部材の耐環境性能の向上をはかり、部材の耐用温度を上げる、あるいは部材寿命を延伸するための重要な技術である。その膜厚は、概ね 1mm 以下のものが多く、材質や成膜方法は目的に応じて選択される。耐熱性向上を目的としたものには、部分安定化 ZrO_2 セラミックが最もよく使われる^{序-15)、序-17)、序-18)}。一方、

耐酸化・腐食性向上のためには、Co あるいは Ni 基の合金が使用されている。図序-6 に示すように、TBC の最表面のセラミック皮膜はトップコート、その下層の金属皮膜はアンダーコートあるいはボンドコートと呼ばれる。セラミックトップコートはその低い熱伝導率により、高温雰囲気から金属基材への熱輸送の抵抗として機能し、その遮熱効果は数百 K である^{序-15), 序-17), 序-18)}。一方、金属ボンドコートは、耐酸化性の高い物質あるいはそれ自身が優先的に酸化される層によって金属基材を覆うことで、基材の耐酸化・腐食性を向上させる。さらにボンドコートは、温度変化によるセラミックトップコートと金属基材間の変形量の違いを吸収するための中間層としての役割も担っている。TBC は、動翼のほかにも、燃焼器内壁、タービン静翼など、高温の燃焼ガスにふれる部材に対して広く適用される。TBC を施工する方法には、拡散法、蒸着法、溶射法等があり、用いる熱源や成膜雰囲気によって多くの種類が存在し、目的や成膜する材質により使い分けられている。ここでは、特に、本論文での試験片の作成において使用した大気圧プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法、および電子ビーム物理蒸着法について以下に述べる。



図序-6 遮熱コーティングの模式図

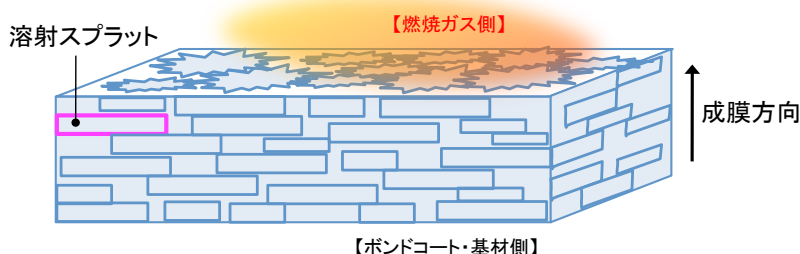
[大気圧プラズマ溶射 (Air Plasma Spraying : APS) 法]

大気圧プラズマ溶射法は、TBC の成膜方法として最も一般的な方法で、特にセラミックトップコートの施工によく用いられる。溶射法の原理は、粉末状の材料粒子を溶融もしくは半溶融状態まで加熱し、その粒子を施工箇所に吹き付け、施工面に衝突後、急速冷却され凝固した粒子を堆積させるものである。大気圧プラズマ溶射法では、材料粒子の加熱源にプラズマジェットを用いる手法であり、高融点材料の溶射に適している。この手法は成膜速度および効率が高く、成膜コストは比較的低い。また、溶射法は大型の部材に対しても適用可能であり高い汎用性も備えている。溶射法によって成膜されるトップコートの微視構造の特徴を模式的に図序-7 に示す。このような皮膜構造はスプラット構造と呼ばれ、皮膜材料の(半)溶融粒子が成膜面に衝突し扁平化した粒子(スプラット)が積層したものであり、この図のように膜厚方向を垂直に分断するスプラット間空隙は、熱輸送の抵抗として有効である。従って、この手法により

作成された TBC セラミックトップコートは、熱伝導率が低く優れた遮熱性能を有する。しかし、セラミックと金属との機械的特性の差異から、温度変化に伴う基材変形への追従性に劣り長期的な耐久性にはやや難がある。

[減圧プラズマ溶射法 (Low Pressure Plasma Spraying : LPPS)]

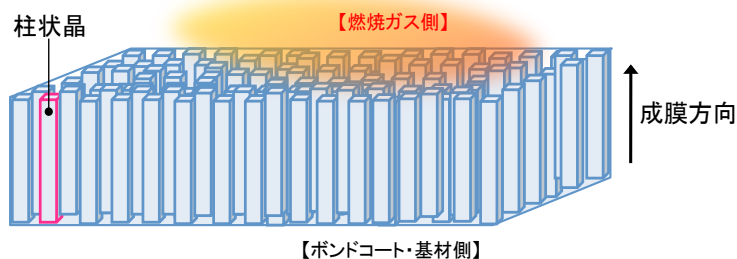
減圧プラズマ溶射法は、合金ボンドコートの成膜によく用いられる。これは、APS のプロセスを、減圧雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気において実施する手法で、成膜中の空孔形成および酸化を抑制して緻密な皮膜形成と、良好な基材密着性を特徴とする手法とされている。しかし、雰囲気制御するための設備により適用可能な部材の大きさに制限がある。



図序-7 溶射皮膜の微視的構造の特徴

[電子ビーム物理蒸着法 (Electron Beam Physical Vapor Deposition : EB-PVD)]

電子ビーム物理蒸着法は、セラミックトップコートの成膜に用いられる。これは、真空雰囲気において皮膜材料とするブロックに電子ビームを照射し、ブロックを熔融・蒸散させ、その蒸気雰囲気中で被コーティング材を回転させながら、その表面に皮膜を成膜する手法である。この手法により成膜された皮膜は図序-8のような柱状晶からなる特徴的な微視構造を示す。この構造は基材の変形に対して結晶間の空隙の伸縮によって追従することが可能で、高いひずみ耐性を示すとされている^{序-17)}。その一方で、LPPS 同様に、成膜には高度な雰囲気制御を要するため、適用可能な部材の大きさが限定される。また、この手法は成膜効率が低く工程に長い時間を要する高コストなプロセスであり、その商業的な適用は一部の高性能ガスタービンにとどまる。



図序-8 EB-PVD 皮膜の微視的構造の特徴

このほかの最近のコーティング技術の動向としては、EB-PVD 皮膜の高いひずみ耐性を溶射法により実現する手法の開発も試みられている^{序-19)}。これは、成膜時の温度制御により、EB-PVD 皮膜の柱状結晶間の空隙に相当する膜厚方向に伸びるき裂を導入する手法である。また、Plasma spray physical vapor deposition (PS-PVD) 法と呼ばれる手法では、高エネルギー密度 (~150 kW) のプラズマ溶射を高真空雰囲気 (~100 Pa) において実施するもので、キャリアガスと材料粉末の選択による成膜条件のコントロールによって、多様な皮膜構造の成膜を可能にしている^{序-20)}。

序-2-3 ガスタービン高温部材の損傷

実機ガスタービン高温部材は、稼働期間中、種々の損傷を受けながら徐々に寿命を消費していくのが通常である。序-2-2 節でも述べたとおり、ガスタービン高温部材に用いられる耐熱(超)合金は、高度に組織制御されることで優れた耐熱性を発揮するがゆえに、結晶粒の粗大化や析出物の形状変化などに伴い、耐環境性能や高温強度などが低下する。その他にも、負荷状態(使用環境)に依存した様々な損傷形態が存在する。各部材で起こり得る典型的な損傷について表序-1 にまとめるとともに、その概略を記す。

[燃焼器]^{序-21), 序-22)}

燃焼器は、圧縮空気と燃料を混合し連続的に燃焼させるための装置であり、最も単純には、図序-1 (b)に示すような内部構造を有しており、燃焼は内筒の中で行なわれる。燃焼ガスと直接接触する内筒の内壁面には TBC が施工されることが多い。燃焼器における典型的な損傷としては、基材のき裂発生、TBC 皮膜の割れ・脱落に加えて燃焼器支持部やタービン入口への接合部等の摩耗も顕著である。通常、燃焼器は大きな機械的負荷を受けることはないが、部位によって温度差が非常に大きく、熱応力とその繰返しによる熱疲労が起こりやすい部材であるといえる^{序-21)}。特に燃焼器は板金によって製造される箇所が多く、溶接が多用されており溶接部からのき裂の発生も多い。燃焼振動、機械的振動による摩耗も起こりやすく、また、それら振動による高サイクル疲労が問題になる場合もある^{序-22)}。

[タービン静翼]^{序-22), 序-23)}

タービン静翼は、燃焼器で作り出された燃焼ガスを整流し動翼へと導くための流体機械である。特にタービン静翼上段側は、高い温度の燃焼ガスに曝され、熱的に非常に厳しい負荷を受けることから、TBC が施工されることが多い。しかし、その過酷な使用環境において TBC 皮膜の割れ、脱落が発生することが多い。また、タービン静翼は高速で運動する流体中にあるため、エロージョン (Erosion) も起こりやすい。静翼は燃焼器と同様に、大きな機械的負荷は受けませんが、固定(拘束)状態で使用される部材であるため、温度変動による熱疲労が

特に顕著となり基材翼面や付け根部などに熱疲労き裂が発生する^{序-23)}。なお、このき裂は起動停止回数など負荷状態に応じて安定的に進展することが多く、熱疲労き裂の存在を許した上で、定期的な検査に基づいた余寿命評価による運用が行なわれている^{序-22)}。

[タービン動翼]^{序-17), 序-22), 序-24)}

タービン動翼は、その一枚が図序-1(c)に示すような形状を持ち、燃焼ガスの熱エネルギーを回転運動に変換するための流体機械である。その翼表面には TBC が施工されており、運転中に割れ、脱落といった TBC 皮膜の損傷が起こり得る。タービン動翼は、高温の燃焼ガスに曝されながら、自身もローターの周方向に回転運動するため、高温環境で機械的負荷を受ける。その軸回転速度は、発電用で数千 rpm、航空機用で数万 rpm であり、その遠心荷重によりタービン動翼断面に生じる引張応力は 100~150 MPa 程度といわれており、クリープ変形に配慮した設計が必要とされる^{序-17)}。また、高速回転体であるがゆえの振動荷重による高サイクル疲労が問題となる場合もある。さらに、酸化、エロージョンに加え、ローター埋込部の接触箇所でのフレットングによる疲労き裂が発生する例も多い^{序-24)}。また、タービン静翼と同様に、熱疲労き裂も発生する。しかし、タービン静翼とは異なりタービン動翼は、基材のいかなるき裂の存在も許容しない部材、すなわち、き裂が発見された時点で即補修の対象となる部材である^{序-22)}。

表序-1 ガスタービン高温部材の代表的な損傷^{序-21)-序-24)}

ガスタービン高温部材	損傷	負荷
燃焼器	<ul style="list-style-type: none"> ・TBCの割れ, はく離, 脱落 ・き裂 ・変形 ・摩耗 (・基材劣化) 	<ul style="list-style-type: none"> ・熱疲労 ・燃焼振動 ・エロージョン
タービン静翼	<ul style="list-style-type: none"> ・TBCの割れ, はく離, 脱落 ・き裂 ・変形 (・基材劣化) 	<ul style="list-style-type: none"> ・熱疲労 ・エロージョン
タービン動翼	<ul style="list-style-type: none"> ・TBCの割れ, はく離, 脱落 ・き裂 ・変形 ・酸化減肉 (・基材劣化) 	<ul style="list-style-type: none"> ・クリープ ・高サイクル疲労 ・熱疲労 ・エロージョン ・フレットング

上記部材に共通した損傷として TBC の損傷が挙げられよう。TBC の損傷はガスタービンの運転状態に依存して発生するものであるが、皮膜そのものの特性に依存することも多い。ここからは、TBC 皮膜の代表的な損傷についてその概要について述べる。

[TBC 皮膜の膜質の変化（劣化）]

TBC 皮膜は実機運転中に膜質が変化する。たとえば、セラミックトップコートは高温環境において長時間使用されることで焼結（Sintering）する^{序-25}。この焼結により皮膜内部の空孔が減少することで、トップコートの熱伝導率が上昇し遮熱性能が低下する。同時に、ひずみ耐性が低下するとともに体積収縮による皮膜の割れも生じ易くなる。また、高温の燃焼ガス中で溶融した不純物の浸透も TBC 皮膜の性能を低下させることが知られている^{序-26}、^{序-27}。これは近年、ガスタービンの運転温度が高温化する中で発現するようになった損傷であり、CMAS 損傷とも呼ばれる。CMAS とは、CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ の頭文字からなる略語であり、これらは地球上の土壌を構成する主な成分である。CMAS は燃焼用の空気とともにエンジン内部に侵入し、燃焼ガスの流れによって TBC トップコート表面に付着・堆積する。そして、ガスタービン内部の温度が CMAS の融点を超える場合、融解した CMAS がセラミックトップコートの組織内部へと浸透する。その後、運転の停止などによって部材温度が低下すると、CMAS 相は冷却され皮膜組織の内部で凝固する。このとき CMAS が TBC 皮膜の微小空孔を塞ぐことにより、皮膜組織の焼結と同様にトップコートの遮熱性やひずみ耐性が低下する^{序-26}、^{序-27}。さらに、皮膜組織に浸透していく過程において、セラミックトップコートの成分を分解・溶出しトップコートを劣化させることも明らかとなってきた^{序-28}、^{序-29}。なお、火山灰成分も CMAS の一種として分類され、TBC 皮膜の損傷に対して CMAS と同様の損傷を引き起すとされている^{序-26}。

[熱成長酸化物の生成]

トップコートと基材の間に施される合金ボンドコートは、自身が優先的に酸化され、その下層に存在する基材への酸素の流入経路を断つことにより基材の酸化・腐食を防止している。実機運転中の高温環境で、時間とともにボンドコート表面に形成される酸化物層^{序-18}は熱成長酸化物（Thermal Grown Oxide : TGO）と呼ばれる。ボンドコート材として最もよく使用される Ni あるいは Co に Cr, Al, Y 等を添加した合金系の場合、TGO として α -Al₂O₃ が生成されることが多いが、この Al₂O₃ 層は有益な保護層として機能する一方で、トップコート／ボンドコート界面の応力状態に影響を及ぼし、後に述べる TBC 皮膜のはく離発生の原因ともなる。また、過度な TGO の形成は、ボンドコート中の Al を枯渇させ、その他の有害な（もろい）酸化物の生成につながり、皮膜の割れやはく離の起点ともなり得る^{序-30}、^{序-31}。

[TBC 皮膜の割れ]

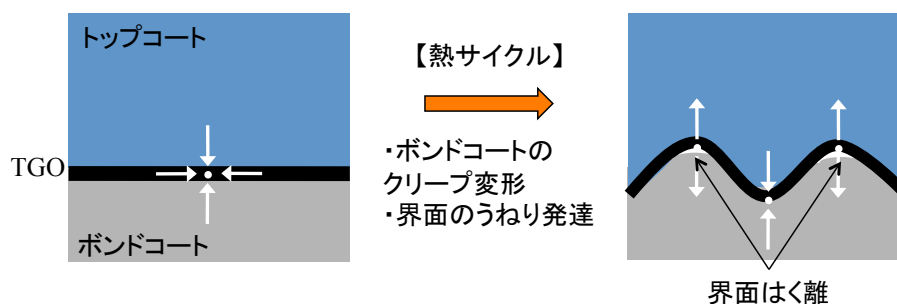
TBC トップコート表面に割れが生じることがある。これには、多くの原因が想定されるが、トップコートが基材の変形に追従できなかった場合にも、トップコートの割れが発生すると

考えられる。金属基材と TBC 皮膜，特にセラミックトップコートとは，その材料的な特性が大きく異なり，たとえば，セラミックトップコートの熱膨張係数は基材よりも有意に低く^{序-32)}，温度変化が生じた際には両者の熱ひずみの違いによってトップコートの割れが生じることがある。トップコートの割れは，基材表面への燃焼ガスの流入経路にもなり得るもので，次に述べる TBC 皮膜のはく離と結びつくことで TBC 皮膜の脱落につながる重要な損傷形態である。

[TBC 皮膜のはく離]

TBC 皮膜のはく離は，主にトップコート／ボンドコート界面において観察され，両者の界面が分離することで起こる。TBC 皮膜のはく離発生については数多くの機構が提案されているが，ここでは，トップコートのはく離に関するものについて図序-9 によって俯瞰する。

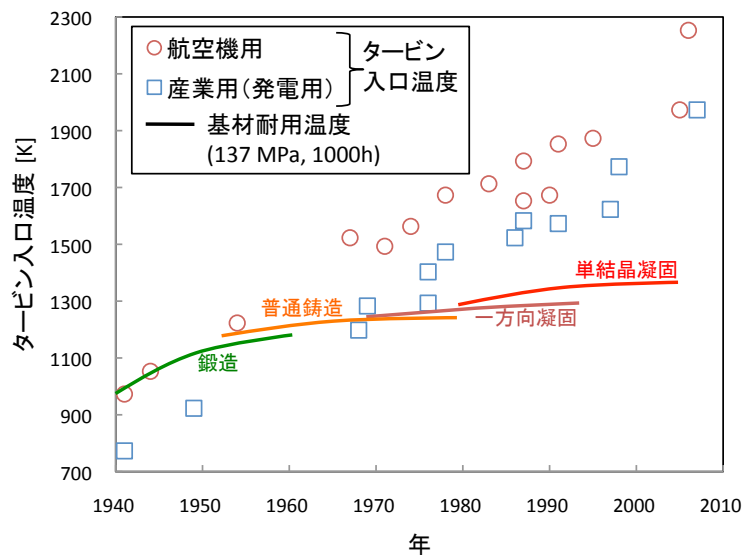
まず，ガスタービン実機運転中の高温状態において TGO がトップコート／ボンドコート界面におけるボンドコート表面に生成する。TGO の生成および成長の過程において，TGO 層はトップコートとボンドコート層によって体積膨張が拘束される。そのため，TGO 層の内部には圧縮の応力が生じる。そして，ガスタービン運転停止時など，冷却過程において TGO とボンドコートとの熱膨張係数の差によって TGO 内には圧縮の残留応力が発達する^{序-30)}，^{序-31)}。一方，ガスタービンの起動停止などに伴う温度変化が繰返される（熱サイクルを与えられる）ことによって，図序-9 に模式的に示すようにトップコート／TGO／ボンドコート界面のうねりが増加する。この現象はランプリング (Rumpling) とも呼ばれ，ボンドコートのクリープ変形が関与しているとされている^{序-32)}。このように，TGO の成長による界面の応力状態と界面のうねりの発達によって，TGO／ボンドコート界面には面外方向，すなわち皮膜と垂直な方向の応力が生じ，界面のうねりの頂点付近では引張の，谷付近では圧縮の応力がそれぞれ生じる^{序-33)}。この応力状態は TGO の成長とともにより顕著になり，うねりの頂点付近の引張応力が十分に大きくなると，そこで界面の分離，すなわち TBC 皮膜のはく離が生じると考えられている^{序-34)}。この他にも TBC 皮膜のはく離機構が提案されており，トップコートの成膜方法や負荷状態によってもその機構は異なる^{序-35)}，^{序-36)}。



図序-9 セラミックトップコートのはく離機構の一例^{[序-30)-序-34)}

ここまでガスタービン高温部材の損傷について述べてきた。実際のガスタービンにおける損傷現象は、それぞれが単独で発生することはほとんど無く、複数の損傷形態が複合的に作用することが多いようである。たとえば、焼結や CMAS による TBC 皮膜の膜質の劣化は、TBC 皮膜のエロージョン耐性を低下させることが報告されている^{序-25), 序-27)}。さらに焼結等による TBC 皮膜の機械的特性の変化によって、皮膜の割れやはく離の発生が助長される可能性もある。特に、TBC が施工された高温部材にとって、TBC 皮膜自体の損傷には注意が必要であろう。もし、TBC 皮膜が脱落に至った場合、TBC 皮膜が失われた部分では基材の温度が上昇し、酸化をはじめとした全ての損傷現象が急速に進行することになる。TBC 皮膜の損傷において重要な点は、想定される事象の深刻さもさることながら、その発生および進行に関する予測が十分にできないことにある。先に述べたように、TBC 皮膜の損傷に関する研究例は多く報告されているが、TBC 皮膜の損傷機構は考慮すべき因子が非常に多く複雑な現象である。さらに、TBC 皮膜の成膜プロセス起因する潜在的な『ばらつき』は小さくない。これらのことから、TBC 皮膜の損傷に関して、設計や保守・管理に積極的に組込める十分な精度を持った損傷評価あるいは寿命管理モデルは確立されていない。

その一方で、TBC の性能に対する依存度は確実に高まっている。図序-10 は図序-3 で示したガスタービン入口温度の変遷に、ガスタービン動翼材に用いられる金属基材の耐用温度（137 MPa, 1000 時間クリープ破断）^{序-13)}を重ね合わせたものである。実機では、タービン入口温度に対して、冷却機構と TBC の遮熱効果によって基材温度を設計上の耐用温度以下にしている。図序-10 から、タービン入口温度と基材の耐用温度との差は年々開いていることがわかる。これは TBC が負担すべき機能が増していることを意味している。たとえば、最新の冷却機構では数百 K の基材冷却効果があり、TBC の熱伝導率は 1.5 W/mK 程度（APS 法により成膜したジルコニアセラミックトップコートの場合）^{序-18)}で単位膜厚あたり約 200 K/mm の遮熱性能を有しているが、図序-10 から基材の耐用温度に対してほとんど余裕がないことがわかる。現在、TBC 皮膜の厚膜化や、皮膜素材に熱伝導率の低い材料を用いるなど TBC 皮膜の遮熱性能を向上させるための技術開発が進められている。一方で、一旦、皮膜が脱落すれば基材損傷の加速は不可避であり、むしろ TBC 皮膜への依存度が高い方がより危険な状態に陥ることも想定される。以上のことから、TBC 皮膜が施工された高温部材の寿命は、その表面を覆う TBC 皮膜の損傷に大きく左右されるものであるといえよう。ガスタービン高温部材の設計および保守技術をより高度なものへとアップデートしていくためには、その TBC 部材の特殊性を考慮したうえで損傷を適切に評価することが強く望まれている。



図序-10 タービン入口温度および動翼用基材耐用温度の変遷
(参考文献 序-12 および序-13 より抜粋)

序-3 本論文の目的

ここまで述べてきたとおり、TBC 部材は、その全体積の数%にも満たない TBC 皮膜で生じた損傷がトリガとなり急速に部材全体の致命的な破損へと至る可能性がある。また、TBC 皮膜を含めた部材全体で起こり得る損傷現象は、部材の機能・構造あるいはその使用環境（負荷形態）に強く依存し、なおかつ多くの要因が互いに影響しあって生じる複雑なものである。そして何よりも、TBC 部材が使用されるガスタービンは、発電プラントや航空機など社会インフラの中核をなすものであり、その経済性、安全性の社会的な影響力は極めて大きく、TBC 部材の損傷に対する適切なリスクコントロールが強く求められている。

その実現のためには、まず実機 TBC 部材で起こり得る損傷現象に対する理解が必要である。TBC 部材の損傷は、温度場と力学場によって支配され、特に温度場については実機の特徴的な加熱状態を考慮することが極めて重要である（詳細は後の II-1 章にて記述）。実機の温度場が TBC 部材の損傷に及ぼす影響に着目した研究例を挙げれば、Steinke らがバーナー火炎による試験片加熱（バーナーリグ試験）を用いた熱サイクル試験を行い、実機燃焼雰囲気での温度勾配（TBC 表面温度 > 基材温度）を模擬した環境における TBC 皮膜の損傷について調査し、その温度変化の過程（特に冷却過程）が TBC 皮膜の損傷に重要な役割を果たすことを明らかにした^{序-40}。しかし、この研究では外力による力学場の影響は考慮されていない。この分野の研究例を俯瞰するに、この例に限らず実機の燃焼雰囲気と力学場が重畳する条件のもとで TBC 部材の損傷を実験的に調査した研究例はほとんど見当たらない。これには、適当な試験装置が存在しないことが大きな要因であろう。当然、エンジンメーカーでは実機を用いた実部材の評価が行なわれているが、目的はあくまでも製品の評価であり、試験条件を系統的に変化させながら実験を実施するには不向きである。ゆえに、実験室レベルの基礎的知見と実機損傷現象とを結びつける研究成果が著しく不足しているといえる。一方、近年では、計算機の発達とともに、実機部材の詳細な三次元モデルに基づく数値計算解析による検討が多く実施されており、たとえば、Sadowski と Golewski は内部冷却構造を持つ航空機用静翼について、熱・流体解析によりモデル材の応力分布が部材の形状および温度に強く依存することを示している^{序-41}。しかし、数値解析によるアプローチにおいても実験に基づく解析結果の検証が必要であり、実機使用環境を実験的に再現することの重要性は依然として高いといえよう。

TBC 部材のリスクコントロールに際しては、損傷をいかに評価するのかという点もまた重要である。序-2-3 節で述べたとおり TBC 部材の損傷には様々な形態があるが、皮膜はく離のように部材の深刻な破損につながる損傷形態でありながら、外観からはその損傷の存在を検知し難いものが多い。また、実機部材の保守作業では、部材ごと使用環境に応じた方法が実施されており、たとえば動翼材の検査では、実機使用材から切り出した小型試験片を用いて押込み試験

などが行なわれているが^{序-22)}、切り出し工程に伴う時間的および資源的な損失が課題である。そこで、このような検査に先立ち、非破壊的に損傷検査を行なうことで試験片の切り出しを伴う検査の必要性の有無を判断できれば、より効率的にガスタービンの運用が可能となる。さらに、その非破壊検査手法が十分な精度と信頼性を備え従来の検査手法に替わる手段として適用可能となればさらに望ましい。これまで、TBC 部材の非破壊検査手法としては、外観検査を応用したことから電氣的・物理的特性を測定対象にしたものまで様々試みられているものの、精度や適用可能範囲などに課題を残しており決定的な手法は存在せず（詳細は後のⅢ-1 章にて記述）、実機 TBC 部材にも適応できる新たな非破壊検査手法が必要とされている。

以上の背景に鑑み、本論文の目的は、これまで実験的に再現することが困難であった、実機使用環境を模擬した条件下で TBC 部材の力学的応答を調査し、その損傷特性を評価するとともに、実機 TBC 部材における損傷の非破壊的検出技術に関する基礎的な検討を行うことにある。

序-4 本論文の構成

本論文は、『Ⅰ部：遮熱コーティングの基礎物性』、『Ⅱ部：再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷』および『Ⅲ部：遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出』から構成される。

Ⅰ部では、本論文を通して TBC 部材の損傷現象を扱うにあたり、その基礎となる TBC 皮膜の各種基礎物性について述べる。TBC 皮膜の弾性係数、残留応力、密着強度などの力学的特性を中心に測定・分析し、TBC 皮膜の特徴を明らかにしながら、トップコート、ボンドコートおよび基材からなる TBC 部材としての損傷の特徴について議論する。

Ⅱ部では、TBC 試験片に対して、より実機使用環境に近い条件下で熱機械的負荷を加え TBC 損傷の再現実験を行ない、その結果について議論する。実際の TBC 部材で発生する損傷を扱う上での困難は、損傷現象に関わる環境的因子の多さとそれら因子間の複雑な相互作用にある。ゆえに本研究では、可能な限り実機の使用環境を再現することに努め、特に TBC 部材内に存在する温度勾配が部材の損傷に与える影響を中心に検討する。Ⅱ部の前半部分では、実機使用環境を模擬した条件のもとで熱機械的負荷を実施可能な試験装置の開発とそれを用いて行なった実験結果について述べる。その結果についてⅡ部の後半部分では、温度勾配下での基材の変形に注目し、実験とともに温度勾配下での基材のクリープ変形について解析するモデルを構築し、TBC 部材の損傷に対する影響を考察する。

Ⅲ部では、TBC 部材における損傷の非破壊検出技術について述べる。本研究では、TBC 部材が損傷を受けた際の電気的特性（静電容量）の変化を介した損傷検出手法を提案し、実機ガスタービンの保守・点検の現場においても利用できるツールとしての可能性を検討する。まず、TBC 皮膜の界面はく離を主たる検出対象とし、提案手法の基礎的な検討を行なったのち、Ⅱ部において模擬実機使用環境下で熱機械的負荷試験を行なった TBC 試験片に対して本手法を適用し、その結果について示す。さらに、CMAS による損傷を模擬した TBC 皮膜表面に付着物があるような損傷形態に対しても本手法の適用を試みる。

そしてⅠ部Ⅱ部およびⅢ部より得られた知見を『結論』において総括する。

参考文献

- 序-1) Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat (2009).
World Population Prospects: The 2008 Revision. Highlights. New York: United Nations.
- 序-2) 国際エネルギー機関 (IEA) 「世界エネルギー展望 2012」 (WEO2012).
- 序-3) 国際エネルギー機関 (IEA) CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2012 Edition.
- 序-4) World Bank State and Trends of the Carbon Market 2012.
- 序-5) エネルギー白書 2011, 経済産業省.
- 序-6) エネルギー白書 2012, 資源エネルギー庁.
- 序-7) エネルギー白書 2013, 資源エネルギー庁.
- 序-8) Yingru Zhao, Jhuma Sadhukhan, Andrea Lanzini, Nigel Brandon, Nilay Shah, “Optimal integration strategies for a syngas fuelled SOFC and gas turbine hybrid”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, Issue 22 (2011) pp. 9516–9527.
- 序-9) G. Barigozzi, G. Bonetti, G. Franchini, A. Perdichizzi, S. Ravelli, “Thermal performance prediction of a solar hybrid gas turbine”, *Solar Energy*, Vol. 86, Issue 7 (2012) pp. 2116–2127.
- 序-10) R. Chacartegui, D. Sánchez, J.M. Muñoz de Escalona, F. Jiménez-Espadafor, A. Muñoz, T. Sánchez, “SPHERA project: Assessing the use of syngas fuels in gas turbines and combined cycles from a global perspective”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 103 (2012) pp. 134–145.
- 序-11) 日本ガスタービン学会, ガスタービン工学, 第1章, 初版(2013), pp.1-46.
- 序-12) 吉田豊明, 日本ガスタービン学会誌, Vol.35, No.3(2007), pp.132-133.
- 序-13) Motoki Sakaguchi, Momoko Ike and Masakazu Okazaki, “Microstructural changes in a single crystal Ni-base superalloy induced by plastic straining”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 534 (2012), pp. 253-259.
- 序-14) 原田広史ほか, 日本ガスタービン学会誌, Vol.41, No.1(2013), pp.85-92.
- 序-15) 伊藤義康, 『発電用ガスタービンにおける遮熱コーティング (1)』, 機械の研究, 第47巻, 第7号 (1995) pp.746-751.
- 序-16) Nomoto, H., et al., Trans. ASME, *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, Vol.119, No. 3(1997), pp.624-632.
- 序-17) Brij B. Seth, “Superalloys – The Utility Gas Turbine Perspective”, *Superalloys 2000* (2000) pp.3-16.
- 序-18) Nitin P. Padture, Maurice Gell, Eric H. Jordan, “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications”, *Science*, Vol. 296 (2002) pp. 280-284.
- 序-19) M. Karger, R. Vaßen, D. Stöver, “Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, (2011) pp.16–23.

- 序-20) Georg Mauer, , Andreas Hospach, Robert Vaßen, “Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 220, (2013) pp.219–224.
- 序-21) A.H. Mustafaa, M.S. Hashmic, S. Yilbasd and M. Sunar, “Investigation into thermal stresses in gas turbine transition-piece: Influence of material properties on stress levels”, *Journal of materials processing technology*, Vol. 201 (2008), pp. 369–373.
- 序-22) 日本ガスタービン学会, ガスタービン工学, 第5章, 初版(2013), pp.227-231.
- 序-23) R. Citarella, G. Cricri, M. Lepore and M. Perrella, “Thermo-mechanical crack propagation in aircraft engine vane by coupled FEM–DBEM approach”, *Advances in Engineering Software*, Vol. 67 (2014), pp. 57–69.
- 序-24) S.Barella, et al., “Failure analysis of a third stage gas turbine blade”, *Engineering Failure Analysis*, Vol.18 (2012), pp.386-393.
- 序-25) R.G. Wellman, M.J. Deakin, J.R. Nicholls, “The effect of TBC morphology and aging on the erosion rate of EB-PVD TBCs”, *Tribology International*, Vol. 38, (2005) pp. 798–804.)
- 序-26) Marcus P. Borom, Curtis A. Johnson, Louis A. Peluso, “Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86-87, (1996) pp. 116-126.
- 序-27) S. Kramer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, “Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 490, (2008) pp. 26–35.
- 序-28) Andrew D. Gledhill, Kongara M. Reddy, Julie M. Drexler, Kentaro Shinoda, Sanjay Sampath, Nitin P. Pature, “Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, (2011) pp. 7214–7221.
- 序-29) 林 勇貴, 山岸郷志, 岡崎正和, “無機質燃焼生成物による遮熱コーティングの損傷発達挙動”, 材料, 第64巻, 第2号 (2015), pp.134-139.
- 序-30) D.R. Mumm, A.G. Evans, “On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition”, *Acta Materialia*, Vol. 48, (2000) pp.1815–1827.
- 序-31) N.M. Yanar, G.H. Meier, F.S.Pettit, “The influence of platinum on the failure of EBPVD YSZ TBCs on NiCoCrAlY bond coats”, *Scripta Materialia*, Vol. 46, (2002) pp.325-330.
- 序-32) S. Yamagishi, M. Okazaki, M. Sakaguchi, and H. Matsubara, “Effect of Bond Coat Materials on Thermal Fatigue Failure of EB-PVD Thermal Barrier Coatings”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 2, No. 7(2008).
- 序-33) E. Schumann, et al., *Oxid. Metals*, Vol. 53 (2000), pp. 259.

- 序-34) K. W. Schlichting, et al., *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 291 (2000), pp. 68.
- 序-35) M. Gell, et al., *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 120-121 (1999), pp. 53.
- 序-36) X. Y. Gong and D. R. Clarke, *Oxid. Metals*, Vol. 50 (2000), pp. 355.
- 序-37) D. R. Clarke and W. Pompe, *Acta Mater.*, Vol. 47 (1999), pp. 1749.
- 序-38) K.W. Schlichting, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, "Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering A* Vol. 342, (2003) pp.120-130.
- 序-39) K. Vaidyanathan, M. Gell and E. H. Jordan, et al., *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 133-134 (2000), pp. 28.
- 序-40) Tanja Steinke, Doris Sebold, Daniel E. Mack, Robert Vaßen, Detlev Stover, "A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205 (2010), pp.2287-2295.
- 序-41) Tomasz Sadowski and Przemysław Golewski, "The influence of quantity and distribution of cooling channels of turbine elements on level of stresses in the protective layer TBC and the efficiency of cooling", *Computational Materials Science*, Vol. 52 (2012), pp. 293–297.

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

本論文では、遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) 皮膜が施工されたガスタービン高温部材の損傷について議論する。それに先立ち、I 部では、TBC 部材の損傷現象の基礎となる TBC 皮膜の各種基礎物性について述べる。TBC 皮膜の弾性係数、残留応力、密着強度などの力学的特性を中心に測定・分析を行ない、TBC 皮膜の特徴を明らかにしつつ、TBC 部材としての損傷の特徴について議論する。

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

I-1 章 緒言

遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) 部材は、複雑な三次元形状をもつ耐熱合金を基材として、その表面を合金製ボンドコートとセラミック製のトップコートからなる TBC 皮膜によって被覆したものである。序-2-3 節でも述べたとおり、TBC 部材においては、TBC 皮膜の割れやはく離といった比較的小規模な損傷が、基材の酸化やき裂発生など部材全体の致命的な破損につながる起点となる可能性がある。また、実機においては TBC 皮膜の特性の変化が部材全体の劣化として扱われる部材もある。従って、TBC 部材の損傷を議論する上では、TBC 皮膜の基礎的な物性を明らかにする必要がある。

TBC 皮膜の各種特性の議論に先立ち、本研究において扱う代表的な TBC 皮膜トップコートについて、その微視的構造の特徴について述べる。ここでは、大気圧プラズマ溶射 (Air Plasma Spraying : APS) 法および電子ビーム物理蒸着 (Electron Beam Physical Vapor Deposition : EB-PVD) 法によって成膜されたトップコートを例として挙げる。まず、APS 法により成膜されたジルコニアセラミックトップコートの微視的構造を図 I-1 に示す。この図に示した皮膜は、大気中でプラズマメインガスに Ar、補助ガスとして He を使用し、プラズマアーク電流 850A、電圧 36V として成膜されたものである。図 I-1 (a) は表面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) 写真であり、この図から粒子状の物体がランダムに表面を覆っている様子がわかる。序-2-2 節でも述べたとおり、この粒子はスプラットと呼ばれ、溶射プロセス中に加熱され (半) 熔融状態となって飛翔する材料粉末が成膜面に付着したものである。APS 皮膜はこのスプラットが膜厚方向に堆積した構造を有している。この構造は図 I-1 (b) の断面 SEM 写真からも明らかである。図 I-1 (b) では、膜厚方向を図中の矢印によって表している。この図では、膜厚方向とほぼ垂直方向に扁平化し厚さ数 μm となったスプラットが、膜厚方向に積み重なっている様子が観察できる。また、積層したスプラットの界面が分離し空隙となっている部分も見られる。次に、図 I-2 は EB-PVD 法により成膜されたジルコニアセラミックトップコートの微視的構造の例である。成膜条件は、成膜雰囲気 1.0 Pa、電子ビーム出力 45 kW、基材回転速度 10 rpm、そして成膜面予熱温度 1173 K (900 °C) である。SEM により EB-PVD 皮膜の表面を観察すると、図 2-2 (a) に示すようなピラミッド形状をした結晶の先端が観察できる。また、各結晶間には空隙があり、それぞれが独立している。図 I-2 (b) は、皮膜断面の SEM 写真であり、この図から、柱状の結晶 (柱状晶) が概ね膜厚方向に成長していることがわかる。さらに、柱状晶の根本付近すなわち結晶の核形成の段階では不規則な方位を持った結晶が多数かつ競合的に成長しているが、膜厚の増加 (結晶成長) とともに特定の方位を持った少数の結晶が選択的に成

長し、それとともに結晶の直径も大きく成長していく様子が観察される。この皮膜と同条件で成膜された皮膜に関する研究によれば、成膜時の基材回転軸方向を $\langle 010 \rangle$ とすれば、柱状晶は概ね $\langle 001 \rangle$ 方向に優先的に成長することが明らかになっている^{1-1), 1-2)}。

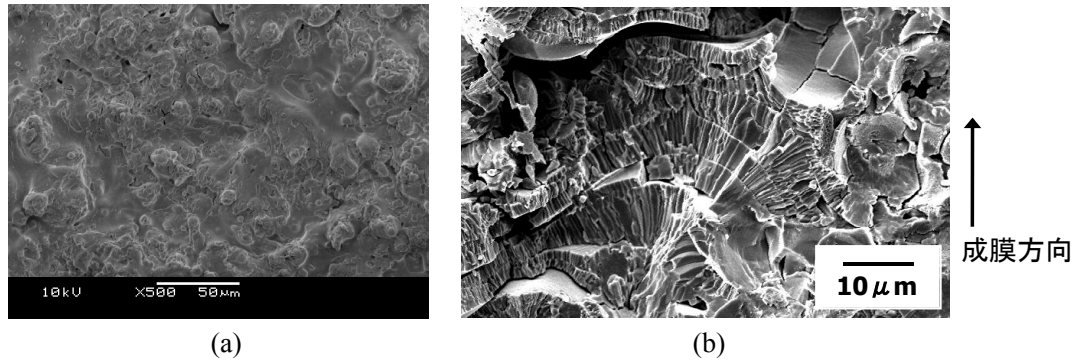


図 I-1 APS 法により成膜された 8YSZ トップコート の SEM 写真
(a)膜表面および(b)断面からの観察

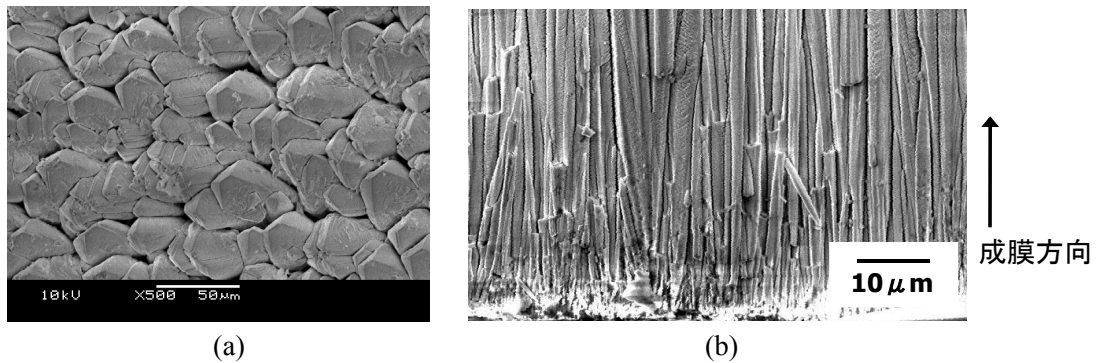


図 I-2 EB-PVD 法により成膜された 8YSZ トップコート の SEM 写真
(a)膜表面および(b)断面からの観察

以上のように、TBC 皮膜は成膜方法に依存した特徴的な微視的構造（図 I-1 および図 I-2 参照）を有する薄膜であり、その各種特性を評価する際には、試料作成方法、試験方法および試験結果の評価に関して特別な配慮が求められる。たとえば、TBC トップコート単体の試験片を作成する場合には、TBC 成膜後、金属基材（ボンドコートも含む）を化学的に溶出させる手法がよく用いられるが、皮膜単体試験片は非常にもろく取扱いに困難が伴い適用可能な試験装置および手法には制限がある。ゆえに、TBC 皮膜の各種特性の測定結果に関する情報は限られている。また、序-2-3 節で述べたとおり TBC の損傷は TBC 皮膜各層の個々の特性のみならず、それらの組合せにも強く依存するようである。たとえば、図序-9 に示したセラミックトップコートの界面はく離機構では、トップコート、ボンドコートおよび TGO 各層の物性の組合せに応じた内部応力の状態が支配的な役割を果たすとされている^{序-30)-序-34)}。

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

これらのことを踏まえて、I 部では TBC 皮膜の基礎的な物性の測定とその結果について述べる。まず、セラミックトップコート単体の特性として、皮膜の弾性係数の測定を行なったのち、TBC 部材の特性として、各層の残留応力および TBC 皮膜／基材間の密着強度あるいは界面破壊じん性を評価した結果について示す。次に、セラミックトップコートと金属基材との中間層であるボンドコートに注目し、その熱膨張係数、高温酸化特性などの測定を行うとともに、TBC 試験片に対して熱サイクルを伴う高温暴露試験を実施し、ボンドコートの特性が試験片の熱サイクル破損寿命に及ぼす影響について検討する。

I-2 章 トップコート of 弾性係数

本章では、TBC 皮膜トップコートの弾性係数について述べる。弾性係数は皮膜の力学的応答の基礎となる重要な特性である。ここでは、共振法と押込み試験法、二種類の方法により測定を実施した。これらの測定結果について、試験方法の違いとともに考察を加える。

I-2-1 共振法により測定した弾性係数

I-2-1-1 供試材

共振法による弾性係数測定に供したのは、短冊形状(長さ:50mm, 幅:5~10mm, 厚さ:0.5~0.7mm)の TBC トップコート単体試験片である。試験片は次の手順で準備した。i) Ni 基耐熱超合金 Inconel 738LC 基材の成膜面をブラスト処理する。ii) CoNiCrAlY を減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spraying : LPPS) 法によって約 100 μm の厚さのボンドコートとして成膜する(溶射前にアークスパッタクリーニングを実施)。iii) ボンドコート表面をブラスト処理する。iv) 8 wt.% イットリアにより部分安定化状態にしたジルコニア (8YSZ) をトップコートとして施工する。v) 試験片寸法に加工, そしてvi) 希釈王水により, ボンドコートを含む金属基材部分を溶かし, トップコートを基材より分離する。以上の手順で得たトップコートを弾性係数測定用の皮膜単体試験片とした。トップコートの成膜方法は、大気圧プラズマ溶射 (APS) 法と電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD) 法の二種類とした。基材, ボンドコートおよびトップコート材の化学組成を表 I-1, 表 I-2 および表 I-3 にそれぞれ示した。各試験片の寸法ならびにアルキメデス法により測定した密度を表 I-4 にまとめた。

表 I-1 基材 Inconel 738LC の化学組成

Substrate : Inconel 738LC										[wt.%]
Ni	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Ta	Nb	C	
Bal.	16	8.5	3.4	3.4	2.6	1.75	1.75	0.9	0.1	

表 I-2 ボンドコート材料 CoNiCrAlY の化学組成

					[wt.%]
Co	Ni	Cr	Al	Y	
Bal.	32	21	8	0.5	

表 I-3 トップコート材料 8YSZ の化学組成

Top coat : 8YSZ							[wt.%]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	
Bal.	7.5	1.6	0.11	0.04	0.02	<0.01	

表 I-4 共振法による弾性係数測定用 TBC 皮膜単体試験片の寸法および密度

	トップコート成膜方法	寸法[mm]	密度[g/cm ³]
1	APS	50×5×0.5	5.59
2	EB-PVD	50×10×0.7	5.09

I-2-1-2 測定方法

弾性係数の測定は、試験片を加振した際の共振周波数が試験片の弾性係数 E に比例するという共振法の原理に基づいて行なった。図 I-3 のように、TBC 試験片の短片を固定した片持ちはりとしたとき、試験片を外部から強制振動させた場合の共振周波数 f は次式のように表される。

$$f = \alpha \sqrt{\frac{EI}{\rho A l^4}} \quad (I-1)$$

ここで、

E : 弾性係数

I : 振動面に直交する断面主軸に関する断面二次モーメント

ρ : 質量密度

A : 断面積

l : はりの長さ

α : 振動モードに依存した係数

であり、本研究では $\alpha = 0.5596$ とした。これは一次の振動モードに対応する値である。

実験には、雰囲気制御が可能な試料室と電気炉を備えた弾性率測定装置 (TE-HTm, 日本テクノプラス(株)) を用いた。測定は、約 0.1Pa の低真空中雰囲気において、室温から 973 K (700 °C) の範囲で行なった。

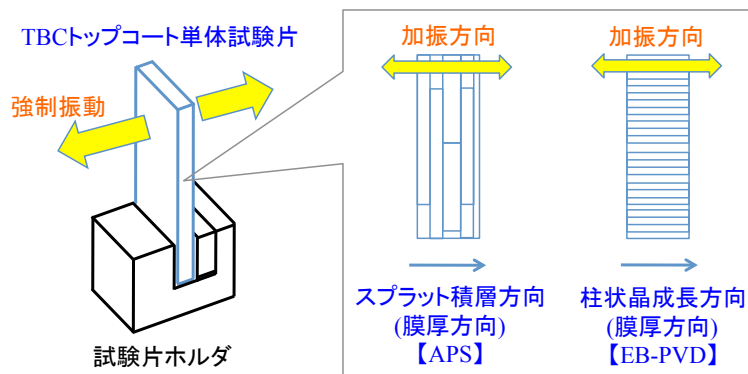


図 I-3 共振法による TBC 皮膜トップコートの弾性係数測定における試験片保持方法および皮膜微細組織との関係

I-2-1-3 測定結果および考察

各試験片の弾性係数の測定結果を図 I-4 に示す。図 I-4 より APS 皮膜試験片の弾性係数は 30 GPa 程度であり、試験温度の上昇とともに 500 K 程度まで弾性係数の緩やかな低下がみられる。それに対して、EB-PVD 皮膜試験片の弾性係数は、2 GPa 程度の低い値を示し、有意な温度依存性はみられなかった。一方、これら皮膜の材料である 8YSZ のバルク焼結体の弾性係数は 200 GPa 程度であり、TBC 皮膜の弾性係数がバルク体とは大きく異なることがわかる。これは、内部に空隙を含んだ TBC 皮膜特有の構造に起因するものと考えられる。しかし、TBC 皮膜を YSZ と空隙の複合材料とみなし、その複合弾性係数が各相の弾性係数に各体積率を乗じた項の線形和であるとする線形複合則¹⁻³⁾により検討すると、これが成立するためには、空隙の体積率が 80 % 以上となり明らかに不合理である。また、表 I-4 に示すように、APS、EB-PVD 法による両皮膜の密度を比較すると、EB-PVD 法による皮膜試験片の方が低い密度、すなわち高い空隙体積率を示すもののその差は 10 % 未満であり、成膜方法による弾性係数の違いも空隙の体積率だけでは説明できないことがわかる。ここで、測定方法について再考すると、本研究では TBC 皮膜試験片を図 I-3 のように保持して共振法による弾性係数測定を実施した。ゆえに、測定された弾性係数は、強制振動を与えた方向に対して垂直な方向（曲げの中立軸と平行な方向）、すなわち TBC 皮膜の面内方向の値である。よって、図 I-3 に示すとおり APS 皮膜では、皮膜中の主たる空隙であるスプラット間空隙が試験中の曲げ中立軸と平行に存在するのに対し、EB-PVD 皮膜では、柱状晶間の空隙が中立軸に対して垂直に存在することになる。従って、この負荷形態の下では EB-PVD 皮膜の方がより低い弾性係数を示すことが予想され、実際の実験結果とも定性的に一致する。以上の測定結果は、共振法により測定される TBC 皮膜の弾性係数は、皮膜中に存在する空隙の量のみならず、その存在形態の重要性も示唆するものといえる。

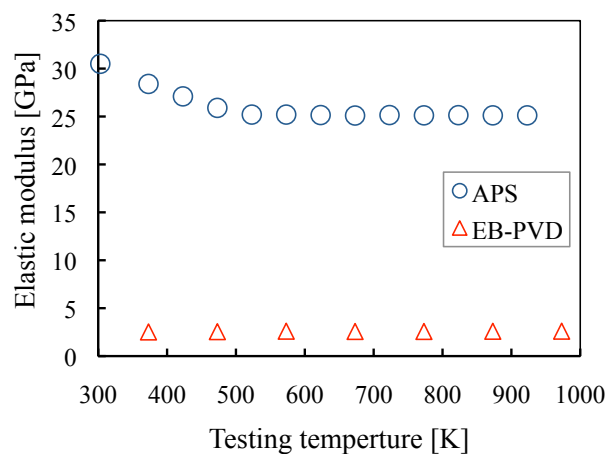


図 I-4 共振法により測定した TBC 皮膜トップコート of 弾性係数の温度依存性

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

I-2-2 押し込み試験法により測定した弾性係数

I-2-2-1 供試材

押し込み試験法による弾性係数測定には、APS 法と EB-PVD 法によって成膜した二種類の 8YSZ トップコート皮膜単体試験片を用いた。試験片の作成方法は I-2-1 節において共振法による弾性係数測定に用いたものと同様である。TBC 皮膜を所定の寸法（長さ：10 mm、幅：5 mm）に切断した後、樹脂にマウントし、耐水研磨紙（#1500 まで）を用いて測定面を機械的に研磨した。研磨により除去された皮膜厚さは平均 100 μm 程度であった。

I-2-2-2 測定方法

押し込み試験法による弾性係数の測定は、試験中の圧子先端変位（圧子押し込み深さ） h と、圧子先端の受ける反力（荷重） P を連続的に記録した図 I-5 に示すような荷重-変位曲線に基づいて行なう。図 I-5 の荷重-変位曲線は、試験中の試験面への圧子の押し込み過程を示す負荷曲線と、試験面からの圧子の引き抜き過程を示す除荷曲線から構成される。弾性係数の評価には、除荷曲線における弾性的挙動を反映した領域を利用する。本研究では、Sneddon の考案した関係式¹⁻⁴⁾ ならびに Oliver と Pharr が考案した関係式¹⁻⁵⁾ に基づいて、試験機剛性を考慮した以下の式により弾性係数を評価した。

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E_r \sqrt{\frac{A}{\pi}} + \frac{1}{C_f} \quad (\text{I-2})$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (\text{I-3})$$

ここで、

S : 徐荷曲線の傾き（図 I-5 参照）

P : 押し込み荷重

h : 押し込み深さ

A : 圧子の弾性接触投影面積

ν : ポアソン比

C_f : 試験機剛性

E : 弾性係数

であり、添字 r, i, s はそれぞれ試験系、圧子、試験片を意味している。試験には、ダイヤモンド製三角錐（Berkovich 型）圧子を備えたダイナミック超微小硬度計（DUH-201, (株)島津製作所）を使用した。試験荷重は 0.0098～1.96 N とし、荷重制御のもとで押し込み試験を行った。各試験片

に対する測定箇所ならびに押し込み方向は図 I-6 に示すとおりである。また弾性係数の評価に使用した物性値等を表 I-5 にまとめた。なお、圧子の弾性接触投影面積は、圧子の幾何学形状より $A = 24.56h_c^2$ として与えた。ここで、 h_c は圧痕深さであり、計算においては試験中の徐荷曲線の傾きを荷重ゼロの点まで内挿した深さの値を利用した。

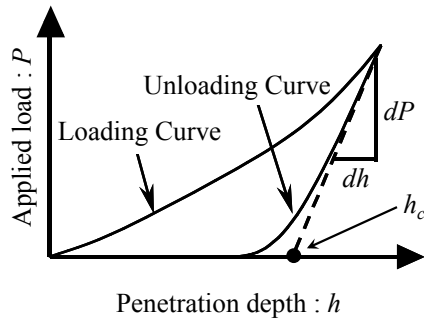


図 I-5 押し込み試験中の荷重-変位（押し込み深さ）曲線の模式図

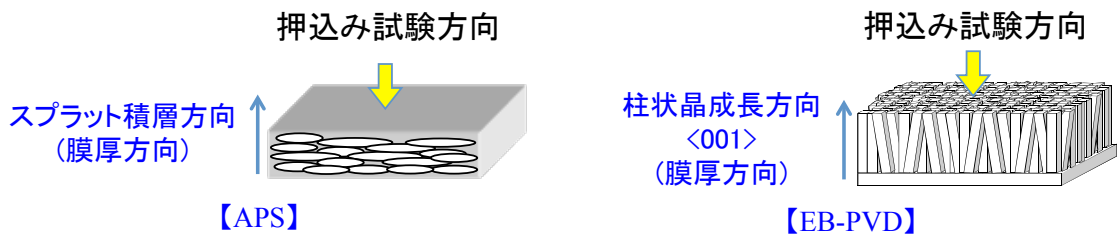


図 I-6 押し込み試験における圧子押し込方向と各 TBC 皮膜の微細構造的特徴との関係

表 I-5 押し込み試験法による TBC 皮膜トップコートの弾性係数評価において使用した物性値ほか

ダイヤモンド圧子の弾性係数	E_i	833	GPa
ダイヤモンド圧子のポアソン比	ν_i	0.1	-
8YSZのポアソン比	ν_s	0.3	-
試験機剛性	C_f	0.148	m/N
圧子の弾性接触投影面積	A	$24.56h_c^2$	m^2

I-2-2-3 測定結果および考察

図 I-7 は、APS および EB-PVD TBC 試験片に対して押し込み試験を行なった結果を示している。この図では、式 (I-2) および (I-3) により算出した試験片の弾性係数 E_s を、最大押し込み深さの関数としてプロットした。図 I-7 から、全ての試験片において、最大押し込み深さが浅いときは測

定される弾性係数は高く、押し込み深さの増加とともに弾性係数が低下していく様子が観察された。このような押し込み深さ依存性は、押し込み試験法特有の注意すべき特徴である^{1-6), 1-7)}と同時に、微小空孔を含んだ TBC 皮膜の構造を反映したのものであると考えられる。後者については、たとえば、皮膜中に存在する空隙（弾性係数 0）と圧子の押し込み領域との相対関係（押し込み深さが深くなる程、押し込み領域が大きくなり、押し込み領域に含まれる空隙の割合が高まる）によって、図 I-7 の結果と同様の寸法効果が EB-PVD 皮膜で生じることが報告されている¹⁻⁸⁾。

次に、図 I-7 における APS 皮膜と EB-PVD 皮膜の弾性係数を比較すると、EB-PVD 皮膜の弾性係数が全体的にやや高く、押し込み深さが 3 μm 超の領域で 100 GPa 程度の値となるのに対して、APS 皮膜では、60 GPa 程度である。この違いは、押し込み試験中の圧子直下の皮膜下部構造の違いによるものと考えられる。すなわち、APS 皮膜ではスプラット積層方向に対して押し込み試験を行っているため、スプラット間空隙のコンプライアンスの効果が出やすいのに対して、EB-PVD 皮膜では柱状晶成長方向に圧子が打ち込まれることから、柱状晶そのものの圧縮変形特性が顕著に表れることで、より高い弾性係数を示したものと思われる。

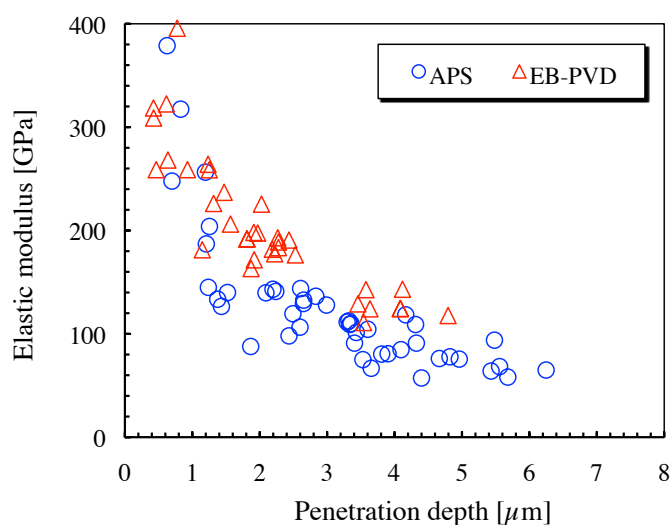


図 I-7 押し込み試験法により評価した TBC 皮膜トップコート弾性係数の押し込み深さ依存性

I-2-3 TBC 皮膜の巨視的および微視的弾性特性

I-2-1 節および I-2-2 節の結果より、共振法による弾性係数測定によれば、APS 法により成膜されたトップコートの弾性係数は 30 GPa 程度、EB-PVD 法によるものは数 GPa 程度であることが明らかとなった。試験方法を考慮すると、これら値はいずれも皮膜の面内方向の巨視的な弾性係数を表したものであるといえる。このように、ほぼ同一の材料 (8YSZ) を使用して成膜し、かつ密度も大差無い（その差 10%未満）皮膜であっても、成膜方法によって弾性係数の値は 10

倍以上も異なり、TBC 皮膜の弾性係数は皮膜の微視的構造に極めて敏感であることが明らかとなった。同時に、TBC 皮膜構造の異方性の高さも示された。一方、押し込み試験法からは、400～60 GPa の弾性係数が得られた。APS, EB-PVD 両皮膜の弾性係数とも押し込み深さに関する寸法効果がみられ、押し込み深さの増加とともに、弾性係数の値は漸減する傾向を示し、APS 皮膜では、およそ 60 GPa、EB-PVD 皮膜では 100 GPa 程度の値にそれぞれ収束した。押し込み方向を考慮すれば、これらの値は膜厚方向の微視的弾性特性を反映したものであるといえる。押し込みが浅い試験によると、8YSZ セラミックそのものに近い高い弾性係数を示し、押し込みが深い試験では、TBC を特徴づける微小な空隙を含む複合構造を反映した低い（巨視的な特性に近い）弾性係数を示すものと考えられる。ただし、押し込み試験における寸法効果には圧子直下の皮膜微視構造の情報を含む一方で、押し込み試験法固有の現象（圧子周囲の材料変形 *pile-up*, *sink-in* 等あるいはクリープ変形等）の効果も含まれており^{1-6), 1-7)}注意を要する。

I-3 章 ボンドコートおよびトップコートの残留応力

本章では、基材、ボンドコートおよびトップコートからなる TBC の残留応力について述べる。TBC 皮膜の成膜時には、その成膜面が極めて大きな温度変化を受けることで、残留応力が生じることが予測される。残留応力を含む TBC の内部応力状態は、TBC 皮膜の割れやはく離といった損傷に直接関わる重要な因子のひとつである。

TBC 試験片に対する残留応力の測定法には、ラマン分光法やエックス線を用いた手法^{1-9), 1-10)}などがよく用いられるが、一般的にこれらの手法による測定領域は極めて小さく、局所的な残留応力状態を測定する傾向にある。それに対して、本節では応力解放法による TBC 皮膜の巨視的な残留応力の測定結果を示し、他の手法による結果との比較を行なう。

I-3-1 供試材

供試材として二種類の平板状の試験片を準備した。ひとつは、金属基材上に CoNiCrAlY ボンドコートを成膜したボンドコート試験片であり、もうひとつは、そのボンドコート試験片表面に 8YSZ トップコートを成膜したトップコート試験片である。基材として、SUS304 ステンレス鋼と Ni 基超合金 Inconel 738LC を準備した。トップコートおよびボンドコートはいずれも APS 法によって成膜した。各皮膜の成膜前には、成膜面のブラスト処理を行なった。CoNiCrAlY, 8YSZ および Inconel 738LC の化学組成は、それぞれ、表 I-2, 表 I-3 および表 I-1 のとおりである。試験片寸法等、各試験片の諸元を表 I-6 にまとめた。なお、残留応力測定前のすべての試験片は、各コーティング成膜時の熱応力により基材底面がわずかに凸になる初期曲率を有していた。

表 I-6 応力解放法による残留応力測定に使用した TBC 試験片諸元

記号	基材		ボンドコート		トップコート	
	材質	寸法[mm]	成膜方法	膜厚[μm]	成膜方法	膜厚[μm]
S-BC	SUS 304	45×10×2	APS	300	-	-
S-TBC	SUS 304	45×10×2	APS	100	APS	300
I-BC	Inconel 738LC	50×10×2	APS	300	-	-
I-TBC	Inconel 738LC	50×10×2	APS	100	APS	300

I-3-2 測定方法

応力解放法による測定原理を以下に述べる。TBC 試験片を、図 I-8 (a)のように初期の面内残留応力が自己平衡を保つ複合構造体と考える。TBC 皮膜および基材内部には、大きさは等しいが符号は異なる内力 (P あるいは $-P$) が存在し、これら是一对の偶力として試験片に内在している。いま、TBC 皮膜を逐次除去すれば、 P は P' に変化し、その偶力も変化する。それに伴い TBC 試験片の形状も変化する。応力解放法はこの形状変化を測定することで初期残留応力を推定するものである。具体的には、図 I-8 (b)のように皮膜の厚さを初期厚さ t_c から Δt_c だけ除去して限りなく 0 に近づけていくと、応力解放による変形により基材底面のひずみは $\Delta \epsilon_{s_b}$ だけ変化する。組合せはり理論¹⁻¹¹⁾を適用すると、 $\Delta \epsilon_{s_b}$ は初期の内力 P および皮膜除去量 Δt_c と次式のように関係づけられる。

$$P = \frac{-\Delta \epsilon_{s_b}}{\left(\frac{-1}{E_s A_s} + \frac{(\Delta t_c + t_s) y_{s_b}}{2(E_s I_s + E_c I_c)} \right)} \quad (I-4)$$

ここで、

E_s : 基材の弾性係数

E_c : コーティングの弾性係数

I_s : 組合せはりの中立軸に対する基材の断面二次モーメント

I_c : 組合せはりの中立軸に対するコーティングの断面二次モーメント

t_s : 基材の厚さ

y_{s_b} : 組合せはりの中立軸から基材表面までの距離

Δt_c : 皮膜除去量 (皮膜完全除去時 $\Delta t_c = t_c$)

A_s : 基材の断面積

である。式(I-4)を適用すれば $\Delta \epsilon_{s_b}$ の計測から初期残留応力の軸力成分 P を推定することができる。なお、皮膜層の除去工程に伴う新たな内部応力の発生は無いものと仮定した。

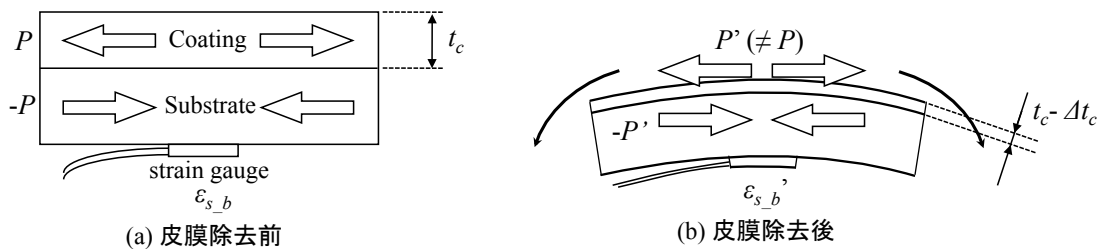


図 I-8 応力解放法における TBC 試験片の応力解放モデル
(a)皮膜除去前および(b)皮膜除去後

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

本研究では、残留応力測定の際の皮膜除去を機械的研削法により行った。トップコート層の除去にはダイヤモンド砥石を、ボンドコート層の除去にはアルミナコランダム砥石をそれぞれ使用した。皮膜除去中の試験片のひずみの変化は、図 I-9 に示すように試験片底面の中央部に、貼付けたひずみゲージにより連続的に測定した。試験片は初期曲率を有しており、各皮膜層を界面に平行かつ一様に除去することが困難であるため、実際の測定では、以下の状態を目安となる段階として設定した。

[ボンドコート試験片] (図 I-9 (a)参照)

Stage 0 : 試験片表面に砥石が接触した段階

Stage 1 : ボンドコートの公称厚さ分だけ研削した段階

Stage 2 : ボンドコートが完全に除去された段階

[トップコート試験片] (図 I-9 (b)参照)

Stage 0 : 試験片表面に砥石が接触した段階

Stage 1 : トップコートの公称厚さ分だけ研削した段階

Stage 2 : トップコートが完全に除去された段階

Stage 3 : トップコート下層のボンドコートが完全に除去された段階

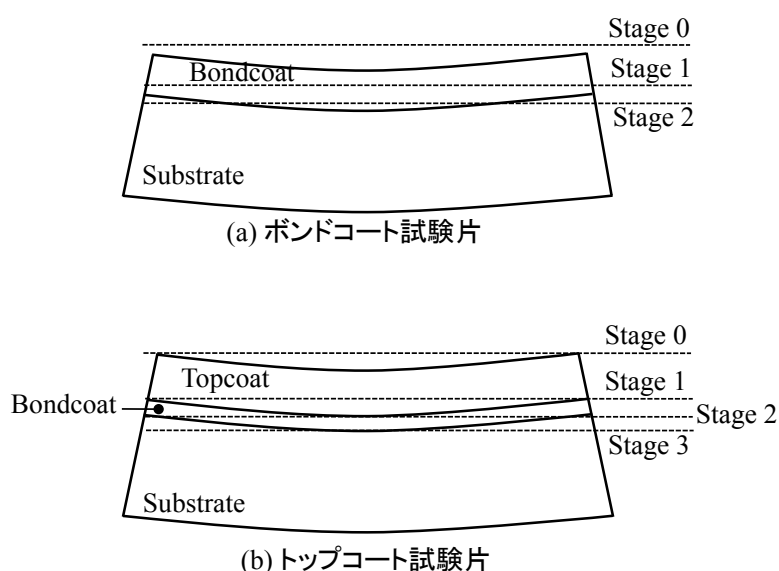


図 I-9 応力解放法における TBC 試験片の皮膜除去の段階
(a)ボンドコート試験片および(b)トップコート試験片

各層の平均残留応力を評価するにあたり、両試験片ともに、Stage 0 から Stage 2 の区間におけるひずみ変化を $\Delta\epsilon_{s,b}$ として計測した。ただし、トップコート試験片におけるトップコート層の平均残留応力の計算においては、ボンドコートと基材はひとつの複合材料系と仮定し、その弾性係数 E_s' は次式のように近似し、式(I-4)において $E_s = E_s'$ とおいて計算を行なった。

$$E_s' = \frac{E_b t_b + E_s t_s}{t_b + t_s} \quad (\text{I-5})$$

ここで、

E_b : ボンドコートの弾性係数

t_b : ボンドコート層の厚さ

である。また、式(I-4)中の断面二次モーメント I_s および断面積 A_s についてもボンドコート層の寸法を考慮した値を使用した。なお、一連の計算に使用した各層の弾性係数は、I-2章の結果を参考に表 I-7 に示す値とした。

表 I-7 応力解放法による残留応力の評価において使用した各層の弾性係数

Inconel 738LC基材	E_s	200	GPa
APSeD CoNiCrAlYボンドコート	E_b	140	GPa
APSeD 8YSZトップコート	E_c	30	GPa

I-3-3 測定結果および考察

各試験片より測定されたひずみの変化量 $\Delta\epsilon_{s,b}$ と、それにより求めた P 、および初期残留応力の平均値 σ_{resid} を表 I-8 にまとめた。この結果によれば、ボンドコート内には 70~130 MP の高い引張の残留応力が生じ、トップコート内には数 MPa 程度の引張残留応力が生じていたことが明らかとなった。また、ボンドコート、トップコートともに SUS 基材試験片よりも Inconel 試験片の方が、やや高い残留応力の値を示した。

表 I-8 応力解放法により評価した TBC 試験片各層の初期平均残留応力

記号	試験片	$\Delta\epsilon_{s,b}$ $\times 10^{-6}$	P [N]	σ_{resid} [MPa]
S-BC	SUS基材 ボンドコート試験片	-95.2	214.4	71.5
S-TBC	SUS基材 トップコート試験片	-1.91	3.5	1.2
I-BC	Inconel 基材 ボンドコート試験片	-177	398.6	132.9
I-TBC	Inconel 基材 トップコート試験片	-4.17	7.6	2.6

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

このような結果の背景として、まず、ボンドコート内に高い引張残留応力が生じることについて、以下のような機構が考えられる。すなわち、i) APS 法によるボンドコート施工時に、(半)溶融状態となった材料粉末粒子が成膜面（基材表面）に衝突する。ii) 材料粒子が成膜面上で急速に冷却される。一方で、材料粒子直下の成膜面の温度が瞬間的に上昇したのち、基材内への熱拡散により再び低下し、iii) 材料粒子の温度 > 成膜面の温度となる。iv) iii) の状態から材料粒子の熱収縮が開始される。このときの収縮量が材料粒子（ボンドコート）> 成膜面（基材）となり、基材からの拘束により、ボンドコートに引張の残留応力が生じる。上記 iii) および iv) の補足として、基材の体積 >> 材料粒子（ボンドコート）の体積であることに加えて、溶射工程においてボンドコート側には高温の材料粒子が連続的に供給され高温状態が保たれるため、ボンドコートの熱収縮開始時に、材料粒子温度 > 成膜面温度の状態になると予想される。さらに、CoNiCrAlY ボンドコートの熱膨張係数は、1223 K (950 °C) では $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度であり基材と同程度であり、室温では $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度で基材よりも低く^{序-29)}（後の I-5 章でも測定、図 I-2 2 参照）、先に述べたボンドコート温度と基材温度の大小関係が成り立つとすれば、室温状態においてボンドコート内に大きな引張の残留応力が生じる可能性が高いといえる。次に、基材の材質によってボンドコートの残留応力の大きさが異なる点については、各基材の高温域における機械的特性の違いによるものと考えられる。溶射工程中に材料粒子が衝突した面では、基材表面温度が瞬間的に上昇する。その際、局所的に基材の（非弾性）変形が生じることでボンドコート内に生じる残留応力は低減されると考えられる。このとき、材料粒子衝突時の基材の変形量は、SUS 基材では、高温強度に優れる Inconel 基材よりも大きくなることが予想され、ボンドコートの残留応力は、SUS 基材試験片 < Inconel 基材試験片となったと考えられる。また、トップコート内の残留応力についても、成膜時の温度変化ならびに成膜面（ボンドコート）の機械的特性とのバランスによって説明できる。先のボンドコート試験片における測定結果よりボンドコート層には室温で高い引張の残留応力が生じていることが明らかとなっており、トップコート成膜時には、トップコート溶射粒子の衝突による入熱によって、ボンドコートの温度 > 基材の温度となり、温度変化に伴う熱変形によってボンドコート内部の残留応力が緩和される。一方、ボンドコート上に溶射されたトップコートが凝固する際には、ボンドコートの熱膨張係数 ($\sim 18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ @ 1223 K)^{序-29)}（後の I-5 章でも測定、図 I-2 2 参照） > トップコートの熱膨張係数 ($\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ @ 1223 K)¹⁻¹²⁾であることより、トップコート内には圧縮の残留応力が生じると考えられる。そして、室温ではボンドコート中に引張の残留応力が生じており、トップコート内の圧縮残留応力はそのボンドコート内の引張残留応力と相殺することで、結果として低い引張の残留応力を示したと予想される。このようにトップコート成膜面の状態により、トップコートの残留応力が変化することについては、他の研究者の文献においても報告されている。たとえば、Teixeira らはエックス線回折法を用いて TBC 皮膜トップコートの残留応力測

定を行なっている¹⁻⁹⁾。試験片は厚さ 2 mm の Inconel 617 基材上に、LPPS 法により NiCoCrAlY ボンドコートに 150 μm 成膜、さらに、APS 法にて 8YSZ トップコートを 300 μm 成膜したものであり、トップコート成膜前にボンドコート表面の予熱を 773~1223 K (500~900 °C) にて実施している。その測定結果によれば、トップコートの残留応力は-12~31 MPa であった。この値はトップコート成膜前の予熱温度が高いほど、トップコートの残留応力は圧縮側へ変化する傾向を示した。さらに、文献 I -9)では、熱サイクル試験、高温暴露試験等を行なった試験片に対する残留応力測定も実施されており、熱的負荷によってトップコートに圧縮の残留応力が発達する (-70~-120 MPa) ことが報告されている。なお、本研究で用いたのと同様の試験片に対して皮膜に機械的な負荷を与えること無く応力解放法を実施した場合 (強酸により金属部分を溶かし、セラミックトップコートを基材側から分離させながら皮膜表面のひずみ変化を測定する。)でも、トップコート内の残留応力が同程度の値 (10 MPa 以下) として測定されたことから¹⁻¹³⁾、本章で用いた測定方法における研削による皮膜除去の工程自体が残留応力の測定結果に及ぼす影響は限定的であるといえる。

一連の測定結果は、TBC 皮膜の残留応力は、成膜時の温度状態に敏感であること、TBC 皮膜の内部応力状態は実機使用中も変化を続けることを示唆している。

I-4 章 トップコートの密着強度

TBC 皮膜の典型的な損傷形態のひとつは、トップコートの界面はく離から脱落に至るというものである。TBC 皮膜の密着強度は、このはく離に対する抵抗を直接的に知り得る指標である。本章では、JIS において規格化されている形式の試験法と、独自に設計した試験片を用いた試験法により測定した TBC 皮膜の密着強度について議論する。

I-4-1 JIS 規格試験法により測定した密着強度

I-4-1-1 供試材

セラミック溶射皮膜の密着強度試験法が JIS H8402 に規格化されている¹⁻¹⁴⁾。この規格に準拠した試験片を供試材として準備した。試験片は、図 I-10 に示すとおり円筒形状でその上部表面に TBC 皮膜を施工した。試験片基材は直径 20 mm、高さ 20 mm の Inconel 738LC 基材で、TBC 成膜面は C0.5 の面取り加工し、成膜面と反対側には M12 のネジ穴を加工した。TBC 皮膜の施工は以下の手順により行なった。i) 成膜面をブラスト処理し、ii) CoNiCrAlY ボンドコートを減圧プラズマ溶射 (LPPS) 法によって約 100 μm の厚さで成膜する。なお、LPPS 法には溶射実施前のアークスパッタクリーニングおよびプラズマフレームによる基材予熱 (約 973 K (700 $^{\circ}\text{C}$)) の工程を含む。iii) ボンドコート表面をブラスト処理する。そして iv) ボンドコート表面に 8YSZ をトップコートとして APS 法により約 500 μm の厚さで成膜する。Inconel 738LC, CoNiCrAlY および 8YSZ の化学組成は、それぞれ、表 I-1, 表 I-2 および表 I-3 に示したとおりである。

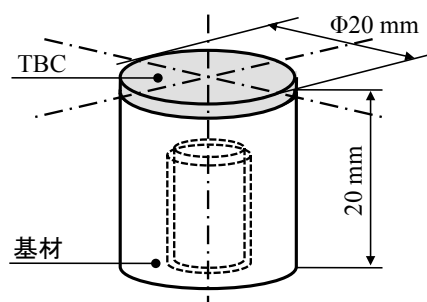


図 I-10 TBC 皮膜トップコート密着強度試験用試験片の模式図 (JIS 準拠試験法)

I-4-1-2 測定方法

密着強度試験は、図 I-11 に示すように実施した。すなわち、試験片の TBC 皮膜表面に接着した治具を介して引張負荷を与え TBC 皮膜を引きはがす試験である。試験中に測定された最大荷重 (破断荷重) を試験片断面積によって除した値を TBC 皮膜の密着強度と定義する。TBC 試験片への治具の接着には、熱硬化性のエポキシ系粉末接着剤を用いた。治具の接着は、大気

圧炉中で 453 K (180 °C) に予熱した接着面 (TBC 皮膜表面) に接着剤を塗布した後、治具を仮固定し、さらに 453 K (180 °C) の炉内で約 4 時間加熱することで接着剤を完全硬化させた。なお、引張の接着強度は約 80 MPa である。実際の試験は、インストロン型引張試験機 (EHF-EA5, (株)島津製作所) を用いて、1 mm/min. の変位制御のもとで実施した。

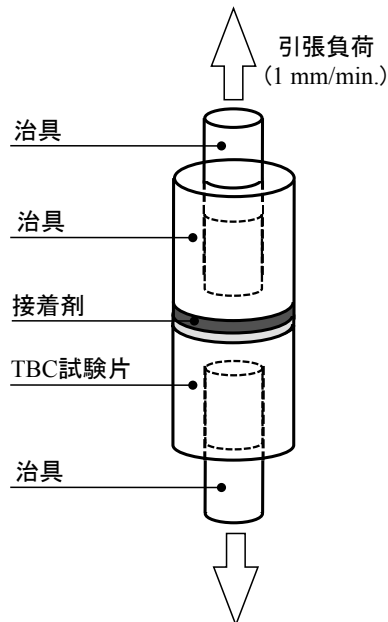


図 I-1 1 TBC 皮膜トップコート密着強度試験の模式図 (JIS 準拠試験法)

I-4-1-3 測定結果および考察

JIS 規格試験法による TBC 皮膜の密着強度の測定結果は、19.7~20.7 MPa であった。図 I-1 2 は密着強度試験後の試験片のマクロ写真である。図 I-1 2 (a) に示す試験片側および図 I-1 2 (b) に示す治具側の両表面に白色の 8YSZ トップコートの存在が確認され、試験片側には一部金属光沢を示すボンドコートの露出が見られる部分がある。つまり、これらの試験片では、トップコート内のトップコート/ボンドコート界面近傍で破壊が生じており、TBC 皮膜の密着強度試験としては、比較的望ましい状態が得られたといえる。しかし、この試験法では、接着剤を使用することに注意が必要である。接着剤が皮膜組織にしみ込むことで、皮膜の破壊状態および密着強度に影響を及ぼす可能性が指摘されている¹⁻¹⁵⁾。たとえば、トップコート表面にき裂を生じている場合や、EB-PVD 法により成膜された皮膜 (図 I-2 参照) では、そのき裂や柱状晶間の空隙が接着剤の侵入経路となり、治具と基材が直接接着されることで、本来の密着強度よりも高い値が測定される可能性がある。他にも、接着剤の含浸、凝固による皮膜の内部応力の変化なども、密着強度の測定に影響を及ぼす可能性がある。また、この形式の試験では、測定される密着強度が、試験片の寸法に依存することも報告されており、これは、試験の際の応力分布が均一でないことや試験片端部の応力特異性の関与が指摘されている^{1-15)~1-18)}。

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

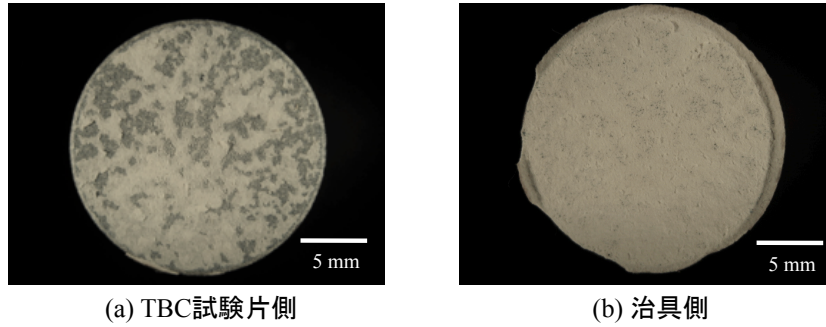


図 I-1 2 TBC 皮膜トップコート密着強度試験後の試験片破面写真 (JIS 準拠試験法)
(a)TBC 試験片側破面および(b)治具側破面

I-4-2 リング形状試験片を用いる試験法により測定した密着強度

I-4-2-1 供試材

I-4-2 節で示した JIS 規格の密着強度試験法は、簡便な方法である反面、接着剤を用いることや試験片形状等に課題があった。そこで、新たな試験方法として図 I-1 3 に示すリング形状の試験片を用いる方法を開発した¹⁻¹⁹⁾。リング形状の試験片を用いる利点として、実機部材において実際に TBC 皮膜が施工されている曲率を有するタービンブレードの形状を近似的に再現できることが挙げられる。また、TBC 皮膜がリングの周方向に閉じた面を持っていることで、二軸あるいは三軸の内部応力状態の保持も期待できる。図 I-1 3 に示した試験片の TBC 皮膜は次のように施工した。 i) 円筒形 (外径: 24 mm, 内径: 20 mm, 長さ 30~40 mm) の金属基材の外表面をブラスト処理する。 ii) 基材外表面に, CoNiCrAlY をボンドコートとして 100 μm の厚さで LPPS 法により成膜する。 iii) ボンドコート/トップコート界面予き裂の核とするため, ボンドコート表面の目的とする場所にシリコン系樹脂を塗布する。 iv) ボンドコート表面をブラスト処理する。 v) 8YSZ をトップコートとして 300 μm の厚さで APS 法により成膜する。このとき, シリコン樹脂が焼失し予き裂部として残る, そして, vi) 試験片を所定の幅 (4 mm) に切断し切断面を鏡面研磨し, リング形状試験片とした。使用した基材は, SUS304 および Inconel 738LC の 2 種類である。CoNiCrAlY, 8YSZ および Inconel 738LC の化学組成は, それぞれ, 表 I-2, 表 I-3 および表 I-1 のとおりである。

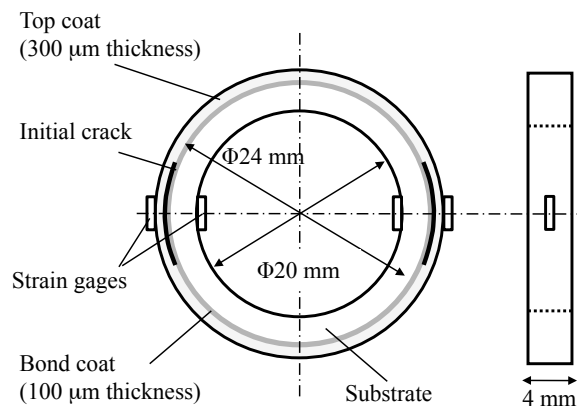


図 I-1 3 提案するトップコート密着強度試験用リング状試験片の模式図

I-4-2-2 測定方法

リング形状 TBC 試験片を用いた TBC 皮膜密着強度試験では、図 I-1 4 に示すように試験片に負荷ピンを介して引張荷重を与える方式を採用した。すなわち、試験片に引張荷重を加えると、試験片の 3 時および 9 時方向の皮膜表面には曲げモーメントによる圧縮ひずみが生じ、これにより皮膜の座屈を誘起させる。この方式によれば、TBC 皮膜に直接触れることなく、実際のタービン翼の損傷と同様の座屈モードを伴うトップコートのはく離現象^{1-16), 1-18)}を再現することが可能である。実際の試験には、引張試験機 (EHF-EA5, (株)島津製作所) 用いた。試験機の制御方法は変位制御とし、負荷速度は 0.02 mm/min (3.3×10^{-7} m/s) とした。試験片の 3 時および 9 時方向の皮膜表面、基材内表面にひずみゲージを貼付け、試験中の各部位のひずみ変化を連続的に記録した。併せて、予き裂近傍の様子を X-Z 可動ステージに取り付けたデジタルマイクロスコープ (VH-5500, (株)キーエンス) によりモニターした。

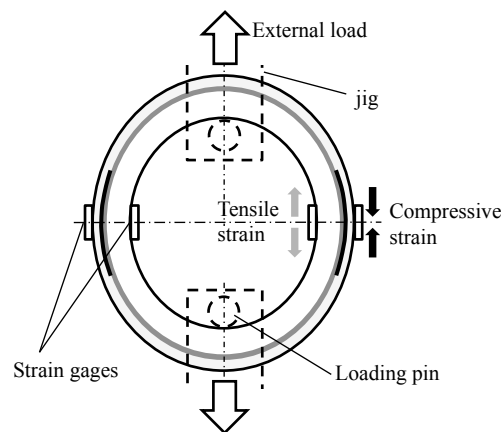


図 I-1 4 リング状試験片を用いた TBC 皮膜トップコート密着強度試験の模式図

この手法による TBC 皮膜の密着強度の評価は、試験中に測定された TBC の界面はく離き裂の進展挙動をもとに行う。図 I-1 5 は、試験中に観察された TBC 皮膜のはく離き裂が発達していく様子を示している。この図の試験片では、き裂をより観察しやすくするため、表面に白色塗料を塗布している。図 I-1 5 より、はく離き裂は、ボンドコート/トップコート間に予め作成した界面き裂の端部から発生し、しばらく界面を進展したのち、はく離き裂がトップコートを貫く様子が観察できる。図 I-1 6 (a) は負荷点の変位に対するトップコートの表面ひずみ (試験片の 3 時あるいは 9 時方向) の変化を例示したものである。比較のため、ボンドコート/トップコート界面のひずみに相当する値の変化も記載した。これは、トップコートを持たないボンドコートのみを施工した同形状の試験片に対して、ボンドコート表面のひずみ変化を測定した結果であり、TBC 試験片とは別の試験片を用いたものである。また、図 I-1 6 (b) はデジタルマイクロスコープを用いて測定したボンドコート/トップコート界面のはく離き裂長さの変化

を示している。図 I-1 6 (a)より、トップコート表面ひずみは、負荷点変位の増加とともに圧縮側へ変化（図中点0から点1）したのち、トップコート表面ひずみが ϵ_{cr} （点1）に達したところで、 $\Delta\epsilon$ 分だけ瞬時に引張のひずみへと変化し（点1から点2）、引張のひずみが徐々に増加することがわかる。この挙動を図 I-1 6 (b)と比較すれば、点1から点2の変化は、ボンドコート／トップコート界面はく離き裂の進展の開始に対応し、その後の引張ひずみの増加は、そのき裂の成長段階に対応している。一方のボンドコート表面ひずみは、負荷点変位とともに圧縮側へ単調増加している。以上のことから、この試験方法において、トップコートの座屈を伴うはく離が生じていることがわかる。

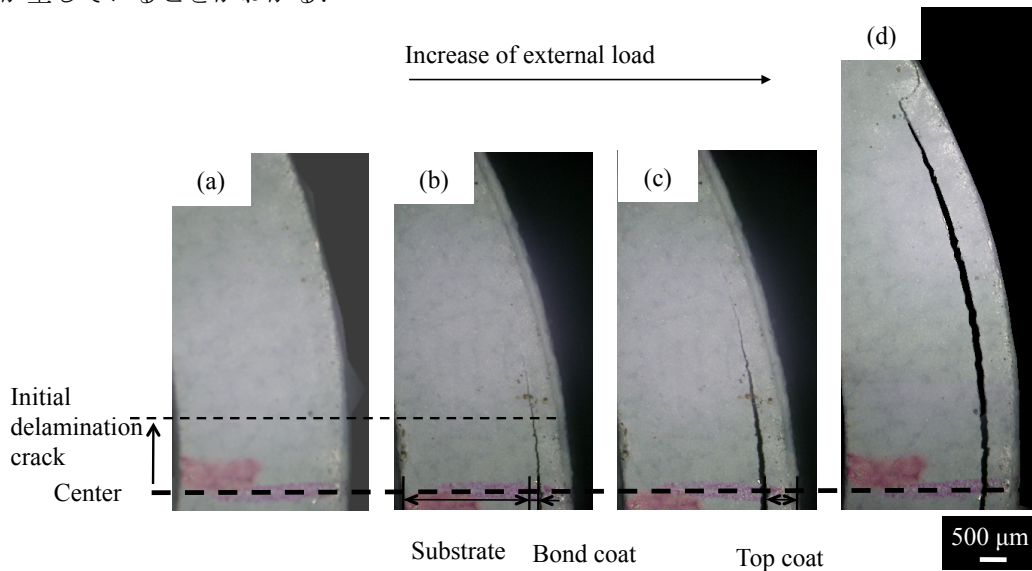


図 I-1 5 リング状試験片を用いた TBC 皮膜トップコート密着強度試験における TBC 皮膜の界面はく離き裂進展の様子 (a) 試験開始前, (b) はく離き裂発生, (c) はく離き裂の安定成長および (d) はく離き裂の停止

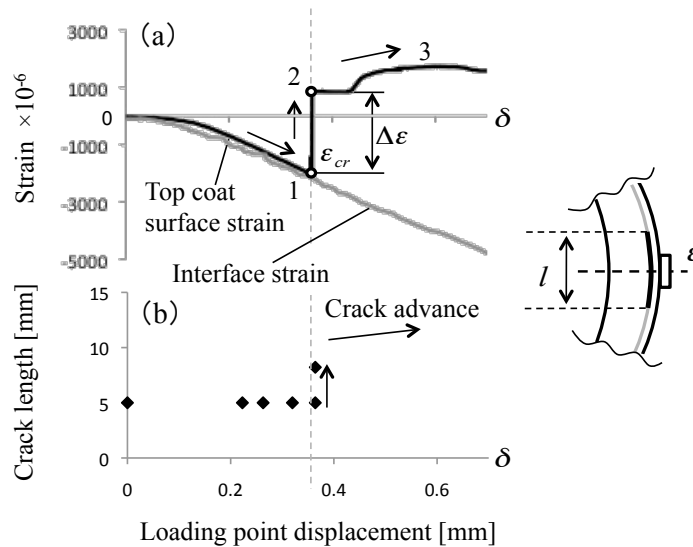


図 I-1 6 リング状試験片を用いた TBC 皮膜トップコート密着強度試験中の (a) ひずみ変化および (b) 界面はく離き裂長さの変化

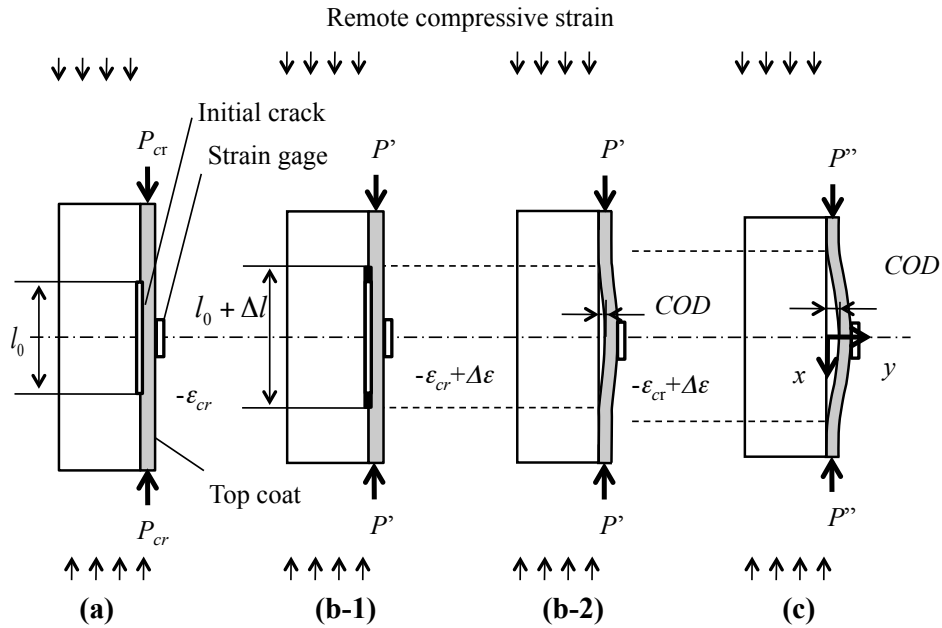


図 I-17 リング状試験片を用いた TBC 皮膜トップコート密着強度試験における
トップコートはく離モデル

以上の皮膜のはく離機構とその進行過程を図 I-17 に示し、下記のとおり総括する。

- I) 外部負荷により試験片 3 時および 9 時方向では、トップコートの座屈を引起す駆動力となる荷重が誘起される。外部負荷が増加するとトップコート中に生じる圧縮のひずみが臨界値 ε_{cr} に達し、トップコートの座屈が起こる (図 I-17 (a))。この時のトップコートに加わっている軸荷重は $P_{cr}(l_0)$ となる。
- II) I とほとんど同時にボンドコート／トップコート界面はく離き裂の進展が生じ、その長さが l_0 から $l_0 + \Delta l$ に変化し、界面はく離き裂が開く。これと同時に、軸荷重は $P'(l + \Delta l)$ となる (図 I-17 (b-1) および図 I-17 (b-2)、図中では P' として表示)。
- III) 荷重点変位を増加させると界面き裂 (より正確にはトップコート内の界面近傍のき裂) は安定的に成長するが、この過程ではトップコートに加わる軸荷重が常時変化している (図 I-17 (c)、図中では P'' として表示)。最終的にはトップコート中にき裂が進展し、皮膜の脱落が起こる。

本節の手法では、以上の TBC 皮膜のはく離メカニズムに基づき、TBC 皮膜の密着強度をボンドコート／トップコート界面はく離き裂の進展に対する抵抗として、ひずみエネルギー解放率により評価する。ここでは簡単のため、ボンドコートは基材と一体とみなした。基材の剛性はトップコートに比べて十分高いものと仮定し、皮膜のはく離した際のトップコート中のひずみ

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

エネルギーの変化に注目した。皮膜はく離前後のトップコート中のひずみエネルギー変化は、皮膜はく離前のひずみエネルギー ϕ_{before} 、はく離後のひずみエネルギー ϕ_{after} を用いて、以下の式で表すことができる。

$$\Delta\phi = \phi_{before} - \phi_{after} \quad (I-6)$$

式(I-6)の変化を考える際、はく離が生じた部分（ここでは $-(l+\Delta l)/2 \leq x \leq (l+\Delta l)/2$ の部分。図 I-1 7(c) 参照）に蓄積されたひずみエネルギーの変化に注目すれば第一近似として評価できる。この領域におけるはく離直前のひずみエネルギー ϕ_{before} は、軸方向圧縮ひずみによるひずみエネルギーとして、次式により表すことができる。

$$\phi_{before} = (l+\Delta l) \frac{Ebh}{2} \varepsilon_{cr}^2 \quad (I-7)$$

ここで、

ε_{cr} ：座屈が生じた際のトップコート表面の臨界ひずみ

b ：試験片の幅

h ：トップコートの厚さ

E ：トップコートの弾性係数

である。なお、トップコート厚さが基材厚さに比べ十分に薄いため、式(I-7)では曲げ成分を無視している。一方、式(I-6)中の ϕ_{after} は、図 I-1 6(a) 示した各測定値を用いると、はり理論によって以下の式で表すことができる。

$$\phi_{after} = (l+\Delta l) \frac{Ebh}{2} \frac{(\Delta\varepsilon - \varepsilon_{cr})^2}{\left(\frac{6COD}{h} - 1\right)^2} + \frac{Ebh^3 \pi^4 (COD)^2}{12(l+\Delta l)^3} \quad (I-8)$$

式(I-8)中の各記号については図 I-1 6 参照。ここで、式(I-8)中の第一項は軸成分によるひずみエネルギーを、第二項は曲げ成分によるそれを表している。ただし、式(I-8)の導出にあたっては、座屈時のき裂開口量 COD が十分小さいと仮定し¹⁻¹⁷⁾、座屈後の皮膜形状を

$$y = \frac{COD}{2} [1 + \cos\{2\pi x / (l+\Delta l)\}] \quad (I-9)$$

として近似している。なお、式(I-9)の近似のもとでは、式(I-8)中の皮膜に座屈が生じるときひずみの値 ε_{cr} と皮膜に作用している軸荷重 $P'(l+\Delta l)$ の間には次のような関係が成立する。

$$P'_{(l+\Delta l)} \left(\frac{COD}{ZE} - \frac{1}{Ebh} \right) = \Delta\varepsilon - \varepsilon_{cr} \quad (I-10)$$

$$\varepsilon_{cr} = \frac{P'(l+\Delta l)}{Ebh} \quad (I-11)$$

$$Z = \frac{bh^2}{6} \quad (I-12)$$

式(I-6)～式(I-12)を組み合わせると、はく離き裂が進展した際のひずみエネルギー解放率 G は

$$G = \frac{(\phi_{before} - \phi_{after})}{b\Delta l} = \frac{(l+\Delta l)Eh}{\Delta l} \left\{ \varepsilon_{cr}^2 - \frac{(\Delta\varepsilon - \varepsilon_{cr})^2}{\left(\frac{6COD}{h} - 1\right)^2} \right\} - \frac{Eh^3\pi^4(COD)^2}{12\Delta l(l+\Delta l)^3} \quad (I-13)$$

と表すことができる。系のエネルギーバランスを考えると、式(I-13)は単位面積当たりのき裂の進展に必要なエネルギー、すなわち TBC 皮膜の密着強度とみなすことができる。なお、実際の評価にあたっては、各試験片の寸法、試験中に測定されたはく離き裂の長さ・開口量等の実測値のほか、トップコートの弾性係数として I-2-1 節の共振法による測定結果から $E = 30 \text{ GPa}$ を用いた。

I-4-2-3 測定結果

表 I-9 は、試験中に得られた各測定値 (図 I-16 の点 1 から点 2 に移る過程において) と、式(I-13)を用いて算出した密着強度の評価結果をまとめたものである。表 I-9 に示すとおり、TBC 皮膜の密着強度は、 $30 \sim 70 \text{ J/m}^2$ 程度と評価された。これは、他の研究者による四点曲げ試験法によって測定された TBC 皮膜の界面はく離抵抗と同程度の値であった¹⁻²⁰⁾。また、ここで調査した範囲では、TBC 皮膜の密着強度に基材の違いによる有意差は認められなかった。この結果について次節で考察を加える。

表 I-9 リング状試験片を用いた TBC 皮膜トップコート密着強度試験の結果

	試験片		E_{cr} $\times 10^{-6}$	$\Delta\varepsilon$ $\times 10^{-6}$	COD (点2) [μm]	G [J/m^2]
	基材	予き裂長さ: l_0 [mm]				
1	Inconel 738LC	2	4813	7174	21	36.5
2	Inconel 738LC	2	3553	4632	28	53.1
3	Inconel 738LC	5	4815	7176	15	30.0
4	Inconel 738LC	5	2584	2584	12	30.0
5	SUS 304	5	1450	1599	22	36.1
6	SUS 304	5	5059	8382	25	71.9

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

I-4-3 応力次元の密着強度とエネルギー次元の密着強度の比較

I-4-1 節では、JIS 準拠の TBC 皮膜の密着強度試験を行い、約 20 MPa の密着強度を計測した。一方、I-4-2 節では、外表面に TBC 皮膜を施工したリング形状試験片を使用する独自の皮膜はく離試験を行い、 $30\sim 70 \text{ J/m}^2$ の密着強度を計測した。両者とも TBC 皮膜の密着強度を表しているが、その単位にも現れているとおり密着強度に対する考え方が異なる。すなわち、前者は、TBC 皮膜界面に対して垂直方向に皮膜を引きはがそうとする負荷に対する抵抗を応力次元によって、後者は TBC 皮膜の界面はく離の進展に対する抵抗をエネルギー次元によって密着強度として表している。JIS 規格試験法による TBC 皮膜の密着強度は、その試験片形状や負荷形態から実際の損傷現象と直接関連づけることは難しいが、試験方法そのものが単純で評価も容易であることから、成膜プロセスの評価や品質管理等に適している。一方、リング形状試験片を用いる試験から得られた TBC 皮膜の密着強度は、実機で起こり得る TBC 皮膜のはく離機構に類似した試験形態のもとで評価されたものであるため、実際の破壊現象の検証に対して有効であるといえる。加えて、エネルギー解放率の概念をもとに評価するため、破壊現象に対する力学的な背景も明確であることも特徴である。ただし、現在の試験方法では、はく離長さの観察など、測定者によるばらつきを生じ得る過程を含んでおり、この点について課題を残している。この課題を解決するためには、たとえば、界面はく離の長さを連続的に定量評価できる非破壊検査手法の開発が待たれる。なお、TBC 試験片に対する損傷、特に TBC 皮膜の界面はく離の非破壊検出手法については、後の III 部においてその基礎的な検討を行なう。

I-5 章 ボンドコートの基本物性と TBC 試験片の熱サイクル損傷

I-4 章までは、TBC のセラミックトップコートの機械的特性を中心に議論してきた。そのトップコートは合金ボンドコート層を介して基材と密着しており、ボンドコート材の特性は TBC 部材全体として重要な因子である予想される。本章では、ボンドコートの各種物性値が TBC 試験片の損傷に及ぼす影響について検討する。具体的には、化学組成が異なるボンドコートを有する TBC 試験片を作成し、それらに対して熱サイクル試験を実施し破損寿命を調査するとともに、TBC 部材の損傷に対するボンドコートの影響について議論する。

I-5-1 供試材

図 I-1 8 は、熱サイクル試験用に作成した試験片を表している。これは、円筒状の金属基材の外表面に TBC を施工したものである。この試験片の基材は、Ni 基超合金 Inconel 738LC（化学組成は表 I-1 参照）とし、トップコート材質は 8YSZ（化学組成は表 I-1 0 参照）とした。ここでは、ボンドコート材の違いによる影響を調査するため、化学組成の異なる三種類の合金を準備した。すなわち、CoNiCrAlY 合金、CoNiCrAlY に B を添加した合金、そして Ni 基の合金である Haynes C22 の三種類である。これらボンドコートの化学組成を表 I-1 1 に示す。TBC 試験片の作成手順は次のとおりである。i) 基材の TBC 皮膜を成膜する面をブラスト処理する。ii) ブラスト面のアークスパッタクリーニング後、ボンドコート材料合金を LPPS 法によって膜厚約 100 μm のボンドコート層を成膜する。iii) ボンドコート表面をさらにブラスト処理する。iv) 8YSZ を EB-PVD 法によって膜厚約 250 μm のトップコート層として成膜する。なお、EB-PVD トップコートの成膜は、1 Pa の雰囲気中で、基材を 1173 K (900 $^{\circ}\text{C}$) に予熱し、試験片回転速度 10 rpm、電子ビーム出力 45 kW の条件のもとで実施した。本研究で用いた TBC 試験片の仕様を表 I-1 2 にまとめた。

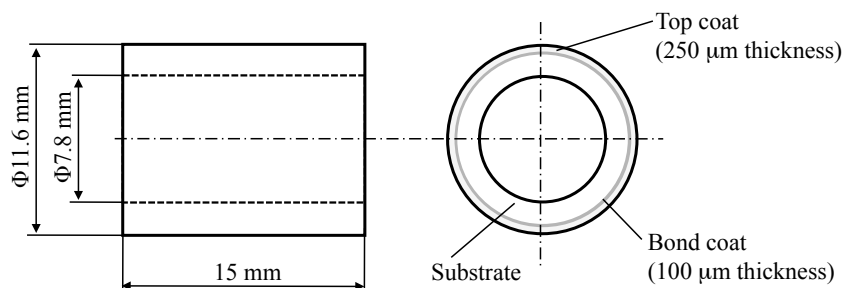


図 I-1 8 熱サイクル試験用 TBC 試験片の模式図

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

表 I-1 0 EB-PVD 法によるトップコート成膜において使用した 8YSZ 材の化学組成

[wt.%]					
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
91	8.18	0.11	0.09	0.31	0.03

表 I-1 1 各ボンドコートの化学組成

	[wt.%]										
	Co	Ni	Cr	Al	W	B	Ta	Hf	Ti	Mo	Y
CoNiCrAlY	Bal.	32.0	21.0	8.5	-	-	-	-	-	-	0.52
Haynes C22	3.0	Bal.	8.5	2.5	4.0	3.0	3.0	1.4	1.0	0.8	-
CoNiCrAlY+B	Bal.	31.0	20.0	8.2	-	3.0	-	-	-	-	0.50

表 I-1 2 熱サイクル試験に使用した TBC 試験片の仕様

Substrate	Bond coat		Top coat
Inconel 738LC	CoNiCrAlY	LPPSed	EB-PVDed
	Haynes C22	CoNiCrAlY	8YSZ
	CoNiCrAlY+B	100μm in thick	250μm in thick

I-5-2 実験方法

I-5-2-1 ボンドコートの基礎物性の測定

ここでは、ボンドコートの引張強度、破断ひずみ、熱膨張係数および等温酸化特性を測定した。これら測定のために、図 I-1 8 の TBC 試験片と同じ条件でボンドコート単体のブロック材（厚膜材）を作成した。本研究では、成膜したままの状態のブロック（以後、まま材と表記）の他に、1373 K（1100 °C）で 1000 時間の時効処理を施したブロック（以後、時効材と表記）の二種類を準備した。これらボンドコートブロックからワイヤー放電加工によって、各試験片を所定の形状に切り出した。

ボンドコートの引張強度および破断伸びの測定には、標点部直径 1.5 mm、標点部長さ 10 mm の中実丸棒試験片を用いた。この試験片に対して、ひずみ速度 10^{-4} 1/s のもとで引張試験を行ない引張強度および破断伸びを評価した。なお、試験温度は室温から 1223K（950 °C）の範囲とした。ボンドコートの熱膨張係数の測定は、JIS Z2285 に規格化されている手法に準拠して行なった¹⁻²¹⁾。そして、ボンドコートの等温酸化特性は、まま材から切り出したボンドコート単体試験片を大気中にて 1373 K（1100 °C）で等温酸化試験を行い、試験前後の試験片の質量変化によって酸化特性を評価した。なお、この酸化試験は JIS Z2281 に規格化されている試験方法に従って実施した¹⁻²²⁾。

I-5-2-2 熱サイクル試験

各 TBC 試験片に対する熱サイクル試験は、図 I-19 に示す独自に開発した試験装置によって実施した。この装置は、ふく射炉と高周波誘導加熱装置を組み合わせた加熱試験装置である。TBC 試験片は、装置上部から高周波誘導加熱装置の加熱コイルの中心に吊り下げられ、大気中で熱サイクル（温度変化）を受ける。このときの温度は TBC 試験片に取付けた熱電対によって制御する。この装置の開発目的は、金属基材と TBC との温度差を極力生じさせることなく、高速で熱サイクルを与えることにある。高周波誘導加熱装置のみでは、その加熱原理から金属基材が優先的に加熱され、熱サイクル試験による TBC 皮膜の損傷を扱う上で試験片の応力状態の解析が困難となる。一方、ふく射炉のみの場合では、高速で温度変化を与えることができない。そこで、両者を組み合わせて協調制御することによって、高速かつ試験片内部の温度が均一な状態での熱サイクル試験を実現した。ただし、この試験の状態は実機 TBC 部材の温度状態（TBC 表面の温度 > 基材内部温の温度）とは異なることに注意が必要である。なお、TBC 試験片に対する熱的負荷の与え方についての議論は、II 部において行なう。

図 I-19 の装置によって、大気中で、図 I-20 のように、試験片の温度を 673 K (400 °C) と 1223 K (950 °C)、保持時間 5 分で交互に変化させた。このとき各温度への遷移時間は概ね 1 分以内であった。試験中、定期的に試験片を観察し、全 TBC 皮膜の約 10 %が脱落した時点で、破損状態とみなし試験を終了した。

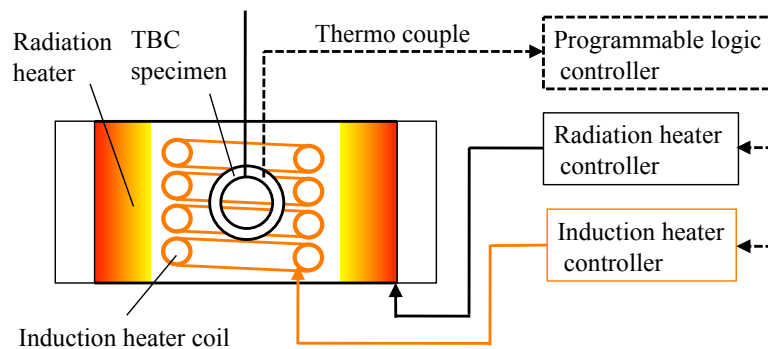


図 I-19 熱サイクル試験装置の模式図

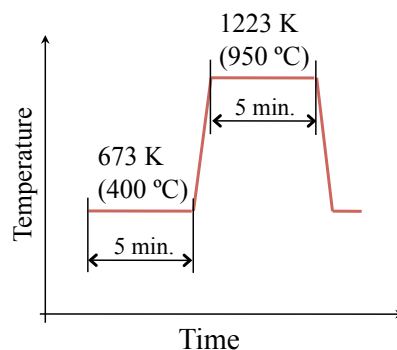


図 I-20 TBC 試験片に対する熱サイクル試験の温度波形

I-5-3 実験結果および考察

I-5-3-1 ボンドコート基礎物性

1) 機械的および物理的特性

ボンドコート単体試験片の引張強度および破断伸びの測定結果を試験温度の関数として図 I-2 1 に示す。引張強度は全ての試験片において温度の上昇とともに徐々に低下している。873 K (600 °C) を超えると引張強度は急激に低下し、一方で破断伸びは温度とともに上昇する傾向を示す。また、時効の影響については、それほど顕著ではないものの、時効材では、ままた材よりも引張強度、破断伸びともにやや低下するようである。そして、ボンドコート材質で比較すると CoNiCrAlY+B 材が、1073 K (800 °C) 以下の温度域では高強度かつ破断伸びが小さいことがわかる。Haynes C22 材は、特に 873 K 以下の低温域において、大きな破断伸びを示している。

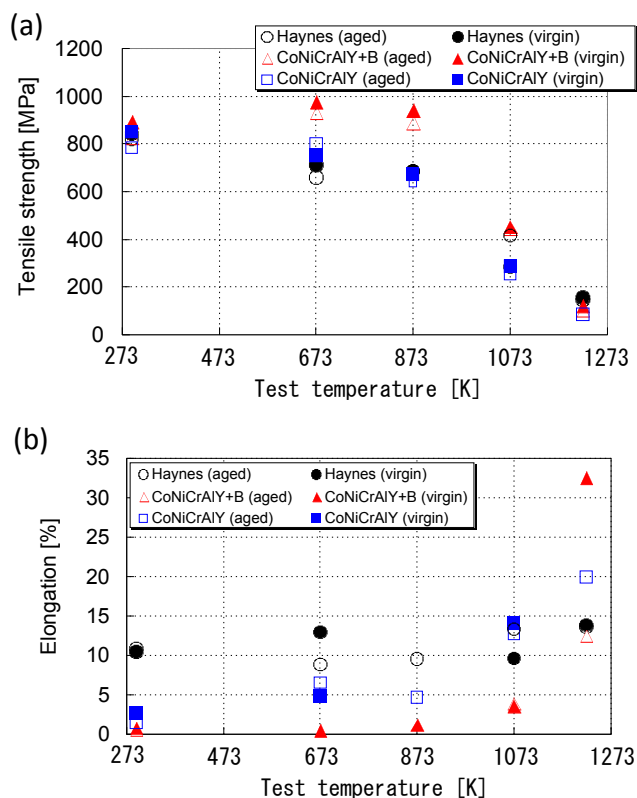


図 I-2 1 ボンドコート単体試験片の機械的特性 (a)引張強度および(b)破断伸び

図 I-2 2 は、各ボンドコート試験片の室温と 1223 K (950 °C) における熱膨張係数の測定結果である。この図には、比較のため、Inconel 738 基材ならびに 8YSZ EB-PVD トップコートの測定結果も併記している。この結果から、コーティング試験片 (トップコートも含む) は、熱膨張係数の温度依存性が強く、1223 K における熱膨張係数は室温における値の二倍近くま

で上昇することがわかる。その結果、室温状態では、ボンドコート < 基材であった熱膨張係数の大小関係が、1223 K では逆転し、ボンドコート > 基材となる。この傾向は CoNiCrAlY+B 材で特に顕著である。なお、全ての試験片で、時効処理の影響はほとんど確認されなかった。

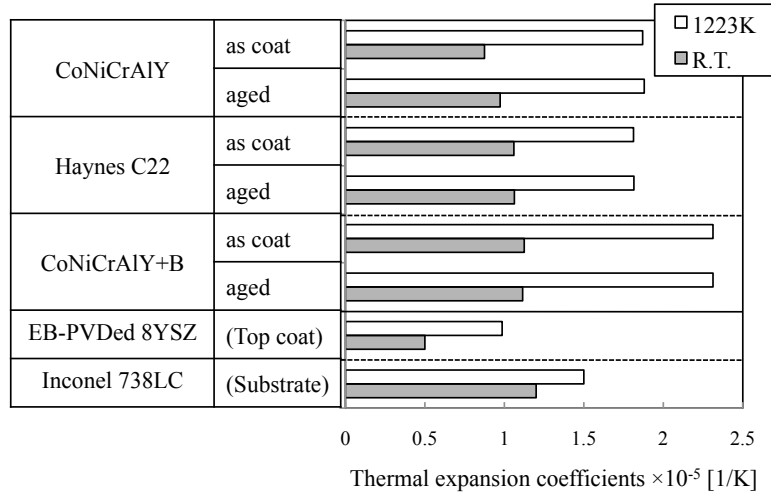


図 I-2 2 ボンドコート単体試験片の熱膨張係数の測定結果

2) 酸化特性

図 I-2 3 は、各ボンドコート試験片の等温酸化試験の結果を示している。酸化試験は大気中 1373 K (1100 °C) の温度で、400 時間まで行なわれ、酸化物の生成を各試験片の単位体積あたりの質量増加として評価した。この結果より、試験時間とともに質量が増加し、酸化が進行していることがわかる。そして、CoNiCrAlY+B 質量の増加が極めて顕著であり、非常に酸化傾向の強い材質であるといえ、CoNiCrAlY への B の添加がボンドコートの酸化特性に強い影響を及ぼしていると考えられる。ボンドコートの酸化特性は、TBC 部材における熱成長酸化物 (Thermal Grown Oxide : TGO) の生成に直接に関与する重要な因子である。これについては次節にて考察する。

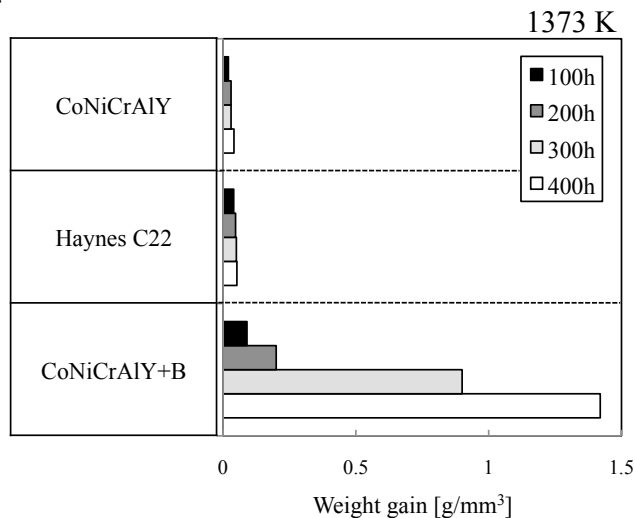


図 I-2 3 1373 K で酸化試験を行なったボンドコート単体試験片の質量増加の測定結果

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

I-5-3-2 熱サイクル損傷

熱サイクル試験後の TBC 試験片に対して形態観察を行なった結果の例を図 I-2 4 に示す。この図は、673 K (400 °C) と 1223 K (950 °C) の熱サイクル試験を 1000 サイクル行なった TBC 試験片の皮膜脱落が生じた領域近傍の観察結果である。この図に示した試験片は、ボンドコート材に Haynes C22 を使用したものである。図 I-2 4 (a) および図 I-2 4 (b) より、トップコート表面には円筒の外周方向に開口するき裂とそれに対して垂直方向（円筒の長手方向）に開口するき裂の両方が発生していることがわかる。これらは、それぞれ、熱サイクル試験中に生じた円筒の長手方向の応力成分と円の外周方向の応力成分によって発生したと考えられる。また、図 I-2 4 (b) より EB-PVD 皮膜の特徴である柱状晶が数十 μm 程度の規模でセグメント化され、TBC 皮膜のき裂はこれらの間を縫うように伸びている様子がわかる。また、トップコートの脱落もこのセグメント単位で起こるようである。トップコート脱落は、図 I-2 4 (c) 示すとおり柱状晶のほぼ根本から生じている。

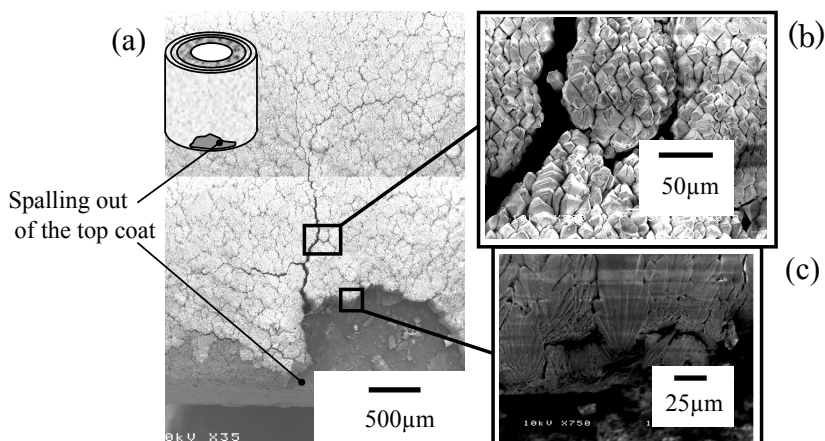


図 I-2 4 熱サイクル試験を行なった後の TBC 試験片の皮膜脱落箇所近傍の SEM 観察結果
673/1223 K 1000 サイクル実施後

TBC 試験片に対する熱サイクル試験の結果を図 I-2 5 に示す。ここでは、TBC 皮膜が施工された全面積のうち 10 % の皮膜が脱落するまでのサイクル数を表示している。参考のため、この図には、8YSZ トップコートを APS 法によって成膜した試験片に対して同様の熱サイクル試験を行なった結果も併記している。図 I-2 5 では、TBC 試験片の熱サイクル破損寿命はボンドコート材質によって大きく変動し、その寿命は、 $\text{CoNiCrAlY+B} \ll \text{Haynes C22} < \text{CoNiCrAlY}$ となっている。トップコートの成膜方法で比較すると、APS 法により成膜されたものよりも、EB-PVD 法で成膜されたトップコートをもつ TBC 試験片の方がはるかに長い熱サイクル破損寿命を示すようである。これは、EB-PVD 皮膜特有の高い変形追従性を持つ構造的特徴を反映していると考えられる。

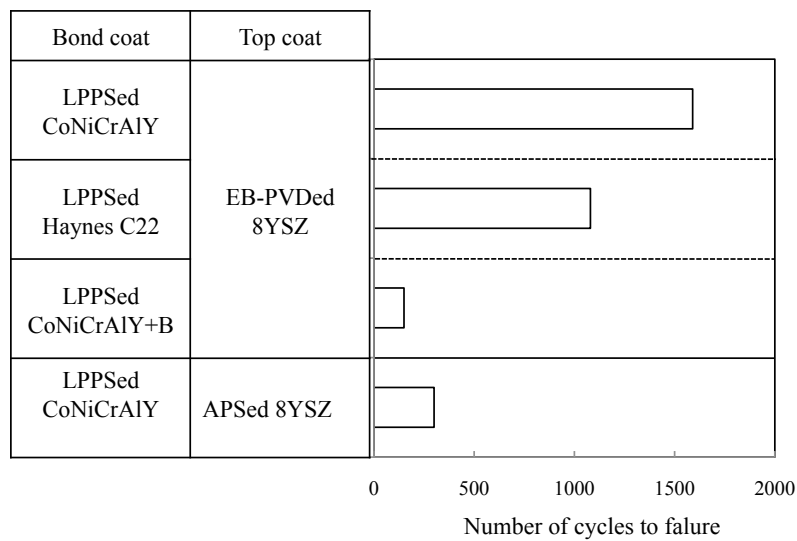


図 I-25 TBC 試験片の熱サイクル破損寿命
(10%の TBC 皮膜が脱落するまでの試験サイクル数)

ここからは、ボンドコート材質による熱サイクル破損寿命の違いについて考察する。まず、熱膨張係数に関しては図 I-2 2 のとおり、1223 K (950 °C) の状態の熱膨張係数の大きさは、トップコート < 基材 < ボンドコートであり、各ボンドコート材の熱膨張係数は、CoNiCrAlY < Haynes C22 < CoNiCrAlY+B であった。つまり、トップコート/ボンドコート間、ボンドコート/基材間で生じる熱応力（薄膜形状ゆえに主として面内方向の熱応力）の大きさは、いずれも CoNiCrAlY < Haynes C22 < CoNiCrAlY+B となることを意味している。このことから、生じ得る熱応力が高い程、熱サイクル破損寿命が短くなるといえる。また、酸化特性を調査した図 I-2 2 の結果より、酸化のし易さ同じく CoNiCrAlY < Haynes C22 < CoNiCrAlY+B の順であった、TBC 部材においては、トップコート/ボンドコート界面あるいは、ボンドコート/基材界面において酸化物 (TGO) 層が形成する。各試験片に対する元素分析によれば、主にトップコート/ボンドコート界面において TGO 層が形成され、CoNiCrAlY および CoNiCrAlY+B をボンドコートに持つ試験片では Al を中心とした酸化物、Haynes C22 ボンドコートの試験片では Cr を中心とした酸化物が生じていた^{序-29)}。図 I-2 6 は、各試験片のトップコート/ボンドコート界面に生じた TGO 層の厚さを測定した結果である。これは、熱サイクル試験を 1000 サイクルまで実施した各試験片に対して、SEM による断面観察を行い、その観察結果から TGO 層の厚さを測定したものである。このグラフの横軸には、観察を行った断面の試験片端部からの距離をとっている。図 I-2 6 より、全ての試験片において、測定位置による影響は認められず、TGO は界面全体にわたりほぼ一様に生成しているものとみられる。そして、最も長い熱サイクル破損寿命を示した CoNiCrAlY ボンドコート試験片では、生成した TGO 層の厚さが最も薄いことがわかる。しかし、Haynes C22 と CoNiCrAlY+B をボンドコートに持つ試験片とでは、図 I-2 3 の酸化特

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

性および図 I-2 5 の破損寿命の評価結果に反して、その TGO 厚さにほとんど違いが見られなかった。これは、熱サイクル破損寿命に対して、TGO の厚さが第一次的な支配因子ではないことを示唆している。

以上のことから、ボンドコートは熱サイクル破損寿命に対して重要な役割を果たすことが明らかとなった。特に、ボンドコートの熱膨張係数と高温酸化特性は、熱サイクル中の熱応力の発生と界面における TGO の生成に強い影響を及ぼす。しかし、それらのみではなくトップコートの施工方法も重要となるようである。

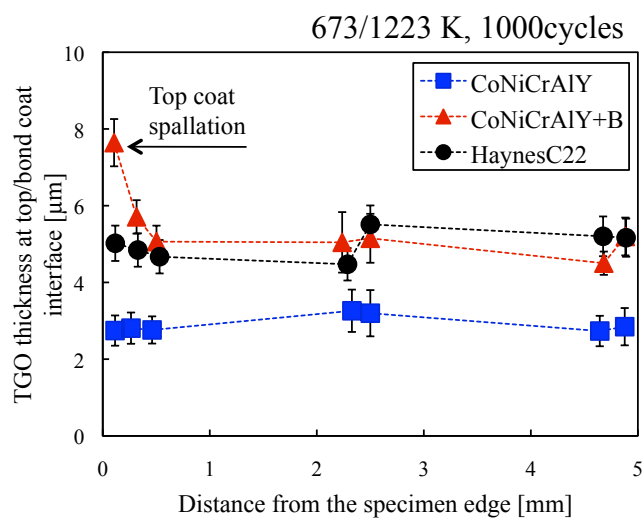


図 I-2 6 熱サイクル試験後の TBC 試験片の TGO 厚さの測定結果
673/1223 K 1000 サイクル実施後

I-6 章 結言

I 部では、TBC 部材の損傷現象と基礎となる、TBC 皮膜の特性について、TBC 皮膜の弾性係数、残留応力、密着強度などの力学的特性を中心に測定・分析を行ない、TBC 皮膜の特徴を明らかにしつつ、TBC 部材としての損傷の特徴について議論してきた。

I 部より得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 特殊な微視的構造を有する薄膜材である TBC 皮膜のセラミックトップコート (図 I-1 および図 I-2 参照) と合金ボンドコートの各種基礎的物性値を測定することができた。その測定結果を表 I-1 3 に総括する。
- 2) TBC 皮膜のセラミックトップコートの弾性係数を振動リード法および押し込み試験法により測定した。トップコートの面内弾性係数を振動リード法により測定した結果、APS 法によって成膜されたトップコートでは約 30 GPa、EB-PVD トップコートでは数 GPa であった。APS トップコートの場合には緩やかな温度依存性がみられ、温度の上昇とともに弾性係数がやや上昇した。(図 I-4 参照) 一方、トップコートの面外弾性係数を押し込み試験法によって測定した結果、APS トップコートでは、400~60 GPa、EB-PVD トップコートでは、400~100 GPa であった。この試験法では、押し込み深さ依存性がみられ、押し込み深さが深いほど、低い測定値が得られた。(図 I-7 参照) 一連の測定結果より、TBC 皮膜トップコートの弾性係数は、その微視的構造に非常に敏感であり、かつ顕著な異方性を示すことが明らかとなった。

熱応力は弾性係数の大きさに比例して生じる。実機 TBC 部材は運転状態に応じて有意な温度変動を受けることから、それに伴う熱応力の繰返し負荷状態は TBC の損傷を助長する可能性がある。従って、この観点からは TBC 皮膜トップコート内に生じる熱応力を低減するため、トップコートの弾性係数が低くなるよう設計するのが望ましいといえる。一方、トップコートの弾性係数は、その微視的構造に強く依存することから、弾性係数の経時変化を測定することにより、トップコートの焼結など膜質の変化を検出し TBC 皮膜の健全性評価にも利用できる可能性がある。

- 3) TBC 皮膜の各層の巨視的な (平均的な) 面内残留応力を応力解放法により測定した。その結果、LPPS ボンドコート内では 70~130 MPa の引張、APS トップコート内では 1~3 MPa の引張の残留応力が測定された。残留応力の基材材質依存性も見られ、特にボンドコートにおいて顕著であり、ステンレス基材上に成膜されたボンドコートよりも耐熱超合金基材上に成膜されたボンドコートの方がより高いレベルの引張残留応力が測定された。(表 I-8 参照)

実際の TBC 部材では、このような残留応力と 2) で述べた熱応力および外部負荷によって生じる応力とを重ね合わせた応力状態が、各皮膜層内部の損傷や界面はく離などの発生に関

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

与する。ここで測定されたボンドコート層内の高い面内引張応力は、昇温時、基材の熱膨張係数 < ボンドコートの熱膨張係数 (図 I-2 2 参照) であることから熱応力の働きによって若干緩和されると考えられるが、その応力状態如何によっては図序-9 に示したようなボンドコート層 (とその表面の TGO 層) の非弾性変形を伴う界面のうねりの発生につながる可能性がある。一方で、トップコート層では内部応力状態に対する残留応力の寄与のレベルは低いといえる。ただし、ここで測定された残留応力は、TBC 各皮膜層の成膜の際に生じた初期状態の値であり、応力状態は使用状況とともに変化すると予想され、注意が必要である。

- 4) TBC 皮膜 (LPPS ボンドコート+APS トップコート) の密着強度の評価を行なった。JIS 準拠試験法 (皮膜の密着界面と垂直方向への引きはがしに対する抵抗を測定) によって約 20 MPa の密着強度が計測された。この手法は簡便であるが、試験工程における接着剤の使用に注意が必要である。JIS 準拠試験法の欠点を克服する手法として、リング形状の TBC 試験片を用いて TBC 皮膜の密着強度を TBC 皮膜の界面はく離進展に対する抵抗として測定する試験方法を開発した。その方法を用いて TBC 皮膜 (LPPS ボンドコート+APS トップコート) の密着強度を評価したところ、 $30\sim 70 \text{ J/m}^2$ の測定結果を得た。(表 I-9 参照)。

TBC 皮膜の密着強度は、TBC 皮膜の重要な損傷形態である皮膜はく離に対する抵抗を直接的に測定可能な指標のひとつである。言うまでもなく、この値が高いほど、皮膜はく離に対する抵抗が大きい、すなわち、はく離が生じ難いことを意味する。しかし、TBC 皮膜のはく離メカニズム (例えば、序-2-3 節、図序-9 参照) では、2) および 3) で述べた熱応力や残留応力を含めた TBC の内部応力状態が支配的因子であり、内部応力状態を保持した状態での試験が実施可能なリング試験片を用いる本研究の提案手法がより有効であるといえる。さらに、この手法では接着剤を必要としないため、昇温状態での密着強度試験にも応用可能である。

- 5) TBC 部材の損傷に対するボンドコートの影響について調査を行なった。まず、化学組成が異なる LPPS ボンドコート材について、引張強度、破断伸び、熱膨張係数、高温酸化特性の測定を行なった。測定結果はボンドコートの材質によって違いが見られ、特に、熱膨張係数と酸化特性の違いが顕著であった。(図 I-2 1, 図 I-2 2 および図 I-2 3 参照) 次に、それらをボンドコートに持つ EB-PVD TBC 試験片に対して、熱サイクル試験を行なった。その結果、熱膨張係数が大きく、高温酸化耐性の低いボンドコートをもつ TBC 試験片では、早期にトップコートの脱落が生じた。このことから、TBC 部材の損傷現象においてトップコートの特性もさることながら、部材の中間層であるボンドコートの基礎的特性も重要な役割を担っていることが明らかとなった (図 I-2 5 参照)。

ここで実施した熱サイクル試験は、ふく射炉と高周波誘導加熱装置を組合せ、基材および TBC 皮膜の温度が均一となる条件の下で実施したが、実機の TBC 部材ではふく射に加え強

制対流熱伝達により温度変化が生じるとともに、内部冷却構造を備えることで部材内では有意な温度分布あるいは温度勾配（TBC 表面温度 > 基材内部温度）が生じ、実機の温度条件とは必ずしも一致しない。単純に、最高温度保持の状態と比較すれば、基材側の温度が低く熱変形量が少ない温度勾配を有する実機の条件の方が、均一温度条件よりも TBC トップコート内部で生じる熱応力が低下するとも考えられるが、温度変動時の過渡的な温度状態や部材内に温度勾配によって生じる新たな熱応力など、実機 TBC 部材の損傷現象において検討すべき重要な因子が多く存在する。従って、それらについての実験的検討ならびに解析が必要であろう。

表 I-13 I 部で測定された TBC 皮膜の各種基礎物性

測定項目	測定方法	試験片	測定値	備考
弾性係数	共振法	APSeD 8YSZトップコート 単体試験片	~30 GPa	面内方向の値、 温度依存性 (温度:高→弾性係数:高)
		EB-PVDed 8YSZトップコート 単体試験片	~3 GPa	面内方向の値
	押込み試験	APSeD 8YSZトップコート 単体試験片	400~60 GPa	面外方向の値、 圧子押込み深さ依存性 (深さ:深→弾性係数:低)
		EB-PVDed 8YSZトップコート 単体試験片	400~100 GPa	
残留応力	応力解放法	APSeD CoNiCrAlYボンドコート 試験片	+70~+130 MPa	基材依存性 (Inconel > SUS)
		APSeD 8YSZトップコート TBC試験片	+1~+3 MPa	
密着強度	JIS準抛試験法 (JIS H8402)	APSeD 8YSZトップコート TBC試験片	~20 MPa	
	リング形状TBC 試験片を用いた 皮膜はく離試験	APSeD 8YSZトップコート TBC試験片	30~70 J/m ²	界面はく離き裂進展時の ひずみエネルギー開放率 として評価
熱膨張係数	JIS準抛試験法 (JIS Z2285)	LPPSeD CoNiCrAlY ボンドコート単体試験片	~1.7×10 ⁻⁵ (~0.8×10 ⁻⁵) J/m ²	1223 K (室温)

参考文献

- I-1) 山口哲央, 和田国彦, 松原秀彰, ”電子ビーム物理蒸着法によるイットリア安定化ジルコニア膜の柱状・羽毛状構造形成”, 日本金属学会誌, 第 69 卷, 第 1 号 (2005) pp. 2-5.
- I-2) 和田国彦, 山口哲央, 松原秀彰, ”電子ビーム物理蒸着法によるジルコニア皮膜の柱状組織成長過程における結晶配向性の発達”, 日本金属学会誌, 第 69 卷, 第 1 号 (2005) pp. 6-11.
- I-3) 機械工学便覧 基礎編 $\alpha 3$ 材料力学, 初版 (2005) p. 156.
- I-4) I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile”, *International Journal of Engineering Science*, Vol. 3 (1965) pp.47-57
- I-5) W.C. Oliver, G.M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *Journal of Materials Research*, Vol. 7 (1992) pp. 1564-1583
- I-6) S. Soare, S.J. Bull, A.G. O’Neil, N. Wright, A. Horsfall, J.M.M. dos Santos, “Nanoindentation assessment of aluminium metallisation; the effect of creep and pile-up”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177-178 (2004) pp. 597-503.
- I-7) Karsten Durst, Björn Backes, Oliver Franke, Mathias Göken, “Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations”, *Acta Materialia*, Vol. 54, Issue 9, (2006) pp. 2547–2555.
- I-8) R.G. Wellman, A. Dyer, J.R. Nicholls, “Nano and Micro indentation studies of bulk zirconia and EB PVD TBCs”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 176 (2004) pp. 253-260.
- I-9) V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer, D. Stöver, “Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 120-121 (1999) pp. 103-111.
- I-10) A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.G. Beghi, C.E. Bottani, N. Franco, R. Vassen, D. Stoever, A.D. Sequeira, “Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 188-189 (2004) pp. 120-128.
- I-11) S.Timoshenko “Strength of Materials”, chap.7, Van Nostrand Reinhold Co., (1955).
- I-12) 伊藤義康, 『発電用ガスタービンにおける遮熱コーティング (2)』, 機械の研究, 第 47 卷, 第 8 号 (1995) pp.848-852.
- I-13) 刑部真和, 山岸郷志, 岡崎正和, 和田国彦, 川崎亮, 原田良夫, ”応力解放法による遮熱コーティングの残留応力測定”, 日本材料学会第 46 回高温強度シンポジウム予稿集 (2008) pp. 53-57.
- I-14) JIS H8402 『溶射皮膜の引張密着強さ試験方法』.
- I-15) 日本材料学会高温強度部門委員会編集, 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 III 期活動成果報告書, (2009) 日本材料学

会, pp. 117-128.

- I-16) J. W. Hutchinson, Metal-Ceramic Interfaces, ed. by M. Ruhle, A. G. Evans, M. F. Ashby J.P. Hirth, Pergamon press, London (1990) pp. 295-306.
- I-17) H. Chai, C. D. Babcock and G. Knauss, "One dimensional Modelling of Failure in Laminated Plates by Delamination Buckling", *International Journal of Solid & Structures*, Vol. 17, No.11 (1981) pp.1069-1083.
- I-18) A. G. Evans and J. W. Hutchinson, "On the Mechanics of Delamination and Spaling in compressed Films", *International Journal of Solid & Structures*, Vol. 20, No. 5 (1984) pp. 455-466.
- I-19) M. Okazaki S. Yamagishi, M. Osamkabe and H. Fukanuma, "A New Testing Method to Evaluate Adhesion Strength of Ceramic Top Coat in TBCs", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 4, No. 2 (2010), pp. 345-355.
- I-20) 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 Coating Technology*, Vol. 201 (2006) pp. 744-754.
- I-21) JIS Z2285 『金属材料の線膨張係数の測定方法』.
- I-22) JIS Z2281 『金属材料の高温連続酸化試験方法』.

I 部 遮熱コーティングの基礎物性

Ⅱ部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

I部では、遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating：TBC）皮膜が施工されたガスタービン高温部材の損傷を扱う上で重要性の高いと思われるTBCの基礎的物性について議論してきた。しかし、実際のガスタービン部材が使用される環境は、苛酷な酸化雰囲気に加え大きな温度勾配を生じるものであり、さらに、部材は多くの場合、同時に力学的負荷を受ける。従って、実際のTBC部材で発生する損傷現象について検討する上での困難は、損傷に関わる環境的因子の多さとそれら因子間の複雑な相互作用にあるといえる。一方で、実機の負荷状態を実験室レベルで再現できる装置は皆無であった。そこで、Ⅱ部ではまず、TBC部材が実機使用環境で受ける負荷状態を模擬するための試験装置として開発した『燃焼雰囲気再現試験装置』について述べる。次に、それを用いて遮熱コーティング部材を模したTBC試験片に対して、実燃焼雰囲気において熱サイクルと力学的負荷を重畳させる試験を実施した結果を示す。そして、その結果について、実機使用環境特有の温度勾配に注目し、温度勾配下での基材の変形挙動を解析するモデルを提案し、TBC部材の損傷挙動について考察する。

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

II-1章 緒言

動・静翼材に代表されるガスタービン高温部材には、序-2-2節でも述べたように冷却構造を備えた耐熱超合金基材の表面を、遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating：TBC）皮膜で被覆した TBC 部材が多用され、ガスタービンの高温・高効率運転を実現している。これらは、金属基材の融点にせまる超高温の作動流体中にあっても、高温部材としてその機能を果たすことを可能にする優れた材料システムである。しかしながら、TBC 部材の寿命も有限であり、実機的设计・保守計画において適切な寿命予測あるいは健全性評価が不可欠である。一般的に高温部材の材料試験（力学的応答性の評価）を行なう際に重要となるのが、『熱的負荷』と『力学的負荷』である。いずれも、目的に応じた負荷方法とそのレベルを設定されるが、TBC 部材の場合、特に『熱的負荷』の実施方法に注意が必要となる。序-2-2節で述べたとおり TBC 部材は、表面の TBC 皮膜層および内部の冷却機構により部材肉厚方向に大きな温度勾配を生じる。加えて、部材形状と燃焼ガスの流れ場に依存した温度分布・勾配も存在し、その複雑な分布は各部位毎、数値解析による検討の対象にもなっている^{序-41)}。このような条件下では、温度勾配に起因する熱応力が発生するとともに、クリープ変形などの変形挙動が不均一になる（温度勾配に依存する）などの極めて重要な力学的事象が生じ得る。従って、実機の TBC 部材において起こり得る損傷現象を適切に評価するためには、これら実機の負荷条件を再現できる試験形態が求められる。

TBC 部材に温度変化および機械的負荷を与えた条件下での部材の損傷に関して、多くの研究がなされてきた^{序-40), II-1)-II-3)}。それらのうち、試験片に対して温度変化を繰返し与える熱サイクル条件のもとで、TBC 皮膜あるいは基材の強度を扱った研究例は、その熱的負荷の形態から二通りに大別できる。すなわち、バーナーリグ試験^{II-1)}と呼ばれる実機使用状態に近い高熱流束の負荷を与える手法と、ふく射炉や高周波誘導加熱装置など各種加熱炉を用いる手法^{II-2)}である。前者は、実製品のフィルタリングや施工プロセスの確認を主目的として採用されてきたが、近年ではこれを応用した TBC 部材の熱サイクル損傷に関する研究も行なわれている^{序-40), II-3)}。一方、各種加熱炉を用いる後者の手法は、熱サイクル負荷中の TBC 皮膜の破損機構の調査に実験室レベルでもよく使われている。これらについて、TBC 部材の損傷評価試験を行なう観点からその特徴を表 II-1 にまとめる。発熱体に抵抗線を用いた電気炉（ふく射炉）を用いた場合、被加熱物は発熱体との距離が近いところから温度変化（昇温・降温）するが、加熱速度をそれほど高くとれないため、通常、被加熱物の温度変化はほぼ均一とみなす。被加熱物が TBC 部材である場合、トップコート、ボンドコートおよび基材はほぼ均一に加熱される。次に、セラミック発

熱体を熱源に持つふく射炉の場合、比較的高い加熱速度を実現することができ、被加熱試料の設置状態に配慮すれば、TBC 部材ではトップコート表面の温度を基材よりも早く上昇させることができる。これを利用すれば実機に近い温度雰囲気を再現することができる。そして、高周波誘導加熱装置の場合、格段に高い温度変化の速度を実現できるが、その加熱原理から金属基材部分が優先的に加熱されるため実機部材の温度条件とは大きく異なる。しかし、以上の三方式いずれも燃焼ガスの流れ場の再現は困難である。一方、バーナーリグ装置の場合、熱源として燃焼現象を利用するが、燃焼火炎を直接 TBC 膜表面に当てるため局所的に極めて大きな温度差が生じ、その温度分布は実機とは異なる。

表 II-1 TBC 部材の損傷評価試験に用いられる加熱装置の特徴

	ふく射炉 (抵抗線発熱体)	ふく射炉 (セラミック発熱体)	高周波誘導 加熱装置	バーナー
昇温(降温度) 速度	遅い	やや速い	速い	速い
温度制御性	○	○	○	△
温度勾配の再現	△	○	×	○
燃焼ガス雰囲気 の再現	×	×	×	○
力学的負荷試験 との適合性	△	△	○	×

以上のように、加熱装置によってそれぞれ特徴ある温度勾配、温度分布および加熱・冷却特性を得ることができるが、温度変化の与え方や試験時の冷却方法などに依存して、TBC 部材に生じる熱応力の大きさや発生の仕方が変化し、評価される損傷特性そのものが変化する可能性がある。熱応力を単純に分類すると、部材内の温度分布によるものと、部材を構成する要素間の熱膨張係数の相違により生じるものとに分類される。これら二つの機構は、試験中の加熱方法などに依存してその寄与の程度が異なる。従って、実機で起こり得る TBC 部材の損傷を再現するためには、次のような特徴を備えた加熱装置が望ましい。

- ・実機と同様の熱勾配（トップコート温度>ボンドコート温度>基材温度）を再現できる。
- ・流れ場（に依存した温度分布）が再現できる。
- ・連続的な温度制御ができる。

しかし、既存の装置には適当なものが存在しないため、本研究ではこれら要求を満たす加熱装置として燃焼器を用いる試験システムの開発を行なった。ここで用いた燃焼器は実機の燃焼器と同様の構造・性能を有するものであり、本研究ではこの燃焼器と燃焼器によって作り出された燃焼ガスを利用するための配管系そして試験片に対して力学的な負荷を与えるための疲労

II 部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

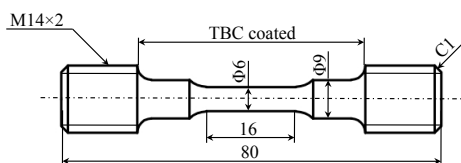
試験機とを組合せて『燃焼雰囲気再現試験装置』を独自に開発した^{II-5)}。装置の詳細については II-2 章において述べるが、この装置によれば、試験片に対して実機の TBC 部材が使用される燃焼ガス雰囲気を再現しながら、任意の機械的負荷を重畳させる試験を実施可能である。

第 II 部では、TBC 皮膜を施工した超合金試験片に対して、燃焼雰囲気再現試験装置を用いて燃焼雰囲気中で熱サイクルと外負荷とを同期重畳させた試験を実施し、そこで発生した試験片の代表的な損傷の調査結果について述べる。その結果を受けて、温度勾配を有する基材の変形挙動を解析するモデルを構築し、燃焼雰囲気特有の TBC 部材の損傷挙動について検討する。

II-2章 実験

II-2-1 供試材

実験には、図II-1に示す中実丸棒試験片を用いた。この試験片は、ガスタービン高温部材を意識したものであり、試験片の基材としてNi基超合金 Inconel 738を用い、標点部の基材直径は5 mmでその中央の長手方向約40 mmの範囲にTBC皮膜を施工した。TBCの成膜は次のように行なった。i) 基材のTBC皮膜の成膜面となる部分をブラスト処理する。ii) CoNiCrAlYを減圧プラズマ溶射(Low Pressure Plasma Spraying : LPPS)法によって約100 μmの厚さのボンドコートとして成膜する。LPPS法では溶射実施前にアークスパッタクリーニングを行った。iii) ボンドコート表面をブラスト処理する。iv) 8 wt.%Y₂O₃により部分安定化状態にしたZrO₂ (8YSZ)を大気圧プラズマ溶射(Air Plasma Spraying : APS)法によって約300 μmの厚さのトップコートとして成膜する。基材の化学組成と各コーティング層の材料粉末の化学組成を表II-2にまとめた。



図II-1 本章で用いた超合金製のTBC試験片

表II-2 基材、ボンドコートおよびトップコートの化学組成

Substrate :									
Ni	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Ta	Nb	
Bal.	15.8	8.11	3.60	3.45	2.46	1.78	1.56	0.92	

Bond coat :					Top coat :					
Co	Ni	Cr	Al	Y	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Bal.	32	21	8.5	0.52	Bal.	8.18	0.31	0.3	0.11	0.09

II-2-2 試験方法

II-2-2-1 燃焼雰囲気再現試験装置

本研究において開発し、実験に用いた燃焼雰囲気再現試験装置の模式図を図II-2に示す。この装置はかん型燃焼器、燃焼ガスを利用するためのテストセクション配管系および電気油圧サーボ式疲労試験機を組み合わせたものである。本装置は燃焼器によって作り出された燃焼ガス

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

雰囲気で、疲労試験機にセットされた試験片に対して力学的負荷試が実施できるよう設計したものであり、燃焼ガス雰囲気と力学的負荷形態を目的に応じて制御できる。

燃焼雰囲気を再現するために用いた燃焼器は都市ガスを燃料とするかん型燃焼器（丸和電機（株）製，最高温度：1773 K，最大燃焼ガス流速：50 m/s 以上）で，試験部入口において 873～1773 K（600～1500 °C）の燃焼ガスを安定的に供給し，流れ場に応じた加熱状態の再現が可能となる（実際の加熱性能は，後の図 II-5 に示す）。また，試験部入口温度（Test Section Inlet Temperature：TSIT）を制御対象として，一定温度の運転のほかプログラムによる任意温度波形の再現も可能である。

燃焼ガスを燃焼器出口から試験片まで導くため，図 II-3 に示すように試験部配管を三段階の配管で構成した。これらは全てステンレス鋼製の配管で流路内壁にはセラミックファイバー製の断熱材を施工している。燃焼器出口に接続される第一段目は計測機器の設置などのために設けた配管である。第二段目の配管は疲労試験機を用いて力学的負荷試験を行うため部分であり試験片を取付けるために，流路の隔壁の一部を脱着式の構造とした。試験片取付け部の流路は 40×40 mm の正方形断面となっている。第三段目は試験部を流れた燃焼ガスを排気チャンバへと導くための配管である。全ての試験部配管を燃焼ガス流れ方向に自在に可動する支持機構を介して架台に取付ける，試験中に生じる配管の熱変形を吸収する構造とした。

力学的負荷試験装置として，小型の電気油圧サーボ式疲労試験機（MTS systems corporation 製，容量 10 kN）を第二段目の配管の位置に設置した。この試験機のアクチュエータは試験片治具と配管シール部を介して試験片と接続させており，静的あるいは動的（繰返し）負荷を加えられる構造としている。

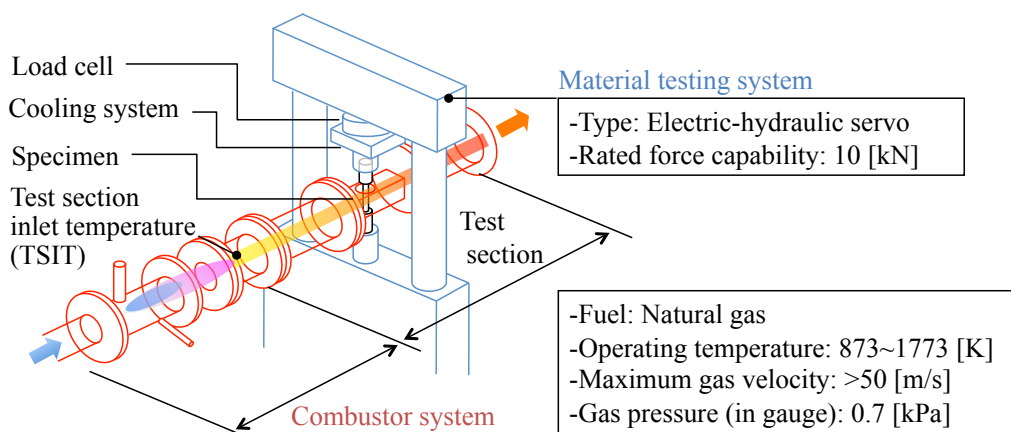


図 II-2 独自開発した燃焼雰囲気再現試験装置の模式図

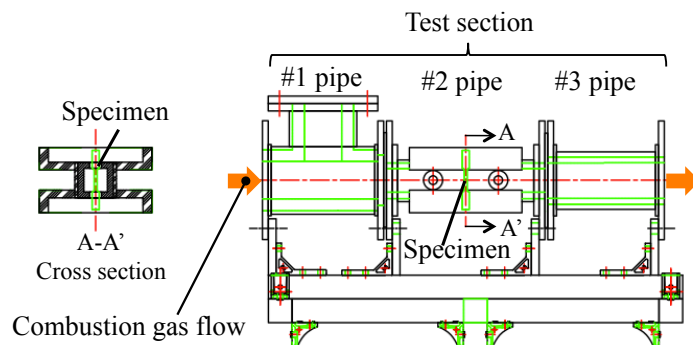


図 II-3 燃焼雰囲気再現試験装置の試験部配管の断面図

II-2-2-2 温度勾配下でのクリープ試験

燃焼雰囲気再現試験装置（図 II-2 参照）を用いて、TBC 試験片に対して温度勾配下でのクリープ試験（Temperature Gradient Creep test, TGC 試験）を行なった。TGC 試験において、試験片に与えた負荷波形を図 II-4 に示す。この試験では、図 II-2 に示す試験部入口温度（TSIT）を制御対象とし、TSIT で $973 \pm 10 \text{ K} / 1553 \pm 10 \text{ K}$ ($700 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C} / 1280 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$)、保持時間を 3 分 / 3 分とする矩形形状の熱サイクルを試験片に与えた。そして、熱サイクルに重畳させる形で一定の引張負荷を加えた。引張の負荷は、試験片標点部の最も細い基材部分（ $\phi 5 \text{ mm}$ ）の断面に 80, 100 および 170 MPa の引張応力が生じるように三種類の負荷レベルを設定した。この試験条件はガスタービン高温部材の実機稼働中の負荷状態を意識し、それを実験のために単純化したものである。TGC 試験中の試験片内部の温度については、熱電対を TBC 表面と TBC / 基材界面に取付けた（埋込んだ）試験片を用いて測定した。その結果、図 II-5 に示すように、トップコート表面では上流と下流で約 100 K の、内部の基材表面では約 50 K の有意な温度差がそれぞれ生じていることが明らかとなった。なお、試験片の長手方向（負荷軸方向）の温度分布については、試験片標点部の中央 $\pm 8 \text{ mm}$ の範囲で、温度差が 5 K 以内であることを確認している。

TGC 試験中、試験片の形状変化の測定などのために、定期的に試験を中断した。試験片の観察ならびに測定は、試験停止後、試験片を約 30 分間空冷したうえで、試験装置から取外して行なった。試験再開時には、燃焼ガス流れ場の中で試験片位置が常に一定になるよう留意した。引張応力 80 MPa の TGC 試験では 60 サイクル、100 MPa の試験では 190 サイクル、そして 170 MPa の試験では 50 サイクルで、それぞれ試験を終了した。なお、熱サイクルの影響について検証するため、TSIT = $1553 \pm 10 \text{ K}$ 一定、引張応力 80 MPa の条件のもとでも同様の試験を行なった。

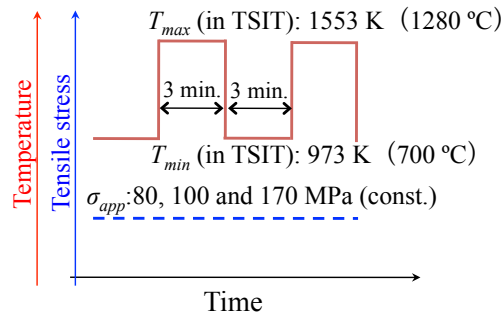
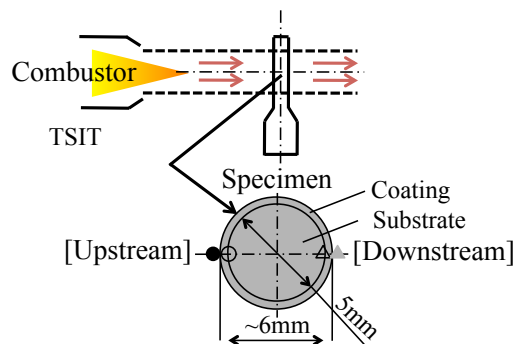


図 II-4 TGC（温度勾配下でのクリープ）試験の温度と力学的負荷波形



TSIT [K]	Upstream			Downstream			Temp. gradient in substrate [K/mm]
	Coating surface [K]	Coating /Substrate Interface [K]	Temp. gradient in coating [K/mm]	Coating surface [K]	Coating /Substrate Interface [K]	Temp. gradient in coating [K/mm]	
973	933	825	216	833	802	62	4.6
1553	1423	1289	268	1223	1234	-22	11

図 II-5 TGC（温度勾配下でのクリープ）試験中の試験片内の温度分布の推定

II-2-2-3 均一温度下でのクリープ試験

TGC 試験との比較のため、温度勾配が存在しない均一温度条件の（通常の）クリープ試験も実施した。試験片に与えた負荷波形を模式的に図 II-6 に示す。加熱には高周波誘導加熱装置を使用し、試験温度は 1261 K (988 °C) 一定、標点部での温度分布は±5 K 以内になるように調整した。この試験温度は TSIT = 1553 K で TGC 試験を実施した際の試験片基材表面温度（図 II-5 参照）の算術的平均値に対応している。加熱装置の制御は試験片基材に取付けた熱電対出力をもとに行なった。クリープ試験荷重は、電気油圧サーボ式疲労試験機を用いて、試験片標点部において 100 もしくは 170 MPa の引張応力が生じるように与えた。試験は、試験片のひずみが 0.5 % に達するまで連続して行なった。なお、引張負荷 170 MPa の条件を与えた試験片のみ、TBC を持たない基材試験片を使用して試験を実施している。

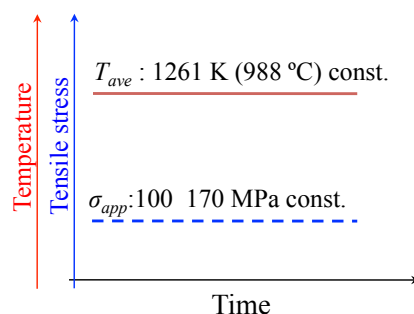


図 II-6 一様温度分布条件の（通常の）クリープ試験の温度と力学的負荷波形

II-2-2-4 損傷評価の方法

TGC 試験ならびに通常のクリープ試験によって生じる試験片の変化あるいは損傷を、次の項目について評価を行なった。

1) TBC 表面の形態観察

観察には光学顕微鏡を用いた。特に試験片標点部の TBC 皮膜の施工箇所について詳細に観察した。TGC 試験を行なった試験片については、定期的に試験を中断させて観察を実施した。通常のクリープ試験の場合は、試験開始前と試験終了後に観察した。

2) 試験片の形状測定

TGC 試験の試験片では、1)の形態観察と同時に試験片全長および標点部の長さの測定を行なった。通常のクリープ試験では、試験中の試験片標点部の変形を伸び計により連続的に測定した。

3) TBC 皮膜のき裂密度の測定

各試験終了後、TBC 試験片の断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) により観察し、その観察像をもとに TBC 皮膜中のき裂密度の測定を行なった。SEM による断面観察に際して、次のような手順で観察用試験片を準備した。i) まず、試料作成中の損傷を防ぐため、試験片を冷間硬化樹脂中にマウントした。ii) 次に、精密砥石切断機により負荷軸と平行に切断した。特に TGC 試験片の場合は、試験中に燃焼ガスの上流側と下流側に面していたトップコートの断面が両方現れるように切断した。iii) そして、その切断面を機械的に研磨し SEM 観察用の試料として仕上げた。この試料の各断面について試験片標点部の中央付近を負荷軸方向に約 16 mm にわたって観察を行い、トップコートの膜厚方向に伸びるき裂の数をその開口量、長さを問わず計数した。本研究では、図 II-7 に示すように、各断面で観察されたき裂の数を観察視野の全長すなわち 16 mm で除した単位長さあたりのき裂の数をき裂密度として定義した。

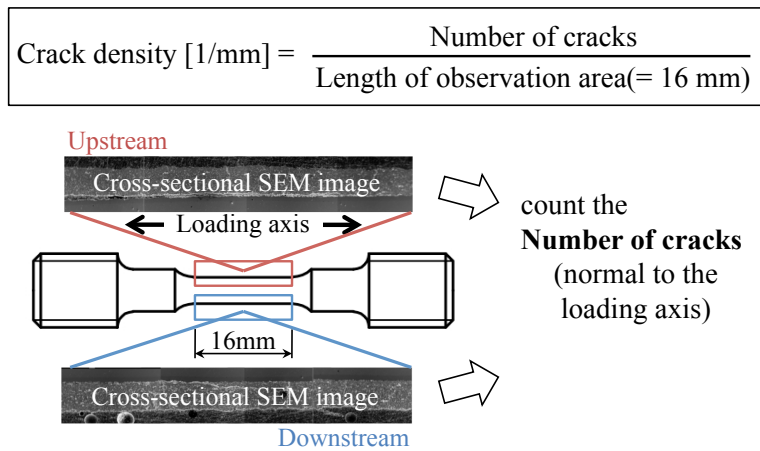


図 II-7 TBC 皮膜中のき裂密度の定義

II-3章 結果

II-3-1 TBC 皮膜表面の形態観察

TGC 試験を行なった試験片に対する TBC 皮膜表面の観察結果の例を図 II-8 に示す。図 II-8 は、100 および 170 MPa の条件で TGC 試験を行なった試験片の光学顕微鏡による観察結果である。この図では、同一の試験片について、燃焼ガス流れ場の上流側、側面および下流側に面していた表面を定点観察した結果を TGC 試験サイクル数の経過とともにまとめている。これらの観察結果より、両試験片ともに、主として TGC 試験中の引張負荷軸方向に開口する形態のき裂が発生し、それらが試験サイクル数とともに成長し（負荷軸と垂直方向に伸展し、開口量も増大）、き裂の数も増加していくことがわかる。なお、図 II-8 に示した以外の試験片（引張応力 80 MPa で行った試験片および均一温度下で通常のクリープ試験を行った試験片）については、試験片表面の光学顕微鏡観察からは特筆すべき損傷は認められなかった。

II-3-2 試験片の変形

図 II-9 は TGC 試験中の各試験片の非弾性ひずみの時間変化をまとめた結果である。試験片の非弾性ひずみは、試験中断の際に測定した試験片の全長の変化から算出した値である。この図では、比較のために通常のクリープ試験における試験片の変形の測定結果も併せて示している。通常のクリープ試験の結果は、クリープ試験中に測定された標点部の長さ変化を全長の永久ひずみに換算した値を試験時間に対して表している。図 II-9 について、まず温度勾配下で熱サイクルを与えた TGC 試験の結果についてみると、概ね、引張負荷レベルが高い条件の試験片ほど、変形の進行がより速い傾向にあることがわかる。次に、TGC 試験と通常のクリープ試験の結果を比較すると、クリープ試験応力 100 MPa の条件については、通常のクリープ試験の変形速度（データプロットの傾き）が約 0.012 %/h であるのに対して、TGC 試験では約 0.025 %/h と約 2 倍速い。クリープ試験応力 170 MPa の条件については、通常のクリープ試験を実施した試験片が TBC を持たない基材のみの試験片であったため、単純に比較することはできないが、こちらの条件では TGC 試験の方が通常クリープ試験に比べて 3 倍近く速い変形速度を示した。

II-3-3 試験片の断面観察および TBC 皮膜内のき裂密度

試験応力 80 MPa で TGC 試験を行なったものを除く全ての TBC 試験片について、試験終了後、II-2-2-4 で述べた手順により SEM を用いて断面観察を行い TBC 内部のき裂密度を測定した。図 II-10 に SEM による断面観察結果の例を示す。図 II-10(a) は 100 MPa の試験応力で TGC 試験を 190 サイクル繰返した後の試験片の断面である。負荷軸に対して垂直方向に伸びる TBC 皮膜のき裂に加えて、基材皮膜界面ではく離が生じている部分がある。図 II-10(b) は同

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

試験片のトップコート/ボンドコート界面の観察結果であり、界面全域に渡って3~8 μm程度の熱成長酸化物(Thermal Grown Oxide: TGO)が形成されていることがわかる。ただし、TGOの発達程度のほか界面の状態について、燃焼ガス流れ場の下流側(低温側)、上流側(高温側)

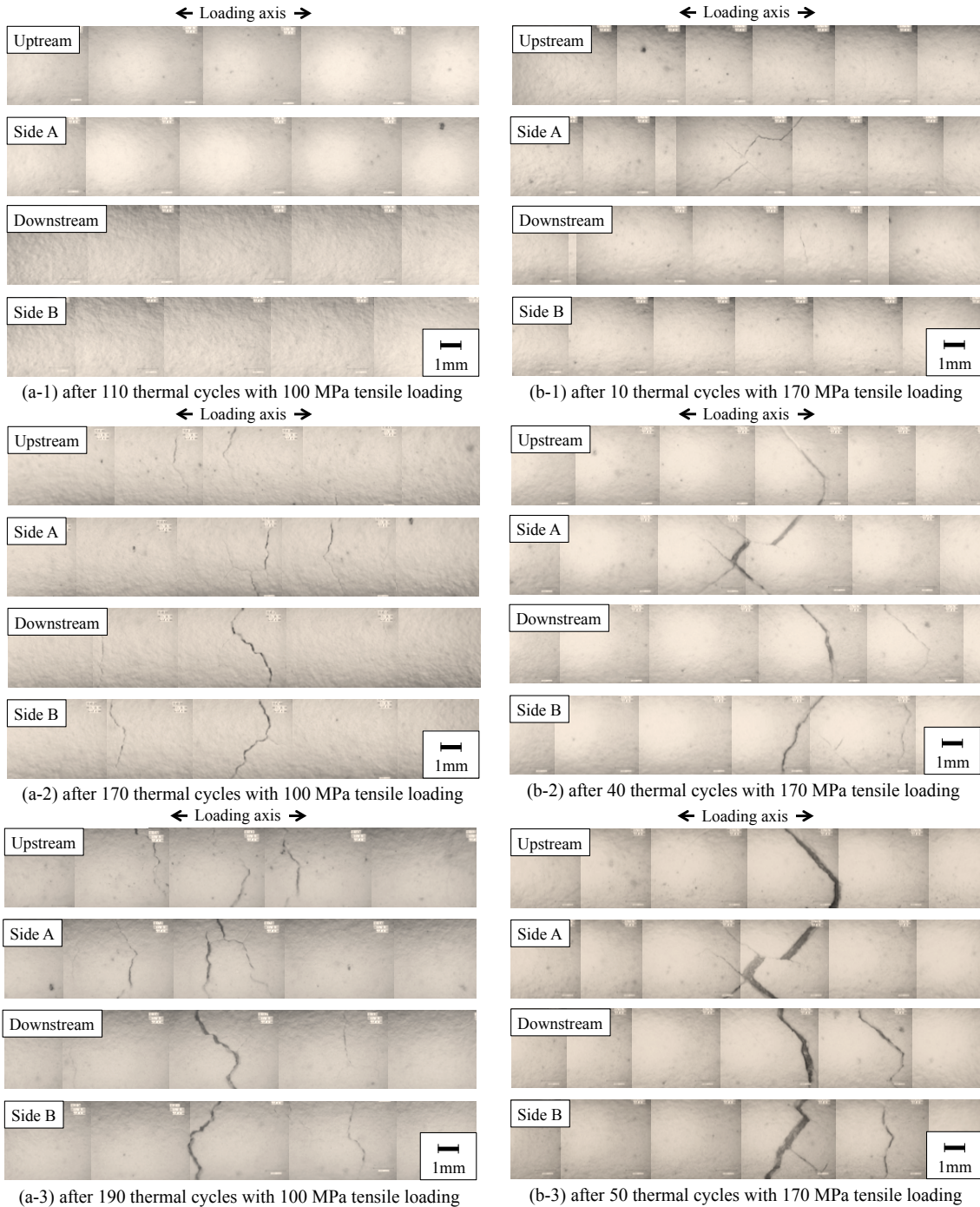


図 II-8 TBC 皮膜表面の観察結果
 (a-1)~(a-3) : TGC 100 MPa 試験, (b-1)~(b-3) : TGC 170 MPa 試験

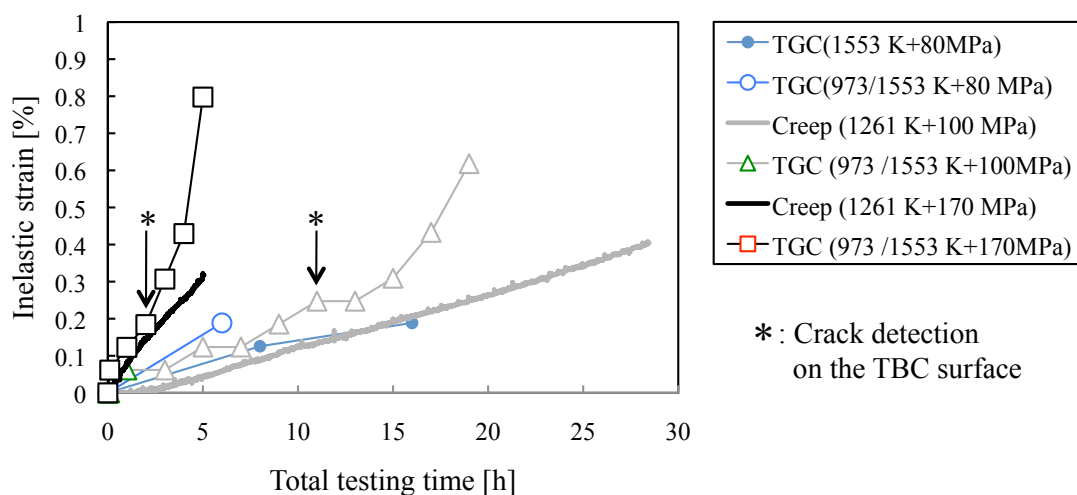


図 II-9 TGC 試験中の試験片の非弾性変形

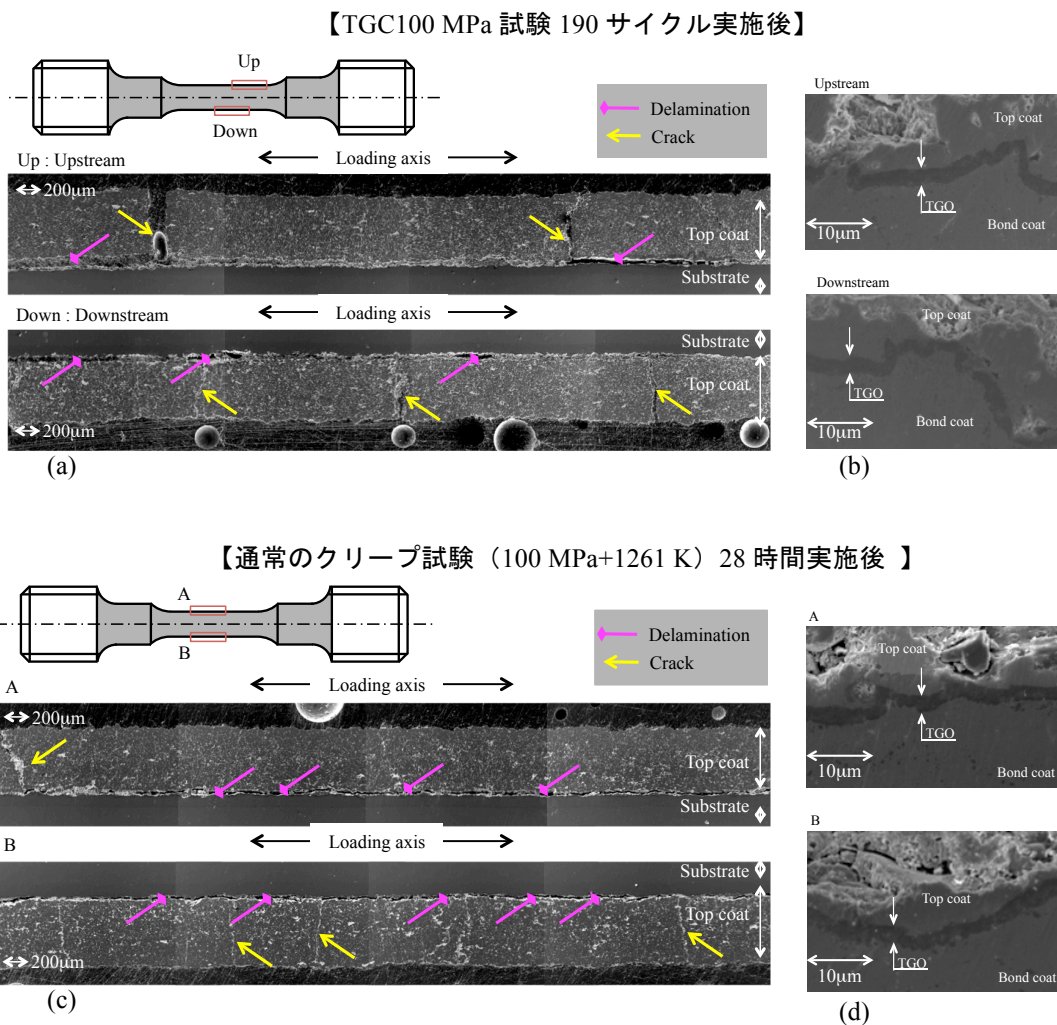
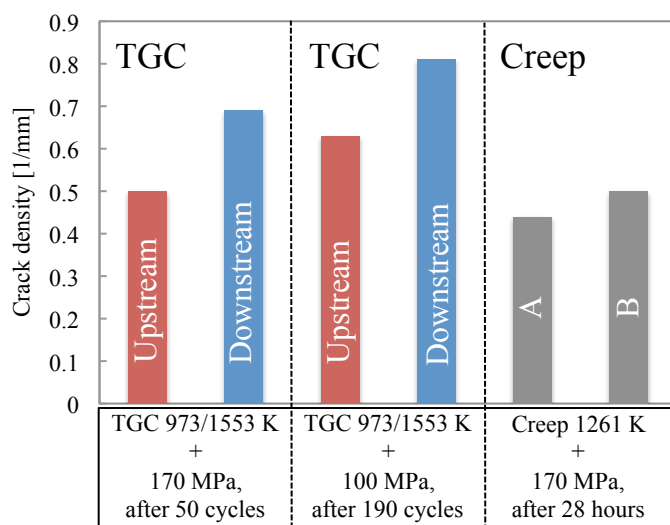


図 II-10 TBC 皮膜の SEM による断面観察結果

(a) TGC (100 MPa) 190 サイクル後, 広域 (b) トップ/ボンドコート界面,
(c) 通常クリープ (100 MPa, 1261 K) 28 時間後, 広域および (d) トップ/ボンドコート界面

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

に特筆すべき違いは観察されなかった。そして、図II-10(c)は100 MPaの試験応力で通常のクリープ試験を28時間行なった試験片の断面観察の結果を示している。この試験片では表面の光学顕微鏡観察からは損傷が観察されなかったものの、断面観察の結果、TBC皮膜の内部で皮膜の損傷が生じていることが明らかになった。図II-10(c)では、TGC試験を行なった試験片とは異なり、界面はく離の発生がより顕著であることがわかる。図II-10(d)は同試験片のトップコート/ボンドコート界面の観察結果であり、図II-10(c)に示したTGC試験を実施したものと同程度の厚さのTGO層の形成が確認された。なお、観察を実施した全ての試験片において、基材そのものには、き裂発生などの損傷は観察されなかった。次に、これら試験片について負荷軸と垂直方向に伸びるき裂の密度(図II-7参照)を測定した結果を図II-11に示す。測定対象とした全ての試験片で、き裂密度は1 mmあたり0.5~0.8本程度であった。TGC試験を行なった試験片では、100, 170 MPaいずれの試験条件のもとでも、下流側(低温側)の断面の方が、上流側(高温側)よりも20~30%程高いき裂密度が測定された。一方100 MPa, 1261 K(988 °C)の条件で通常のクリープ試験を行なった試験片では、き裂密度に関して場所による有意差は認められなかった。



図II-11 TBC皮膜内の負荷軸に垂直に伸びるき裂密度の測定結果

II-4章 考察

ここまで、ガスタービン高温部材を模擬した超合金基材 TBC 試験片に対して、再現燃焼雰囲気におけるクリープ試験 (TGC 試験) を実施した結果について述べてきた。その結果の特徴を次のように整理できよう。

- 1) TGC 試験を実施した試験片のうち、クリープ試験応力が高いもの (100, 170 MPa) では、TBC 表面にき裂が観察された。き裂は主として、負荷軸方向に開口する (負荷軸と垂直方向に伸びる) き裂であり、試験サイクル数の増加にともない、き裂開口量はより大きく、き裂長さはより長く成長するとともに、新たなき裂の発生も認められた。
- 2) 試験片の負荷軸方向の非弾性変形量を測定したところ、クリープ試験応力が高いものほど、変形の時間変化が大きい (変形速度が高い) ことがわかった。また通常のクリープ試験と比較すると、TGC 試験の方が 2～3 倍高い変形速度を示した。
- 3) 各試験片の断面観察を行なったところ、表面からは損傷が観察されない試験片であっても、TBC 皮膜内部のき裂や、皮膜の界面はく離といった損傷が生じているものがあつた。また超合金基材には、顕著な損傷は認められなかった。
- 4) クリープ試験応力 100, 170 MPa の条件で TGC 試験を行なった試験片について、TBC 皮膜内部で負荷軸に対して垂直方向に伸びるき裂の密度を測定したところ、燃焼ガスの下流側 (低温側) に面していた TBC 皮膜の方が上流側 (高温側) に面していた TBC 皮膜よりもき裂密度が高いことがわかった。

以上の結果より、本研究の TGC 試験において観察された損傷は、主として TBC 皮膜の割れやはく離といったものであるが、これらの損傷は基材の変形挙動に支配されたものであるといえる。そこで、II-4章では、特に TGC 試験中の基材の負荷軸方向の変形に焦点を絞り、TBC 皮膜の損傷の発生過程との関係について考察を加える。

II-4-1 再現燃焼雰囲気における基材のクリープ変形

本節では、TBC 皮膜を持たない基材単体試験片に対して TGC 試験を実施し、再現燃焼雰囲気における基材の変形挙動を直接調査した。実験には、図 II-1 2 に示す試験片を用いた。この試験片の材質および基本的な形状は、先の TGC 試験に供した TBC 試験片の基材 (図 II-1 参照) とほぼ共通であるが、試験片内部は中空構造となっており標点部に三つの微小孔を設けている。この構造は、ガスタービン実機の動・静翼の内部冷却構造を意識したものであると同時に、肉厚方向の温度差が十分に小さいものとみなし、その表面温度のみで近似的に部材温度を議論できるよう選定した。試験片材質である Ni 基超合金 Inconel 738 の化学組成は表 II-2 に示したとおりである。TGC 試験の負荷条件は、燃焼雰囲気再現試験装置 (図 II-2 参照) を用いて、TSIT

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

= 1373 K (1100 °C) 一定，クリープ試験応力は標点部で 200 MPa の引張応力が生じるように設定した．予備的検討より，TSIT = 1373 K のときの試験片表面温度は，燃焼ガス流れの上流側で 1173 K (900 °C)，下流側で 1123 K (850 °C) であった．標点部の微小孔は常に燃焼ガスの上流側に向くように試験片を取付けた．TGC 試験中は定期的に試験を中断し，試験片を冷却した後に試験機から取外し試験片の形状測定を行なった．ここでは，試験片形状のより詳細な変化を調べるために，標点部の長さを TGC 試験における燃焼ガスの上流側と下流側それぞれで長さの測定を実施した．試験片の形状測定後に試験を再開する際には，燃焼ガス流れ場の中で試験片位置が常に同じになるようにした．また比較のために均一温度条件下での通常のクリープ試験も併せて実施した．通常のクリープ試験では，高周波誘導加熱装置を用いて試験温度を 1148 K (875 °C) 一定，標点部での温度分布は±5 K 以内になるよう調整した．この試験温度は TSIT = 1373 K で TGC 試験を行なった際の試験片の上流側と下流側の表面温度の算術的平均値に相当する．クリープ試験荷重は，電気油圧サーボ式疲労試験機を用いて，TGC 試験と同じく 200 MPa の引張応力が生じるように与えた．

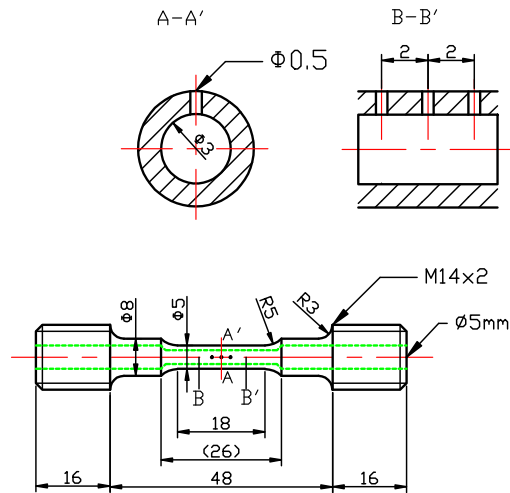


図 II-1 2 超合金基材単体試験片の形状

TGC 試験における試験片各位置の非弾性変形の測定結果を図 II-1 3 に示す．試験片の非弾性変形は，試験中断の際に測定した試験片の標点部の長さから算出した値である．この図では，比較のために通常のクリープ試験を行なった試験片の測定結果も併記している．通常のクリープ試験の結果は，クリープ試験中に測定されたアクチュエータの変位を室温状態での永久ひずみに換算した値として示している．図 II-1 3 より，試験の初期では，TGC 試験の方が通常のクリープ試験よりも非弾性変形量がやや大きくなるようであるが，測定方法の違いを考慮すれば，両者の非弾性変形量の時間的変化はおよそ同程度であるといえる．そして，TGC 試験の結果に注目すると，試験時間が 40 時間を超えると下流側（低温側）のひずみが上流側（高温側）のひ

ずみの値を上回りその差が時間とともに大きくなっていることがわかる。最終的に（実施した試験の範囲では）試験時間約 90 時間で下流側（低温側）のひずみは上流側（高温側）よりも 0.2 % 程度高い値となった。これは、TGC 試験中に下流側（低温側）で非弾性変形がより生じやすい力学状態にあったことを意味する。II-3 章では、TGC 試験を実施した TBC 試験片について、負荷軸に対して垂直方向に伸びる TBC 皮膜内部のき裂密度を測定し、下流側（低温側）の方が上流側（高温側）よりもき裂密度が高くなることを明らかにしている（図 II-1 1 参照）。このように基材の非弾性変形量と TBC 皮膜のき裂密度という二つの観点から、温度勾配下にある部材の高温側と低温側とで、観察される事象に注目すべき違いが見られた。これらの実験結果を受けて、次節から温度勾配下にある部材、特に基材の変形挙動とその力学状態について詳細な検討を行う。

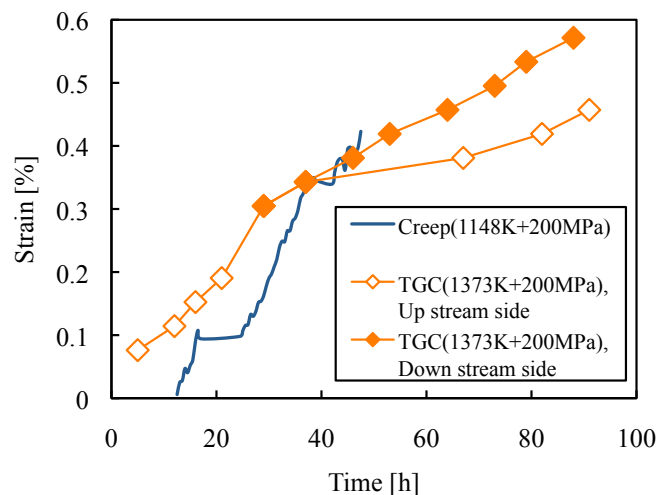


図 II-1 3 超合金基材試験片の通常クリープと TGC 試験中の変形の比較

II-4-2 温度勾配下にある基材の変形解析

本節では、温度勾配下にある基材の変形挙動を解析するモデルを構築し、そのモデルによって先の TGC 試験の結果について考察する。モデル材として、TGC 試験に供した試験片を二次元平板とみなし、その平板が温度勾配下で単純引張状態にあるときの変形について考える。このとき、モデル材の変形は弾粘性変形を仮定し、その変形は弾性変形とクリープ変形から構成されるものとする。モデルの構築にあたっては、高温要素と低温要素の二つの要素からなる最も単純な複合二要素モデルによって検討を実施したのち、多要素モデルへと拡張する。なお、複合二要素モデルは II-4-1 節で TGC 試験に供した中空基材試験片の温度勾配下での変形解析に適用し、多要素モデルは II-2-1 節の中実試験片の基材の変形解析に適用する。

II 部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

II-4-2-1 階段状の温度分布を有する高温部材のクリープ変形（複合二要素モデル）

II-4-2-1-1 外部負荷によりクリープ変形する複合二要素モデル

TGC 試験における試験片の負荷状態，すなわち，有意な温度勾配を持つ基材が外部負荷を受けて変形する状態を考える場合，試験片には，外部負荷による外部応力に加えて，温度勾配による熱応力（内部応力）が生じる．従って，最終的には外部応力と内部応力とが相互作用する状態を解析するモデルを目指す，まずは，それぞれの効果を明確化するため，外部応力と内部応力がそれぞれ独立して作用する場合のモデル化を行なう．ここでは，外部応力のみが生じる場合^{II-5)}について扱う．

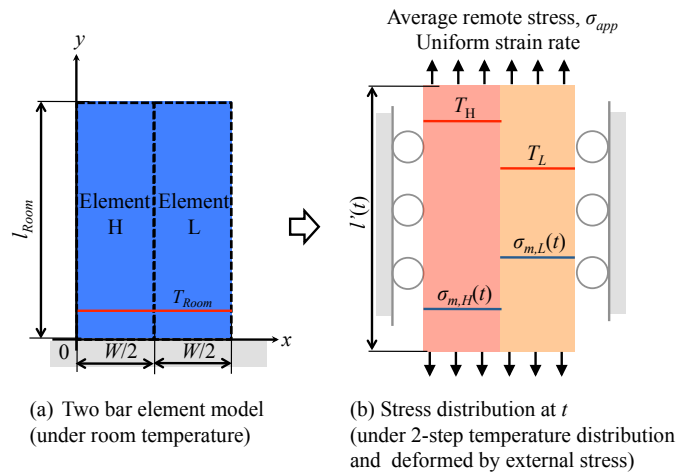


図 II-1 4 階段状温度勾配の下で外部負荷によりクリープ変形する構造体のモデル（複合二要素モデル，熱応力無視）

モデルとして，図 II-1 4 に示すような長手方向（ y 方向）の寸法が横方向（ x 方向）に比べて十分長い二次元平板を考える．これを，それぞれの幅が $W/2$ である要素 H と要素 L の二つの要素に分割して考える．各要素の温度は異なり，ここでは， T_H （要素 H の温度） $> T_L$ （要素 L の温度） $>$ 室温の関係であるとする．ただし，各要素間の温度差による熱応力は生じないものとする（仮想的に熱膨張係数 α を 0 とし，熱変形が生じないものとした）．この状態で外部から引張負荷を受け，曲げ変形が拘束されながら部材全体が一樣な変位（速度）の下で変形する場合を考える．外力によって生じる平均の応力を σ_{app} で表し，部材断面がおかれていて一樣なひずみ速度，すなわちモデル部材全体としてのひずみ速度を $\dot{\epsilon}_{Component}(t)$ と表記する（ $\dot{\epsilon}_{Component}(t)$ は時間 t のみに依存）．式(II-1a)で表される単純重ね合わせモデル^{II-6)}に従えば， $\dot{\epsilon}_{Component}(t)$ は弾性的応力成分の時間的変化（以下，単純に弾性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_e$ と記述）とクリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{cr}$ の和からなるので数学的には式(II-1b)で与えられる．

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_{cr} \quad (\text{II-1a})$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}_{e,H}(t) + \dot{\varepsilon}_{cr,H}(t) = \dot{\varepsilon}_{e,L}(t) + \dot{\varepsilon}_{cr,L}(t) = Const. \equiv \dot{\varepsilon}_{Component}(t) \quad (\text{II-1b})$$

ここで、 $\dot{\varepsilon}_{e,H}(t)$ および $\dot{\varepsilon}_{e,L}(t)$ は、要素 H と要素 L の弾性ひずみ速度であり、次式のように表せる。

$$\dot{\varepsilon}_{e,H}(t) = \frac{1}{E_H} \frac{d\sigma_{m,H}(t)}{dt}, \quad \dot{\varepsilon}_{e,L}(t) = \frac{1}{E_L} \frac{d\sigma_{m,L}(t)}{dt} \quad (\text{II-2})$$

式(II-2)中の、 E_H, E_L は各要素の弾性係数、 $\sigma_{m,H}(t), \sigma_{m,L}(t)$ は任意時刻における各要素の応力状態である。式(II-1b)における、 $\dot{\varepsilon}_{cr,H}(t)$ および $\dot{\varepsilon}_{cr,L}(t)$ は各要素のクリープひずみ速度であり、部材内の各要素のクリープ変形がアレニウスタイプの定常クリープ構成式により規定され、温度に依存した構成式に従う場合を考えると、次式のように表せる。

$$\dot{\varepsilon}_{cr,H}(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_H}\right) \cdot \sigma_{m,H}(t)^n, \quad \dot{\varepsilon}_{cr,L}(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_L}\right) \cdot \sigma_{m,L}(t)^n \quad (\text{II-3})$$

ここで n はクリープ指数、 Q はクリープの活性化エネルギー、 R はガス定数、 C は材料定数である。

一方、力のつり合い条件式から、次式を満足する必要がある。

$$\sigma_{m,H}(t) \cdot B \frac{W}{2} + \sigma_{m,L}(t) \cdot B \frac{W}{2} = \sigma_{app} \cdot B \cdot W \quad (\text{II-4})$$

式(II-4)中の B は図 II-1 4 に示すモデル部材の各要素の板厚に相当する。すなわち、温度勾配を有する部材が引張負荷を受けて一様に変形する際の各要素の応力とひずみ速度は式(II-1)～(II-4)を連立させて解くことで求められる。具体的には、式(II-2)、(II-3)を(II-1b)に代入した微分方程式を Runge-Kutta 法による数値計算から求められる各要素の応力 $\sigma_{m,H}(t), \sigma_{m,L}(t)$ が、式(II-4)の関係を満足するよう繰り返し計算によりひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{Component}(t)$ を決定する。この計算過程において、各要素のクリープひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{cr,H}(t), \dot{\varepsilon}_{cr,L}(t)$ 、弾性ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{e,H}(t), \dot{\varepsilon}_{e,L}(t)$ 、クリープひずみ $\varepsilon_{cr,H}(t), \varepsilon_{cr,L}(t)$ および弾性ひずみ $\varepsilon_{e,H}(t), \varepsilon_{e,L}(t)$ の値が求められる。この計算過程を各要素について、目的の時刻 t まで時間刻み幅 Δt 毎に繰り返し実施する。

以上のモデルに基づき、温度勾配を有する基材が引張負荷を受ける場合のクリープ変形解析を行った。解析にあたっては、II-4-1 節で実施した中空の Ni 基超合金 Inconel 738 基材試験片に対する TGC 試験の試験条件に基づいて解析条件を設定した。さらに、Inconel 738 の高温域における既存のクリープ変形データ^{II-7)・II-9)}から物性値を設定した。クリープ指数 n は、要素 H (高温側) を 1、要素 L (低温側) を 3 と設定した*。解析に用いた物性値を表 II-3 にまとめる。

* 本研究の負荷条件では、拡散クリープと転位クリープの両方の変形機構が生じ得る^{II-10)}。各要素の応力状態がクリープ変形過程で変化することで、変形機構自体が変わる可能性がある。従って、厳密には計算に用いるクリープ指数 n を応力状態に応じて変化させながら解析を行なう必要があるが、本論文では計算の簡単のため、高温側で拡散クリープ ($n=1$) が、低温側で転位クリープ ($n=3$) が常に起こると仮定し解析を行なった。

実際の解析は、時間刻み幅 Δt を 1 秒としてパーソナルコンピュータにて実施した。解析プログラムは Microsoft Visual C++ 2010 Express を使用して C 言語にて記述した。

表 II-3 解析に用いた物性値
(階段状温度勾配の下で外負荷によりクリープ変形する場合)

σ_{app} [MPa]	T_H [K]	T_L [K]	E_H [GPa]	E_L [GPa]	n (for element H)	n (for element L)	Q [J/mol]	R [J/mol·K]
200	1173	1123	120	125	1	3	289×10^3	8.31

解析結果を図 II-15～図 II-19 に示す。なお、一連の解析結果において、モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され引張の負荷が開始される瞬間を時刻 0 とするとともに、そのときのモデル部材の状態をもってひずみの値 0 としている。まず、図 II-15 は、各要素に生じる応力 $\sigma_{m,H}(t)$, $\sigma_{m,L}(t)$ の計算結果を時間経過とともに示したものである。要素 H (高温側) では、外負荷により発生する応力の平均値 σ_{app} を下回り、時間とともに応力は低下している。それに対して要素 L (低温側) では、常に σ_{app} を上回り、時間とともに応力は上昇している。その後、各要素とも応力の値はそれぞれ一定の値に収束している。次にモデル部材全体としての変形挙動を図 II-16 および図 II-17 に示す。これらの図はモデル部材全体としてのひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ とひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{Component}(t)$ の時間的変化をそれぞれ示している。これらの結果より、部材全体としては時間とともに引張方向のひずみが増大 (部材長さが伸長) していくが、その速度は徐々に低下し、やがて一定の値になることがわかる。以上のような部材全体の変形を構成する各変形成分の解析結果を図 II-18 および図 II-19 に示す。図 II-18 では各要素における弾性ひずみ成分 $\varepsilon_{e,H}(t)$, $\varepsilon_{e,L}(t)$ とクリープひずみ成分 $\varepsilon_{cr,H}(t)$, $\varepsilon_{cr,L}(t)$ について、図 II-19 では弾性ひずみ速度成分 $\dot{\varepsilon}_{e,H}(t)$, $\dot{\varepsilon}_{e,L}(t)$ とクリープひずみ速度成分 $\dot{\varepsilon}_{cr,H}(t)$, $\dot{\varepsilon}_{cr,L}(t)$ についてそれぞれの時間変化を表している。これらの結果では、要素毎に異なる変形の様相を呈しているが、特にクリープ変形については、要素 H (高温側) の方が顕著であるが、時間経過とともにその進行速度は低下していく。一方、要素 L (低温側) では、クリープ変形の程度は常に要素 H (高温側) を下回るが、その速度は徐々に高くなる。そして、約 200 時間後、各要素のクリープ変形速度は一定の値となる。

温度勾配下で引張の外部負荷を受ける二次元平板の変形について、熱応力を考慮しない複合二要素モデル (図 II-14 参照) によって解析した結果を次のようにまとめる。温度の高い要素 H の方が、クリープ変形が顕著に進行するが、時間経過とともにクリープ変形の進行速度が低下していく。一方、温度の低い要素 L 内ではクリープ変形の進行の程度は要素 H より緩やかであるが、時間とともにクリープ変形の進行速度は増加していく。負荷開始から十分に時間が経過すると各要素のクリープ変形の進行速度は等しくなり、その後一定の変形速度で部材全体が変形する。

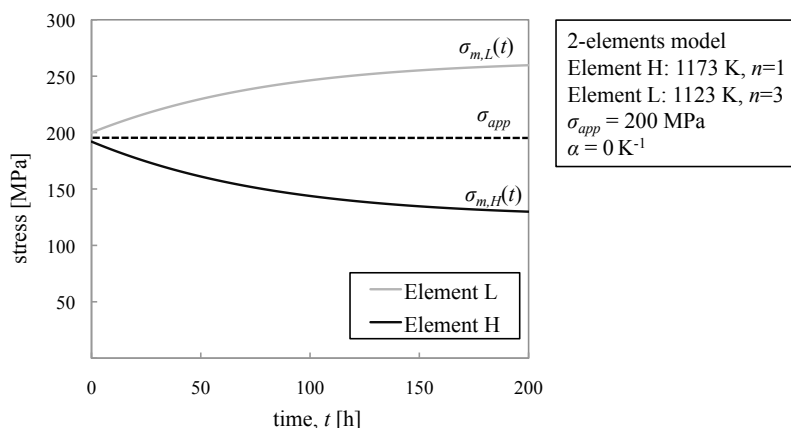


図 II-15 階段状温度勾配の下で外負荷によりクリープ変形する場合の各要素 (H および L) に生じる応力の経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa)

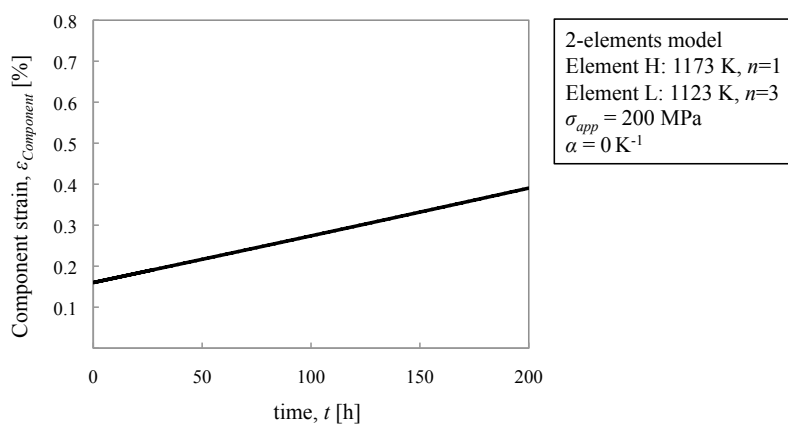


図 II-16 階段状温度勾配の下で外負荷によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa)

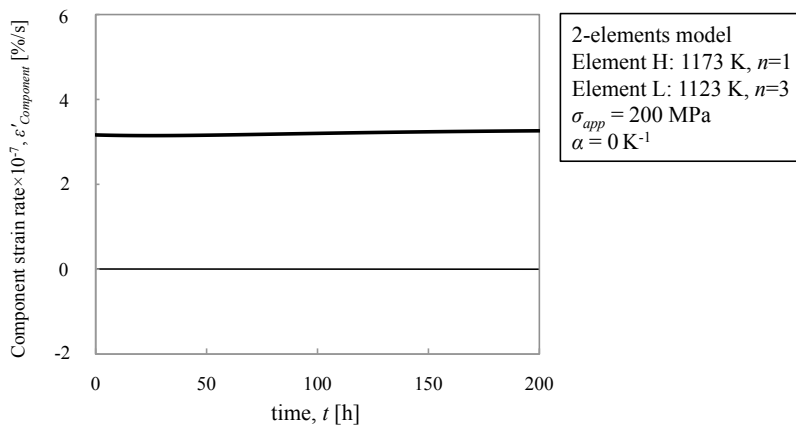


図 II-17 階段状温度勾配の下で外負荷によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみ速度の経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa)

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

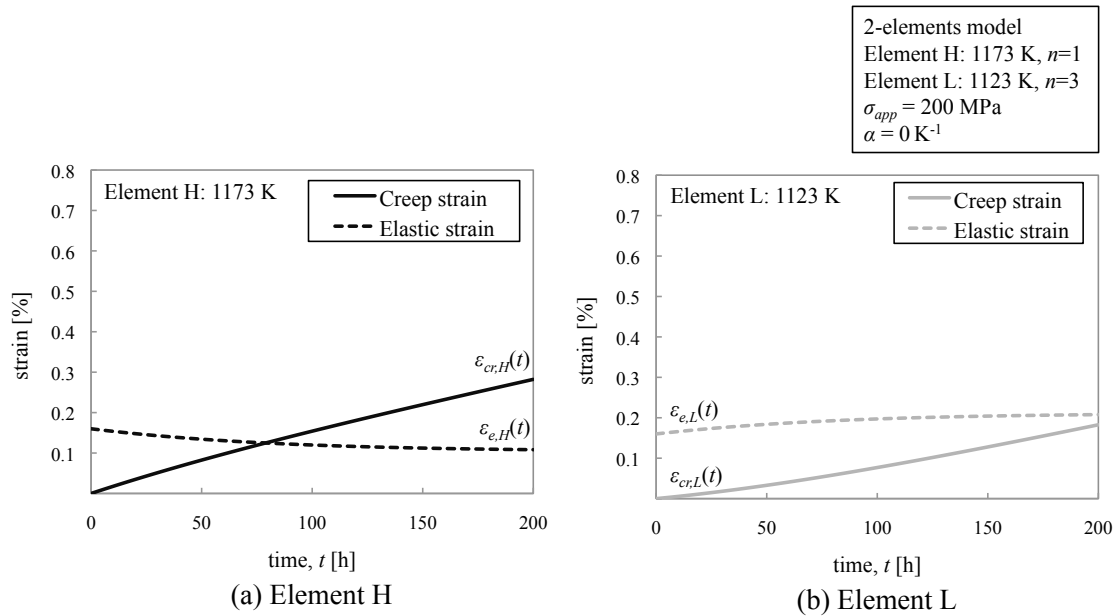


図 II-18 階段状温度勾配の下で外負荷によりクリープ変形する場合の各要素のひずみ成分の経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa), (a)要素 H および(b)要素 L

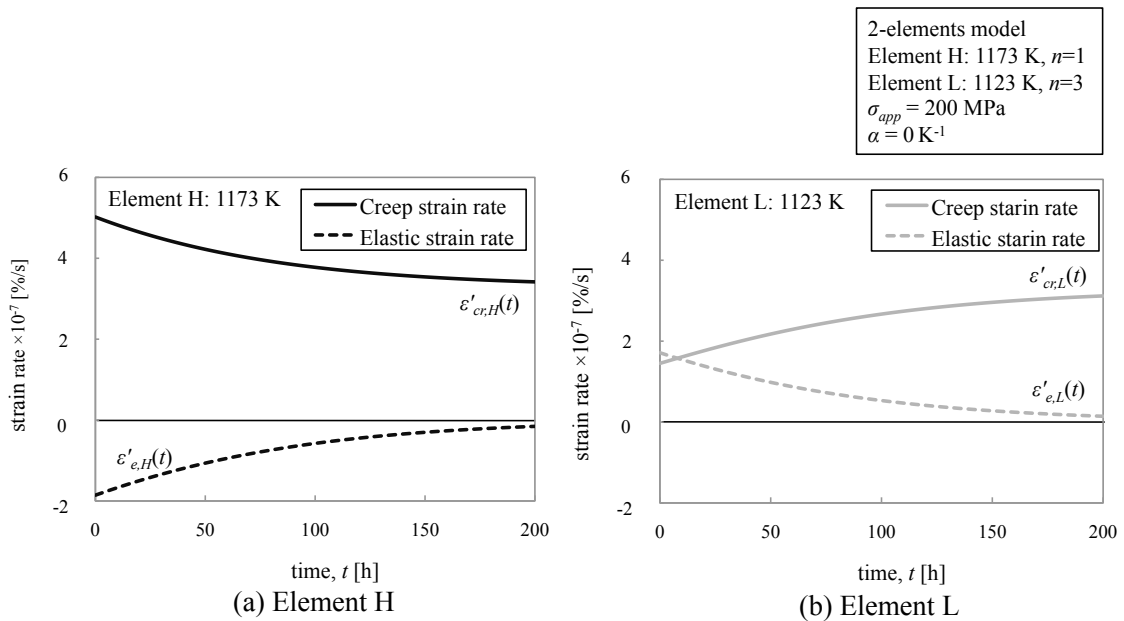
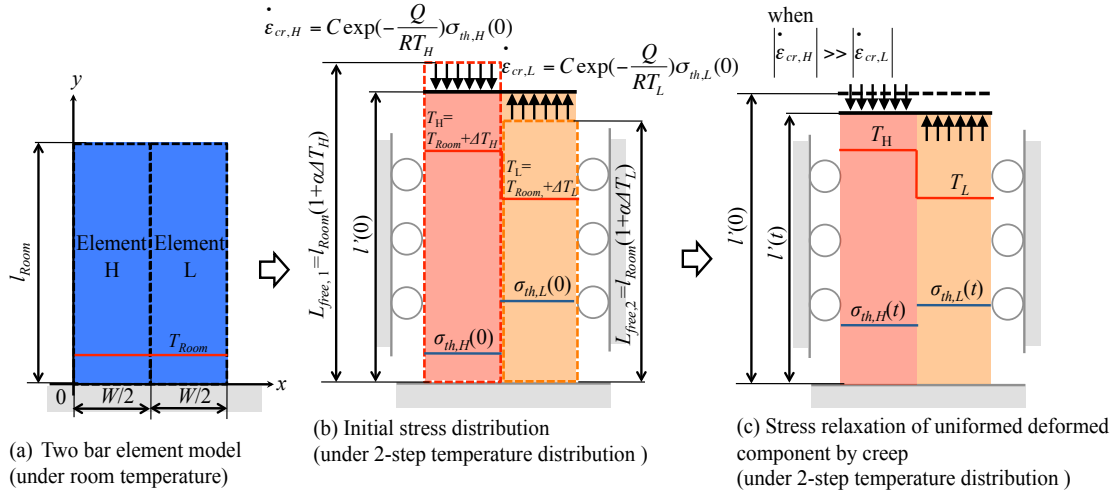


図 II-19 階段状温度勾配の下で外負荷によりクリープ変形する場合の各要素のひずみ速度成分の時間的变化 ($\sigma_{app}=200$ MPa), (a)要素 H および(b)要素 L

II-4-2-1-2 熱応力によりクリープ変形する複合二要素モデル

II-4-2-1-1 では、温度勾配によって発生する熱応力を無視した解析を行なったが、ここでは、それを考慮した場合について解析する。ここで考えるモデルは、II-4-2-1-1と同様に、図II-20(a)に示すような長手方向(y方向)の寸法が横方向(x方向)に比べて十分長い二次元平板であり、これを要素Hと要素Lの二つの要素に分割して考える。これら要素は、室温 T_{Room} で同一の長さ l_{Room} と幅 $W/2$ の寸法を有する。



図II-20 階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する構造体のモデル (複合二要素モデル、外部負荷無し)

この状態から、図II-20(b)に示すように要素Hと要素Lの温度をそれぞれ ΔT_H と ΔT_L だけ変化させる ($\Delta T_H > \Delta T_L$)。ただし、各要素内では温度は一樣であるとする。各要素が自由に変形できる場合には、それらの長さは図II-20(b)の破線のようにそれぞれ異なる長さ $l_{free,H}$, $l_{free,L}$ に変形する。

$$l_{free,H} = l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_H), \quad l_{free,L} = l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_L) \quad (II-5)$$

式(II-5)中の α は熱膨張係数であり本研究では要素によらず等しい値とする(温度依存性は無視する)。ここでは、二つの要素が互いに拘束し合い、y軸方向に一樣に変形することのみが許される状態を考える。この状態は熱応力として軸力成分のみが生じ、曲げ成分は無視できる変形拘束条件に相当する。なお、各要素の横方向(x方向)の熱変形とその拘束は考えない。このモデル部材の変形の構成式はII-4-2-1-1と同様に式(II-1)のように弾性ひずみ成分とクリープひずみ成分の単純重ね合わせにより与えられるものとする。上述の拘束条件の下では各要素の長さは等しくなり、その長さはクリープ変形が生じていない時刻 $t = 0$ 時点では図II-20(b)の実線で示される $l'(0)$ となっている。 $l'(0)$ は、

$$l'(0) = l_{free,H} - (l_{free,H} - l_{free,L}) \frac{A_L E_L}{A_H E_H + A_L E_L} \quad (\text{II-6-1})$$

または,

$$l'(0) = l_{free,L} - (l_{free,L} - l_{free,H}) \frac{A_H E_H}{A_H E_H + A_L E_L} \quad (\text{II-6-1})$$

と表すことができ、ここで、 E_H, A_H は要素Hの弾性係数と断面積、 E_L, A_L は要素Lの弾性係数と断面積である。各要素内の応力の初期値をそれぞれ $\sigma_{th,H}(0), \sigma_{th,L}(0)$ とすると、力のつり合いから、

$$\sigma_{th,H}(0) \cdot A_H + \sigma_{th,L}(0) \cdot A_L = 0 \quad (\text{II-7-1})$$

$$\sigma_{th,H}(0) = \frac{l'(0) - l_{free,H}}{l_{free,H}} E_H, \quad \sigma_{th,L}(0) = \frac{l'(0) - l_{free,L}}{l_{free,L}} E_L \quad (\text{II-7-2})$$

と表せる。 $\sigma_{th,H}(0)$ および $\sigma_{th,L}(0)$ は式(II-7)を連立させることにより求められる。

$t > 0$ となるとき、式(II-7)から求めた応力を駆動力として、要素Hと要素Lではそれぞれクリープ変形が生じることになる。クリープ変形がアレニウス型の構成式に従うとすれば、要素Hと要素Lでは、それぞれのクリープ変形速度 $\dot{\epsilon}_{cr,H}(0)$ および $\dot{\epsilon}_{cr,L}(0)$

$$\dot{\epsilon}_{cr,H}(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_H}\right) \cdot \sigma_{th,H}(t)^n, \quad \dot{\epsilon}_{cr,L}(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_L}\right) \cdot \sigma_{th,L}(t)^n \quad (\text{II-8})$$

に従ったクリープ変形が生じ初期応力が緩和することになる。式(II-8)において、 n はクリープ指数、 Q はクリープの活性化エネルギー、 R はガス定数、そして C は材料定数を表している。いま、時間が Δt だけ経過した状態を考えると要素Hと要素Lはそれぞれ、

$$\epsilon_{cr,H}(\Delta t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_H}\right) \sigma_{th,H}(0)^n \Delta t, \quad \epsilon_{cr,L}(\Delta t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_L}\right) \sigma_{th,L}(0)^n \Delta t \quad (\text{II-9})$$

だけクリープ変形することになる。式(II-9)においてクリープひずみ $\epsilon_{cr,H}(\Delta t)$ および $\epsilon_{cr,L}(\Delta t)$ の大きさは本モデルで考えている一様変形の条件下では等しくないが、各要素の長さはクリープ変形後も等しく保たれなければならない。すなわち次式を満たす必要がある。

$$l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_H + \epsilon_{e,H}(\Delta t) + \epsilon_{cr,H}(\Delta t)) = l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_L + \epsilon_{e,L}(\Delta t) + \epsilon_{cr,L}(\Delta t)) \equiv l'(\Delta t) \quad (\text{II-10})$$

式(II-10)中の $\varepsilon_{e,H}(\Delta t)$ および $\varepsilon_{e,L}(\Delta t)$ が、微小時間 Δt 経過後に一様変形条件を満たすために要素 H と要素 L において生じるべき弾性的なひずみであり、これらに各要素の弾性係数を乗じたものが各要素に生じる熱応力（あるいは内部応力）に相当する。外力が作用していない条件下では、これらの内部応力の総和は 0 になることから次式の関係を満たさなければならない。

$$\varepsilon_{e,H}(\Delta t) \cdot E_H \cdot A_H + \varepsilon_{e,L}(\Delta t) \cdot E_L \cdot A_L = 0 \quad (\text{II-11})$$

式(II-10)と式(II-11)は $\varepsilon_{e,H}(\Delta t)$ と $\varepsilon_{e,L}(\Delta t)$ に関する二元連立方程式となっていることから、時間 Δt だけ前の熱応力の初期値（式(II-7b)）が既知であれば両式を連立して解くことにより各要素の弾性ひずみ $\varepsilon_{e,H}(\Delta t)$ および $\varepsilon_{e,L}(\Delta t)$ が求まる。これらの値が求まれば、式(II-10)から Δt 経過後の部材全体としての長さ $l'(\Delta t)$ が求まり、熱応力 $\sigma_{th,H}(\Delta t)$ および $\sigma_{th,L}(\Delta t)$ は次式によって求まる。

$$\sigma_{th,H}(\Delta t) = \varepsilon_{e,H}(\Delta t) \cdot E_H, \quad \sigma_{th,L}(\Delta t) = \varepsilon_{e,L}(\Delta t) \cdot E_L \quad (\text{II-12})$$

以上の計算プロセスは図 II-20(c)に相当する任意の時間 t 経過後の挙動の解析にも拡張できる。すなわち各要素のクリープひずみ $\varepsilon_{cr,H}(t)$ および $\varepsilon_{cr,L}(t)$ は、 $t-\Delta t$ の時点でのクリープひずみ $\varepsilon_{cr,H}(t-\Delta t)$, $\varepsilon_{cr,L}(t-\Delta t)$ および熱応力の値 $\sigma_{th,H}(t-\Delta t)$, $\sigma_{th,L}(t-\Delta t)$ を用いた漸化式として

$$\begin{aligned} \varepsilon_{cr,H}(t) &= \varepsilon_{cr,H}(t-\Delta t) + C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_H}\right) \sigma_{th,H}(t-\Delta t)^n \cdot \Delta t \\ \varepsilon_{cr,L}(t) &= \varepsilon_{cr,L}(t-\Delta t) + C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_L}\right) \sigma_{th,L}(t-\Delta t)^n \cdot \Delta t \end{aligned} \quad (\text{II-13-1})$$

と表せる。これより、各要素のクリープひずみ $\varepsilon_{cr,1}(t)$, $\varepsilon_{cr,2}(t)$ は、 $t=0$ から $t=t$ までの各時間ステップにおけるクリープひずみの総和によって求めることができ、これらは、次式の積分形式で近似計算できる。ここで、各要素のクリープひずみの初期値 $\varepsilon_{cr,H}(0)$, $\varepsilon_{cr,L}(0)$ は 0 とした。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{cr,H}(t) &= \int_0^t C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_H}\right) \sigma_{th,H}(t)^n dt \\ \varepsilon_{cr,L}(t) &= \int_0^t C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_L}\right) \sigma_{th,L}(t)^n dt \end{aligned} \quad (\text{II-13-2})$$

そして、一様変形および力のつり合い条件式はそれぞれ

$$l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T_H + \varepsilon_{e,H}(t) + \varepsilon_{cr,H}(t)) = l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T_L + \varepsilon_{e,L}(t) + \varepsilon_{cr,L}(t)) \equiv l'(t) \quad (\text{II-14})$$

$$\varepsilon_{e,H}(t) \cdot E_H \cdot A_H + \varepsilon_{e,L}(t) \cdot E_L \cdot A_L = 0 \quad (\text{II-15})$$

となる．式(II-13-2)，式(II-14)および式(II-15)を連立させて解くことによって各要素の弾性ひずみ $\varepsilon_{e,H}(t)$ ， $\varepsilon_{e,L}(t)$ が求まる．部材全体の長さ $l'(t)$ も式 (II-14)で計算され，部材全体のひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ は

$$\varepsilon_{Component}(t) = \frac{l'(t) - l'(0)}{l'(0)} \quad (\text{II-16})$$

により計算される．熱応力 $\sigma_{th,H}(t)$ および $\sigma_{th,L}(t)$ は

$$\sigma_{th,H}(t) = \varepsilon_{e,H}(t) \cdot E_H, \quad \sigma_{th,L}(t) = \varepsilon_{e,L}(t) \cdot E_L \quad (\text{II-17})$$

により評価され，一連の計算を時間 Δt ごと逐次くり返せば，熱応力 $\sigma_{th,H}(t)$ ， $\sigma_{th,L}(t)$ の経時変化が計算される．以上のモデルに基づき，温度勾配を持ち内部に熱応力を生じている基材のクリープ変形解析を行った．実際の解析にあたり，表II-4に示すような物性値を設定した．これらは，II-4-2-1-2と同様に Inconel 738 の既存のクリープ変形データ^{II-7)-II-9)}を参考にして与えた．なお，実際の解析は，時間刻み幅 Δt を1秒として，パーソナルコンピュータにて実施した．解析プログラムは Microsoft Visual C++ 2010 Express を使用して C 言語にて記述した．

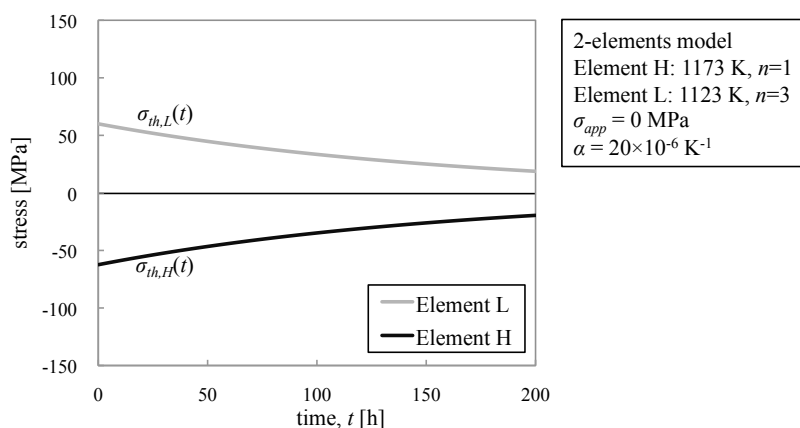
表 II-4 解析に用いた物性値
(階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合)

T_H [K]	T_L [K]	E_H [GPa]	E_L [GPa]	n (for element H)	n (for element L)	α [1/K]	Q [J/mol]	R [J/mol·K]
1173	1123	120	125	1	3	20×10^{-6}	289×10^3	8.31

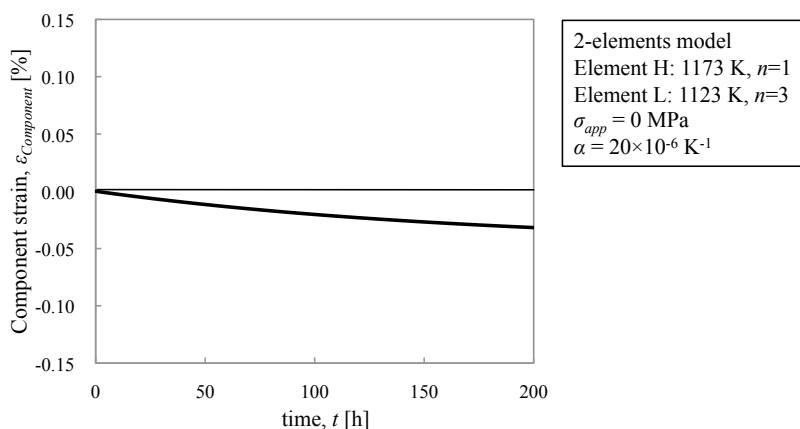
解析結果を図II-2 1～図II-2 5に示す．なお，一連の解析結果において，モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され熱変形し，一様変形条件を満たした瞬間（図II-2 0(b)参照）を時刻0とするとともに，そのときのモデル部材の状態をもってひずみの値0としている．まず，図II-2 1は，各要素の内部応力すなわち熱応力 $\sigma_{th,H}(t)$ ， $\sigma_{th,L}(t)$ の計算結果を示している．要素H（高温側）では，圧縮の熱応力が生じ，要素L（低温側）では引張の熱応力が生じ，各要素とも時間とともに応力が緩和していく様子がわかる．図II-2 2はモデル部材全体としてのひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ の時間変化を示した結果である．この図では $\varepsilon_{Component}(t)$ の値は負の値を示し，徐々にその値が大きくなっている．これはモデル部材全体の長さが時間とともに収縮する（熱変形後の状態 $l'(0)$ から収縮の意， $l'(t) < l_{Room}$ ではない）ことを意味し，その圧縮変形の手速度 $\dot{\varepsilon}_{Component}(t)$ は

図II-23示すように時間とともに低下する．図II-24では各要素における弾性ひずみ成分 $\varepsilon_{e,H}(t), \varepsilon_{e,L}(t)$ とクリープひずみ成分 $\varepsilon_{cr,H}(t), \varepsilon_{cr,L}(t)$ の時間変化を表している．この図より，要素H（高温側）では，圧縮の変形が生じ，時間とともに圧縮のクリープ変形が進行し，一方の要素L（低温側）では，引張の変形が生じるもののクリープ変形はほとんど生じないことがわかる．図II-25は弾性ひずみ速度成分 $\dot{\varepsilon}_{e,H}(t), \dot{\varepsilon}_{e,L}(t)$ とクリープひずみ速度成分 $\dot{\varepsilon}_{cr,H}(t), \dot{\varepsilon}_{cr,L}(t)$ の時間変化を表しており，クリープ変形は主に要素H（高温側）で優先的に進行することを示している．

温度勾配下で内部に熱応力を生じる二次元平板の変形について，複合二要素モデル（図II-20参照）による解析結果を次のようにまとめる．温度の異なる二要素の拘束により，温度の高い（自由膨張した際の全長が長い）要素Hでは圧縮の，温度の低い（自由膨張した際の全長が短い）要素Lでは引張の応力がそれぞれ生じ，時間とともに各要素の応力が緩和していく．各要素ではそれぞれの応力状態に依存して変形が生じる．要素Hでは，徐々に圧縮のクリープ変形が進行していくが，要素Lでのクリープ変形量は極わずかである．部材全体の変形としては，全長が負荷開始直後の状態から時間とともに収縮することが明らかとなった．



図II-21 階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の各要素（HおよびL）に生じる応力の経時変化（ $\sigma_{app}=0$ MPa）



図II-22 階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化（ $\sigma_{app}=0$ MPa）

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

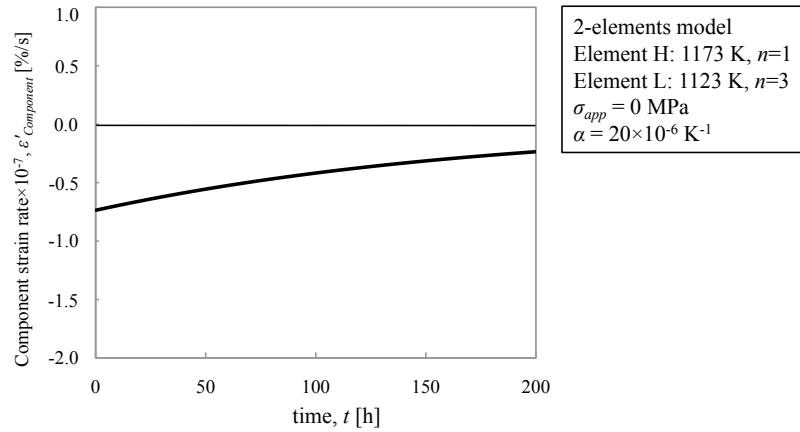


図 II-2 3 階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみ速度の経時変化 ($\sigma_{app}=0$ MPa)

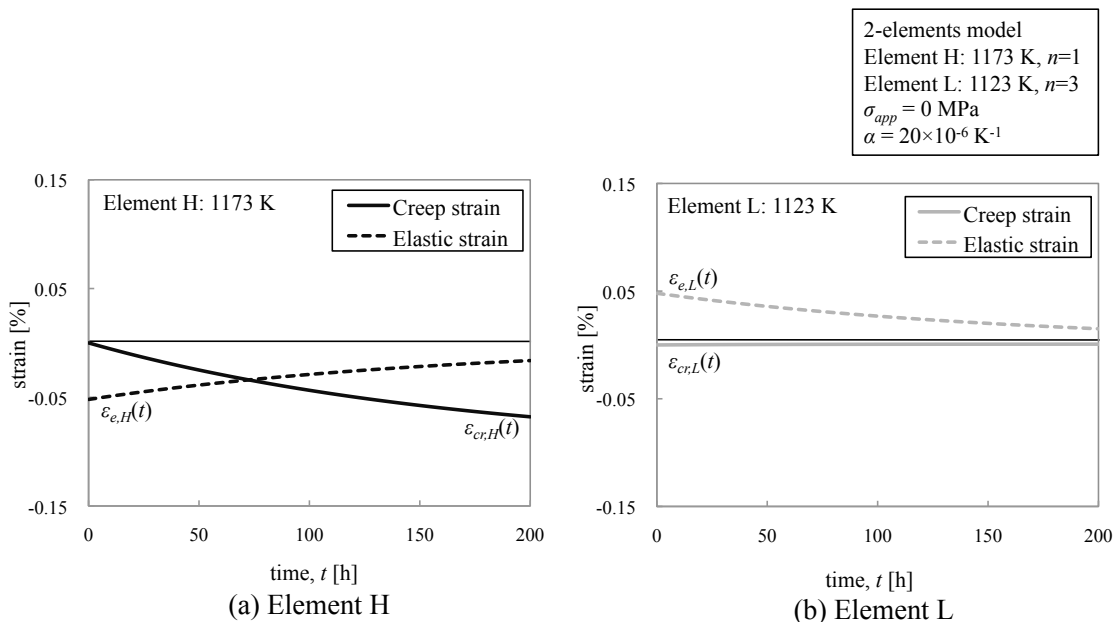


図 II-2 4 階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の各要素のひずみ成分の経時変化 ($\sigma_{app}=0$ MPa), (a)要素 H および(b)要素 L

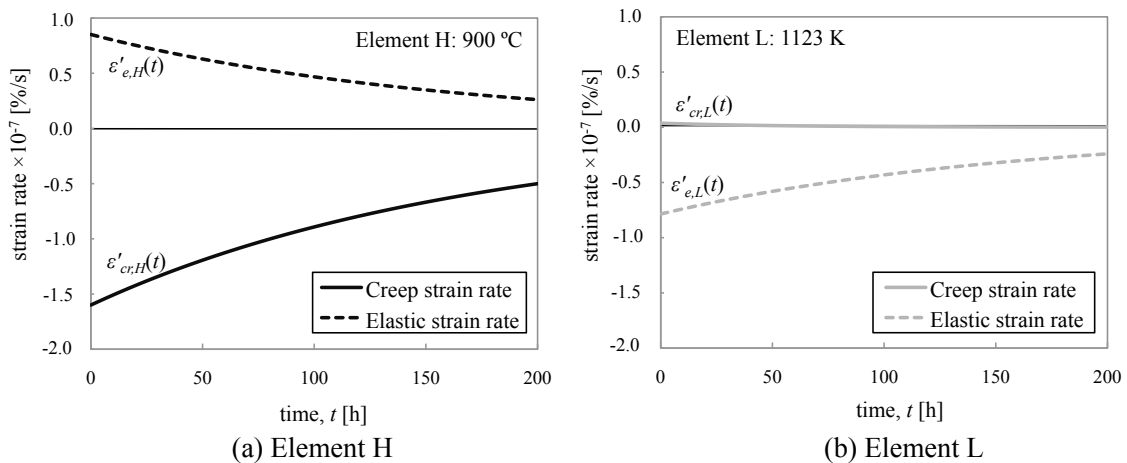
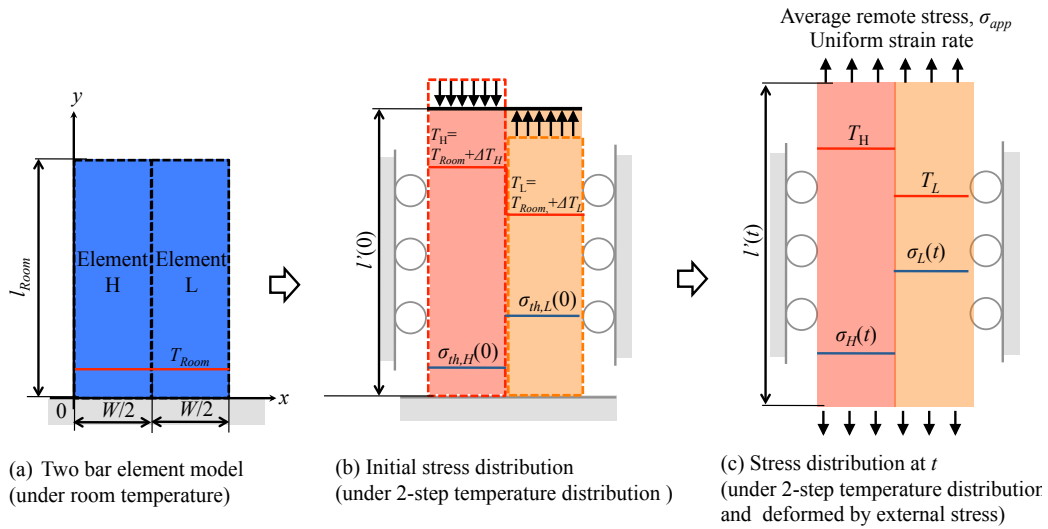


図 II-2 5 階段状温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の各要素のひずみ速度成分の経時変化 ($\sigma_{app}=0$ MPa), (a)要素 H および(b)要素 L

II-4-2-1-3 外部負荷と熱応力によりクリープ変形する複合二要素モデル

次に、有意な温度勾配を持つ基材が、外部負荷を受けると同時に温度勾配により内部に熱応力を生じている状態の変形について複合二要素モデルにより解析を行う。解析モデルとして図II-26に示す二次元平板を考える。この二次元平板が加熱され、要素Hおよび要素Lがそれぞれ、 ΔT_H と ΔT_L だけ温度上昇($\Delta T_H > \Delta T_L$)した状態で外部から引張負荷を受け、部材全体が一様変形する条件のもとでクリープ変形する状態を考える。

具体的には、II-4-2-1-1で述べた外負荷のみによってクリープ変形が生じる場合の各要素の応力状態と、II-4-2-1-2で述べた熱応力のみによってクリープ変形が生じる場合の各要素の応力状態とを求めるプロセスを組合せ、両者を重ね合わせた応力状態を駆動力とするクリープ変形を考慮し、II-4-2-1-2と同様の解析を行なえばよい。



図II-26 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する構造体のモデル（複合二要素モデル）

すなわち、外部負荷が作用すると同時に部材内部で熱応力が生じている場合の、位置 x 、時刻 t におけるクリープひずみ $\epsilon_{cr,H}(t)$ 、 $\epsilon_{cr,L}(t)$ は、式(II-18)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{cr,H}(t) &= \int_0^t C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_H}\right) (\sigma_{m,H}(t) + \sigma_{th,H}(t))^n dt \\ \epsilon_{cr,L}(t) &= \int_0^t C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_L}\right) (\sigma_{m,L}(t) + \sigma_{th,L}(t))^n dt \end{aligned} \quad (II-18)$$

一方、式(II-14)と同様に、部材全体が一様に変形する条件は

$$l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T_H + \epsilon_{e,H}(t) + \epsilon_{cr,H}(t)) = l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T_L + \epsilon_{e,L}(t) + \epsilon_{cr,L}(t)) \equiv l'(t) \quad (II-19)$$

であり、また、力のつり合い条件式は

$$\varepsilon_{e,H}(t) \cdot E_H \cdot A_H + \varepsilon_{e,L}(t) \cdot E_L \cdot A_L = \sigma_{app} \cdot (A_H + A_L) \quad (\text{II-20})$$

で与えられることから、これらを各要素の応力に関連する弾性ひずみ $\varepsilon_{e,H}(t)$, $\varepsilon_{e,L}(t)$ に対する連立方程式として解くことができる。これにより、部材全体の長さ $l'(t)$ も式 (II-19) で計算され、部材全体のひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ は式 (II-16) により求まる。そして、各要素の応力状態 $\sigma_H(t)$, $\sigma_L(t)$ は次式により評価することができる。

$$\sigma_H(t) = E_H \cdot \varepsilon_{e,H}(t), \quad \sigma_L(t) = E_L \cdot \varepsilon_{e,L}(t) \quad (\text{II-21})$$

また、各要素の応力状態を表すため、各応力を外部応力により除した無次元パラメータとして $k_H(t)$ および $k_L(t)$ を次式のように定義する。

$$\frac{\sigma_H(t)}{\sigma_{app}} \equiv k_H(t) \quad \frac{\sigma_L(t)}{\sigma_{app}} \equiv k_L(t) \quad (\text{II-22})$$

上記の計算を各要素について、目的の時刻 t まで時間刻み幅 Δt 毎に逐次計算することで、このモデル部材の変形解析を行なうことができる。

以上のモデルに基づき、温度勾配を有する基材が引張負荷を受ける場合のクリープ変形解析を行った。解析に用いた物性値は表 II-5 に示すとおりである。実際の解析は、時間刻み幅 Δt を 1 秒として、パーソナルコンピュータにて実施した。解析プログラムは Microsoft Visual C++ 2010 Express を使用して C 言語にて記述した。

表 II-5 解析に用いた物性値
(階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合)

σ_{app} [MPa]	T_H [K]	T_L [K]	E_H [GPa]	E_L [GPa]	n (for element H)	n (for element L)	α [1/K]	Q [J/mol]	R [J/mol·K]
200	1173	1123	120	125	1	3	20×10^{-6}	289×10^3	8.31

解析結果を図 II-2 7 ~ 図 II-3 1 に示す。なお、一連の解析結果において、モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され熱変形し、一様変形条件を満たしたのち引張負荷が開始される瞬間 (図 II-2 6 (b) 参照) を時刻 0 とするとともに、そのときのモデル部材の状態をもってひずみの値 0 としている。まず、図 II-2 7 は、各要素内の応力状態を無次元化したパラメータ $k_H(t)$,

$k_L(t)$ によって表したものである。負荷開始直後は、要素 H（高温側）では、 σ_{app} の 0.6 倍程度の引張の応力を生じ、要素 L（低温側）では σ_{app} の 1.3 倍程度の引張の応力が生じている。その後、要素 H（高温側）では徐々に応力が上昇、要素 L（低温側）では応力が低下していく。この過程におけるモデル部材全体としてのひずみ $\epsilon_{Component}(t)$ は、図 II-28 に示すように、引張側に単調増加する。また、そのひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{Component}(t)$ は、図 II-29 に示すように、約 50 時間まで微増したのち、ほぼ一定となる。図 II-30 では各要素における弾性ひずみ成分 $\epsilon_{e,H}(t)$, $\epsilon_{e,L}(t)$ とクリープひずみ成分 $\epsilon_{cr,H}(t)$, $\epsilon_{cr,L}(t)$ の時間変化を表している。この図より、各要素ともに引張のクリープひずみが生じ、時間とともに線形的にそのひずみ量が増加していくが、その発達の程度は、要素 L（低温側）の方がより顕著であることがわかる。弾性ひずみ速度成分 $\dot{\epsilon}_{e,H}(t)$, $\dot{\epsilon}_{e,L}(t)$ とクリープひずみ速度成分 $\dot{\epsilon}_{cr,H}(t)$, $\dot{\epsilon}_{cr,L}(t)$ の解析結果を示した図 II-31 からも、モデル部材の変形の中で要素 L（低温側）におけるクリープ変形が支配的であることがわかる。

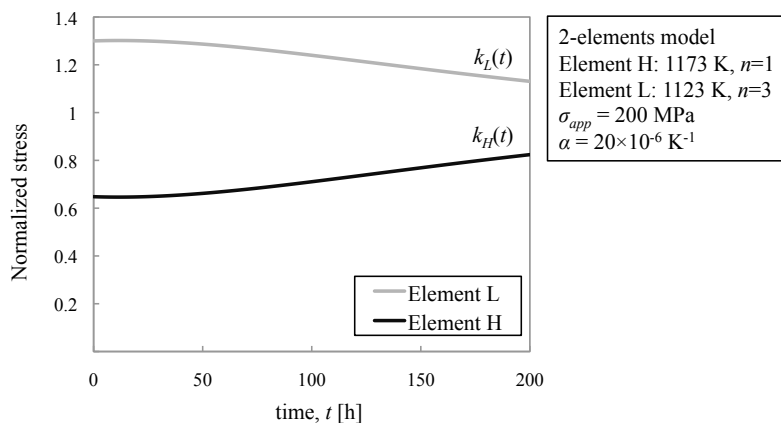


図 II-27 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の各要素（H および L）に生じる応力の経時変化（ $\sigma_{app}=200$ MPa）

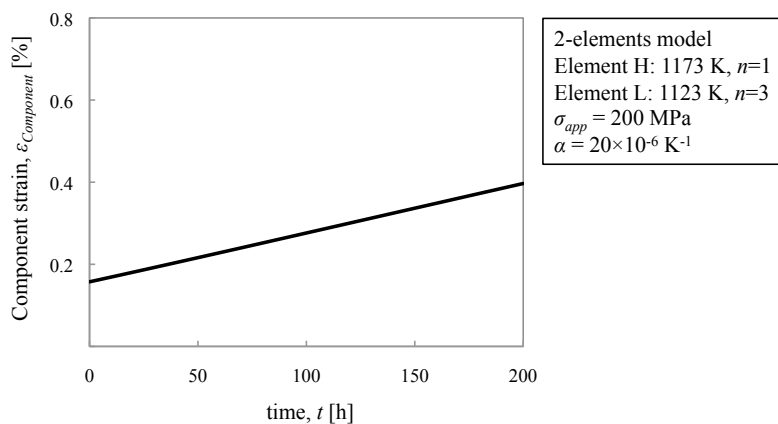


図 II-28 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化（ $\sigma_{app}=200$ MPa）

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

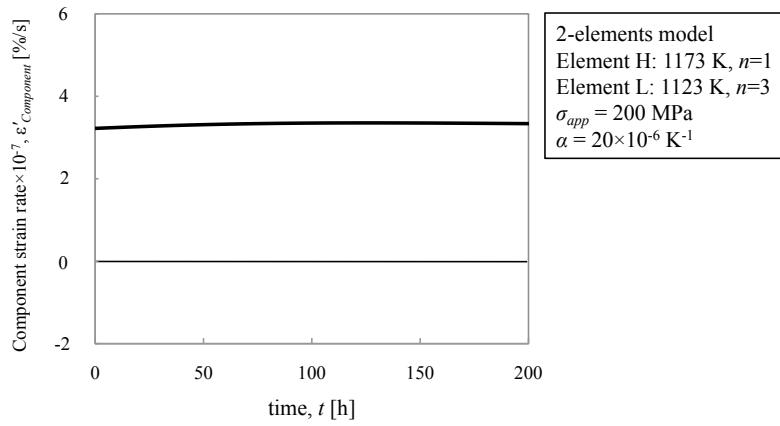
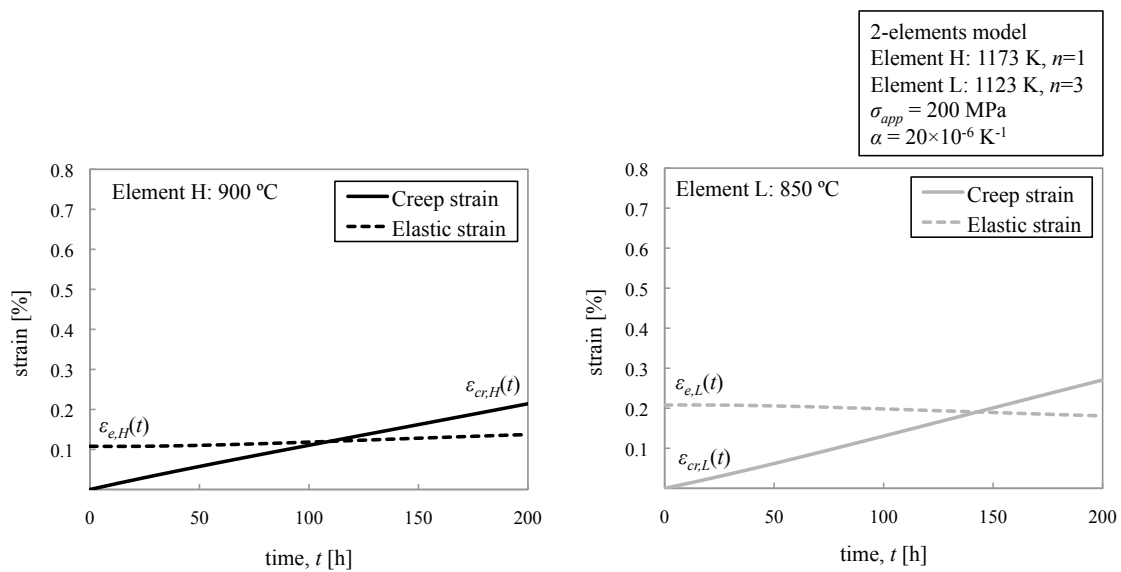


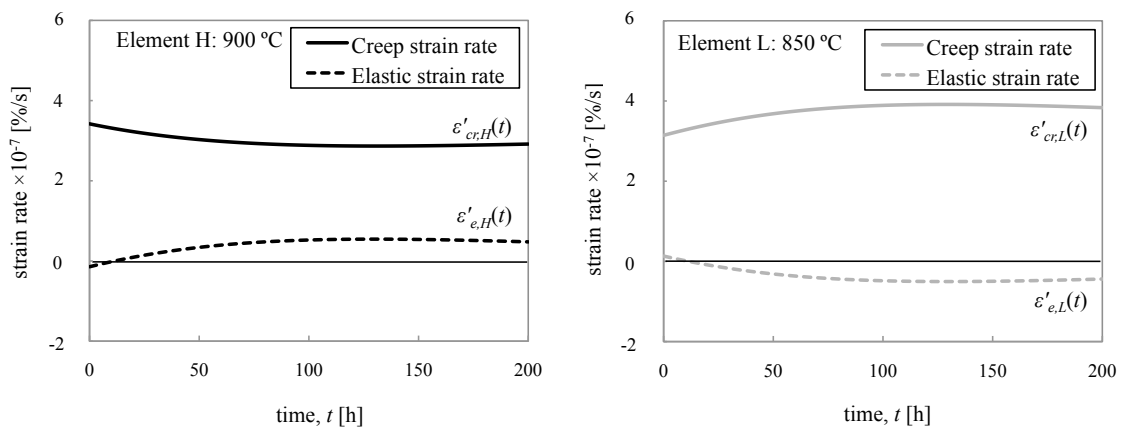
図 II-29 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみ速度の経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa)



(a) Element H

(b) Element L

図 II-30 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の各要素のひずみ成分の経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa), (a)要素 H および(b)要素 L

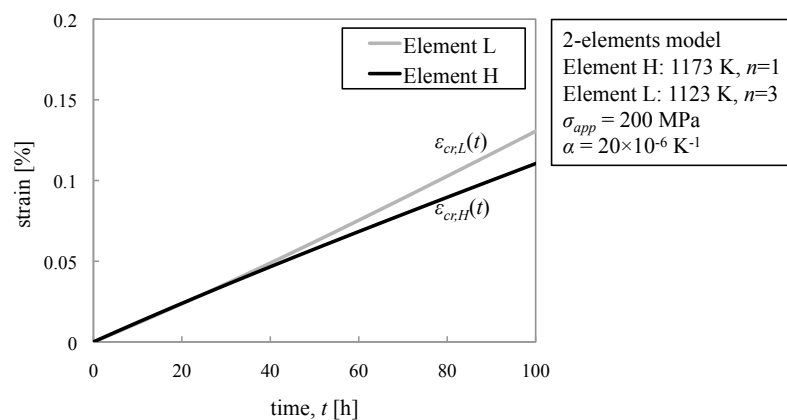


(a) Element H

(b) Element L

図 II-31 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の各要素のひずみ速度成分の経時変化 ($\sigma_{app}=200$ MPa), (a)要素 H および(b)要素 L

図II-26の複合二要素モデルによる解析は、II-4-1節で実施した中空構造をもつ超合金基材試験片に対して実施したTGC試験の特徴を単純化したものである。また、その解析の際に用いた物性値ならびに解析条件はII-4-1節で用いたInconel 738超合金とTGC試験の試験条件を意識したものであった(表II-5参照)。ここでは、本節の解析結果とII-4-1節の実験結果とを比較する。まず、II-4-1節の実験結果として、TGC試験中に測定した非弾性ひずみ(室温状態の試験片寸法を測定することにより得られた永久ひずみに相当する)の発達挙動が、燃焼ガスの上流側(高温側)と下流側(低温側)とで異なり、下流側(低温側)の非弾性ひずみの大きさが上流側(高温側)を上回ることが明らかとなった(図II-13参照)。それに対して、複合二要素モデルによる解析の結果、図II-32(図II-30の結果を再整理したもの)に示すとおり、低温側の要素Lで高温側の要素Hよりも大きなクリープひずみが生じ、それは時間とともにより顕著になることが明らかとなった。TGC試験中に生じた試験片のクリープ変形は、試験片が徐荷され室温状態に戻った後も永久変形として残り続ける可能性が高く、クリープ変形量がより大きい部位ではそれに応じて永久変形量もより大きくなると考えられる。従って、図II-13の実験結果が得られた理由のひとつとして、試験中に生じたクリープ変形量の違いを挙げることができる。また、一連の解析結果から、熱応力を考慮した場合と熱応力を考慮していない場合とで全く異なる結果を得た。特にクリープひずみの解析結果において、熱応力を考慮した場合(図II-30参照)では、先に述べたとおり、低温側要素Lのクリープひずみが高温側要素Hのクリープひずみを上回るという重要な結果を得たが、熱応力を考慮しない場合(図II-18参照)では、そのような結果は得られなかった。つまり、TGC試験中の基材のクリープ変形挙動は、熱応力に強く影響されるといえる。基材内に生じる熱応力は、基材内の温度分布(および、それによって変化する物性値)に依存するものであり、次節からは、より一般的な温度分布についても扱うことのできる解析モデルを構築し解析を行なう。

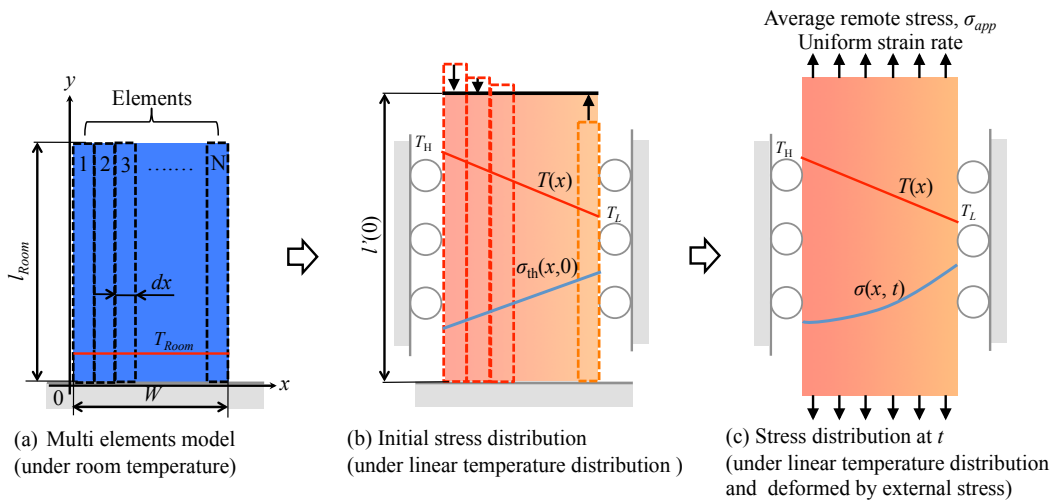


図II-32 階段状温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の各要素(HおよびL)のクリープひずみの経時変化(図II-30より短時間側の結果のみを表示)

II-4-2-2 任意の温度分布を有する高温部材のクリープ変形 (多要素モデル)

II-4-2-2-1 解析モデル

ここでは、II-4-2-1 で構築した複合二要素モデルを、任意の温度分布を有する部材のクリープ変形を解析するモデルへと拡張する。解析の対象は、図II-3 3に示すような有意な温度勾配下で引張荷重を受ける幅 W の二次元平板であり、この二次元平板を x 方向に N 分割した微小板要素の集合体として扱う。各要素の位置は $x(0 \leq x \leq W)$ によって表し、板要素の幅を $dx(=W/N)$ 、それらの室温における長さは全要素で等しく l_{Room} とする。



図II-3 3 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する構造体モデル (多要素モデル)

解析の工程は、複合二要素モデルの場合と同様に、まず外部負荷のみによって生じる部材の応力状態を、次に温度勾配によって生じる部材内部の熱応力状態をそれぞれ求めたのち、その両者を重ね合わせた応力状態のもとで生じる部材の変形を解析する。解析モデルの境界条件ならびに制限を下記にまとめる。

- ・解析対象である二次元平板 (モデル部材) の長手方向 (y 方向) の寸法は、横方向 (x 方向) に比べて十分に長い。
- ・外部負荷および、熱変形によるモデル部材の変形は、 y 方向の変形が支配的であるとみなし、 y 方向の変形のみを考える。
- ・モデル部材の応力は、 y 方向の応力 (負荷軸と垂直な断面に生じる応力) のみを考える。
- ・モデル部材は x 方向の位置によらず、全ての断面で様なひずみ速度のもとで変形する。
- ・モデル部材の x 方向の変位は拘束され、曲りは生じない。
- ・モデル部材の x 方向の変位拘束による新たな応力の発生は考えない。
- ・モデル部材全体としての変形は、弾性変形とクリープ変形から構成される。
- ・クリープ変形はアレニウスタイプの定常クリープ構成式に従う。

1) 外部負荷のみによって生じる応力状態

まず、外部負荷のみによる応力状態 $\sigma_m(x, t)$ を求める。II-4-2-1-1と同様に、外部負荷によって生じるモデル部材のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{Component, m}(t)$ は、弾性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{e,m}(x, t)$ とクリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{cr,m}(x, t)$ の和からなり、その値は部位によらず一定であるとすれば、

$$\dot{\epsilon}(t) = \dot{\epsilon}_{e,m}(x, t) + \dot{\epsilon}_{cr,m}(x, t) = Const. \equiv \dot{\epsilon}_{Component, m}(t) \quad (II-23)$$

ここで、弾性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{e,m}(x, t)$ は、

$$\dot{\epsilon}_{e,m}(x, t) = \frac{1}{E(x)} \frac{d\sigma_m(x, t)}{dt} \quad (II-24)$$

であり、ここで、 $E(x)$ は部材各位置における弾性係数、 $\sigma_m(x, t)$ は任意時刻における各要素の応力状態である。クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{cr,m}(x, t)$ は、次式により表せる。

$$\dot{\epsilon}_{cr,m}(x, t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT(x)}\right) \cdot \sigma_m(x, t)^n \quad (II-25)$$

ここで $T(x)$ は各要素の温度、 C は材料定数をそれぞれ表している。一方、次式で表される力のつり合い条件を満たす必要がある。

$$\int_0^W \sigma_m(x, t) \cdot B dx = \sigma_{app} \cdot B \cdot W \quad (II-26)$$

よって、外部負荷による応力状態 $\sigma_m(x, t)$ は、II-4-2-1-1と同様に式(II-23)～式(II-26)を連立させて解くことにより求められる。

2) 熱応力

次に部材内部の熱応力 $\sigma_{th}(x, t)$ を求める。このモデルが加熱され各要素の温度が $\Delta T(x)$ だけ上昇した状態を考える。各要素の初期状態 ($t=0$) における熱応力は、それぞれの温度変化により自由に熱変形した各微小板要素を曲り無く $l'(0)$ の長さに拘束する場合に生じる応力に相当する。熱膨張係数を α (温度によらず一定) とすれば、初期状態における各要素の熱応力 $\sigma_{th}(x, 0)$ は、

$$\sigma_{th}(x, 0) = \frac{l'(0) - l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T(x))}{l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T(x))} E(x) \quad (II-27)$$

と表すことができる。ここで、熱応力は内部応力であり、内部応力の総和は0であることから、

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

$$\sum_{i=1}^N \frac{l(0) - l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_i)}{l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_i)} E_i \cdot dA_i = 0 \quad (\text{II-28-1})$$

の関係を満たす必要がある。ここで、 ΔT_i 、 E_i および dA_i は、それぞれ*i*番目の要素の温度変化、弾性係数および断面積を表している。式(II-28-1)より、各要素が温度変化した直後のモデル部材の長さ $l(0)$ は、次式により表すことができる。

$$l(0) = l_{Room} \frac{\sum_{i=1}^N E_i dA_i}{\sum_{i=1}^N \frac{E_i dA_i}{1 + \alpha \cdot \Delta T_i}} \quad (\text{II-28-2})$$

式(II-27)および式(II-28-2)から初期状態における各要素の熱応力 $\sigma_{th}(x, 0)$ が求められる。次に、この熱応力を駆動力とするクリープ変形について考える。部材内で位置 x にある要素の時刻 t が0から Δt まで変化する間のクリープひずみ $\varepsilon_{cr,th}(x, \Delta t)$ は式(II-8)と同様に

$$\varepsilon_{cr,th}(x, \Delta t) = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT(x)}\right) \sigma_{th}(x, 0)^n \Delta t \quad (\text{II-29})$$

により表される。よって、時間 t 経過後、位置 x における要素に生じるクリープひずみ $\varepsilon_{cr,th}(x, t)$ は、複合二要素モデルの場合(式(II-13))と同様に、 $t=0$ から $t=t$ までのクリープひずみの総和として、次式によって近似計算することで求められる。

$$\varepsilon_{cr,th}(x, t) = \int_0^t C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT(x)}\right) \sigma_{th}(x, t)^n dt \quad (\text{II-30})$$

本モデルでは、部材全体が一様に変形する状態を考えると、 N 個の要素の長さはすべて等しく保たれる必要がある

$$l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_1 + \varepsilon_{cr,th}(1, t) + \varepsilon_{e,th}(1, t)) = \dots = l_{Room}(1 + \alpha \cdot \Delta T_i + \varepsilon_{cr,th}(i, t) + \varepsilon_{e,th}(i, t)) \equiv l(t) \quad (\text{II-31})$$

$i = 2, 3, \dots, N$

を満たさなければならない。ここで $\varepsilon_{cr,th}(i, t)$ および $\varepsilon_{e,th}(i, t)$ はそれぞれ*i*番目の要素中に熱応力によって生じるクリープひずみと弾性ひずみである。 $\varepsilon_{e,th}(i, t)$ によって生じる熱応力(内部応力)の総和は0であり、次式の関係を満たす必要がある。

$$\varepsilon_{e,th}(1, t) \cdot E_1 \cdot dA_1 + \varepsilon_{e,th}(2, t) \cdot E_2 \cdot dA_2 + \dots = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{e,th}(i, t) \cdot E_i \cdot dA_i = 0 \quad (\text{II-32})$$

式(II-31)と式(II-32)を組み合わせると要素数 N 個の連立方程式になる。これより N 個の未知数

$\varepsilon_{e,th}(i, t)$ が求められる。よって、熱応力 $\sigma_{th}(x, t)$ は次のように評価される。

$$\sigma_{th}(i, t) = \varepsilon_{e,th}(x, t) \cdot E(x) \quad (II-33)$$

$t \neq 0$

3) 外部負荷と熱応力が重畳する応力状態におけるモデル部材の変形

以上の計算過程および計算結果を組み合わせて、外部負荷と熱応力が重畳する条件下でのモデル部材の変形について解析するモデルを構築する。解析対象とする時刻 t ($t \neq 0$) よりも Δt だけ前の時刻における外部負荷によって生じる応力状態 $\sigma_m(x, t-\Delta t)$ を式 (II-23)～式 (II-26)によって求める。同様に、熱応力により生じる応力状態 $\sigma_{th}(x, t-\Delta t)$ をと式(II-27)～式 (II-33)によって求める。これらの結果を利用して、外部負荷が作用すると同時に部材内部で熱応力が生じている場合の、位置 x 、時刻 t におけるクリープひずみ $\varepsilon_{cr}(x, t)$ は、次式)のように表すことができる。

$$\varepsilon_{cr}(x, t) = \int_0^t C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT(x)}\right) (\sigma_m(x, t) + \sigma_{th}(x, t))^n dt \quad (II-34)$$

一方、式(II-19)に相当する部材全体が一様に変形する条件は

$$l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T_1 + \varepsilon_{cr}(1, t) + \varepsilon_e(1, t)) = \dots = l_{Room} (1 + \alpha \cdot \Delta T_i + \varepsilon_{cr}(i, t) + \varepsilon_e(i, t)) \equiv l(t) \quad (II-35)$$

$i = 2, 3, \dots, N$

であり、 $\varepsilon_{cr}(i, t)$ と $\varepsilon_e(i, t)$ はそれぞれ i 番目の要素に生じるクリープひずみと弾性ひずみである。

また式(II-20)に相当する力のつり合い条件式は

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_e(i, t) \cdot E_i \cdot dA_i = \sum_{i=1}^N \sigma_{app} \cdot dA_i \quad (II-36)$$

で与えられることから、これらを各要素中の応力に関連する弾性ひずみ $\varepsilon_e(i, t)$ に対する N 元連立方程式として解くことができる。これにより、任意の位置 x の応力状態 $\sigma(x, t)$ も次式により評価することができる。

$$\sigma(x, t) = \varepsilon_e(x, t) \cdot E(x) \quad (II-37)$$

複合二要素モデルと同様に、各部位の応力状態を表す無次元パラメータとして $k(x, t)$ を次式のように定義する。

II 部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

$$\frac{\sigma(x,t)}{\sigma_{app}} = k(x,t) \quad (\text{II-38})$$

なお、 $\varepsilon_e(i, t)$ の計算結果を式(II-35)に代入することで部材全体の長さ $l'(t)$ が計算され、部材全体部材全体のひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ は

$$\varepsilon_{Component}(t) = \frac{l'(t) - l'(0)}{l'(0)} \quad (\text{II-39})$$

により計算される。一連の計算を全ての位置（要素） x について、目的の時刻 t まで時間刻み幅 Δt 毎に逐次計算することで、このモデル部材の変形解析を行なうことができる。

以上の多要素モデルに基づき、温度分布を持ち内部に熱応力を生じている基材が引張の外部負荷を受ける際の変形解析を行なう。ここでは、II-3章で実施した TBC 試験片に対する TGC 試験の条件を反映した解析条件を設定した。TGC 試験中の試験片基材内部の温度分布を、上流側（高温側）から下流側（低温側）に向かって線形的に変化するものと仮定して、解析条件として、モデル部材内部の温度は板幅方向（ x 方向）の位置に依存して T_H から T_L の間で線形的に変化する温度勾配（ $T_H > T_L > T_{Room}$ ）を持つものとし、各位置の温度 $T(x)$ を次式のように与えた。

$$T(x) = T_H - (T_H - T_L) \frac{x}{W} \quad (\text{II-40})$$

同様に、各点の弾性係数も位置（温度）によって E_H から E_L まで線形的に変化するものとし（ $E_H < E_L$ ）、各点の弾性係数 $E(x)$ を次式のように与えた。

$$E(x) = E_H + (E_L - E_H) \frac{x}{W} \quad (\text{II-41})$$

また、クリープ指数も部材の位置（温度）によって線形的に変化するものとした。複合二要素モデルと同様に、本論文で解析対象として想定する Ni 基の耐熱超合金とその使用条件を考慮し、生じ得る変形機構^{II-10)}として、最も高い温度（ T_H ）の要素で拡散クリープ（ $n = 1$ ）を、最も低い温度（ T_L ）の要素で転位クリープ（ $n = 3$ ）をそれぞれ仮定した。計算の簡単のため、クリープ指数は部材の位置（温度）のみに依存し、 $n = 1$ から $n = 3$ まで線形的に変化するものとして与えた。解析に用いた物性値を表 II-6 にまとめた。これらは Inconel 738 の既存のクリープ変形データ^{II-7)-II-9)}を参考に設定した。実際の解析は、分割要素数 N を 50 とし、逐次計算の時間刻み Δt を 1 秒として、パーソナルコンピュータにて実施した。解析プログラムは Microsoft Visual C++ 2010 Express を使用して C 言語にて記述した。

表 II-6 解析に用いた物性値
(線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合)

T_H [K]	T_L [K]	E_H [GPa]	E_L [GPa]	n (at T_H)	n (at T_L)	α [1/K]	Q [J/mol]	R [J/mol·K]	N
1293	1233	108	114	1	3	20×10^{-6}	289×10^3	8.31	50

II-4-2-2-2 解析結果

まず、外部負荷が作用しない ($\sigma_{app} = 0$ として解析) 場合の解析結果を図 II-3 4 ~ 図 II-3 6 に示す。一連の解析結果において、モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され熱変形し、一様変形条件を満たした瞬間を時刻 0 とするとともに、そのときのモデル部材の状態をもってひずみの値 0 としている。図 II-3 4 はモデル部材内の (熱) 応力分布 $\sigma(x, t)$ の時間変化を表している。この図では、横軸に板幅方向の位置 x を板幅 W によって無次元化したパラメータ x/W をとっている。図 II-3 4 より、 $t = 3$ 秒の時点で $x/W = 0$ では約 60 MPa の圧縮の熱応力が、 $x/W = 1$ では約 60 MPa の引張の応力がほぼ線形的に分布している。この分布は、時間とともに特に高温域で大きく緩和していき、 $t = 200$ 時間の時点で $x/W = 0.2$ 以下の領域では、応力がほぼ 0 の状態となる。特徴的なのは、先に述べた応力緩和の過程において、最大の引張の熱応力が生じる位置は常に $x/W = 1$ (最低温度の位置) であるのに対して、最大の圧縮の熱応力が生じる位置は、 $x/W = 0$ (最高温度の位置) から徐々に部材内部へと移動することである。図 II-3 5 はクリープひずみ $\epsilon_{cr}(x, t)$ の計算結果であり、高温側では圧縮のクリープひずみが、低温側では引張のクリープひずみがそれぞれ時間とともに発達していく様子がわかる。特に高温側において圧縮クリープを示す領域の拡大が顕著である。また、位置によってクリープひずみの絶対値は大きく異なるが、結果として部材全体としてのひずみ $\epsilon_{Component}(t)$ は図 II-3 6 に示すように圧縮側に変形、すなわち収縮する (熱変形後の状態 $l'(0)$ から収縮の意、 $l'(t) < l_{Room}$ ではない)。この変形の程度は複合二要素モデル (最高温度 T_H および最低温度 T_L 二段の階段状の温度分布) の場合 (図 II-2 2 参照) と比較して約 2/3 であった。この結果より、部材内温度分布は、部材全体の応力緩和や熱応力の分布に対して強い影響力を持つといえる。

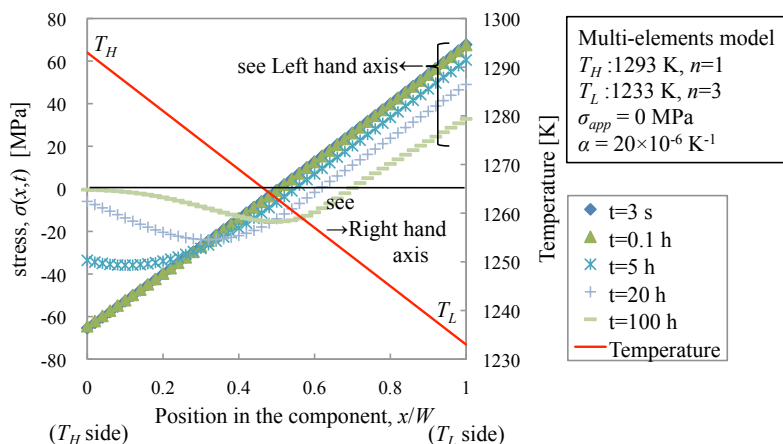


図 II-3 4 線形温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の
応力分布の経時変化 ($\sigma_{app} = 0$ MPa)

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

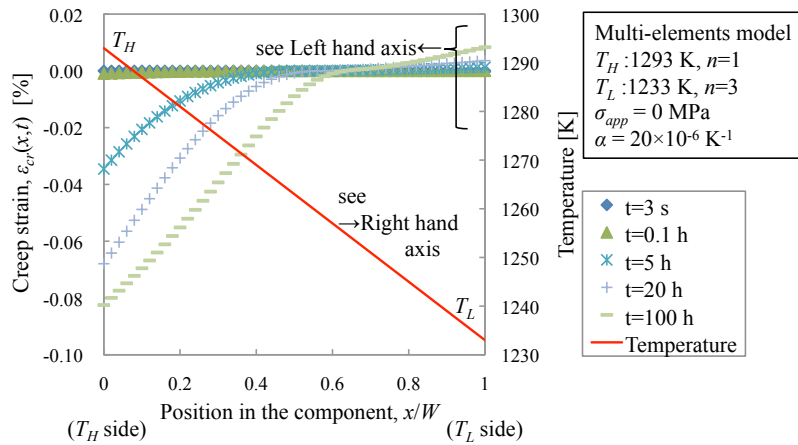


図 II-35 線形温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合のクリープひずみ分布の経時変化 ($\sigma_{app}=0$ MPa)

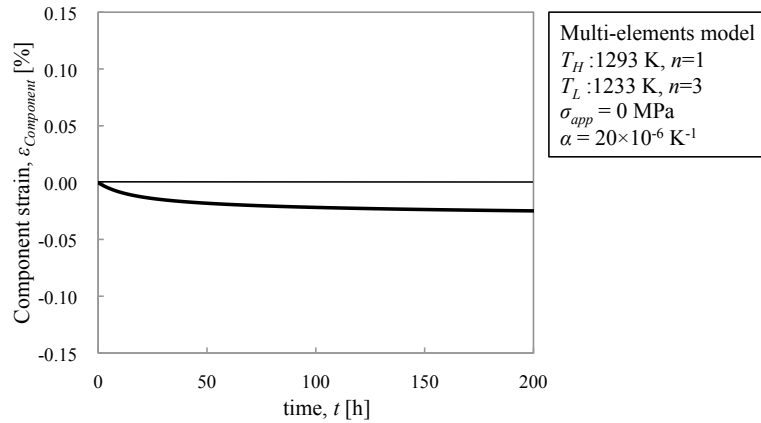
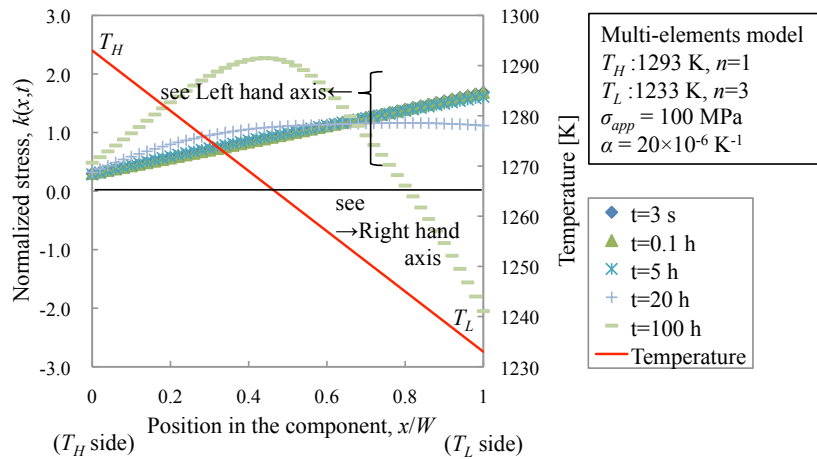


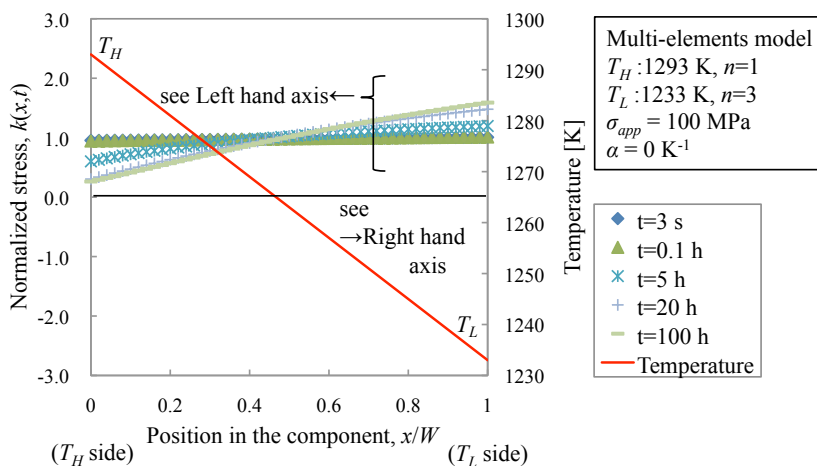
図 II-36 線形温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化 ($\sigma_{app}=0$ MPa)

次に、 $\sigma_{app} = 100$ MPa とした解析結果を図 II-37～図 II-39 に示す。この解析条件は、TBC 試験片に対する TGC 試験のひとつの条件に相当する。ただし、遮熱コーティング層の荷重分担能は無いものとする。一連の解析結果において、モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され熱変形し一様変形条件を満たしたのち、引張の負荷が開始される瞬間 (図 II-33 (b) 参照) を時刻 0 とするとともに、そのときのモデル部材の状態をもってひずみの値 0 としている。図 II-37 (a) は部材内の応力分布を式 (II-38) により正規化した値 $k(x,t)$ を時間の関数として示したものである。参考のため、図 II-37 (b) には熱応力を無視した場合の応力分布を示したが、両者の応力分布は大きく異なり、熱応力の効果が極めて重要であることがわかる。熱応力を考慮した場合の応力分布は、図 II-37 (a) より、負荷開始直後、部材高温側で $k(x,t) = 1$ を下回る (σ_{app} を下回る) 低い引張応力、低温側で $k(x,t) = 1$ を上回る高い引張応力を示す。高温側で応力が低下するのは、そこに生じる熱応力の効果 (図 II-34 参照) であると考えられる。また、応力分布

は時間とともに変化し、図II-3 7 (a)において、 $x/W = 0.3 \sim 0.4$ 程度の領域で引張の応力状態が、 $x/W = 0.3 \sim 0.9$ の領域で圧縮の応力状態がそれぞれ発達していく様子が観察される。これは、主として熱応力の緩和（図II-3 4 参照）による応力状態の変化と次に示すクリープ変形挙動に依存したものであろう。図II-3 8は部材内のクリープひずみ $\epsilon_{cr}(x, t)$ を示しており、時間とともに部材全体で引張のクリープひずみが増大し、特に部材の両端でそれが顕著であることがわかる。しかし、この解析モデルでは全要素が一様に変形する状態（各要素のひずみ速度が等しい状態）を規定しているため、その状態を満足するよう相対的にクリープひずみが大きな要素では圧縮の応力状態が、逆にクリープひずみが小さい要素では引張の応力状態が生じることになる。その結果、部材全体としてのひずみ $\epsilon_{Component}(t)$ は、図II-3 9に示すとおり、時間とともにほぼ直線的に引張のひずみが増加する。



(a) a case taking account of thermal stress



(b) a case taking no account of thermal stress

図II-3 7 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の応力分布の経時変化の計算例 ($\sigma_{app}=100$ MPa),
 (a)熱応力を考慮した場合および(b)熱応力を考慮しない場合

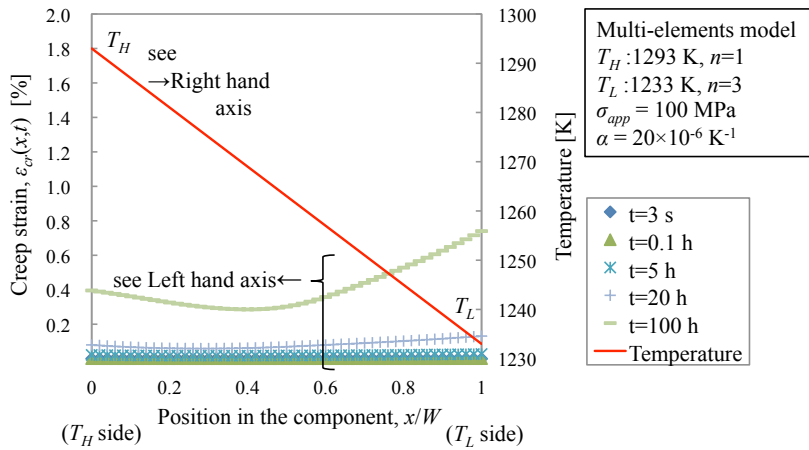


図 II-38 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合のクリープひずみ分布の経時変化の計算例 ($\sigma_{app}=100$ MPa)

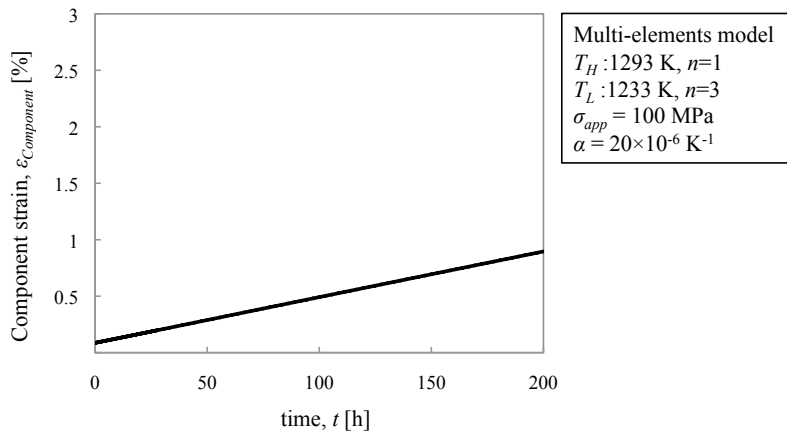


図 II-39 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化の計算例 ($\sigma_{app}=100$ MPa)

次に、同様の解析を $\sigma_{app} = 170$ MPa の条件のもとで実施した結果を示す。ここでも、時刻とひずみの値の原点は、モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され熱変形し一様変形条件を満たしたのち、引張負荷が開始される瞬間（図 II-3 3 (b)参照）とその時の値としている。図 II-4 0、図 II-4 1 および図 II-4 2 は、それぞれ、部材内の無次元応力分布 $k(x,t)$ 、クリープひずみ分布 $\epsilon_{cr}(x,t)$ および部材全体としてのひずみ $\epsilon_{Component}(t)$ の解析結果を表している。これら全ての結果は、先に述べた $\sigma_{app} = 100$ MPa の結果（図 II-3 7 ~ 図 II-3 9）とよく似た傾向を示す。すなわち、発生するひずみはより大きく、応力分布の時間変化はより顕著になるが、それらの変化の傾向は $\sigma_{app} = 100$ MPa の場合と $\sigma_{app} = 170$ MPa の場合とで同様のものといえる。ここで、両条件に共通する重要な結果は、部材内の応力分布において、その最大値および最小値を示す位置が時間とともに変動することである（図 II-3 7 (a) および図 II-4 0 参照）。なお、本節で構築した多要素モデルは、TGC 試験状態にある TBC 試験片の基材をモデル化したものあり、これらの解析結果と実際の試験結果との比較・検討は後の II-4-3 節にて行なう。

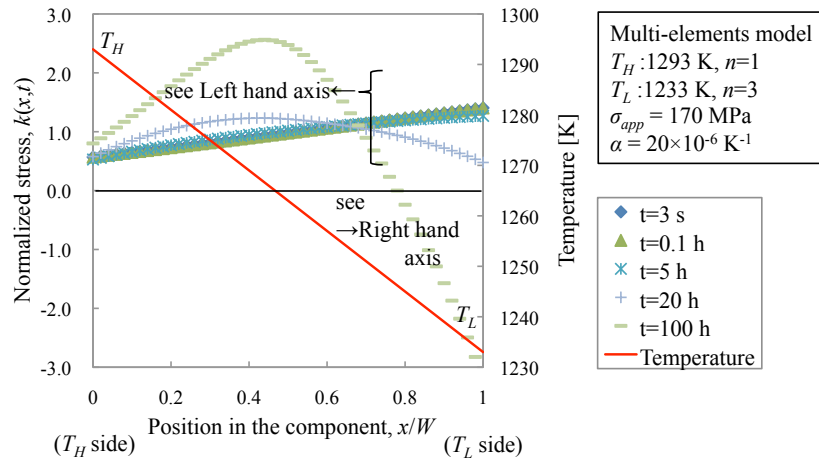


図 II-4 0 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の応力分布の経時変化の計算例 ($\sigma_{app}=170$ MPa)

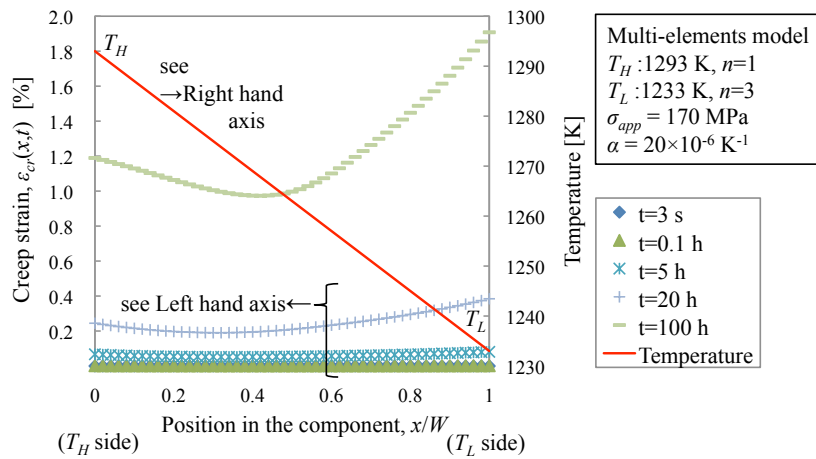


図 II-4 1 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合のクリープひずみ分布の経時変化の計算例 ($\sigma_{app}=170$ MPa)

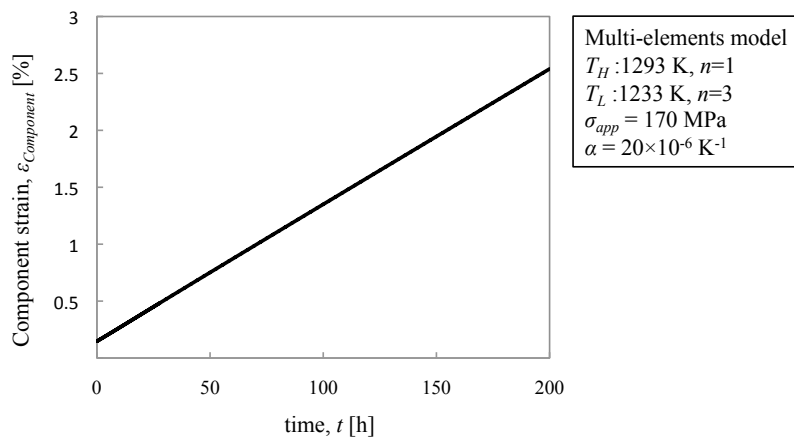


図 II-4 2 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化の計算例 ($\sigma_{app}=170$ MPa)

II 部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

II-4-2-3 温度勾配下の基材のクリープ変形に及ぼす温度勾配形状の影響

II-4-2-1 および II-4-2-2 では、それぞれ複合二要素モデルと多要素モデルによって、有意な温度勾配下で引張負荷を受ける基材のクリープ変形について解析を行なった。その結果、部材内部の温度勾配によって生じる熱応力が部材のクリープ変形挙動に強い影響を及ぼしていることが明らかとなった。しかし、いずれのモデルにおいても、TGC 試験の状態から抽出した限られた温度条件の下でしか解析を行っていない。そこで本節では、温度条件を系統的に変化させて解析を行ない、基材のクリープ変形挙動に及ぼす温度勾配形状の影響について検討を行なう。解析は II-4-2-2 と同様に、図 II-3 3 の多要素モデルにて線形の温度分布を想定して行なった。すなわち、各要素の温度および弾性係数は、それぞれ式 (II-40) および式 (II-41) に従って変化し、クリープ指数も最高温度の要素における $n = 1$ から最低温度の要素における $n = 3$ まで線形的に変化する状態を考える。解析の温度条件として、表 II-7 に示す平均温度 $T_{mean} = (T_H + T_L)/2$ 、および温度差 $\Delta T = T_H - T_L$ が異なる 9 組を設定した。引張の外部負荷によって生じる応力の平均値 σ_{app} は 100 MPa とした。解析に用いた物性値は表 II-8 に示すとおりである。

表 II-7 解析を行なった温度勾配形状
(線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合)

$T_H - T_L$ [K]		T_{mean} [K]		
$E_H - E_L$ [GPa]		1163	1263	1363
ΔT [K]	60	1193-1133	1293-1233	1393-1333
		118-124	108-114	98-104
	180	1253-1073	1353-1173	1453-1273
		112-130	102-120	92-110
	360	1343-983	1443-1083	1543-1183
		103-139	93-129	83-119

表 II-8 解析に用いた物性値
(線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合)

n (at T_H)	n (at T_L)	α [1/K]	Q [J/mol]	R [J/mol·K]	N
1	3	20×10^{-6}	289×10^3	8.31	50

一連の解析から得られた部材全体としてのひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ の時間変化を図 II-4 3 に示す。ここでは、温度条件の平均温度 T_{mean} 毎に結果をまとめている。先ほどまでと同様に、時刻とひずみの値の原点は、モデル部材の各要素が所定の温度まで加熱され熱変形し一様変形条件を満

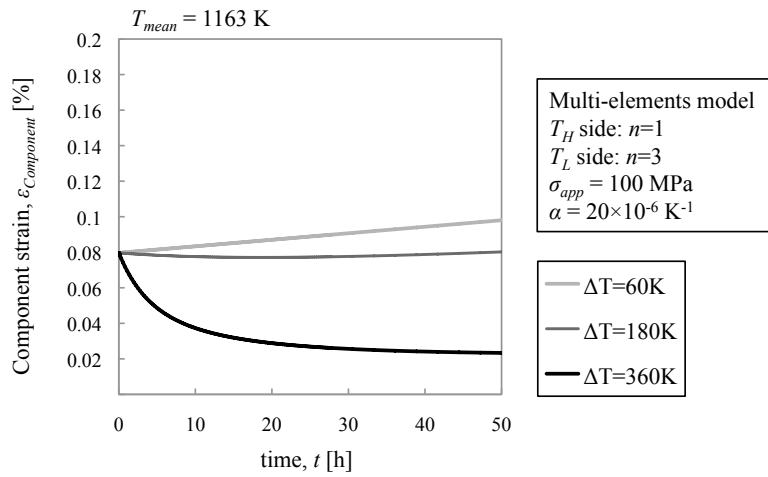
たしたのち、引張負荷が開始される瞬間（図II-3 3(b)参照）とその時の値とした。図II-4 3において注目すべき結果は、いくつかの条件において、引張の外部負荷を加えているにもかかわらず、負荷開始直後にひずみの減少、すなわち全長の収縮を示す（熱変形後の状態 $l(t)$ から収縮の意、 $l(t) < l_{Room}$ ではない）ことである。そのような挙動を示した条件では、多くの場合、負荷時間の経過とともに引張側にひずみが増加し、通常の引張のクリープ変形挙動へと移行する。しかし、図II-4 3(a)の平均温度 $T_{mean} = 1163 \text{ K}$ ($890 \text{ }^\circ\text{C}$)、温度差 $\Delta T = 360 \text{ K}$ とした場合、ひずみが増加に転じることは無く、この挙動は、先に示した外部負荷無しの場合、つまり熱応力のみによって生じるクリープ変形の解析結果（図II-3 6参照）と類似している。さらに、図II-4 4に示すとおりクリープひずみ分布および応力分布の特徴にも熱応力のみの場合の解析結果（図II-3 4および図II-3 5参照）と共通点がみられ、いずれも $x/W = 0$ （高温側）において時間とともに圧縮のクリープひずみが増大し、圧縮の応力が緩和していくことがわかる。これらのことから、図II-4 3のいくつかの条件でみられる部材長さの収縮挙動は、温度勾配によって部材内部に生じた圧縮の熱応力の効果によるものであると考えられる。また、図II-4 3では、平均温度 T_{mean} によらず、温度差 ΔT が大きい程、負荷開始直後の引張ひずみの減少量が大きく、ひずみが引張側に増加を開始するまでに要する時間が長くなっており、温度差 ΔT が大きいほど熱応力による部材の収縮効果が相対的に大きくなることがわかる。一方で、平均温度 T_{mean} については、 T_{mean} が高いほど、部材の収縮効果は小さくなる傾向にある。

以上のことから、線形的な温度勾配を持つ部材が引張の外部負荷を受けているとき、部材には温度勾配に起因した熱応力によって部材を収縮させようとする効果と、引張の外部負荷によって部材を伸長させようとする効果とが同時に作用しており、そのバランスが温度条件によって敏感に変化することがわかった。温度勾配の温度差が大きく平均温度が低いほど、部材を収縮させる効果が相対的に高まることが明らかとなった。

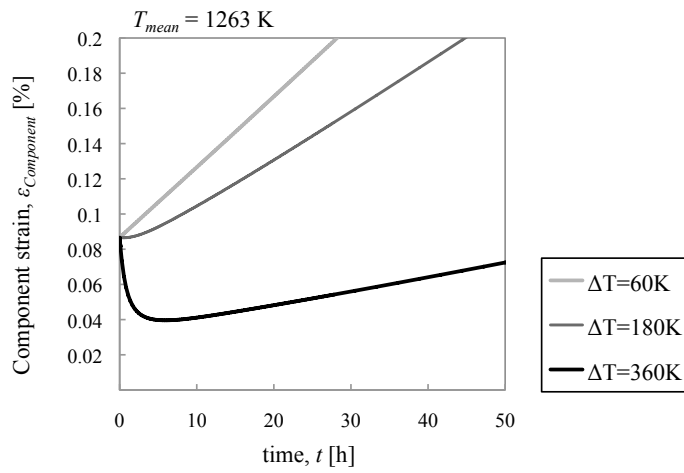
II-4-3 TGC 試験中の TBC 部材の損傷

II-3章では、TBC 皮膜付きの試験片に対して TGC 試験を実施した結果、試験片の TBC 皮膜（トップコート）表面にき裂発生が観察されると同時に、通常のクリープ試験形態よりも試験片の非弾性変形の進行が速いことが明らかとなった。そして負荷軸に垂直方向に伸びる TBC 皮膜のき裂の発生密度は燃焼ガス流れの上流側（高温側）よりも下流側（低温側）の方が高くなるという結果が得られた。一方、II-4章では、TGC 試験状態にある基材の負荷軸方向の変形に注目し、温度勾配下で引張の外部負荷を受ける場合のクリープ変形挙動について、基材単体試験片に対する実験を行なうとともに、試験状態を二次元平板により単純化したモデルを構築し、それを用いた数値解析を行なってきた。本節では、II-3章の実験結果について、II-4章で得られた結果をもとに考察を加える。

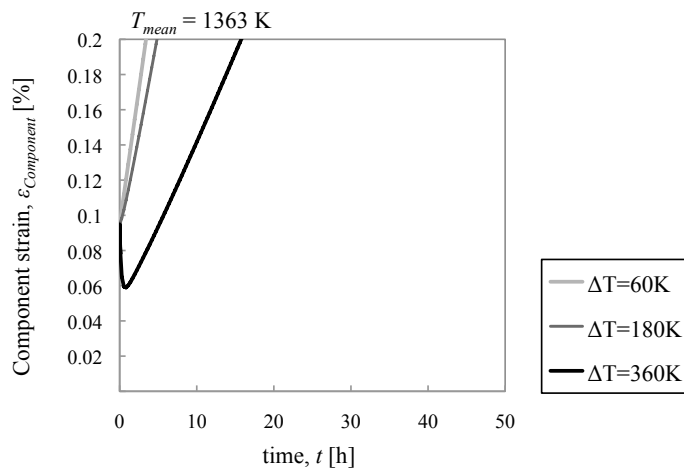
II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷



(a) $T_{mean} = 1163$ K



(b) $T_{mean} = 1263$ K



(c) $T_{mean} = 1363$ K

図 II-4 3 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体のひずみの時間的变化に及ぼす温度勾配形状 (表 II-7 参照) の影響 ($\sigma_{app}=0$ MPa),

(a) $T_{mean} = 1163$ K, (b) $T_{mean} = 1263$ K および (c) $T_{mean} = 1363$ K

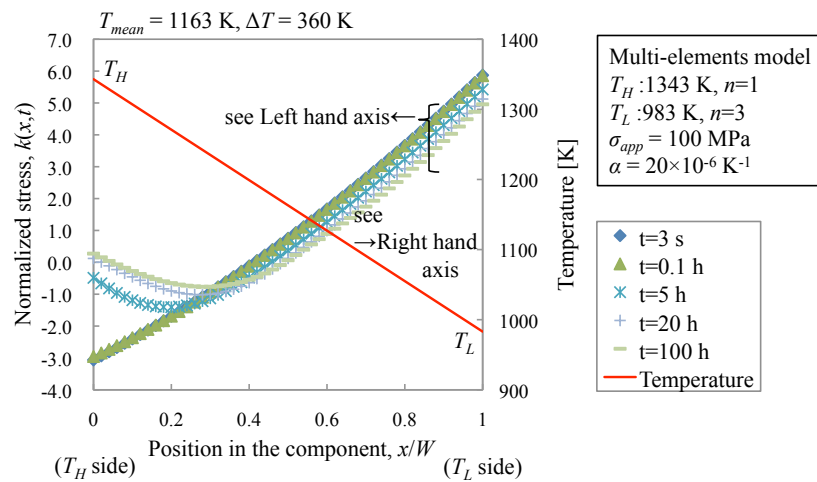
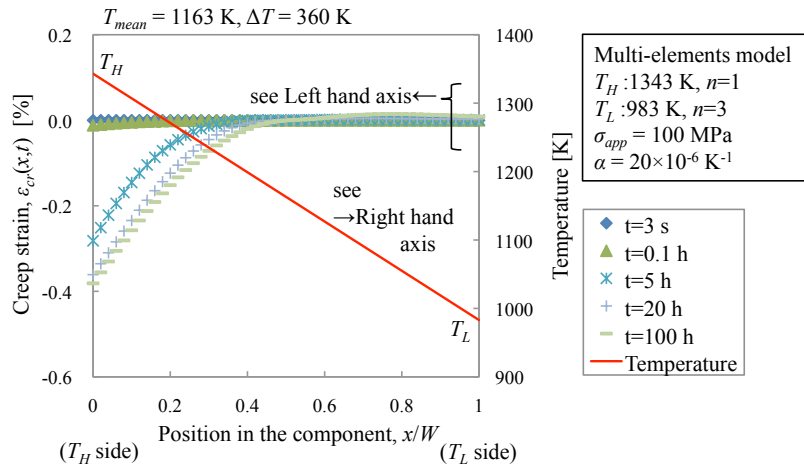


図 II-44 線形温度勾配の下で熱応力によりクリープ変形する場合の (a)クリープひずみ分布および(b)応力分布の経時変化 ($\sigma_{app}=0 \text{ MPa}$, $T_{mean}=1163 \text{ K}$, $\Delta T=360 \text{ K}$)

II-4-3-1 TBC 皮膜の損傷に及ぼす基材変形の影響

TGC 試験中の光学顕微鏡観察および非弾性変形の時間的変化を調査した図 II-8 および図 II-9 の結果より, TGC 試験を実施した試験片のうち, クリープ試験応力が高い 100 および 170 MPa の試験片では, TBC 表面にき裂が観察された. き裂は主として, 負荷軸方向に開口する (負荷軸と垂直方向に伸びる) き裂であり, 試験サイクル数の増加および試験片長さの伸長に伴い, き裂開口量はより大きく, き裂長さはより長く成長するとともに, 新たなき裂の発生も認められた. 図 II-9 中には, TGC 試験中の試験片の観察結果に基づいて, TBC 表面から初めてき裂が観察された点を『*』により示し, それは, 試験応力 170 MPa の条件では約 2 時間, 100 MPa の条件では約 11 時間の時点であった. 図 II-9 の結果によれば, 室温における試験片全長の非弾性ひずみが約 0.2 % を超えた時点で, き裂が発生している. II-4-2-2 では, TGC 試験中の基材のクリープ変形について『多要素モデル』を用いてその力学状態を解析的に検討した. 解析では, 試験片の変形が最も顕著になる TGC 試験の最高温度ステップの状態 (TSIT = 1533 K)

を考え、試験片標点部（長さ 18 mm）の基材を図 II-3 3 の二次元平板モデルとして解析を行なった。ここでは、部材内の温度分布（位置）に依存した応力状態ならびにクリープ・弾性ひずみ状態が発達し、それが時間とともに変化するが、解析モデルでは部材の一様変形状態（曲りが生じない）を考えており、部材内でクリープひずみ量に応じた弾性的なひずみが生じることでこの条件を満たしている。その結果、モデル部材全体としては、図 II-4 5（図 II-3 9 および図 II-4 2 をまとめて再整理したもの）に示すひずみ $\varepsilon_{Component}(t)$ が生じる。試験応力 170 MPa の TGC 試験において TBC 表面で初めてき裂が観察されたときの試験時間は約 2 時間であるため、高温ステップの累積時間は 1 時間である。図 II-4 5 の解析結果において 1 時間の時点での $\varepsilon_{Component}(t)$ の値は、 $\sim 0.16\%$ である。同様に、試験応力 100 MPa の条件では $\sim 0.11\%$ （5.5 時間）となる。これらはいずれも TBC トップコート単体の引張破断ひずみ^{II-11}と同等の値であり、両試験条件とも、TGC 試験中の基材の負荷軸方向の変形は、TBC 皮膜の変形が追従できないレベルに到達しており、図 II-8 のような TBC 表面のき裂が十分に生じ得る状態であったと考えられる。

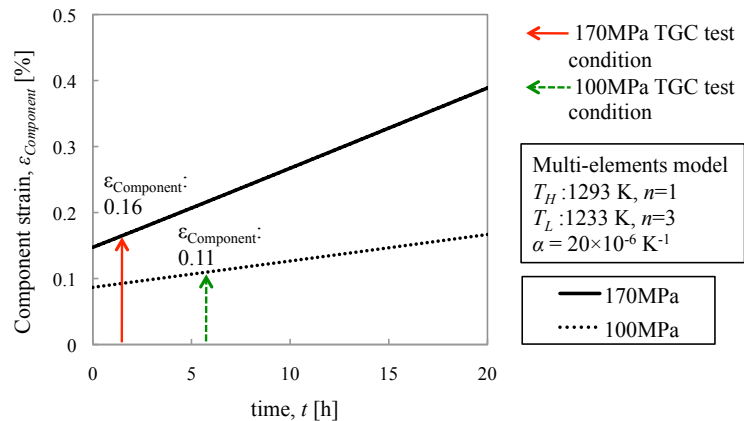


図 II-4 5 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の部材全体としてのひずみの経時変化 ($\sigma_{app}=170, 100$ MPa) と各 TGC 試験において TBC 表面にき裂が観察された条件に相当する時刻における部材全体のひずみの計算結果

また、図 II-9 の結果によれば、TGC 試験では通常のクリープ試験よりも非弾性変形の進行速度が高くなった。この背景としては、TGC 試験における熱サイクルの影響が考えられる。図 II-9 では 80 MPa の試験応力を負荷する TGC 試験において、熱サイクルの有無（低温ステップの有無）について変形挙動を比較している。この結果では、熱サイクル有りの試験では低温ステップで試験温度が低下する期間があるにもかかわらず、熱サイクル無しの試験よりも試験片の非弾性変形の進行速度が高い。これには、熱サイクルによって、ラチェット変形機構^{II-12}が働いていることが予想される。すなわち、外部から加えられた引張負荷による一次応力に、部材内の温度勾配により生じる二次応力（熱応力）が重畳され、それが熱サイクルとともに進行性的変形として生じる力学状態にあったとするならば、熱サイクルが無い条件に比べて変形の進行

速度が速くなると考えられる。一方で、部材内の温度勾配が無い場合でも、単結晶 Ni 基超合金のクリープ変形挙動について、試験温度一定の条件よりも熱サイクル条件のもとでより変形が顕著になるとの結果が報告されている^{II-13), II-14)}。これらの研究では、熱サイクル中の微視的構造の変化が認められ、そのクリープ変形挙動へ関与が指摘されている。本研究における熱サイクルの影響については、どのような機構が働いているのか、またそれら定量的にどの程度、部材の変形挙動に関与するのか、更なる検討が必要である。

TGC 試験終了後の試験片の断面観察から、負荷軸と垂直方向に伸びる TBC 皮膜のき裂密度を測定したところ、図 II-10 に示すように、燃焼ガス上流側（高温側）よりも下流側（低温側）でより多くのき裂が発生していることが明らかとなった。この背景として、クリープひずみの発達挙動が試験片部位によって異なることが挙げられる。図 II-46 は、TGC 試験条件のもとで解析を行なった結果のうち、 $x/W=1$ （低温側）と $x/W=0$ （高温側）で生じる負荷軸方向のクリープひずみの時間変化を表したものである（図 II-38 および図 II-41 より抜粋）。この解析結果より、両試験条件ともに、低温側の方が高温側よりも常に大きな引張のクリープひずみが生じており、その差が時間とともに拡大していることがわかる。解析モデルでは、負荷中の一様変形を仮定しており、実際の TGC 試験では、試験中は試験系からの拘束により一様変形に近い状態にあるが、その拘束が解かれた徐荷後には、TGC 試験中に生じた負荷軸方向のクリープひずみが永久ひずみとして存在し得る状態にある。従って、試験中により大きな引張のクリープひずみを生じた下流側（低温側）で、より大きな引張の永久ひずみを生じる可能性がある。これに関しては、II-4-1 節において基材単体試験片で実験結果と定性的に一致している（図 II-13 参照）。このことから、基材の負荷軸方向の永久ひずみ（変形）が下流側（低温側）で大きくなることで TBC 皮膜は基材変形に追従できず、皮膜のき裂発生がより顕著になると考えられる。

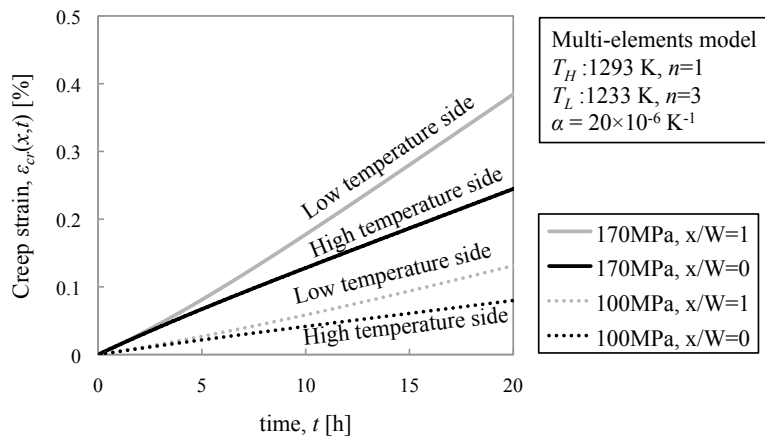


図 II-46 線形温度勾配の下で外部負荷と熱応力によりクリープ変形する場合の高温側 ($x/W=0$) および低温側 ($x/W=1$) の位置におけるクリープひずみの経時変化 ($\sigma_{app}=170, 100$ MPa)

II 部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

ここまでは、TBC 皮膜の損傷のうち、TBC 皮膜トップコート膜厚を貫く（負荷軸と垂直方向に開口する）き裂（図 II-8 参照）の発生について述べてきた。この形態のき裂は、主として TBC 皮膜／基材界面における基材の変位が TBC 皮膜の破断ひずみに達した場合に生じる。このような力学状態のもとで起こり得るもうひとつ重要な損傷形態は、TBC 皮膜のはく離である。実際、本研究の試験片の断面観察でも、TBC 皮膜のき裂に加えて TBC 皮膜のはく離も観察されている（図 II-10 (a),(c)参照）。TBC 部材が引張の負荷を受ける場合、基材の変形に伴い TBC 皮膜に生じる応力あるいはひずみが、『TBC 皮膜自身の破断の臨界値』に達するよりも早く『TBC 皮膜／基材界面のせん断破壊の臨界値』に到達すれば、皮膜のき裂ではなく界面のはく離が生じる*。しかし、両臨界値は、試験時間とともに、高温暴露による TBC 皮膜の膜質の変化（たとえば焼結）、界面の脆化（たとえば熱成長酸化物の発達）さらには負荷履歴によっても変化すると考えられ、単純に部材の力学状態のみによってどちらの損傷形態となるのか予測することは困難であり、I-4-2 節で提案した界面の密着強度測定などを利用した実験的検証も必要となる。また、TGC 試験を行なった図 II-10 (a)と通常の（均一温度の）クリープ試験を行なった図 II-10 (c)とを比較すると、図 II-10 (c)の通常のクリープ試験を行なった試験片の方が、界面のはく離が多く見られ、逆に膜厚を貫く皮膜のき裂は少ないことがわかる。本研究における通常のクリープ試験では、試験温度の制御に高周波誘導加熱装置を使用しており、試験中は金属基材が優先的に加熱され、基材温度 > TBC 皮膜（トップコート）温度の状態となる。I-5 章の結果によれば、基材の熱膨張係数 > TBC トップコートの熱膨張係数であり、さらに、基材が優先的に加熱されている状態では、両者の変形能の違いがより大きくなり界面を境に基材と TBC 皮膜の応力状態の違いがより顕著になると予想される。このことが、通常のクリープ試験において図 II-10 (c)のような TBC 皮膜の界面のはく離の発生を助長した可能性がある。一方、通常のクリープ試験において TBC 皮膜の膜厚を貫く形態のき裂発生が少ない点については、界面のはく離が生じることで基材変形から皮膜への負荷（あるいは、ひずみ）の伝達効率が低下し、この形態のき裂が発生しにくくなったと考えられる。以上の機構については、より詳細な検討が必要であるが、図 II-10 (a)と図 II-10 (c)との損傷の傾向が異なるという実験事実は、試験方法の重要性を改めて示した結果であると言える。

II-4-3-2 TBC 部材の損傷に対する温度勾配の効果

II-4-2-1 および II-4-2-2 の一連の解析結果より、温度勾配とそれによって生じる熱応力が、モデル部材の応力状態ならびに変形に対して、極めて重要な役割を果たすことが明らかとなった。たとえば、複合二要素モデルによる解析では、熱応力を考慮するか否かによって、高温側と低温側で生じるクリープひずみの大小関係が逆転する（図 II-18 および図 II-30 の比較）。また、

*TBC 皮膜のき裂および界面のはく離が生じる機構はこれに限らない。序-2-3-1 で述べたように、熱サイクルに起因するものなど他にも数多く存在する。

多要素モデルによる試験応力 100 MPa の TGC 試験の条件で実施した解析では、熱応力の有無によりモデル部材内部の応力分布が全く異なるものになった。たとえば、図 II-3 7 (a) に示したように、低温側では、負荷開始直後はもとの試験応力の 1.5 倍程度の高い引張応力状態を示すが、時間とともに圧縮側へと変化し 100 時間後にはもと試験応力の 2 倍の大きさの圧縮の応力状態となることがわかる。また、応力分布の時間的変化の過程において、応力が最大値、最小値を示す位置も移動している。この結果は、破壊の起点となり得る場所が、時間とともに変化する可能性があることを示唆している。II-4-2-3 では、温度勾配の形状（温度差と平均温度）によって、モデル部材の変形挙動が顕著に変化することを示した。図 II-4 4 では、線形の温度分布を持ち引張の外部負荷を受ける部材について、温度差と平均温度を系統的に変化させて解析を行なった結果を示しており、平均温度が高くかつ温度差が小さい条件の下では、引張方向の変形（伸長）が進行しやすくなるという結果を得た。この解析結果における重要な側面のひとつは、同じ温度差を持つ部材であっても、平均温度の上昇によって部材の引張方向の変形が急速に進行する可能性があるということである。これは運転温度の高温化を進めるガスタービンの高温部材はもちろんのこと、その他の多くの機械構造部材においても起こり得る状況といえる。一方で、図 II-4 4 では、引張負荷を加えているにもかかわらず引張変形が生じない温度条件も存在し、部材の熱膨張係数や温度勾配を考慮した上で、部材形状や冷却機構によって温度条件を適切に制御できれば、負荷中の経時変形を抑制する設計も実現できると考えられる。しかし、このような場合でも部材内部にはクリープひずみとそれに依存した応力分布が生じ（たとえば、図 II-4 5 参照）、当然その状態に応じた損傷が起こるため注意が必要である。いずれにしても、温度勾配は非常に重要な因子のひとつであり、温度勾配の影響を適切に評価したうえで、それを考慮した設計が強く望まれる。

TBC 試験片に対して実機環境を模した TGC 試験を実施した結果について、特に温度勾配に注目し、温度勾配下での基材変形との関係を解析モデルの計算結果と比較しながら議論してきた。その結果、温度勾配の効果によって負荷開始直後から基材内部に有意な応力分布が生じ、それが時間とともに変化し、その過程において、もとの試験応力をはるかに上回るレベルの引張あるいは圧縮の応力状態が生じる可能性を示した。また、基材内部のクリープひずみも分布を持ち、それらによって TBC 皮膜の損傷が起こり得ることを明らかにした。一連の議論から、有意な温度勾配を持った TBC 部材の損傷は、必ずしも高温側から生じるわけではなく、低温側の損傷が支配的になることも十分にあり得ることが示唆された。

II-5章 結言

II部では、ガスタービン高温部材を模擬した超合金基材 TBC 試験片に対して、実機の環境因子を抽出した再現燃焼雰囲気におけるクリープ試験 (TGC 試験) を実施できる装置を開発し、試験を行なった。ここでは特に、温度勾配下での基材の変形に注目した。これと並行して、温度勾配下で外部負荷を受ける基材のクリープ変形を解析するためのモデルを構築し、このモデルを用いて、TGC 試験の結果について考察を加えた。

II部より得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 新たに開発した燃焼雰囲気再現試験装置により、流れ場に依存した加熱状態を近似的に再現した上で (図 II-5 参照)、任意の力学的負荷を重畳させる試験が実施可能となった。
- 2) TGC 試験を実施した試験片のうち、クリープ試験応力が高いものでは、TBC 皮膜表面にき裂が観察された。き裂は主として、負荷軸方向に開口する (負荷軸と垂直方向に伸びる) き裂であり、試験サイクル数の増加とともに、き裂開口量はより大きく、き裂長さはより長く成長し、新たなき裂の発生も認められた。(図 II-8 参照) また、TBC 皮膜内部の負荷軸に対して垂直方向に伸びるき裂密度を測定したところ、燃焼ガスの下流側 (低温側) の方が上流側 (高温側) よりもき裂密度が高くなった (図 II-11 参照)。これと呼応するように燃焼ガス流れの上流側 (高温側) に比べて下流側 (低温側) の方が、非弾性変形量が大きいことも認められた (図 II-13 参照)。
- 3) 通常のクリープ試験 (温度勾配のない) と比較すると、TGC 試験の方が 2 ~ 3 倍高い変形速度を示した (図 II-9 参照)。
- 4) TGC 試験の状態をモデル化したクリープ変形解析モデルを開発した。このモデルにより、低温側の要素において優先的にクリープ変形が生じることが示された (図 II-32 参照)。ここでは、温度勾配の形状に依存して発生する熱応力が本質的な役割を果たしていることも解析的に示された。換言すれば、TGC 試験条件の下では、温度勾配によって生じる熱応力のレベルと外力による応力のレベルとの相対比により、部材の損傷が高温側と低温側のいずれの部位からも起こり得ることが計算により明らかとなった。

参考文献

- II-1) 伊藤義康, 『発電用ガスタービンにおける遮熱コーティング(2)』, 機械の研究, 第47巻, 第9号(1995) pp.947-951.
- II-2) Masakazu Okazaki, Yoshio Harada and Masayuki Yoshida, “Towards standardization on test and evaluation methods of thermal cycle damages in TBCs”, *Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys Japan Society for the Promotion of Science*, Vol. 46, No.3 (2005), pp.249-257.
- II-3) Julie M. Drexler, Aysegul Aygun, Dongsheng Li, Robert Vaßen, Tanja Steinke, Nitin P. Padture, “Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204 (2010), pp.2683-2688.
- II-4) 山岸郷志, 岡崎正和, Subramanian Rajivgandhi, 野村亮平, 深沼博隆, “ガスタービン燃焼再現雰囲気中での新材料試験システムの開発”, 材料, 第62巻, 第2号(2013), pp.143-148.
- II-5) 山岸郷志, Subramanian Rajivgandhi, 岡崎正和, “温度勾配を有する高温構造材料のクリープ変形およびそれに伴う損傷の基礎的検討”, 日本機械学会論文集, Vol. 80, No. 813 (2014), pp. 110-118.
- II-6) 日本材料学会高温強度部門委員会編, 高温強度の基礎・考え方・応用, 第3章, 初版(2008), pp.37-61, 日本材料学会.
- II-7) Stevens, R. A., Flewitt, P. E. J., “The dependence of creep rate on microstructure in a γ' strengthened superalloy”, *Acta Metallurgica*, Vol. 29 (1981), pp. 867-882.
- II-8) Sajjadi, S. A., Nategh, S., Guthrie, R. I. L., “Study of microstructure and mechanical properties of high performance Ni-base superalloy GTD-111”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 325 (2002), pp.484-489.
- II-9) 物質・材料研究機構(NIMS), “クリープデータシート”, Mat Navi, <<http://smds.nims.go.jp/creep/>>, (参照日 2014年8月1日).
- II-10) S.A. Sajjadi, S. Nategh, “A high temperature deformation mechanism map for the high performance Ni-base superalloy GTD-111”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 307 (2001), pp. 158-164.
- II-11) 日本材料学会高温強度部門委員会編, 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(2005), 日本材料学会.
- II-12) 矢川元基, 一宮正和, 原子炉構造設計, 第2章, 初版(1989), pp.76-80, 培風館.
- II-13) Aymeric Raffaitina, Daniel Monceau, Fabrice Crabosb, Eric Andrieu, “The effect of thermal cycling on the high-temperature creep behaviour of a single crystal nickel-based superalloy”, *Scripta Materialia*, Vol. 56, No. 4 (2007), pp. 277-280.
- II-14) Goti, R., Viguier, B., Crabos, F., “Effect of thermal cycling on high temperature creep of coated CMSX-4”, *Superalloys 2012*, TMS, (2012), pp. 414-419.

II部 再現燃焼雰囲気における遮熱コーティング部材の損傷

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

Ⅱ部では、遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating：TBC）皮膜が施工されたガスタービン高温部材を模擬した超合金基材 TBC 試験片に対して、実機使用環境と同じく試験片に有意な温度勾配が生じる条件においてクリープ試験（Temperature Gradient Creep test, TGC 試験）を実施したところ、試験後の試験片には特有の損傷が認められた。Ⅲ部ではそのような損傷を非破壊的に検出する技術について議論する。本研究では、TBC 部材が損傷を受けた際の電気的特性（静電容量）の変化に注目した損傷検出手法の開発を行なった。まず、TBC 皮膜の界面はく離を主たる検出対象として提案手法の基礎的検討を実施したのち、Ⅱ部において TGC 試験を実施した TBC 試験片および無機質燃焼生成物による損傷の再現試験を実施した TBC 試験片に対して本手法を適用した結果について述べる。Ⅲ部における一連の検討は、実機ガスタービンの保守・点検の現場において利用できるツールとしての可能性を意識したものである。

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

Ⅲ-1章 緒言

近年開発されるガスタービンエンジンシステムにおいて、燃焼器内壁、タービン静翼、タービン動翼などの高温部材の多くは、耐熱合金基材の表面を耐環境性能の向上を目的とした遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings : TBCs) により被覆された TBC 部材が使用される。序-2-2節でも述べたように、TBC 部材は金属基材、合金製ボンドコート (耐酸化・腐食性能向上) そしてセラミック製トップコート (遮熱性能向上) の三層構造を有するものが一般的であり、TBC 部材の典型的な損傷形態として、トップコートの割れ、はく離、脱落などが挙げられる。トップコートの脱落が生じると金属基材が燃焼ガス雰囲気に出露し、局所的なホットスポットを形成し付加的な熱応力を生じるとともに、露出した基材の酸化・腐食が進行し、部材全体の寿命を著しく消費する。実機 TBC 部材の損傷は、運転温度、運転時間、起動停止回数、燃料の種類など、その使用環境に極めて強く依存する。そのため、各エンジンシステムはそれぞれの使用環境に応じた頻度と内容によって点検および補修作業が実施される。近年ではシステムの高性能化に伴い、各部の材料はより過酷な使用環境にあることに加えて、コスト低減と安全性に対する厳しい要求から、より高度なメンテナンス技術が求められている。実機 TBC 部材の検査としてタービン動翼を例示すれば、タービン動翼は高速回転体であり原則として基材にき裂が存在することは許されないことから、TBC 皮膜のき裂を評価の対象としている。その TBC 皮膜の健全性評価は、外観検査のほか実機動翼から試験片を切り出し、その試験片の皮膜表面に微小鋼球の押し込み試験を実施し皮膜の破壊エネルギーを求め、皮膜の劣化の程度を評価することによって行なわれている^{序-22)}。なお、この検査により補修が必要と判断された場合には、損傷の状態に応じて補修作業が行なわれる。たとえば、損傷が基材に及ばない軽微なものである場合には、古い TBC 皮膜を除去し新たな TBC 皮膜を施工したのちに部材は再び使用される^{序-22)}。一方、Ⅱ部で述べたとおり、本研究では、TBC 試験片に対して実燃焼雰囲気において試験片に有意な温度勾配が生じる条件の下でクリープ試験 (Temperature Gradient Creep test, TGC 試験) を実施したところ、試験後、試験片の TBC 皮膜には損傷が認められた。それらの損傷には、TBC 皮膜表面のき裂など外観上明らかにその存在が確認できるもの (図Ⅱ-8 参照) のほかに、TBC 皮膜の界面はく離などの詳細な断面観察を行って初めてその存在が明らかになるもの (図Ⅱ-10 (a)および図Ⅱ-10 (c)参照) があった。中でも TBC 皮膜のはく離は、その検出が困難であることに加えて、TBC 部材の最終的な破損すなわち TBC 皮膜の脱落につながる特に注意すべき損傷形態である。これら損傷を非破壊的に効率よく検出することは、実際の検査技術、損傷機構の調査の両観点から工学的に重要な課題である。

TBC 部材の蛍光探傷法は、最も簡単な非破壊検査手法のひとつである。これは、TBC 部材の表面に蛍光塗料を塗布することで、TBC 皮膜の損傷部分（たとえば、き裂）に蛍光塗料が浸透し、表面の蛍光塗料を除去したのち紫外線光を照射することで、損傷部分の発光によりその存在を検知できる手法である。これは、製品の出荷前検査の行程でよく実施されているが、蛍光塗料が浸透する形態の損傷（表面に開口しているき裂など）以外の検出は困難である。また、表面に現れない形態の損傷検査のために、TBC 皮膜のふくれなどに注目する手法が実施されてきたが、この手法には高い習熟度が要求される。これを補う手法として赤外線輻射温度計を用いるサーモグラフィ法（TBC 部材に温度変化を与えたとき、TBC 皮膜に損傷がある場合、損傷箇所の表面温度が変化することを利用）などが試みられている^{Ⅲ-1)}が、定量的精度および空間分解能に課題を残している。一方、ラマン分光法あるいはフォトルミネッセンスも非破壊検手法としての側面を持つ。これらは、単一波長を持つレーザー光線等を TBC 部材表面に照射しその反射光を分析することで、TBC 皮膜の局所的な応力状態、構造など測定することができ、TBC 皮膜の損傷を膜質の変化など様々な観点から検出することが可能である^{Ⅲ-2), Ⅲ-3)}。光の代わりに超音波を使用する手法も考案されており、音波の周波数応答性や減衰特性を分析することにより TBC 皮膜の内部構造を調べることができる^{Ⅲ-4), Ⅲ-5)}。また、構造物に欠陥や損傷が生じた際の電気化学的な特性の変化に注目したインピーダンス・スペクトロスコピー法による欠陥検出手法が提案されている^{Ⅲ-6)}。最近では同様の手法を用いた、TBC 皮膜の物性評価および損傷評価も行なわれている^{Ⅲ-7), Ⅲ-8)}。これらの手法は、それぞれ特徴を持った有用な手法であるが、その使用機器や測定方法の制約から、実機の作業場において実施することは難しい。

そこで、本研究では、実機の点検・保守作業においても一次スクリーニング法としてその場で実施可能であり、なおかつ測定者によらず安定した精度を得られる新たな非破壊検査手法を提案し、その提案手法について基礎的な検討を行う。その新しい手法として、下記のような特徴を有していることが望ましい。

- ・特殊装置を必要としない（市販の装置にて実施可能）
- ・特殊環境を必要としない（実機の作業場でも実施可能）
- ・有害物質を極力使用しない
- ・エックス線その他、高エネルギー発生装置を極力使用しない
- ・測定作業に特定の資格、特別教育等を必要としない
- ・測定原理が工学的に明確である
- ・測定結果が測定者に依存しない
- ・測定に際し、必要とする部材の取外しや分解工程が少ない
- ・汎用性が高い（多くの損傷形態の検出に対応）

これらを受けて、本研究では、TBC 部材が何らかの損傷を受けたとき、部材の構造的変化に

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

伴って電氣的な特性が変化すると考え、その電氣的特性の変化を検出する手法を探求した。一方、先に述べたインピーダンス・スペクトスコピー法では、電解液中で TBC 試験片の電気化学的特性を詳細に分析し、その結果から TBC 部材試料の内部構造をコンデンサ、レジスタ等の電子回路素子を組み合わせた等価回路モデルとしてフィッティングを行い、TBC 部材の各層をモデル化した等価電子回路素子の特性変化から TBC 部材の構造的変化を知ることができる^{Ⅲ-6)}。本研究では、このインピーダンス・スペクトスコピー法を参考に、より単純化した手法として、TBC 部材の静電容量の変化を直接測定する手法を考案した。また、上記の TBC 部材損傷の非破壊検出手法に対する要求を鑑み、測定は市販の測定装置を用いながら、ドライ（電解液を使用しない）環境下でも実施可能な方法を試みた。

Ⅲ部では、TBC 部材を模擬した試験片を用いて、静電容量の測定を介した TBC 皮膜のはく離検出に関する基礎的な実験を行い、その結果について述べる。また、その実験結果について、TBC 部材を電子回路素子（コンデンサ）とみなした電子工学的なモデルによって考察する。そして、実機の燃焼雰囲気模擬した燃焼雰囲気再現試験装置（図Ⅱ-2 参照）を用いて温度勾配下でクリープ試験等を実施した TBC 試験片に対して、本提案手法を適用しその可能性について検討を行なう。

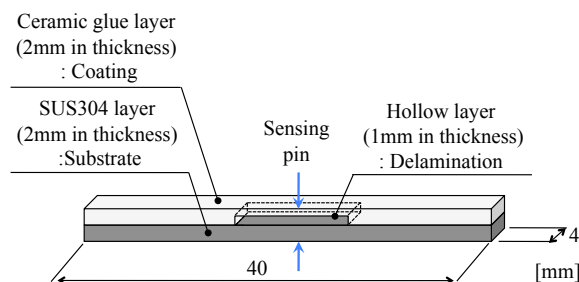
Ⅲ-2章 静電容量測定による TBC 部材の損傷の非破壊検出に関する 基礎的検討

Ⅲ-2-1 界面はく離を有する TBC 部材を模擬した短冊状モデル材に対する静電容量測定

本研究では、TBC 部材において発生する損傷を電氣的に検出および評価を行う。この基本的な考え方は、損傷を含む TBC 試験片をひとつの複合コンデンサ体と見なし、はく離をはじめとする部材の損傷が進行したときの電氣的特性の変化に注目するものである。本節ではそのための予備的検討を行なう。

Ⅲ-2-1-1 供試材および実験方法

静電容量測定を行なうモデル試験片として、図Ⅲ-1 に示す界面はく離を有する TBC 部材を模擬した短冊状の試験片を用いた。この試験片は、ステンレス鋼 SUS304 基材上にアルミナを主成分とした市販のセラミック製耐熱接着剤を塗布し十分に乾燥させた模擬 TBC 層を形成したもので、その中央部には、界面はく離を模擬した空気層（長さ 14 mm、厚さ 1 mm）を含んでいる。静電容量の評価にあたっては、図Ⅲ-1 のように模擬界面はく離である空気層を挟み対向させた一对の測定端子を、模擬 TBC 表面と金属基材表面に直接接触させて交流インピーダンス測定を行なった。測定には、LCR ハイテスタ（4284A, Hewlett-Packard および 3532-50, 日置電機(株)）を用いた。なお、端子を接触させる試験片表面には、誘電正接（測定端子の抵抗成分、電極間に介在する誘電体材料での、電荷をやり取りする際のエネルギー損失）^{Ⅲ-9)}を低減するため、予め金をイオンスパッタコートした。金コーティングは、試験片の長さ方向に約 2 mm 間隔で施工した。測定に先立ち、交流インピーダンス測定の際に与える交流印加電圧の周波数の影響を調べた結果、印加電圧の周波数が 50~100 kHz の周波数帯域では、測定値が大きくばらつき測定には不向きであることが判明した。一方、コンデンサの静電容量を扱うにあたり、誘電正接を極力避ける必要があるが、この誘電正接は高周波交流を加えた際に顕著となる^{Ⅲ-10)}ため、過度に高い周波数も望ましくない。これらを参考に、本研究では交流インピーダンス測定時の印加電圧を 500 kHz の 1V とした。



図Ⅲ-1 界面にはく離を有する TBC モデル試験片の模式図

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

Ⅲ-2-1-2 実験結果および考察

図Ⅲ-1に示したTBC部材を模擬したモデル試験片に対する静電容量の測定結果を図Ⅲ-2に示す。この図において、縦軸は静電容量の測定値を示し、横軸は試験片に接触させた測定端子の位置を表している。図Ⅲ-2より、各試験片ともに空気層を含む領域で静電容量値が低下することが確認できる。ここで、静電容量の測定を行なっている系をコンデンサと仮定する。空気層を含まない領域において静電容量の測定を行なった場合には、図Ⅲ-3(a)に示すように電極（本論文では、基材も電極とみなす）間にはアルミナ層のみが存在し、その静電容量 C_{Al2O3} は、

$$C_{Al2O3} = \epsilon_0 \epsilon_{Al2O3} \frac{A}{D} \quad (Ⅲ-1)$$

として表すことができる。ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_{Al2O3} はアルミナの比誘電率、 A は極板として機能している領域の面積そして D は極板間の距離（アルミナ層の厚さに相当）を表している。空気層を含む領域において静電容量の測定を行なった場合には、図Ⅲ-3(b)に示すように電極間には、空気層（静電容量を C_{Air} とする）とアルミナ層（静電容量を C_{Al2O3_r} とする）が存在し、その複合静電容量 $C_{Air+Al2O3}$ は、両相を直列に接続したコンデンサと仮定すれば、

$$C_{Air+Al2O3} = \frac{1}{\frac{1}{C_{Air}} + \frac{1}{C_{Al2O3_r}}} \quad (Ⅲ-2)$$

となり、空気層の静電容量 C_{Air} は次式のようなになる。

$$C_{Air} = \epsilon_0 \epsilon_{Air} \frac{A}{D_{Air}} \quad (Ⅲ-3)$$

ここで、 ϵ_{Air} と D_{Air} は、それぞれ空気の比誘電率と空気層の厚さを表している。一方、空気層が存在する領域のアルミナ層の静電容量 C_{Al2O3_r} は

$$C_{Al2O3_r} = \epsilon_0 \epsilon_{Al2O3} \frac{A}{D - D_{Air}} \quad (Ⅲ-4)$$

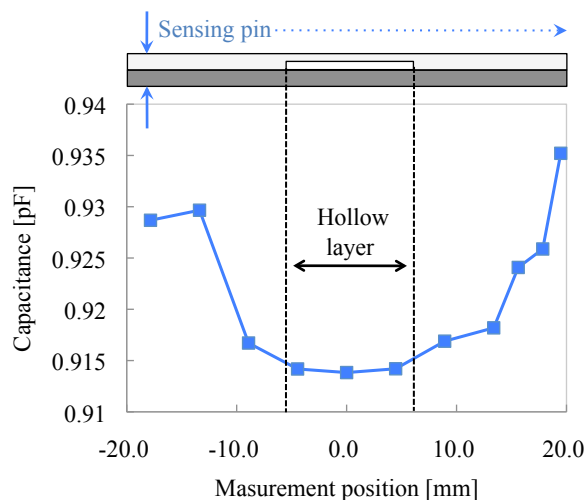
と表せる。式(Ⅲ-3)および式(Ⅲ-4)を式(Ⅲ-2)に代入することによって、図Ⅲ-3(b)に示す空気層を含む領域の静電容量 $C_{Air+Al2O3}$ は、次式のように表せる。

$$C_{Air+Al2O3} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Air} \epsilon_{Al2O3} A}{D_{Air} \epsilon_{Al2O3} + (D - D_{Air}) \epsilon_{Air}} \quad (Ⅲ-5)$$

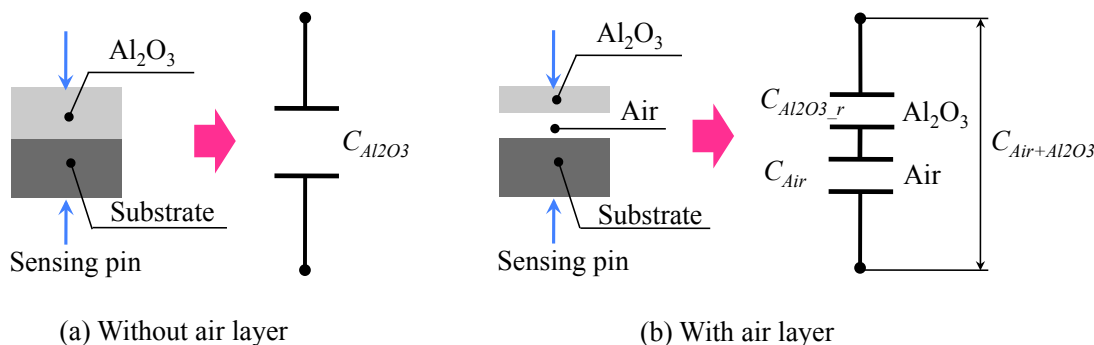
これを空気層の無い領域の静電容量 C_{Al2O3} との比として表すと、式(Ⅲ-1)および式(Ⅲ-5)より

$$\frac{C_{Air+Al_2O_3}}{C_{Al_2O_3}} = \frac{1}{\frac{D_{Air}}{D} \left(\frac{\epsilon_{Al_2O_3}}{\epsilon_{Air}} - 1 \right) + 1} \quad (III-6)$$

となる．ここで，空気の比誘電率 ϵ_{Air} は約 1 であり，アルミナの比誘電率 $\epsilon_{Al_2O_3}$ は 6~11 程度であることから^{Ⅲ-11)}，式(Ⅲ-6)中の $\epsilon_{Al_2O_3}/\epsilon_{Air}$ は常に 1 以上となり，式(Ⅲ-6)は 1 未満の値となる．すなわち，空気層が存在しない場合よりも静電容量の値が低くなることを意味しており，この傾向は，図Ⅲ-2 の結果と定性的に一致する．また，式(Ⅲ-6)から，空気層が厚くなる（極板間に占める空気層の割合が増加する）ことによっても静電容量値が低下することがわかる．以上のことから，静電容量の変化を介して測定対象の構造的な特徴を検知できる可能性が示唆された．



図Ⅲ-2 TBC 部材を模擬したモデル試験片に対する静電容量の測定結果



図Ⅲ-3 TBC 部材を模擬した試験片のコンデンサモデル

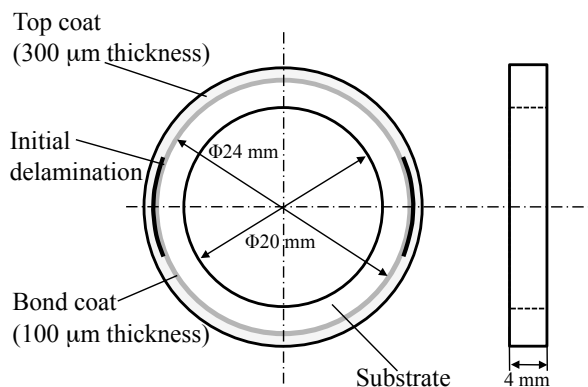
Ⅲ-2-2 界面はく離を有するリング形状 TBC 試験片に対する静電容量測定

本節では、I-5-2 節において、TBC 皮膜の密着強度測定に使用したものと同様のリング形状 TBC 試験片に対して静電容量の測定を行ない、その結果について述べる。この試験片には、基材と TBC との界面に予め界面はく離を作成してある。ここでは、静電容量測定による界面はく離の検出を試みるとともに、測定端子を接触させる位置の影響についても調査を行なった。

Ⅲ-2-2-1 供試材および実験方法

本研究では図Ⅲ-4に示すようなリング形状の TBC 試験片を用いた。この形状は曲率を有し、かつ閉曲面形状を持つガスタービン実機の動・静翼の断面構造を模したもので、TBC 皮膜中に二軸あるいは三軸の内部応力状態の保持も可能である^{Ⅲ-12)}。試験片は、次のように準備した。i) 基材の TBC 皮膜の成膜面となる部分をブラスト処理する。ii) CoNiCrAlY 合金を減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spraying : LPPS) 法によって約 100 μm の厚さのボンドコートとして成膜する。なお、LPPS のプロセスには溶射実施前のアークスパッタクリーニングを含む。iii) ボンドコート表面をブラスト処理する。iv) ボンド/トップコートの界面はく離を形成するため、ボンドコート表面の目的とする部分にシリコン樹脂 (KR, 信越化学(株)) を塗布する。v) 8 wt.% Y_2O_3 により部分安定化状態にした ZrO_2 (8YSZ) を大気圧プラズマ溶射 (Air Plasma Spraying : APS) 法によって約 500 μm の厚さのトップコートとして成膜する。ボンドコートおよびトップコートの化学組成は表Ⅲ-1に示すとおりである。ボンドコート表面に塗布したシリコン樹脂は、トップコート成膜中にそのほとんどが焼失する。その結果、図Ⅲ-5に示すように微小空隙とわずかな燃焼残渣を残し、界面に不完全溶着部すなわち界面はく離が形成される。

ここでは、基材としてステンレス鋼 SUS304 を用いた。界面はく離は図Ⅲ-4のように試験片の3時と9時の位置に設け、それぞれのはく離長さは円周方向に沿って 10 mm 程度とした。交流インピーダンス測定のための測定端子を接触させる箇所には、TBC 皮膜表面および基材ともに金をイオンスパッタコートした。



図Ⅲ-4 界面に初期はく離き裂を導入したリング形状 TBC 試験片の模式図

表 III-1 リング状 TBC 試験片のボンドコートおよびトップコートの化学組成

Bond coat:					[wt.%]	
Co	Ni	Cr	Al	Y		
Bal.	32	21	8	0.5		

Top coat:							[wt.%]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	
Bal.	7.5	1.6	0.11	0.04	0.02	<0.01	

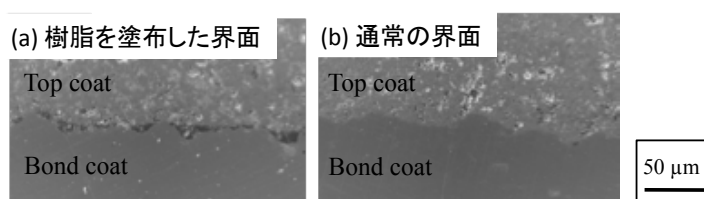
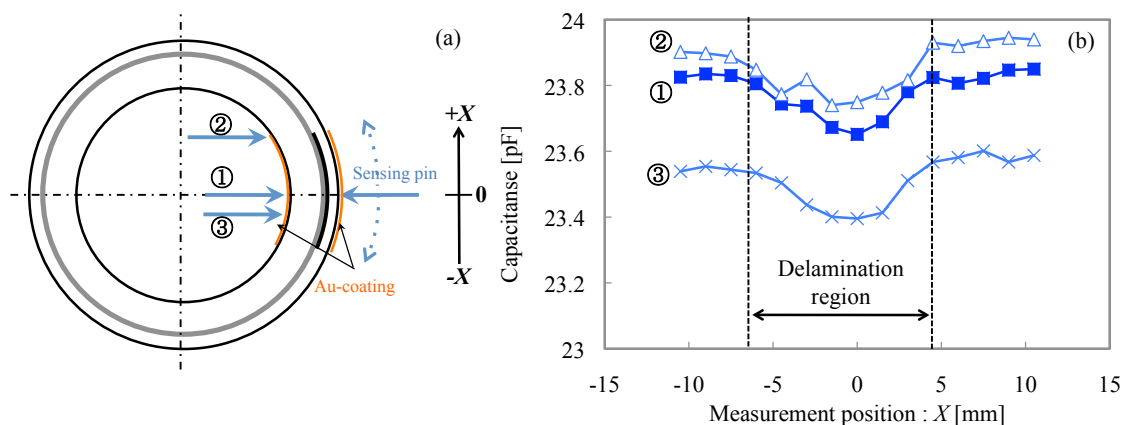


図 III-5 リング状 TBC 試験片の人工的な界面はく離き裂導入部の様子

III-2-2-2 実験結果および考察

TBC 皮膜の界面はく離を有するリング形状の TBC 試験片に対して、静電容量測定を行なった。測定にあたっては、一方の測定端子を金属基材表面に固定し、セラミックトップコート側の端子を逐次移動させて静電容量を測定した。ここでは、測定端子の位置と界面はく離の位置との関連性についても調査するため、金属基材側の端子を固定する位置として、図 III-6 (a) に示すように①はく離の中央部、②はく離の先端部および③として①と②との中間部の三条件を設定した。その測定結果を図 III-6 (b) に示す。この図では、セラミックトップコート側の測定端子の位置 X の関数として静電容量の測定結果を表しており、試験片の 3 時の位置を $X = 0.0 \text{ mm}$ としてそこから反時計まわりの方向を X が正とし、一方 時計まわりの方向を X が負の測定位置として図示している。図 III-6 (b) の結果より、金属基材側の測定端子の固定位置 (①~③) によって測定値は変化するものの、全ての結果においてトップコート側の端子がはく離部分の近傍に位置するときに静電容量値の減少が確認できる。また、トップコート側端子が、はく離の無い部分の表面にあるときは、静電容量の値は概ね一定値となっている。この挙動は III-2-1 節の短冊状のモデル試験片における静電容量の変化の傾向 (図 III-2 参照) とほぼ同様といえる。以上の結果より、リング形状の TBC 試験片においても、交流インピーダンス測定による静電容量の変化を介してはく離位置の検出が可能であるといえよう。さらに、図 III-4 のような形状の試験片であれば、測定端子間の位置関係によらず、測定が実施できることが明らかとなった。



図Ⅲ-6 初期界面はく離き裂を有するリング状 TBC 試験片の
(a)測定位置および(b)測定結果

Ⅲ-2-3 静電容量測定による界面はく離進展の連続モニタリング

Ⅲ-2-1 節およびⅢ-2-2 節では、TBC 試験片の人工的な界面はく離の存在を、試験片の静電容量の変化によって検出できることを明らかにした。本節では、さらに、時間とともに進展する動的な界面はく離の検出を試みた結果について述べる。

Ⅲ-2-3-1 供試材および実験方法

供試材として、Ⅲ-2-2 節と同様のリング形状の TBC 試験片（図Ⅲ-4 参照）を準備した。試験片の作成手順は、Ⅲ-2-2-1 の記述したとおりであり、ボンドコートならびにトップコートの材質もⅢ-2-2-1 と共通である（表Ⅲ-1 参照）。ただし、ここでは試験片基材をステンレス鋼 SUS304 の他に表Ⅲ-2 に示す化学組成を持った Ni 基超合金 Mar-M 247 によって作成したものも準備した。また、TBC 試験片の初期界面はく離の長さについても、6, 10 および 18 mm の三種類を作成した。本研究で使用した試験片の仕様を表Ⅲ-3 にまとめた。次に述べるはく離進展試験におけるはく離の光学的観察を容易にするため、全ての試験片の側面に白色塗料を塗布した。

本研究では、Ⅰ-4-2 節で述べた TBC 皮膜の密着強度評価試験と同様の手法によってリング形状 TBC 試験片の界面はく離を連続的に進展させる。すなわち、図Ⅲ-7 のように試験片に負荷ピンを介し引張負荷を与えることで、試験片 3 時および 9 時方向の皮膜に曲げモーメントによる圧縮応力が生じ、これを駆動力として皮膜の座屈を誘起させ、初期はく離を円周方向に進展させる。実際の試験に際してはインストロン型の引張試験機（EHF-EA5, (株)島津製作所）を用い、負荷速度 0.02 mm/min. (3.3×10^{-7} m/sec.) の変位制御で試験片に負荷を加えた。試験中には、試験片 9 時あるいは 3 時方向の TBC 皮膜表面、基材内面に貼付けたひずみゲージにより、各部位のひずみを連続的に記録するとともに、皮膜の界面はく離の円周方向の長さおよびその開口量を試験片側面（図中では紙面と垂直方向）からデジタルマイクロスコープ（VH-5500, (株)

キーエンス)によって測定した。同時に、静電容量の測定を連続的に実施した。測定端子は図III-7のように試験片9時あるいは3時方向(ひずみゲージを貼付けていない側)のTBC皮膜表面と基材内面に固定した。なお、TBC皮膜側の測定端子は、バネ機構によって支持し、試験中、変形する試験片に対して追従するようにした。基材内面側の端子は、基材に溶接した導線を介して基材内面に接触させることで、試験片の変形に追従させ、はく離試験中の連続的な静電容量測定を実現した。なお、TBC皮膜の測定端子との接触表面には金をイオンスパッタコートした。

表 III-2 超合金基材 Mar-M 247 の化学組成

[wt.%]									
Ni	Co	W	Cr	Al	Ta	Ti	Mo	Zr	B
Bal.	10	10	8.5	5.6	3	1	0.7	0.04	0.015

表 III-3 界面はく離試験に用いたリング状 TBC 試験片の仕様

Substrate	Initial delamination length [mm]	Bond coat	Top coat
SUS304	6	LPPSed	AP Sed
	18	CoNiCrAlY	8YSZ
Mar-M 247	6	100μm in thick	500μm in thick
	10		

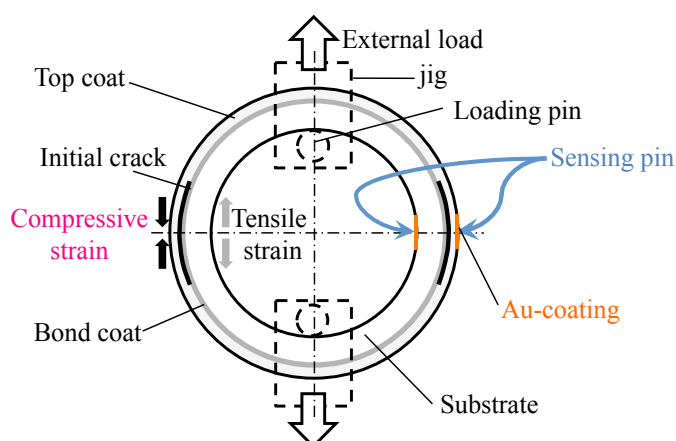


図 III-7 リング状 TBC 試験片における界面はく離試験と静電容量の測定位置

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

Ⅲ-2-3-2 実験結果および考察

TBC 皮膜はく離試験を実施した結果の一例を図Ⅲ-8に示す。これは、基材材質が SUS 304、約 18 mm の初期界面はく離を持った TBC 試験片を用いて得られた結果である。図Ⅲ-8 (a)がトップコート表面のひずみを、同図(b)がはく離長さを、同図(c)がそれに伴うはく離の開口量（はく離き裂の開口量として、Crack Opening Displacement : COD と表記する）をそして同図(d)が静電容量値を示している。これら図の横軸は試験開始からの負荷点変位 (Δ) を示しており、いずれも同一の試験片から得られた結果である。また、この結果が得られた試験片の界面はく離が進展する様子を図Ⅲ-9（側面の白色は予め塗布した塗料によるもの）に示した。まず、図Ⅲ-8 (a)の、トップコート表面のひずみ変化に着目する。初期段階では負荷点変位の増加に伴って圧縮方向へひずみが増加していることが分かる。その後、ひずみ量がある臨界値に達すると、トップコートのはく離き裂が発生し（図Ⅲ-8 (b)および図Ⅲ-8 (c)参照）、ひずみは引張方向へと瞬時に増加している。さらに負荷点変位の増加によるはく離き裂の進展に伴い、ひずみは徐々に圧縮方向へと減少していき、最終的に図Ⅲ-9 示すようにトップコート/ボンドコート界面を試験片周方向へとはく離き裂が進展した。

この過程における試験片の静電容量変化（図Ⅲ-8 (d)参照）に着目すると、はく離き裂が発生・進展する以前の段階では静電容量の変化は確認されない。しかし、トップコートのはく離き裂が発生すると、ひずみと同様に静電容量が瞬時に減少している。さらに、負荷点変位の増加によるはく離の進展に伴い、静電容量の緩やかな減少が見られた。また、はく離進展中のひずみ量（図Ⅲ-8 (a)参照）との相関性に注目すると、初期のはく離が発生する以前の段階では、負荷点変位の増加に伴いひずみ量は減少するが、静電容量は一定のままである。はく離き裂が発生した瞬間には、両者とも急激な値の減少が確認される。また、その後の負荷点変位の増加に伴うはく離き裂の進展時の値も、両者ともに徐々に減少していることがわかる。

以上の測定から、静電容量の測定を介して、界面はく離の発生および進展挙動を連続的にモニタリングすることが可能であるといえよう。なお、その他の試験片から得られた結果については、はく離き裂長さや静電容量の変化とをモデル化した計算結果とともに次節において議論する

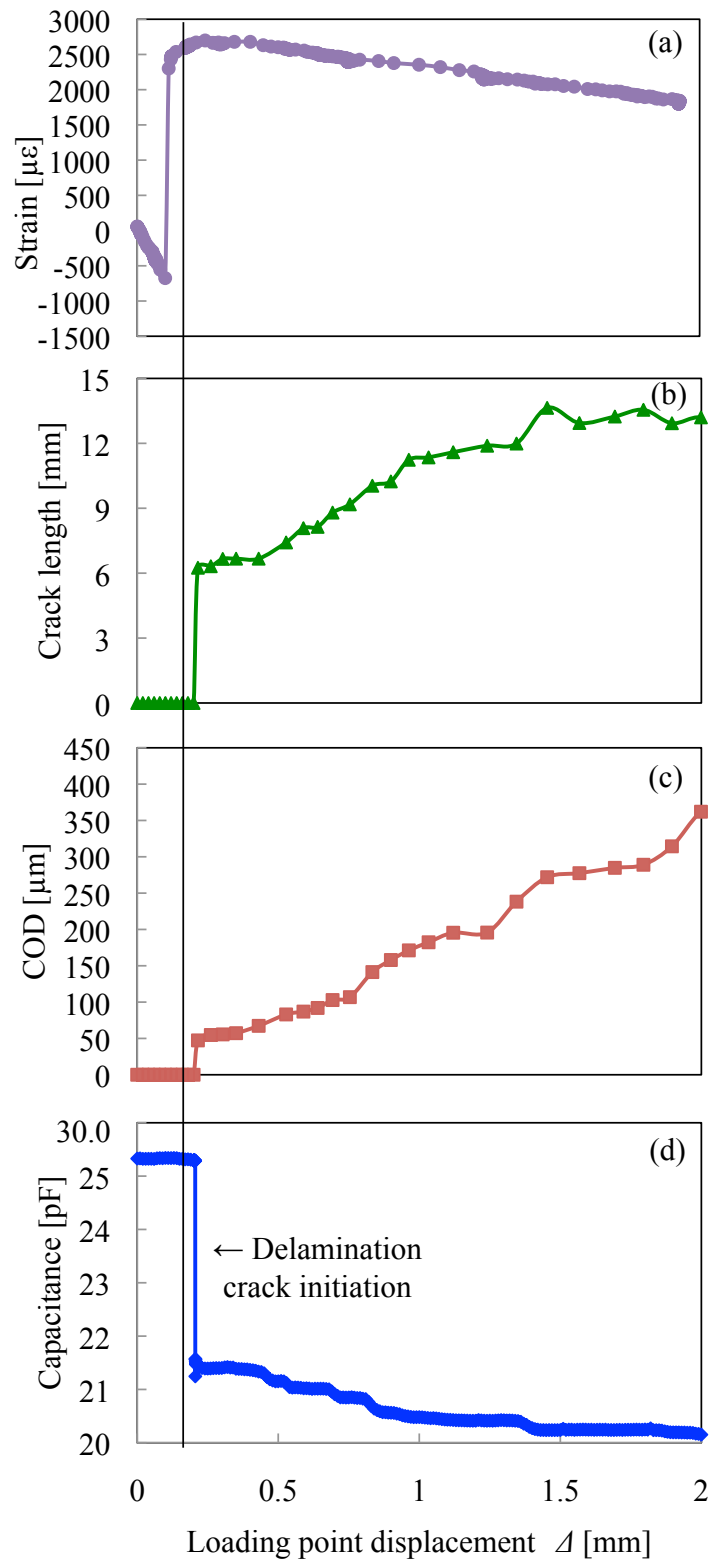


図 III-8 リング状 TBC 試験片に対する界面はく離進展試験およびそのときの荷重点変位 Δ に対する (a) ひずみ, (b) はく離長さ, (c) COD および (d) 静電容量の変化 (SUS304 基材 TBC 試験片, 初期はく離長さ 18 mm)

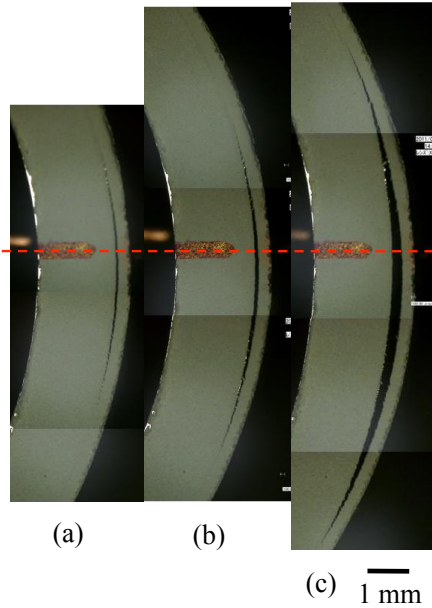


図 III-9 はく離試験中の界面はく離の進展の様子
 (a)はく離き裂の発生, (b) $\Delta=0.69\text{mm}$ の時点および(c) $\Delta=1.8\text{mm}$ の時点
 SUS304 基材 TBC 試験片, 初期はくり長さ 18 mm)

III-2-4 界面はく離進展と静電容量の変化に関する電子工学的モデル

III-2-3 節までの検討より, 交流インピーダンス測定による静電容量の変化を介して, はく離き裂の発生と進展挙動を検出可能であることが示された. 本節では, この原理の裏付けと工業的応用の可能性を探るため, III-2-3 節で述べたリング形状の TBC 試験片に対する TBC 皮膜はく離試験 (図 III-7 参照) における静電容量の変化について電子工学的なモデルにより検討を行なう.

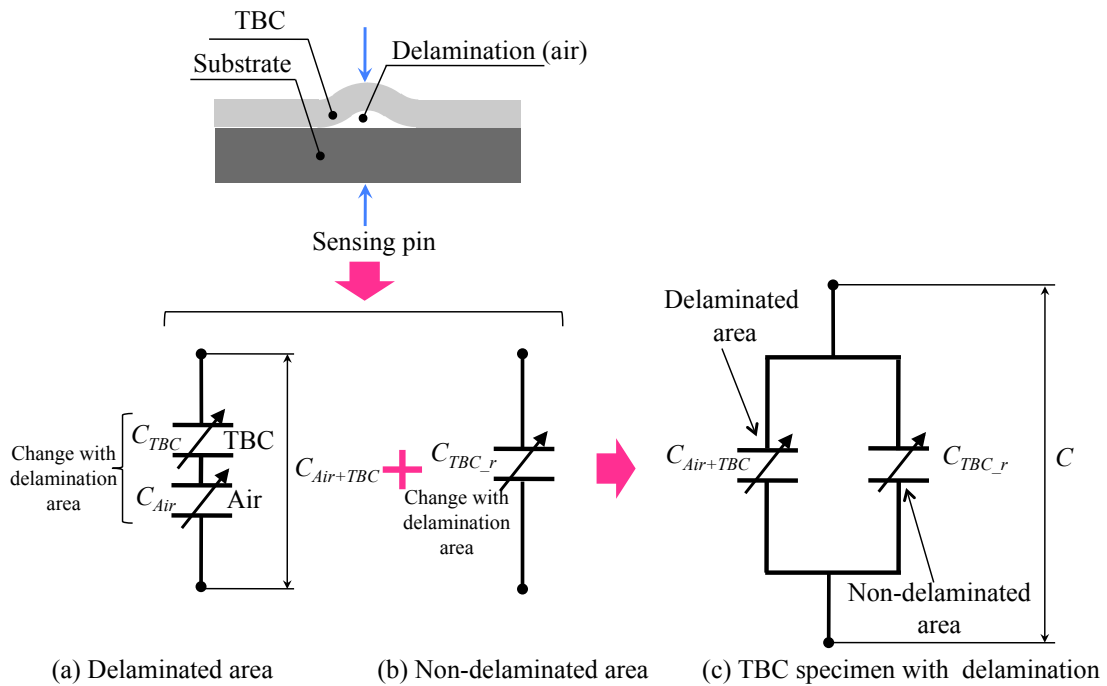


図 III-10 はく離領域を含む TBC 試験片のコンデンサモデル

まず、はく離の無い TBC 試験片の静電容量 C_0 は、TBC 成膜領域の全面積を S 、試料全体の厚さを d 、TBC 皮膜の比誘電率を ϵ_{TBC} 、真空誘電率を ϵ_0 として次式のように表すことができる。

$$C_0 = \epsilon_0 \epsilon_{TBC} \frac{S}{d} \quad (Ⅲ-7)$$

次に、はく離が生じた場合の TBC 試験片の静電容量について考える。はく離を含む領域を、図Ⅲ-10(a)のとおり、はく離部（空気層）（静電容量： C_{Air} ）と TBC 皮膜部（静電容量： C_{TBC} ）とを直列接続したコンデンサと仮定すると、その静電容量 $C_{Air+TBC}$ は、

$$C_{Air+TBC} = \frac{1}{\frac{1}{C_{Air}} + \frac{1}{C_{TBC}}} \quad (Ⅲ-8)$$

と表される。ここで、はく離が占める領域の面積を S_d 、はく離中の空気の誘電率を ϵ_{Air} 、はく離の開口量（空気層の厚さ）を δ とすれば、はく離部（空気層）の静電容量 C_{Air} は次式によって表される。

$$C_{Air} = \epsilon_0 \epsilon_{Air} \frac{S_d}{\delta} \quad (Ⅲ-9)$$

また、TBC 皮膜部の静電容量 C_{TBC} は次式のようにになる。

$$C_{TBC} = \epsilon_0 \epsilon_{TBC} \frac{S_d}{d} \quad (Ⅲ-10)$$

式(Ⅲ-9)および式(Ⅲ-10)を式(Ⅲ-8)に代入すれば、はく離を含む領域の静電容量 $C_{Air+TBC}$ は次式のようにになる。

$$C_{Air+TBC} = \epsilon_0 \epsilon_{TBC} \frac{S_d}{d} \frac{\epsilon_{Air}}{\frac{\delta}{d} \epsilon_{TBC} + \epsilon_{Air}} \quad (Ⅲ-11)$$

これは、TBC 皮膜のはく離の進展に伴い静電容量値が変化する可変容量コンデンサである。一方、はく離を含まない領域も図Ⅲ-10(b)のとおり、TBC 皮膜のはく離の進行に伴い極板面積が減少する可変容量コンデンサとみなし、その静電容量 C_{TBC_r} は次式によって表される。

$$C_{TBC_r} = \epsilon_0 \epsilon_{TBC} \frac{S - S_d}{d} \quad (Ⅲ-12)$$

従って、はく離が生じた場合の TBC 試験片の静電容量 C は、図Ⅲ-10(c)に示すように式(Ⅲ-

11)および式(Ⅲ-12)の容量を持つコンデンサを並列に接続した合成容量として

$$C = \left(\epsilon_0 \epsilon_{TBC} \frac{S_d}{d} \frac{\epsilon_{Air}}{\frac{\delta}{d} \epsilon_{TBC} + \epsilon_{Air}} \right) + \left(\epsilon_0 \epsilon_{TBC} \frac{S - S_d}{d} \right) \quad (Ⅲ-13)$$

と表される．これをはく離の全く無い TBC 試験片の静電容量 C_0 との比として表すと，

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{S_d}{S} \left(\frac{\epsilon_{TBC} \delta}{\epsilon_{TBC} \delta + \epsilon_{Air} d} \right) \quad (Ⅲ-14)$$

となり， C/C_0 はく離領域の割合 S_d/S に比例して変化することがわかる．

式(Ⅲ-13)によれば，右辺第一項にはく離の開口量 δ を含むが，はく離が存在していたとしても，それが全く開口しない場合 ($\delta = 0$) には，静電容量は変化しないことになる．しかし，その一方で， δ は，はく離長さに依存すると考えるのが自然である^{Ⅲ-13)・Ⅲ-15)}．そこで，はく離が生じた部分の TBC 皮膜をはり (梁) によってモデル化すると，初等はり理論^{Ⅲ-16)} に従い，開口変位量 δ はそのはりに作用する曲げモーメント M_c に比例し，はく離長さの二乗に比例する形として次式によって近似的に定式化できる*．

$$\delta = \frac{M_c \left(\frac{S_d}{w} \right)^2}{E_c I_c} = \frac{M_0 k \left(\frac{S_d}{w} \right)^2}{E_c I_c} \quad (Ⅲ-15)$$

ここで k は M_c の M_0 に対する比例係数， w ははく離した皮膜の幅 (=試験片の幅) である．曲げモーメント M_0 は，はり理論に従い次式のように表わされる．

$$M_0 = P r_{out} \left(\frac{1}{2} \cos \left(\frac{S_d}{w r_{out}} \right) - \frac{1}{\pi} \right) \quad (Ⅲ-16)$$

ここで， P は TBC はく離試験 (図Ⅲ-7 参照) の際に試験片に加えた荷重であり， r_{out} は試験片基材部の外半径である．いま， $S_d/S = x$ とおき，式(Ⅲ-15)および式(Ⅲ-16)を用いると式(Ⅲ-14)は，以下のように書き換えることができる．

* 図Ⅲ-11に示すように，はく離き裂から十分離れた部分に曲げモーメント M_0 と軸力 P_0 が働く複合はりを考える．はく離き裂が生じた場合，基材部には曲げモーメント M_S と軸力 P_S が，TBC 皮膜部には M_C と P_C が働くことになる．これら M_S, P_S, M_C, P_C は， P_0, M_0 の一次関数である^{Ⅲ-13)・Ⅲ-14)}．本研究で用いたリング形状 TBC 試験片 (図Ⅲ-4 参照) では，TBC 皮膜は十分に薄く軸力の効果は小さいとしてこれを無視すると式 (Ⅲ-15) の近似式となる．

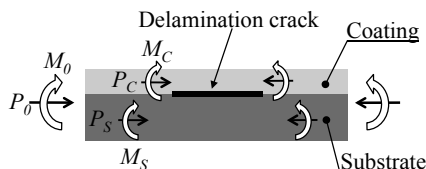


図 III-1 1 内部に界面はく離を持つ TBC 試験片の力学的モデル

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{F\alpha x^3}{F\alpha x^2 + 1} \right) \quad (III-17)$$

$$F = \frac{Pr_{out}}{E_C I_C w} k \quad (III-18)$$

$$\alpha = \frac{\epsilon_{TBC} S^2}{\epsilon_{Air} d} \left\{ \frac{1}{2} \cos \left(\frac{Sx}{wr_{out}} \right) - \frac{1}{\pi} \right\} \quad (III-19)$$

なお、 α は $Sx/wr_{out} \ll 1$ であるとき次式のように近似できる。

$$\alpha = \frac{\epsilon_{TBC} S^2}{\epsilon_{Air} d} \left\{ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{Sx}{wr_{out}} \right)^2 \right) - \frac{1}{\pi} \right\} \quad (III-20)$$

以上のモデル (式(III-17), 式(III-18)および式(III-20)) に基づいた計算結果を, III-2-3 節の実験結果 (表III-3 に示した全試験片の結果) とともに, 図III-1 2 に示す. この計算にあたり, 式(III-17)における未定係数を含む F と α は, 実験結果より求めた定数 ($F = 2.29 \times 10^5 [m^3]$, $\alpha = 6.07 [m^3]$) を使用している. 図III-1 2 より, モデルによる計算の結果, 静電容量の変化率 C/C_0 (縦軸) は, 正規化したはく離面積 S_d/S (横軸) にほぼ比例して減少することがわかる. また, 実験結果と比較すれば, S_d/S が 0.2 までの範囲では計算結果と概ね一致し, 実験結果は式(III-17)によって良好に近似されているように見える. インピーダンス・スペクトロスコピー法により TBC 皮膜の微細構造の評価を行なった研究例によれば, 皮膜内の空隙率の増加に伴い試験片の静電容量が低下することが示されている^{III-8)}. 界面はく離を連続した空隙とみなせば, 図III-1 2 の傾向と矛盾しない. 一方, 図III-1 2 において, はく離が進展し S_d/S が 0.2 を超えたあたりから, 計算結果と実験結果との差が大きくなる. これは, 図III-1 3 に示すような, TBC 皮膜そのものの割れなど, TBC 皮膜の界面はく離以外の破壊モードの発生によるものと考えられる. さらに, 試験片基材の不均一な塑性変形が顕著になると, 式(III-15)の近似が成立しなくなることも関係していると思われ, $0 < S_d/S < 0.2$ がこのモデルの適用可能範囲であるといえる.

以上のことから, TBC 皮膜の界面はく離が発生および進展すると, 静電容量の測定対象とした系に含まれる空気層の量および形状が変化し, それが静電容量値の低下として検出されることが確かめられた. 対象とする損傷現象について, 予め式(III-17)に相当する適切なマスターカーブを作成できれば, 静電容量測定を介してその損傷の定量的な連続モニタリングも実現できる可能性が高いといえる.

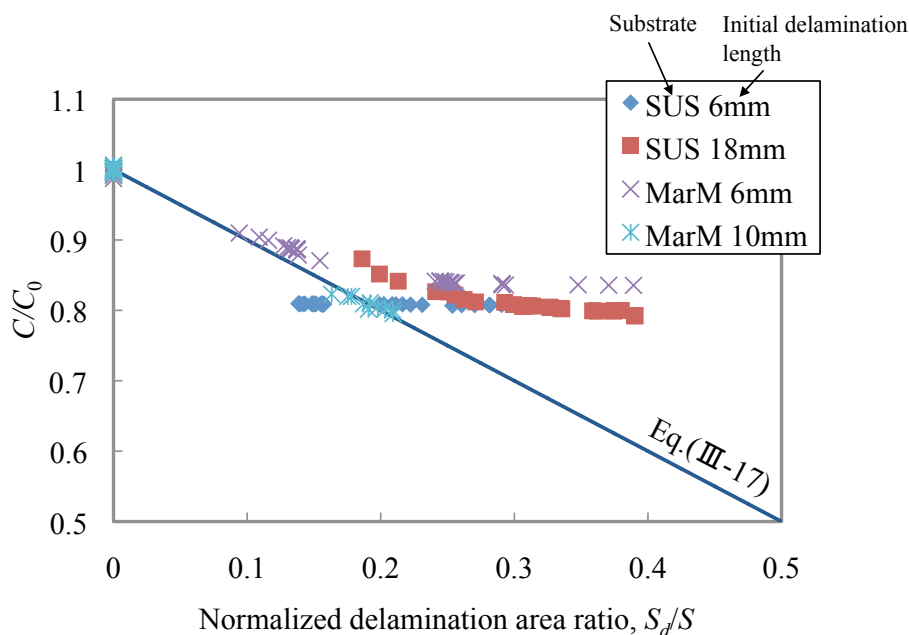


図 III-1 2 リング状 TBC 試験片における界面はく離進展にともなう静電容量の変化 (並列コンデンサモデルによる計算結果および実験結果の比較)

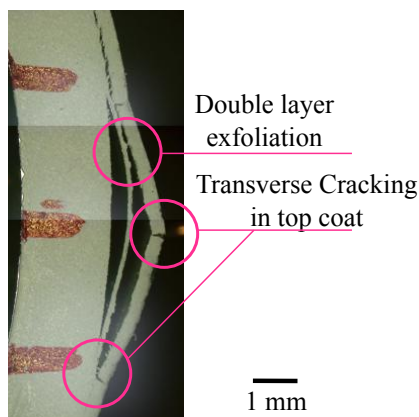


図 III-1 3 リング状 TBC 試験片を用いた界面はく離進展試験中に観察された皮膜の割れおよび二層はく離 (Mar-M247 基材 TBC 試験片, 初期はく離長さ 6 mm), $S_d/S = 0.29$ の時点

III-2-5 静電容量測定による TBC 部材の損傷検出

III-2 章では, TBC 部材の損傷を静電容量の変化を介して検出するための基礎的な検討を行ってきた. ここでは, 市販の LCR ハイテスタを利用した交流インピーダンス測定によって, 対象の静電容量の測定を実施した. その結果を次のようにまとめる.

- 1) TBC 試験片に対する交流インピーダンス測定では, LCR ハイテスタの電極 (測定端子) 二本を直接測定対象に接触させることで, 電極間の静電容量の測定を介してセラミックトップコートのはく離が検出可能であった. その際, 次に示す 2) および 3) のことに配慮が必要である.

- 2) 交流インピーダンス測定による静電容量の測定を行なう際には、誘電正接（測定端子の抵抗成分、電極間に介在する誘電体材料での、電荷をやり取りする際のエネルギー損失）の影響に注意が必要である。特に TBC 部材の測定を行なう際には、セラミックトップコートは電気伝導性に乏しく、かつその表面には微小な凹凸が存在し測定端子との接触状態が安定しない。セラミックトップコートの表面に金の薄膜をイオンスパッタコートし、その面を介して端子を接触させることで上記の誘電正接の影響を低減できる。
- 3) 交流インピーダンス測定の際には、測定端子から交流の電圧を印加しながら測定を行なう。本章で扱った TBC 試験片の場合、その印加電圧の周波数が 50~100 kHz の周波数帯域では、測定値が大きくばらつき不安定となる。その一方で、高周波数の交流電圧を加えた際には 2) で述べた誘電正接（電極（測定端子）は顕著になる。すなわち、印加電圧の周波数には最適領域が存在し、本研究では 500 kHz であった。
- 4) TBC 試験片中の人工的なトップコートの界面はく離（不完全溶着部）の存在を、静電容量の低下によって検出することができた。このとき、一対の測定端子（二本組）のうちの一方は固定したままでも、他方の位置を移動しながら測定を行なうことで、はく離の存在する位置（および空間的な広がり）をある程度同定することができた。ただし、測定される静電容量の値が測定端子の位置関係によって変動することがあり、その変動をトップコートのはく離によって生ずる値の変化に比べて十分に小さくする必要がある。そのため、測定端子の位置関係は可能な限り一定に保つのが望ましい。
- 5) 4) のような、『静的』現象の検知のみならず、TBC トップコートの界面はく離が、時間とともに進展するような『動的』な現象についても、静電容量の測定によってモニタリング可能であった。
- 6) TBC 皮膜の界面はく離進展と静電容量の変化について、界面はく離を含んだ TBC 試験片をコンデンサとみなしたモデルにより解析を行なった。その解析結果は、界面はく離から進展の初期段階までの実験結果と一致し、界面はく離進展に伴い静電容量が低下する背景が理論的に裏付けられた。このことは、静電容量測定を介した界面はく離の定量評価の実現につながる可能性を示している。

Ⅲ-3章 再現燃焼雰囲気中で熱機械的負荷を受けた TBC 試験片のはく離 および CMAS 損傷の静電容量測定による非破壊検出

Ⅲ-3-1 温度勾配下でクリープ負荷を受けた際のトップコートはく離検出に対する適用性

ここからは、Ⅱ部において実施した有意な温度勾配下でのクリープ試験 (Temperature Gradient Creep test, TGC 試験) の際に発生したトップコートのはく離損傷に対して、Ⅲ-2章で基礎的な検討を行ってきた TBC 部材に対する静電容量測定による非破壊検出手法が適用できるかについて検討する。

Ⅲ-3-1-1 供試材および実験方法

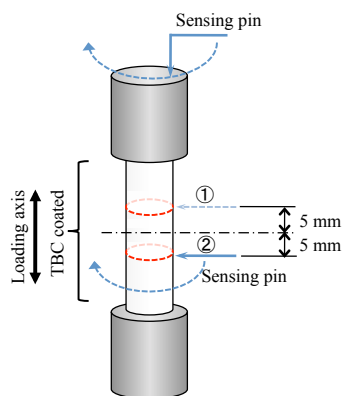
静電容量の測定による非破壊検査の対象としたのは、Ⅱ部で TGC 試験を実施した TBC 試験片であり、試験片の詳細はⅡ-2-1節に、試験装置および試験方法の詳細はⅡ-2-2-1およびⅡ-2-2-2にそれぞれ記述しているため、ここでは要点のみを記す。

供試材は図Ⅱ-1に示す中実丸棒試験片である。中心部約 40 mm の範囲に TBC 膜が施工されている。試験片の基材は Ni 基超合金 Inconel 738, ボンドコートは LPPS 法によって約 100 μm の厚さに成膜された CoNiCrAlY 合金であり、トップコートは APS 法によって約 300 μm の厚さに成膜された 8YSZ である。基材および各皮膜層の化学組成は表Ⅱ-2のとおりである。

TGC 試験は、燃焼雰囲気再現試験装置を用いて行なった。この装置によれば、高温の燃焼ガス雰囲気において任意の形態の力学的負荷を試験片に加えることができる (詳細はⅡ-2-2-1参照)。クリープ試験応力は引張の 80 MPa とした。試験温度は、図Ⅱ-2に示す試験部入口温度 (Test Section Inlet Temperature : TSIT) で制御した。その温度条件は、 $\text{TSIT} = 973 \pm 10 \text{ K} / 1553 \pm 10 \text{ K}$ ($700 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C} / 1280 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$)、保持時間を 3 分/3 分とする矩形の熱サイクルとした。この温度条件を設定した際の試験片まわりの温度は、予備実験の結果より図Ⅱ-5に示すように流れの上流側の皮膜表面で最も温度が高く TSTI よりも 50~100 K 程度低い温度、皮膜基材界面ではそれよりもさらに約 100 K 低い温度を示し、燃焼ガスの下流側では、上流側の各点よりも 30~200 K 程度低い温度となり、試験片内部に有意な温度勾配下が生じている。なお、試験片の長手方向 (負荷軸方向) の温度分布は、試験片標点部の中央 $\pm 8 \text{ mm}$ の範囲で、 $\pm 5 \text{ K}$ 以内であった。TGC 試験は定期的に中断しながら、60 サイクル (総試験時間 6 時間) まで継続した。

TGC 試験終了後、TBC 試験片に対する損傷の非破壊検出を目的として、静電容量の測定を実施した。その測定はⅢ-2章と同様に、LCR ハイテスタを用いて交流インピーダンス測定により行なった。測定の際には、図Ⅲ-14に示すように、試験片標点部の TBC 皮膜表面と超合金基材に測定端子を接触させて端子間の静電容量を測定した。このとき、基材側の測定端子は試験片グリップ上部の金属基材が露出している面に接触させ、TBC 皮膜表面側の測定端子とともに

移動させながら試験片標点部の全周にわたり測定を行なった。測定位置は、図Ⅲ-1 4 中で①と②として示した負荷軸方向に異なる位置の二つの円周上とし、それぞれ試験片の中央から約 5 mm 離れた位置にある。測定に先立ち、測定端子を接触させる TBC 皮膜表面には、イオンスパッタリングを用いて金コーティングを施した。交流インピーダンス測定時の印加電圧および周波数はⅢ-2 章の結果を踏まえて、それぞれ 1 V, 500 kHz に設定した。



図Ⅲ-1 4 TGC 試験を実施した TBC 試験片に対する静電容量測定位置

Ⅲ-3-1-2 実験結果および考察

Ⅱ部において 80 MPa の試験応力にて TGC 試験を行なった試験片では、60 サイクルの試験終了時点で 0.2 %程度の永久ひずみを生じた (図Ⅱ-9 参照)。しかし、試験片表面の光学顕微鏡観察では、皮膜の割れやはく離といった顕著な損傷は認められなかった。その試験片に対して静電容量の測定を行なった結果を図Ⅲ-1 5 に示す。この図では、TBC 皮膜側の測定端子の位置の関数として、静電容量の測定結果を表している。ここでは、TGC 試験において燃焼ガスの下流側に面していた位置を 0°とし、時計回りに進角する座標系を設定している。図Ⅲ-1 5 では、①および②のいずれも 0.7 pF 程度の静電容量の値を示し、測定位置による違いはほとんどみられない。Ⅲ-2 章で得られた知見によれば、この結果は静電容量の測定を実施した部分に TBC の界面はく離が生じていないか、全周にわたり一様に界面はく離が生じているか、いずれにしても TBC 試験片の状態に局所的な変化が無いことを意味している。これを検証するため、測定箇所断面観察を行ない、その結果を図Ⅲ-1 6 に示す。この図より、両測定位置ともに、顕著な界面はく離は観察されなかった。しかし、測定位置②の 220~270°の範囲において、微小な界面はく離 (界面上で長さ数百 μm) の発生が観察された。一方、図Ⅲ-1 5 の静電容量の測定結果では、それら微小はく離の存在を示す兆候は認められない。静電容量の測定の際には TBC 皮膜側の測定端子を 30° (試験片外周表面で約 1.6 mm) 間隔で移動させながら測定しており、それらはく離の寸法に対して測定間隔が過大であった可能性もあるが、これについては測定の分解能あるいは精度に関わる重要な課題であり、より詳細な検討が必要である。

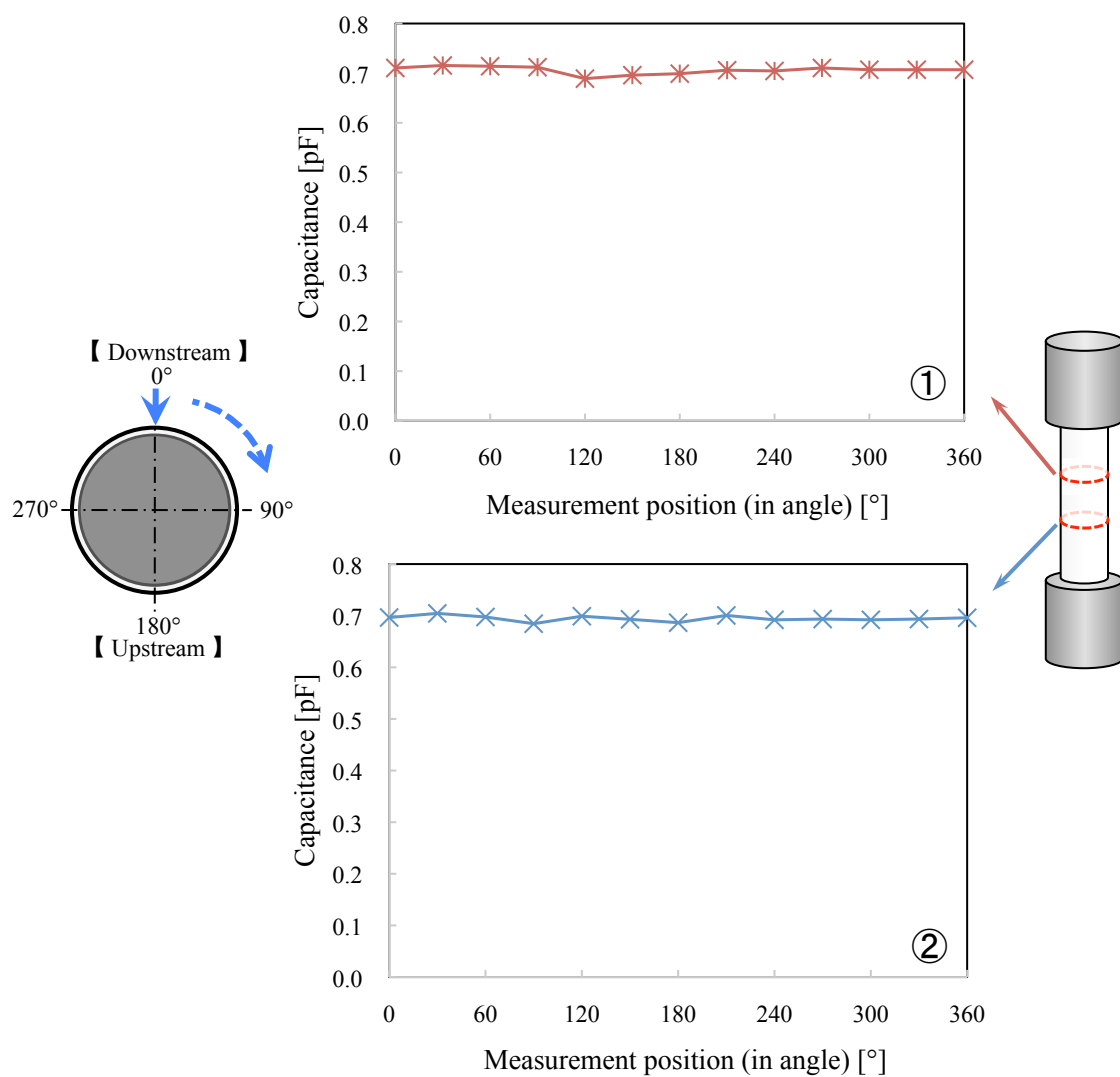


図 III- 1 5 TGC 試験を実施した TBC 試験片に対する静電容量測定結果
80MPa+TGC973/1553 K-60 サイクル実施後

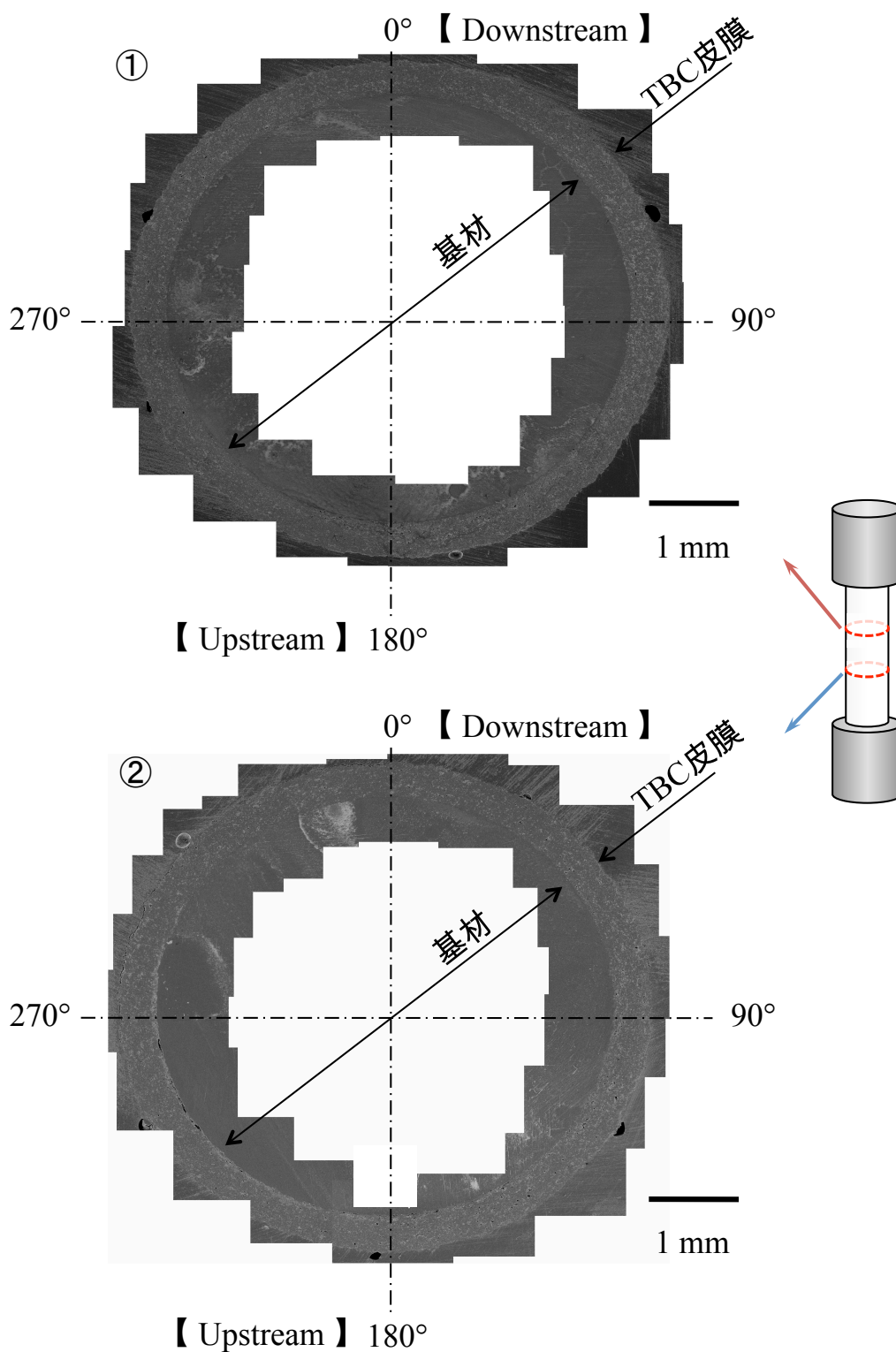


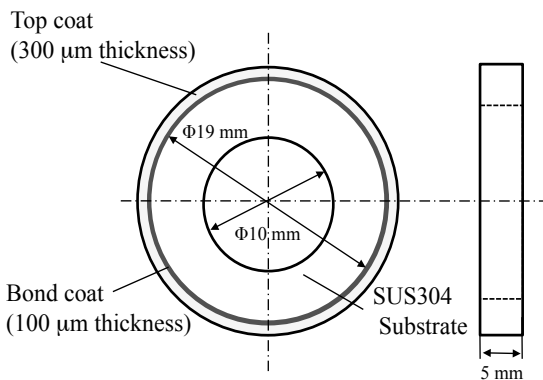
図 III-1 6 TGC 試験を実施した TBC 試験片静電容量測定位置における断面の SEM 観察結果
80MPa+TGC973/1553 K-60 サイクル実施後

Ⅲ-3-2 CMAS 損傷に対する適用性

Ⅲ-3-1 節までは、主に TBC 皮膜の界面はく離について静電容量の測定による非破壊検出について述べてきた。しかし、序-2-2 節でも述べたとおり、TBC 皮膜の損傷形態は多岐にわたり、TBC 皮膜の割れやはく離のほか、CMAS（たとえば土壌成分：CaO, MgO₃, Al₂O₃, SiO₂）のような外環境から侵入した物質が TBC 皮膜に付着する損傷形態もまた重要である。そこで、本節では、このように TBC 表面に物質が付着する形態の損傷について、静電容量測定を介した検出を試みる。

Ⅲ-3-2-1 供試材および実験方法

供試材として、Ⅲ-2-2 節ならびにⅢ-2-3 節と同じく、実機 TBC 部材の形状を模擬した図Ⅲ-17に示すようなリング形状の TBC 試験片を準備した。試験片作成手順は次のとおりである。
 i) 基材の TBC 皮膜を成膜する面をブラスト処理する。 ii) ブラスト面のアークスパッタクリーニング後、CoNiCrAlY 合金を LPPS 法によって膜厚約 100 μm ボンドコート層を成膜する。
 iii) ボンドコート表面をさらにブラスト処理する。 iv) 8YSZ を電子ビーム物理蒸着 (Electron Beam Physical Vapour Deposition : EB-PVD) 法によって膜厚約 300 μm のトップコート層を成膜する。基材材質はステンレス鋼 SUS304 であり、ボンドコートの化学組成は、Ⅲ-2-2-1 およびⅢ-2-2-2 の試験片と同じく、表Ⅲ-1 に準じる。トップコートの化学組成は、表Ⅲ-4 に示すとおりである。

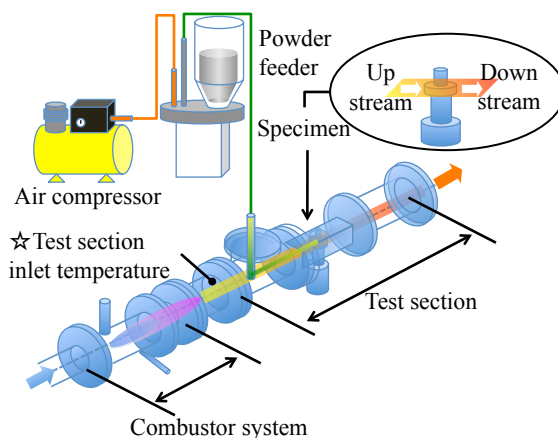


図Ⅲ-17 リング状 TBC 試験片の模式図

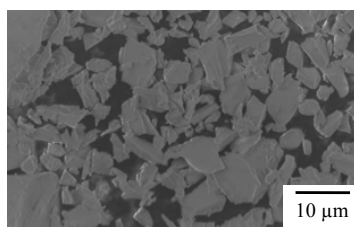
表Ⅲ-4 EB-PVD 法によるトップコート成膜において使用した 8YSZ 材の化学組成

						[wt.%]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	
Bal.	8.18	0.11	0.09	0.31	0.03	

本節では、リング形状 TBC 試験片に対して、CMAS 損傷を模擬した試験を行い、TBC 表面に物質が付着する状態を再現した。その実験は、図Ⅲ-18に示す独自に開発した試験システムを用いて行なった。これは、Ⅲ-3-1 節でも用いた燃焼雰囲気再現試験装置とその燃焼ガス流路に CMAS モデル粒子を供給するための装置を組み合わせたものである。モデル粒子が、ターンテーブル式の粉体定量供給装置から圧縮空気によって燃焼ガス流路中に投入され、燃焼ガス流路中に設置された試験片に対して、燃焼ガスとともにモデル粒子を吹き付ける。この試験では、モデル粒子として平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ の工業用シリカパウダーを用いた。その形状および組成はそれぞれ図Ⅲ-19および表Ⅲ-5に示すとおりである。試験中、試験部入口温度 (TSIT) を制御対象として燃焼雰囲気再現試験装置の運転を行い、その温度を $1553\ \text{K}$ ($1280\ ^\circ\text{C}$) 一定に制御した。燃焼雰囲気再現試験装置の運転開始後、TSIT が目標温度に到達した時点で、モデル粒子であるシリカパウダーの供給を開始し、45 あるいは 105 分間運転を継続した。試験中のシリカパウダーの総供給量は、45 分試験で $80\ \text{g}$ 、105 分で $620\ \text{g}$ の二種類とした。



図Ⅲ-18 リング状 TBC 試験片に対する CMAS 損傷再現試験の模式図



図Ⅲ-19 CMAS モデル粒子として使用したシリカパウダーの形状

表Ⅲ-5 CMAS モデル粒子として使用したシリカパウダーの化学組成

[wt.%]			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
86~90	2~5.0	0.1~0.5	0.01~0.5

燃焼雰囲気での暴露試験終了後、TBC 試験片は、洗浄を行い十分に乾燥させた。その後、試験片に対して SEM による微細構造観察とともに、交流インピーダンス測定による静電容量の測定を実施した。静電容量の測定にあたっては、III-2-3 節までと同様に、LCR ハイテスタの一对の測定端子を基材側と TBC トップコート側双方から試験片を挟み込むように接触させて測定を行なった。このときトップコート側の測定端子を移動させながら、リング形状の試験片全周にわたり静電容量を測定した。なお、測定に先立ち、TBC トップコート表面には金をイオンスパッタコートし電気伝導性を付与している。

III-3-2-2 実験結果および考察

燃焼雰囲気での暴露試験終了後の TBC 試験片に対して静電容量測定を行なった結果を図 III-20 に示す。図 III-20 (b) のグラフの横軸は測定時の TBC トップコート側の測定端子の位置を示している。これは、図 III-20 (a) に示すとおり、試験片下流側に面した位置を 0° とし、そこから時計回りの角度として表示している。この結果より、まず、試験前の EB-PVD TBC 試験片の静電容量の変化 (○のマーカで表示) は、ほぼ平坦であり特筆すべき特徴は見られない。一方、45 分間の試験を行ったもの (×のマーカで表示) については、静電容量の値は、試験前の結果とほぼ同程度であるが、試験片上流側 (180° 前後) で、やや静電容量の値が高くなっているように見える。そして、105 分試験後の結果 (▲のマーカで表示) では、試験片上流側の静電容量値の上昇が顕著であり、その他の箇所における測定値の 20 倍を超える極めて高い静電容量の値を示している。

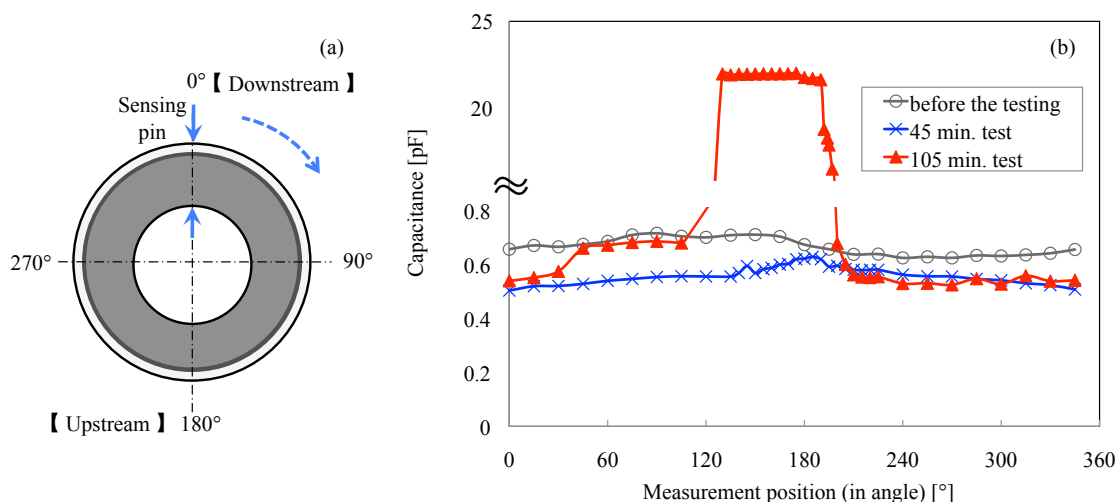


図 III-20 シリカパウダーを含む燃焼ガス雰囲気での 105 分間暴露試験を実施した TBC 試験片に対する静電容量値の測定
(a)測定位置および(b)測定結果

これらの TBC 試験片について、走査型電子顕微鏡 (JSM-6360A, 日本電子(株)) による形態観察ならびに元素分析を実施した。その結果を図III-2 1～図III-2 3に示す。図III-2 1は 45 分間の試験を行った TBC 試験片のトップコート表面の元素分析の結果である。図III-2 1(a)は試験中、燃焼ガス流れの上流側に位置していた表面から、同図(b)はその下流側の表面からそれぞれ得られた結果である。分析の対象とした元素は、TBC 皮膜トップコートの構成元素を代表して Zr, そして CMAS モデル粒子であるシリカパウダーの構成元素として Si を選択した。この結果からトップコート表面で Si が検出され、シリカパウダーが付着していることがわかる。また、Si の検出頻度は下流側よりも上流側でより高い。この傾向は図III-2 2の 105 分間試験を行なった試験片の分析結果においてより鮮明に現れている。以上のことから、シリカパウダーを含む燃焼雰囲気暴露された TBC 試験片では、その TBC 皮膜表面にシリカパウダーが堆積し、さらに流れの上流側に面していた側に優先的にシリカパウダーの堆積が生じたことが明らかとなった。なお、図III-2 3に示すとおり、本研究で実施した試験条件のもとでは、トップコート内部へのシリカパウダーの浸透や、それにとまなう皮膜構造の変化は認められなかった。また、皮膜のはく離やなどその他の損傷は観察されなかった。

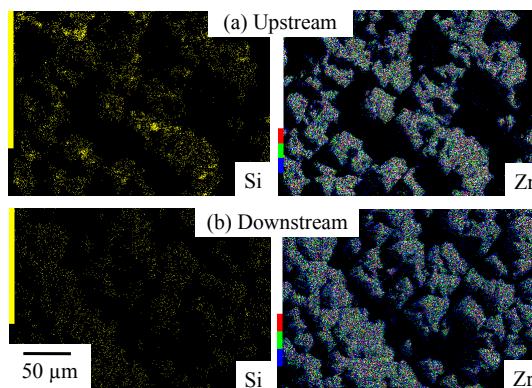


図 III-2 1 シリカパウダーを含む燃焼ガス雰囲気中で 45 分間暴露試験を実施した TBC 試験片表面の Zr および Si 元素マップ (a)上流側および(b)下流側

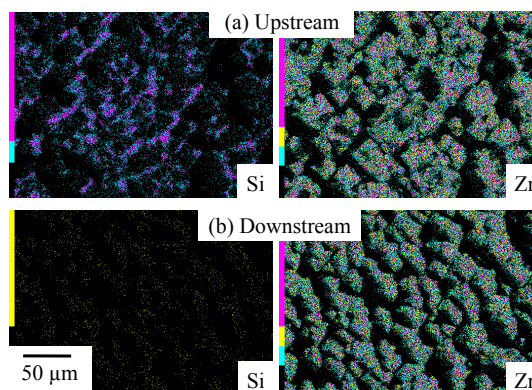


図 III-2 2 シリカパウダーを含む燃焼ガス雰囲気中で 105 分間暴露試験を実施した TBC 試験片表面の Zr および Si 元素マップ (a)上流側および(b)下流側

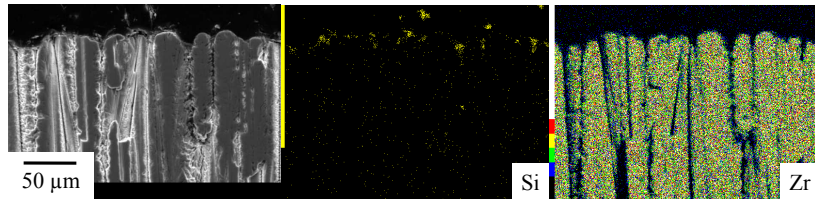


図 III-23 シリカパウダーを含む燃焼ガス雰囲気中で 105 分間暴露試験を実施した TBC 試験片表面近傍の断面における形態観察結果および Zr,Si 元素マップ

ここで、先に述べた静電容量の測定結果（図Ⅲ-20(b)）と試験後の観察および分析結果（図Ⅲ-21～図Ⅲ-23）とを比較すると、静電容量値が上昇した箇所は、試験片表面にシリカパウダーの堆積が観察された箇所と一致することがわかる。EB-PVD 法により成膜された皮膜の微視組織は、図Ⅲ-23 のようにサブマイクロメートルオーダーの微小空孔を含む独立した柱状結晶から構成され、通常その結晶間は空隙となっているが、シリカパウダーを含む燃焼雰囲気中の暴露試験により、表面近傍の空隙にシリカパウダーが充填されたものと考えられる。

ここで、シリカパウダーの付着した TBC 皮膜の静電容量をコンデンサモデルにより検討する。まず、シリカパウダーが付着する前の TBC の状態を図Ⅲ-24(a)に示すように、空隙（空気）層と部分安定化ジルコニア（8YSZ）層の各要素が直列に接続されたものと仮定すれば、その静電容量 C_{before} は、

$$C_{before} = \frac{1}{\frac{1}{C_{Air}} + \frac{1}{C_{8YSZ}}} \quad (III-21)$$

として表すことができる。ここで、 C_{Air} および C_{TBC} は、それぞれ空気層および TBC 層の静電容量である。空気層の静電容量 C_{Air} は

$$C_{Air} = \epsilon_0 \epsilon_{Air} \frac{A}{D_{Air}} \quad (III-22)$$

であり、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_{Air} は空気の比誘電率、 A は極板として機能する領域の面積そして D_{Air} は空気層の相当厚さを表している。同様に、8YSZ 層の比誘電率と相当厚さをそれぞれ、 ϵ_{8YSZ} と D_{8YSZ} とすれば、8YSZ 層の静電容量 C_{8YSZ} も次式のように表すことができる。

$$C_{8YSZ} = \epsilon_0 \epsilon_{8YSZ} \frac{A}{D_{8YSZ}} \quad (III-23)$$

式(III-22)および式(III-23)を式(III-21)に代入することによって、図Ⅲ-24(a)に示すシリカパウ

ダーが付着する前の静電容量 C_{before} は、次式のように表せる。

$$C_{before} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Air} \epsilon_{8YSZ} A}{D_{Air} \epsilon_{8YSZ} + D_{8YSZ} \epsilon_{Air}} \quad (III-24)$$

一方、表面にシリカパウダーが付着した後の TBC の状態を、図III-24(b)に示すように、図III-24(a)の空気層と 8YSZ 層に加えてさらにシリカ層の要素を直列に接続したモデルと仮定する。本モデルでは、シリカの付着によって空気層がシリカ層に置換されていく状態を考える。シリカ付着後の TBC の静電容量 C_{after} は、シリカ層の静電容量を C_{SiO_2} とし、シリカ付着後の空気層の静電容量を C_{Air_a} とすれば

$$C_{after} = \frac{1}{\frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{Air_a}} + \frac{1}{C_{8YSZ}}} \quad (III-25)$$

と表すことができる。シリカ層の比誘電率および相当厚さをそれぞれ、 ϵ_{SiO_2} と D_{SiO_2} とすれば、シリカ層の静電容量 C_{SiO_2} は次式のように表すことができる。

$$C_{SiO_2} = \epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} \frac{A}{D_{SiO_2}} \quad (III-26)$$

シリカの付着により空気層の体積が減少することで空気層の相当厚さは減少していくため、シリカ付着後の空気層の静電容量 C_{Air_a} は、式(III-22)を修正し、次式のように表せる。

$$C_{Air_a} = \epsilon_0 \epsilon_{Air} \frac{A}{D_{Air} - D_{SiO_2}} \quad (III-27)$$

式(III-23)、式(III-26)および式(III-27)を、式(III-25)に代入することによって、図III-24(b)に示すシリカパウダーが付着した後の静電容量 C_{after} は、次式のように表せる。

$$C_{after} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} \epsilon_{Air} \epsilon_{8YSZ} A}{D_{SiO_2} \epsilon_{Air} \epsilon_{8YSZ} + (D_{Air} - D_{SiO_2}) \epsilon_{SiO_2} \epsilon_{8YSZ} + D_{8YSZ} \epsilon_{SiO_2} \epsilon_{Air}} \quad (III-28)$$

これをシリカパウダー付着前の TBC の静電容量 C_{before} との比として表すと、式(III-24)および式(III-28)より

$$\frac{C_{after}}{C_{before}} = \frac{\epsilon_{SiO_2} (D_{Air} \epsilon_{8YSZ} + D_{8YSZ} \epsilon_{Air})}{D_{SiO_2} \epsilon_{Air} \epsilon_{8YSZ} + (D_{Air} - D_{SiO_2}) \epsilon_{SiO_2} \epsilon_{8YSZ} + D_{8YSZ} \epsilon_{SiO_2} \epsilon_{Air}} \quad (III-29)$$

となる。式(III-29)に基づいて計算したシリカパウダー付着後の静電容量の変化率 C_{after}/C_{before} を

図III-25に示す. この図の横軸には, シリカパウダーの空気層への充填率 D_{SiO_2}/D_{Air} をとっている. シリカ付着前の空気層の相当厚さ D_{Air} は, TBC 皮膜の気孔率によって決定されるものであり, その気孔率は 7, 15 および 30% の 3 種類について計算を行なった. なお, I 部において実施した TBC トップコート密度測定の結果 (表 I-4 参照) より, ジルコニア APS トップコートの密度は 5.59 g/cm^3 , ジルコニア EB-PVD トップコートの密度は 5.09 g/cm^3 であり, ジルコニアのバルク体の密度は 6 程度である^{III-11)}ことから, 実際の TBC 皮膜の気孔率は 7~15%程度であることがわかる. 図III-25から, シリカの付着によって測定される系の静電容量が高くなることがわかる. この結果は, 実際の測定結果 (図III-20 参照) と矛盾はない. このような, シリカの付着に伴う静電容量の上昇は, 空気より比誘電率の高いシリカが, TBC 中の空気層と置換することで静電容量が高くなったと考えられる. また, そのシリカサイトとなり得る空気層がより多く存在する気孔率の高いモデルほど, 静電容量の増加が顕著となる. 以上の結果より, CMAS 損傷のような TBC 皮膜の表面に物質が付着する形態の損傷も, 交流インピーダンス測定による静電容量の変化を介して非破壊で検出可能であることが明らかとなった.

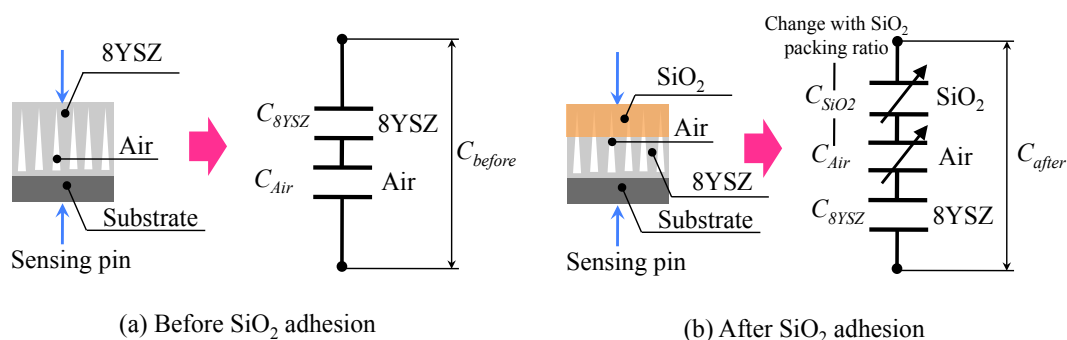


図 III-24 TBC 試験片のコンデンサモデル

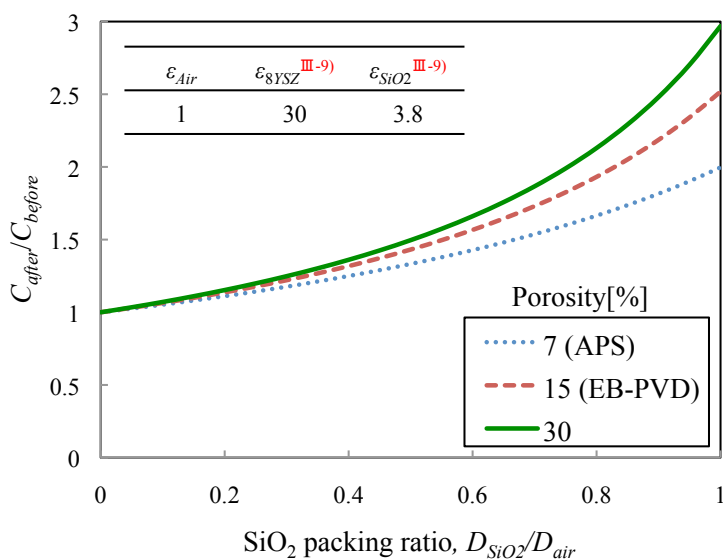


図 III-25 シリカパウダーの付着に伴う静電容量の変化 (コンデンサモデルによる計算結果)

Ⅲ-4章 結言

Ⅲ部では、ガスタービン用遮熱コーティング部材が受ける損傷を非破壊的に検出する手法について検討した。本研究では、実機の保守・点検の作業においてもその場で適用可能な技術となることを念頭に置き、市販の LCR ハイテスタによる交流インピーダンス測定から、TBC 部材の静電容量を介した損傷検出手法の実施を試みた。対象とした損傷は、外観検査からは検出が困難であり、かつ TBC 部材の寿命に重大な影響を及ぼす TBC 皮膜トップコートのはく離と CMAS 損傷である。

Ⅲ部より得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 交流インピーダンス測定は、LCR ハイテスタの一对の測定端子（電極）を、測定対象に直接接触させることで端子間の静電容量を測定する。本研究では、まず TBC 試験片の TBC 皮膜の界面はく離を主たる検出対象とし、界面をはさみ、金属基材側とセラミックトップコート側にそれぞれ測定端子を接触させることで TBC 試験片の静電容量を測定することができ、TBC 試験片中の人工的なトップコートの界面はく離（不完全溶着部）の存在を、静電容量値の低下として検出することができた（図Ⅲ-6 参照）。交流インピーダンス測定においては、測定端子と測定対象間の誘電正接の低減への配慮と、測定時の印加電圧の周波数への注意が必要であり、本研究では、セラミックトップコートの表面に金の導電性薄膜をイオンスパッタコートしたうえで、測定時の印加電圧の周波数を 500 kHz とすることで良好な測定状態が得られた。なお、本手法は、トップコートのはく離が時間とともに進展する場合にも、静電容量の連続的な変化としてモニタリングすることが可能であった（図Ⅲ-8 および図Ⅲ-12 参照）。
- 2) シリカパウダーを含む燃焼ガス流れ場において TBC 試験片の高温暴露試験を行い、CMAS 損傷の再現試験を実施したところ、試験片の TBC 皮膜表面には、シリカの堆積が観察され、特に燃焼ガス流れの上流側において顕著であった（図Ⅲ-21, 図Ⅲ-22 参照）。これらの試験片に対しても、交流インピーダンス測定による静電容量測定を実施した。その結果、シリカ付着箇所において静電容量の測値が有意に上昇することが明らかとなった（図Ⅲ-20 参照）。すなわち、本手法は、トップコートのはく離のみならず TBC 皮膜表面に付着物があるような損傷形態に対しても適用可能である。
- 3) Ⅲ部における一連の検討から、交流インピーダンス法による静電容量測定が TBC 部材の損傷の非破壊検出手法として、有用な手法となり得ることが明らかとなった。本手法では、測定端子を接触させる TBC 皮膜表面に局所的に電気伝導性を付与できれば、もう一方の測定端子を部材の金属基材露出部に接触させるだけで測定が可能であり、実際の保守・点検

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

の作業場でも十分に実施可能であるといえる。さらに、図Ⅲ-12のような損傷の程度と静電容量の値との関係を予め求めておけば、静電容量の測定により損傷の定量評価も可能になる。一方、本手法の実施の際には、測定対象（形状、材質など）に応じて、測定値のばらつきや誘電正接の影響を最小化するように測定時の印加電圧の周波数を適切に設定する必要がある。同様に、測定端子間の位置関係にも注意が必要であり、理想的には測定端子間の位置関係（距離）を一定に保つことが望ましい。一方、本手法では、微小な損傷（はく離）の検出精度に課題を残している（図Ⅲ-15，図Ⅲ-16参照）ほか、測定対象に静電容量を低下させる損傷現象と上昇させる損傷現象とが両方存在する場合、それらをどのように区別するのかについても、先に述べた測定上の留意点とともに、実部材への適用に向けた課題といえよう。

参考文献

- Ⅲ-1) National Research Council, Coatings for high temperature structural materials -Trends and opportunities-, *National Academy Press*, Washington D.C., (1996).
- Ⅲ-2) Mei Wen, Eric H. Jordan, Maurice Gell, “Evolution of photo-stimulated luminescence of EB-PVD/(Ni, Pt)Al thermal barrier coatings”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 398 (2005), pp. 99–107.
- Ⅲ-3) Mark S. Majewski, Colin Kelley, Jerod Lake, Michael W. Renfro, Waled Hassan, William Brindley, Eric H. Jordan, “Stress measurements via photoluminescence piezospectroscopy on engine run thermal barrier coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206 (2012), pp. 2751–2758.
- Ⅲ-4) R.L. Cox, D.P. Almond, H. Reiter, “Ultrasonic attenuation in plasma-sprayed coating materials”, *Ultrasonics*, Vol. 19, No. 1 (1981), pp. 17–22.
- Ⅲ-5) A. Vincent, A. Moughil, “Ultrasonic characterization of zirconia-based thermal barriers”, *NDT International*, Vol. 22, No. 5 (1989), pp. 283–291.
- Ⅲ-6) 中島美樹子, 庄子哲雄, 蓮田久, ”インピーダンス・スペクトロスコピー法による炭化珪素の材質・欠陥の非破壊評価”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 61, No. 585 (1995), pp. 940-945.
- Ⅲ-7) Kazuhiro Ogawa, Dorian Minkov, Tetsuo Shoji, Minoru Sato Hideo Hashimoto, “NDE of degradation of thermal barrier coating by means of impedance spectroscopy”, *NDT&E International*, Vol. 32 (1999), pp.177-185.
- Ⅲ-8) J. Zhang, V. Desai, “Evaluation of thickness, porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy”, *Surface and Coating Technology*, Vol. 190 (2005), pp.98-109.
- Ⅲ-9) 津村栄一, 菊地諒, 宮崎登, 電気基礎(下) 交流回路・基本電気計測, 初版(1994), 東京電機大学出版局.
- Ⅲ-10) 電気学会, 電気絶縁材料の誘電率および誘電正接試験方法通則 (電気学会電気規格調査会標準規格), 改訂版(2004), 電気書院.
- Ⅲ-11) 日本化学会編, 化学便覧基礎編, 改訂5版 (2004), 丸善出版.
- Ⅲ-12) M.Okazaki, S. Yamagishi, “A New Testing Method to Evaluate Adhesion Strength of Ceramic Top Coat in TBCs”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 4, No. 2 (2010) pp.345-354.
- Ⅲ-13) J.W.Hutchinson, *Metal-Ceramic Interfaces*, ed. By M. Ruhle, A.G. Evans, M.F.Ashby J.P. Hirth (1990) pp. 295-306, Pergamon press, London.
- Ⅲ-14) H. Chai, C.D. Babcock and G. Knauss, “One dimensional Modelling of Failure in Laminated Plates by Delamination Buckling”, *International Journal of Solid & Structures*, Vol. 17, No.11 (1981) pp.1069-1083.
- Ⅲ-15) A.G. Evans and J.W.Hutchinson, “On the Mechanics of Delamination and Spaling in compressed Films”, *International Journal of Solid & Structures*, Vol. 20, (1984) pp.455-466.
- Ⅲ-16) 黒木 剛司郎, 基礎機械工学全書#1 材料力学, 改訂版(1985), 森北出版.

Ⅲ部 遮熱コーティング部材における損傷の非破壊検出

結論

本論文では、ガスタービン動静翼材に代表される、表面を遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) によって被覆したガスタービン高温部材の損傷について、それが特殊な複合材料系であること、機械的負荷、熱、流体、など多くの因子によって支配される複雑な損傷を受けること、さらにはエネルギー需給や航空機の運用にも関わる社会的影響力の大きさに鑑みて、TBC 部材のリスクコントロールに関する基礎的な検討を行なった。すなわち、『TBC 皮膜の基礎的物性の把握』、『TBC 損傷の実燃焼場再現試験』および『TBC の損傷の検出』の三つの観点から、これまで実験的な再現が困難であった実機使用環境を模擬した条件下で TBC 部材の損傷を再現し、その特徴を分析、評価、解析するとともに、損傷の非破壊検出技術に関しても基礎的検討を行った。得られた知見を以下のように総括する。

I 部では、TBC 部材の設計とそこで発生する損傷解析の際に基礎となる各種機械的特性および材料的特性の測定を行なった。それにより、TBC 皮膜の機械的特性は、その微視的構造に非常に敏感で、かつ顕著な異方性を示すこと、その挙動はある種の複合材料のようであり、たとえば TBC 皮膜トップコートは、セラミック相と空隙相とが複合化されたものとみなすことができ、各相の存在形態の違い (成膜方法の違いによる) によって特性が大きく変化することを示した。また、実際に TBC 皮膜として成膜した場合、その成膜プロセスや各層の材質の組合せによっても特性が変化することを明らかにした。このことは、各皮膜層単体としての特性はバルク体と大きく異なり、TBC 皮膜として成膜された状態での評価が必要であり、TBC 部材の健全性評価にあたっては特に配慮が必要であるといえる。また、同様のことが部材内の残留応力状態や皮膜密着強度に対してもいえることを示した。

II 部では、TBC 試験片に対して、熱機械的負荷を加え TBC 損傷の再現実験を行なった。ここでは I 部で得られた知見も踏まえて、実機環境に近い試験条件をより高度に再現することに注力し、ガスタービン実機で使用されているものと同型の燃焼器と力学的負荷試験装置とを組み合わせた新規の試験システムを開発した。その上で、制御された燃焼雰囲気において TBC 試験片に対してクリープ負荷を加えたときの試験片の損傷を評価した。その結果、開発した試験システムを用いれば、TBC 試験片内部に燃焼ガスの流れに依存した有意な温度勾配 (温度の高低差) を再現したうえで力学的負荷も付与できることを実証した。そして、一連の特殊実験により、TBC 試験片中に発生するき裂の密度には測定場所による依存性が見られ、燃焼ガス流れ場 (温度場) の影響を受けた損傷が発生することを明らかにした。たとえば、平易な予測に反して、高温の上流側よりも温度の低い下流側でき裂の発生密度が高いことを示した。これを受けて、特に温度勾配の効果に注目し、温度勾配下での基材のクリープ変形について新たに解析

モデルを開発し実験との比較検討を行なった。その結果、変形拘束型のクリープ変形が生じる場合には、温度勾配によって生じる熱応力の影響を受けて、負荷開始直後には低温側基材部で高レベルの引張応力が発達し、時間とともに高温側を上回る大きさのクリープひずみが生じ、低温側で優先的に損傷が生じ得ることを解析的に明らかにした。ただし、この傾向は機械的負荷および温度条件に強く依存するものであり、かつ経時変化が有意であることも解析により示した。一方で、熱サイクルによる周期的な温度変動によりクリープ負荷中の試験片の変形量が大きくなる場合があることが明らかとなった。実機部材は、温度勾配を持つことに加えて運転状態によりその温度が変化する。こうした条件下における力学状態の影響についても、今後、詳細な実験的・解析的検討が必要であると考えられる。以上のことから、今後、遮熱特性に優れた高機能 TBC と冷却性能に優れた動静翼が開発され、利用されていく中で、それに付随して生じる特殊な力学的因子への配慮が必要であると言えよう。

Ⅲ部では、TBC 部材の損傷を非破壊検出する技術について議論した。本研究では、実機の保守・点検の作業場においても適用可能な技術になり得ることに力点をおいて検討を行った。ここでは、可搬型の LCR ハイテスタを用い、交流インピーダンス測定から TBC 部材の静電容量を介した損傷検出手法を試みた。その結果、測定条件を適切に設定すれば、TBC 皮膜の界面はく離や無機質燃焼生成物の堆積による損傷 (CMAS 損傷) を検出できることが明らかとなった。界面はく離は、静電容量値の低下として検出され、一方、CMAS 損傷については、静電容量値の上昇としてその存在を検出することができた。また、提案手法は界面はく離が時間とともに進展する場合に対しても、静電容量の経時変化として捉えることが可能であった。

以上を要約すれば、今後、より一層高い性能が要求されるガスタービン高温部材の設計およびその運用にあたり、TBC 皮膜 (部材) の力学的物性の特徴を十分に考慮した上で (Ⅰ部)、実際の部材の使用状態に適した評価手法によって部材の損傷現象、寿命を評価することが重要である。本研究の結果 (Ⅱ部) によれば部材内の温度勾配の程度と力学的な外部負荷とのかねあいで、損傷が優先的に起こり得る場所が決まり、それが時間とともに変化すること、それゆえに破壊の起点を特定するにはこれらの知見が不可欠で、かつ第一次的要因となり得ることが明らかとなった。これは従来の実機の損傷検査において、結果の『ばらつき』としてみなされていたような損傷現象も、明確な力学的背景に基づく再現性の高い現象であることを示すものと言えよう。従来、このような『ばらつき』はコントロールできない要因として、設計や保守管理上の統計学的処理と安全マージンの拡張によって対応されてきたが、それに係わる現象の力学的背景を知ることによって、安全マージンの縮小分を (コスト) パフォーマンス向上に転換することが可能になるといえよう。そして、Ⅲ部で検討したような非破壊検査技術は実機の作業場でも使用可能な健全性評価あるいは余寿命評価・予測技術になり得ると期待される。

謝辞

本論文の作成ならびに研究は、長岡技術科学大学 岡崎正和先生のご指導の下で行ないました。本研究における全ての遮熱コーティング試験片は、プラズマ技研工業株式会社の技術協力によって作成することができました。新潟工科大学 山崎泰広先生，長岡技術科学大学 古口日出男先生，原田信弘先生，南口誠先生，宮下幸雄先生より，本論文ならびに研究について多くの助言をいただきました。また，本論文に関する研究は，先名一磨氏，水田吉紀氏，尾崎健氏，鳴海悠一氏，岡村達磨氏，刑部真和氏，山田慎之介氏，菅間良太氏，石井峻信氏，細坂顕史氏，野村亮平氏，池田創一氏，関口幸央氏をはじめとする岡崎研究室の卒業生・修了生諸氏，また Subramanian Rajivgandhi 氏，林勇貴氏，目時彩加氏，杉原一興氏をはじめとする現岡崎研究室メンバーとともに実施しました。そして，東京工業大学 阪口基己先生と岡崎研究室秘書 中静美智子氏にも様々な場面でサポートしていただきました。

本論文に関わってくださった全ての方に深く感謝申し上げます。

山岸郷志