

熱遮蔽コーティングの 最近の研究・技術動向

松原秀彰*

1. はじめに

ガスタービンには、軽油や灯油などの燃料を、高温・高圧下で燃焼(爆発)させて動力を得るエンジンの一種であり、航空機のエンジンや火力発電所の発電機に広く用いられている。現在、世界中で運航しているジェット機は約3万機と言われ、また世界中で稼働しているガスタービン発電機はおそらくその何倍もの数と想像される。したがって、ガスタービンは地球規模のエネルギー・環境問題に大きな影響をおよぼす機械システムと言える。ガスタービンの熱効率は燃焼温度が高いほど向上することから、いわゆる耐熱材料の研究がシステム全体の性能向上に極めて重要な役割を果たしている。特に高温・高圧部品である動翼、静翼、燃焼器等には、Ni基超合金の単結晶材(ジェットエンジン)あるいは一方向凝固材(発電タービン)が用いられ、いずれも極めて高価な部材となっている。

タービン入り口温度(Turbine Inlet Temperature, TIT)は年々上昇し、現在では1600°Cを越えたTITのシステムが動いている。そのようなTITはすでに超合金の融点を越えており、高価な部材の保護のために高度で複雑な冷却システムが施されている。その一つは空気(フィルム)冷却と呼ばれるもので上記部材への複雑な加工技術(空気穴等)が発展してきた。そしてもう一つの冷却技術が、本稿の主題となる熱遮蔽コーティング(Thermal Barrier Coating, TBC)である。TBCは、ジェットエンジンのほぼすべてに、また発電用タービンも高温作動の高効率型のすべてに施されている。TBCはす

でに確立された技術とも言えるが、その性能、つまり熱遮蔽性や耐久性(寿命)などの改良のための研究開発はいまだに盛んである。本稿では、そのような最近のTBC研究の状況を解説する。

2. TBC技術の整理

1980年代からTBCの研究は活発化し、Anthony G. Evans[†]が研究を始めてから、優れた実験のおよび理論的な論文が多数報告されるようになった。そしてTBCの全体像がよく理解できる解説も多く書かれている⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾。これらの解説等を参考にして、TBCに関する技術の整理を行ってみたい。

(1) TBCの材料やプロセスに関する技術

(a) トップコート

表1では、TBCの施工に関する技術について、まずはジェットエンジン用か発電用かという観点(用途)を設定し、分類としてはトップコート、ボンドコート、基材に分けて整理してみた。まず、トップコートに関して述べる⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾⁽¹³⁾⁻⁽²¹⁾。用途によらない内容として、トップコートの役割、組織、材種において、低熱伝導率(熱遮蔽性)、基材に近い熱膨張係数、小さな弾性係数が求められることから、多孔質の7YSZ($ZrO_2-7\text{ mass}\%Y_2O_3$)が広く用いられていることがあげられる。YSZ以外の材種の関しての研究は活発に行われており、熱伝導率の低い物質の研究が盛んである⁽³⁾⁽⁷⁾。YSZの熱伝導率は、多孔質～緻密な材料で1.2-2.3

* 東北大学大学院環境科学研究科；教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-20)

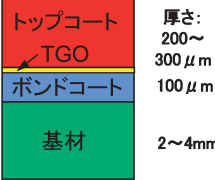
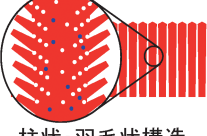

Recent Attitude of Study and Technology on Thermal Barrier Coating ; Hideaki Matsubara (Tohoku University, Graduate School of Environmental Studies, Sendai)

Keywords: thermal barrier coating, gas turbine, jet engine, ceramics, sintering, computer simulation

[†] A. G. Evansの思い出を書かせていただきたい。2000年前後、岸輝雄先生を中心にして我が国と米国でコーティング(TBC)の共同研究計画が進められた。Evansをリーダーとする米国の派遣団がファインセラミックスセンター(JFCC)を訪問することになり、私はたいへん緊張しながらJR熱田駅まで一行を迎えに行ったことを今でも鮮明に覚えている。その後、日本側でもNEDOのTBC開発に関するプロジェクトが開始され、また彼がリーダーを務めていたTBCのMURI(Multidisciplinary University Research Initiative)Programの会合にも我々は何回か出席することを許してもらい、最先端の研究結果と深い議論を直接知ることができた。その会議とは別に、本当に偶然に米国のある地方空港で彼が待合室でマックのコンピューターに向かって仕事をしている姿(これは会議中での彼の決まったスタイルである)を発見し恐る恐る声をかけたら、私を覚えてくれていたことが嬉しかった。また、彼には日本のプロジェクト成果報告会に来てもらい、何故だったかは忘れたが、東京の小さなレストランで二人だけで会食し研究の話をする機会も得た。その時、私の焼結のシミュレーションはTBCの焼結とか剥離に適用すると良いという意見ももらおうと共に、その場で国際電話をしてエンジンメーカー(確かR社)の仲間に私との共同研究を先方に勧めてもらった。その話は実現しなかったが、いつかR社を訪ね、あの電話のことを聞きたいと思っている。Evansは2009年、66才で亡くなった。香川豊先生にそれを聞いた時、かなりショックを受けた。彼を知る者はみな、「巨人逝く」と感じたに違いない。

2019年4月23日受理[doi:10.2320/materia.58.382]

表1 TBCの施工に関する技術の整理. (オンラインカラー)

分類		ジェットエンジン用	発電用	
トップコート	役割、組織、材種	低熱伝導率(熱遮蔽性) 基材に近い熱膨張係数 小さな弾性係数	7YSZ 多孔質構造	
	部材の大きさ	小型	大型	
	稼働の特徴	温度変動 (熱サイクル)	温度一定	
	多孔質構造	柱状・羽毛状構造	積層(ラメラ)構造	
	プロセス	⇒電子ビームPVD	⇒プラズマ溶射	
ボンドコート	役割、組織	トップコートと基材の結合 ⇒ 緻密な組織 熱成長酸化物(TGO) 酸素の遮蔽 ⇒ 保護膜(Al ₂ O ₃)の形成		 <p>柱状・羽毛状構造</p>
	材種	NiCoCrAlY, Pt-Al, Ni-Al-Ptなど		
基材	役割、組織、材種	部材全体の維持 強度、耐クリープ		 <p>積層(ラメラ)構造</p>
	材料の粒界	単結晶材	一方向凝固材	

W/mKであるのに対して、1 W/mKを切る低熱伝導の酸化物が報告されている。トップコート材には、できるだけ熱応力(剥離の原因の一つ)が生じないように、基材であるNi基超合金の熱膨張係数(16×10⁻⁶ K⁻¹)とできるだけ近い熱膨張係数を有することが求められる。YSZは10.7×10⁻⁶ K⁻¹であるのに対して、他の候補材料(低熱伝導率酸化物)はなかなかそれを越えられない。また後に詳しく述べるが、トップコートが緻密であると多孔質状態に比べてヤング率が高くなるので、熱応力の抑制には不利となる。これらのことを踏まえると、多孔質YSZを上回るトップコート材を実用化することは慎重にならざるをえない。さらに補足すると、YSZの最大の特徴は酸化物の中で最も高強度、高靱性であることも重要であると思われる。ただし、多孔質膜でそれらの特徴がどのように活かされているのかも実はよく分かっていない(例えば耐エロージョン性)。

トップコートに関して、ジェットエンジン用か発電用かの違いははっきりしていると判断される。ジェットエンジン用では、温度変動、すなわち熱サイクルに対する耐久性が求められることから、プロセスとして電子ビームPVD法がもっぱら用いられ、柱状かつ羽毛状の特異な多孔質構造が最適であると理解される。また、部材そのものがジェットエンジンの方が発電用に比べて小さいことも、電子ビーム電子ビーム物理蒸着(ED-PVD)法が有利であることの要因となっている。発電用ではプラズマ溶射がプロセスとして適しているのは、層状(ラメラ)構造が可能で、それは熱伝導(膜厚方向)が低いことを重視しているためと考えられる。プラズマ溶射法でも、縦方向の割れを導入することが可能で、膜方向の熱応力緩和、ひいては剥離寿命の向上に寄与する改良技術もなされている。発電用はジェットエンジン用に比べて部材そのものが大型であることも、プラズマ溶射が有利であることの要因となっている。

(b) ボンドコートと基材

ボンドコートに関しては、トップコートと基材の結合(ボンド)という役割と、酸素の遮蔽の役割のために緻密な構造(組織)が求められる⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾⁽⁸⁾。ボンドコートのトップコート側には熱酸化物(TGO)が生成するが、TGOは非常に重要な役割を果たすことになる。とくに酸素遮蔽は、基材を酸化から守る(トップコートは多孔質なので酸素は通過)という意味では、耐環境コーティングの役割をボンドコートが果たすことになる。酸素遮蔽性に最も重要なことは、TGOとしてできるだけ純度の高いAl₂O₃が生成し保護膜として維持できるかが重要となる。トップコートの施工時にボンドコート表面の僅かな酸化によってAl₂O₃膜を形成させるとか、薄いAl₂O₃膜をコーティングさせるという方法も有効である。高温使用の時間が長くなるにつれてTGOは成長し、かつAl以外の元素も酸化され、TGOは複酸化物に変化していく。ボンドコートの材種は、MCoCrAlY(ここでMはNi, Coあるいはその両方)、Pt-Alなどが実用化されている。高価なPtの使用はTGOにおけるAl₂O₃生成を促進し、ジェットエンジン用への応用が多いようである。また、ボンドコートのプロセスとしては、表には書かなかったが、プラズマ溶射(減圧や高速フレーム)、Al拡散法などが用いられる。ジェットエンジン用には電子ビームPVDをボンドコートにも適用しているようである。ボンドコートの材種やプロセスについては、トップコートに比べて、はっきりとした用途別の整理は難しく、またノウハウ的な要素が強いように感じられる。

基材についても簡単に触れると、まず用途によらず共通的な内容として、部材全体の維持、強度、耐クリープ性などを実現させるため、Ni基超合金の規則相析出効果があげられる。また、材料の粒界に関して、ジェットエンジン用では粒界が存在しない単結晶材、発電用では一方向凝固材が用いられている。トップコート、ボンドコート、基材のいずれについても共通して言えることは、ジェットエンジン用では多少

高価であっても安全性を重視した設計内容となっていることである。

(2) TBCの劣化と寿命

すでに TBC 施工(材料とプロセス)の整理の項でも触れているように、ガスタービンシステムをジェットエンジンや発電用を使う時の性能を見込んだ設計が、すでに施工時にいくつも施されている。それでも、ガスタービンの高温高圧部品では劣化が進行する訳であるが、劣化を如何に抑えるかは言うまでもなくシステムの維持管理に極めて重要な技術となる。高温高圧部品の表面に施工された TBC は、いわば劣化の最前線に置かれている訳であり、TBC の劣化の速度は速い。

表 2 には、TBC の劣化と寿命の内容を整理してみた。劣化の要因には内在的なものと外来的なものに分けて考えることが有効である⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。要因の中身としては組織変化と性能の劣化という整理が可能であろう。まず、内在的要因としては、ガスタービンの定常的な運転(高温、高圧、酸化)によって、トップコートの多孔質構造の変化、すなわち焼結現象が生じ、それによって熱遮蔽性が劣化(熱伝導率が上昇)する。ボンドコートの酸化の進行によって、TGO が成長し、かつ体積膨張を起こすので変形(湾曲、rumpling)も生じる。ボンドコートは基材との反応・拡散を生じ、ボンドコートそのものが変形しやすくなってしまふ。

外来的な要因による劣化も生じる⁽³⁾⁽⁹⁾。CMAS は Ca, Mg, Al, Si を成分(氧化物)とする火山灰や塵などがトップコート上に付着し、反応することにより形成され、この存在によりトップコートの焼結や強度低下などを引き起こす。また、物理的な損傷として、比較的大きな外来物(FOD (foreign object debris), 例えば鳥とか石の小片など)がトップコートを損傷させてしまうこともありうる。さらには比較的小さな外来物(固体だけでなく液体も)では、トップコート表面のエロージョンが起こっていることが考えられる。

このように TBC の劣化は非常に多様で複合的(複雑)である。そして、いうまでもないが、その劣化の速度を少しでも遅らせることが、実用的な観点からは重要な目標となり、様々な材料やプロセスの研究開発が行われてきており、いまだ進行中と言える。そして、そのような研究開発と同じくらい

重要となるのが、TBC 劣化の評価技術の研究である。赤外イメージング、ラマン分光法、インピーダンス分光法、サーモグラフィ、アコースティックエミッション、発光センシングなどの手法が報告されている⁽⁶⁾。そして、それらの評価技術を通して、TBC の寿命に関する評価や判断をすることが、実的にも学問的にも TBC 研究にとって最も重要な対象といえることができる。それでは、TBC の寿命とは何かを考えた場合、TBC の膜の剥離(delamination, spallation)というのが広く認められている考え方である⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。ただ、TBC の膜は一度に完全に剥離するのではなく、部分的な剥離が生じ、それらが連結していくと考えられるので、TBC の寿命とは、膜の剥離が始まった時点を示しているのではないかと思う。実際の航空会社や電力会社の点検では、高価な基材の損傷や破壊に至らないように(そうするとエンジンそのものの損傷になってしまう)、TBC の膜のある臨界的な程度を決めて、それを TBC の寿命としていると考えられる。寿命がくれば、TBC 膜はいったんブラスト処理などによって剥がされ、そのあとリコーティング処理がエンジンメーカーで行われている。

3. TBCの劣化と寿命のシミュレーション研究

TBC のプロセス、材料、組織、特性と言った初期(施工時)の状態が、ガスタービンの使用環境下で組織変化による特性変化が生じ、TBC としての性能が劣化し、最終的には剥離という寿命に至る過程は、これまでの研究でかなりの部分が明らかになっている。とくに、Evans をはじめとした材料の破壊力学の研究者たちが、TBC の剥離のメカニズムを明らかにしたことは、TBC の耐久性(durability)を各段に向上させることに大いに役立った⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。以下では、セラミックスコーティングに関して、著者らが我が国のプロジェクト(SIP の革新的構造材料)において、計算機シミュレーションを使って初期組織の形成過程から、組織変化による特性変化にともなう性能劣化および寿命予測を行う研究開発の内容を紹介することにしたい。

(1) TBC を研究対象とした動機

計算機シミュレーションによる材料設計の技術開発は、マテリアルインテグレーション(MI)と呼ばれ、材料のデータベース等との連携を行うことにより、新材料設計の強力な支援技術となることが期待されている。MI は、SIP の革新的構造材料のプロジェクトにおいても主要課題として取り扱われており、金属、高分子、セラミックスに関する研究課題が設定されている。これまで著者らは、セラミックスやサーメット等の焼結材料に関するシミュレーションを開発してきている⁽²²⁾⁽²³⁾。そして、TBC はジェットエンジンや発電用のガスタービンシステムの構造材料として着実に実績を残しているセラミックス技術であるので、また多くの研究によって TBC に関するプロセス、材料、組織、特性、性能に関する多くのデータや剥離のメカニズム等が明らかになっているの

表 2 TBC の劣化と寿命の整理.

要 因	組織の変化や性能の劣化の内容	結 末
内在的 (Intrinsic)	トップコートの多孔質構造変化(焼結) ボンドコートの酸化 基材との反応・拡散	熱遮蔽性の劣化 TGO の成長と変形 ボンドコートの変形
外来的 (Extrinsic)	CMAS 外来物の飛来(FOD) 摩滅(Erosion)	主にトップコートの劣化
		剥離 ⇨ または 寿 命 ↓ リコーティング

で、TBCのMI技術への展開が最も効果的と判断される。

図1にはTBC劣化と寿命の予測のためのシミュレーション研究の手法と流れ(シナリオ)を示す。まずここでは、特徴的な多孔質構造の形成と変化、とくに焼結について、モンテカルロ(MC)法によるシミュレーションを行う。次に、焼結(気孔率の減少)に伴う特性の変化としてヤング率の上昇を取り扱うことにより、有限要素法(FEM)による熱応力の計算に連携させ、剥離によるエネルギー解放率(G)の計算を行う。そして G は時間(ある温度で保持した時間)の関数で計算することが可能で、実験で求められた界面破壊靱性値(Γ)の時間関数の曲線と比較することにより、 G と Γ の交点が剥離する時間、すなわち寿命の予測値とすることができる。そして、新材料として焼結が抑えられるTBCができた場合に旧材料に対して寿命がどれだけ向上させられるかが計算予測できるというシナリオが書ける。著者らは、TBCのYSZ膜にLaなどを添加すると焼結が抑えられるというデータを得ているので⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾、そのような焼結抑制による剥離寿命の向上への寄与をシミュレーションによって予測したいというのも本研究の動機の一つである。さらに付記すると、従来の研究において膜の剥離はTGO成長が最も主要な要因とするメカニズムで説明されており、TBC膜の焼結の影響は指摘はされているが⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、定量的な解析は行われていないということも本研究を進めようとした動機の一つである。

(2) TBCの計算機シミュレーションの成果例

以下では上記のシナリオに基づいて得られたシミュレーション成果のいくつかを紹介する⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。まず図2には、柱状晶かつ羽毛状構造を有する特徴的な多孔質構造の形成プロセスの結果を示す。ジェットエンジン用の電子ビームPVD

法を想定し、基材の回転を導入し、かつ3次元の計算を行った結果例である。蒸着の初期には、基材表面には小さな粒子が数多く発生するが、膜厚が厚くなるに連れて柱状晶の太さは大きくなること、すなわち粒子の数は減少(競合成長)する過程が再現されていることなどが分かる。

図3には、特徴的な多孔質構造を加熱したとき(高温でTBCとして使用したとき)の焼結と粒成長の組織変化をMCシミュレーションした結果を示す。ここで注目したいのは、基材の近い部分では気孔が消滅し焼結が進み、かつ粒成長も生じるが、基材に遠い部分では、気孔は粗大化はするが焼結は起こらないことである。つまり、TBC膜の焼結などの組織変化が膜厚方向で異なった状況で生じることが示されている。このことは実際と同様な状況になっていることを実験研究で確かめている。焼結が起これば膜の横(面)方向のヤング率が上昇してしまい、使用時の高温からの冷却過程で熱応力が発生することになるが、ヤング率上昇が膜中の場所によって異なることが示される。

図4には、FEM法を用いて冷却過程に生じる熱応力にTBC膜が剥離する説明図と、それを計算するためにTBC

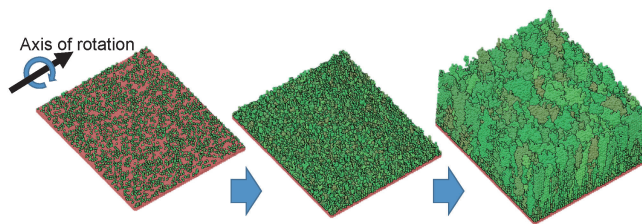


図2 特徴的な多孔質膜(柱状・羽毛状構造)の形成プロセスのシミュレーション。(オンラインカラー)

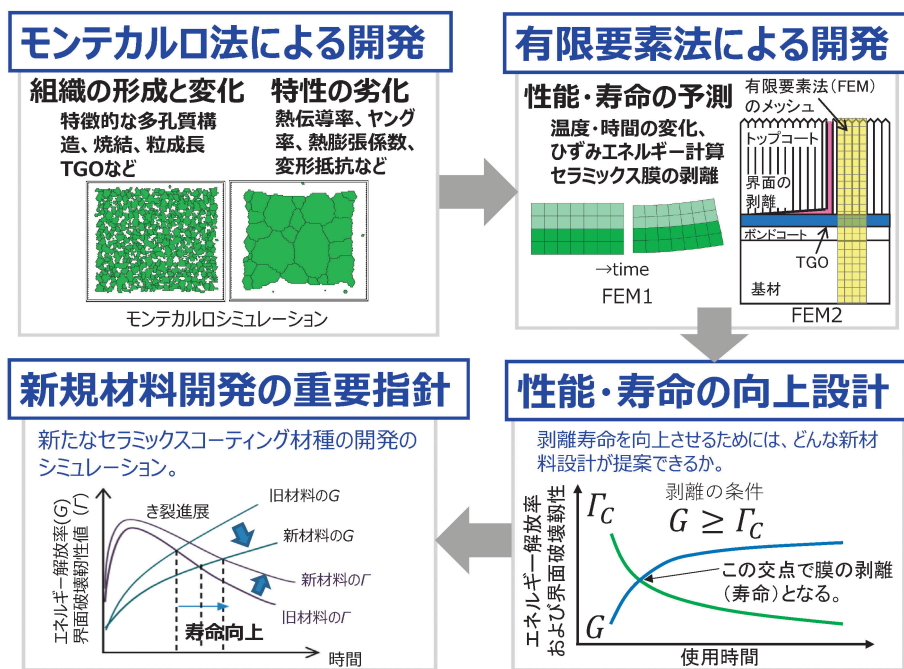


図1 TBC劣化と寿命の予測のための研究の手法と流れ(シナリオ)。(オンラインカラー)

