653 TBC 材のトップコートヤング率に及ぼす気孔率の影響

Influence of porosity on top-coat Young's modulus for TBC

○学　内山　央己（新潟大院）　　正　大木　基史（新潟大）
正　石橋　達弥（新潟大）　　学　木下　潤（新潟大院）

Hiroki UCHIYAMA,Graduate School of Science and Technology,8050,Ikarashi 2-no-cho, Niigata
Motofumi OHKI, Faculty of Engineering,Niigata University,8050,Ikarashi 2-no-cho, Niigata
Tatsuya ISHIBASHI,Faculty of Engineering,Niigata University,8050,Ikarashi 2-no-cho, Niigata
Kinoshita Jun, Graduate School of Science and Technology,8050,Ikarashi 2-no-cho, Niigata

Key Words: Indentation,Thermal Barrier Coatings,Young's Modulus,Porosity

1. 緒言

低熱伝導性セラミックを用いたしゃ熱コーティング材料（TBC:Thermal Barrier Coating）は、熱効率の飛躍的上昇、金属基材温度の低下、基材寿命の延伸などの効果から発電用ガスタービンへの適用が進んでいる。TBC はトップコート（セラミック）とアンダーコート・基材（金属）間の熱膨張係数の相違により熱応力を生じ層間剥離を引きこすことが知られている。また、長時間高温暴露によりトップコート中の気孔が焼結進行により縮小し、結果としてトップコートの機械的・熱的特性が変化することもこれまでに報告されている。このことから、TBC トップコートの機械的特性および発生する熱応力を規定するトップコートヤング率を、簡便かつ精度良く評価することは重要である。しかし現時点ではまだその評価法は確立されていない。

本研究室ではこれまで、上記問題に対応できる評価法として押込み試験方式に注目し、それの TBC トップコートヤング率算出への適用を図ってきた。本研究では、実際に長時間高温暴露を施した試験片に対するトップコートヤング率算出を押込み硬さ試験方式で行い、気孔率の変化がトップコートヤング率に及ぼす影響を検討した。

2. 試験方法

2.1 試験片

Fig.1 に本研究で用いた TBC 試験片の形状および寸法を示す。トップコートに金属に近い熱膨張係数と低い熱伝導性をもつ 7wt%Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2(PSZ)、アンダーコートに CoNiCrAlY 合金、基材に Co 基超合金 FSX414 を用いた。

Table 1 に、それぞれの化学組成を示す。

溶射後の試験片表面は PSZ 粒子がランダムに積層した状態で表面粗さを有するが、それが押込み試験結果に影響を及ぼす可能性があるため、研削盤を用いて表面を 0.1[mm]程度研削した。その結果元々の PSZ の厚さは約 0.3[mm]であるが、研削後は約 0.2[mm]となっている。

このような試験片に対して大気雰囲気中 900℃で約 1 年間熱処理を施し、未熱処理の試験片との比較を行うことで熱処理付加による気孔率の変化がトップコートヤング率に及ぼす影響を検討した。

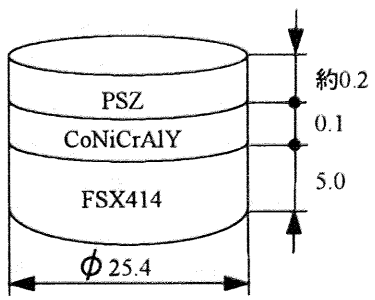


Fig.1 Geometry,shape of specimen

Table 1 Chemical composition of specimen

PSZ[wt%]		CoNiCrAlY[wt%]		FSX414[wt%]	
SiO_2	0.05	Al	8.90	C	0.25
Al_2O_3	0.48	C	0.019	Mn	1.0
CaO	0.13	Co	Bal.	Si	1.0
Fe_2O_3	0.03	Cr	21.42	Cr	29.5
TiO_2	0.18	Ni	32.84	Ni	10.5
MgO	0.05	S	<0.001	W	7.0
ZrO_2	91.60	Y	0.41	B	0.0
Y_2O_3	7.47			Fe	<2.0
				Co	Bal.

2.2 試験装置

押込み試験機として本研究室で設計・製作した門型押込み試験機を用いた。荷重 4.9～9.8[N]の低荷重域では真鍮製、29.4～441[N]の大荷重域では鋼製ロードセルを用いた。

圧子として Fig.2 に示すようなロックウェルダイヤモンド円錐圧子を用いた。

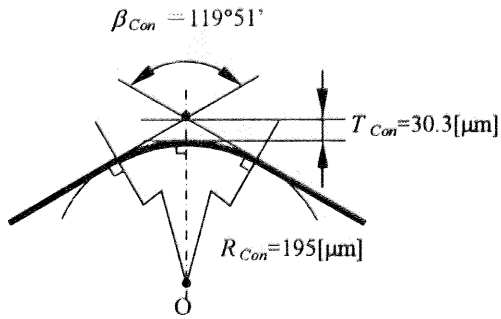


Fig.2 Geometry of Conical indenter's tip

2.3 試験条件

荷重 4.9～441[N](0.5～45[kgf])中の 8 段階で各荷重 5 回ずつ押込み試験を行った。また較正用試験片として鋼製硬さ基準片 HV500 を用いた。

また、試験片を樹脂込め－切断－研磨してトップコート断面を露出し、走査型電子顕微鏡(SEM)により倍率 500 倍、反射電子組成像観察モードでの各 10 枚の試験片断面画像を撮影した。その画像処理から気孔率を算出した。

3. ヤング率算出理論

3.1 押込み試験結果からのヤング率算出

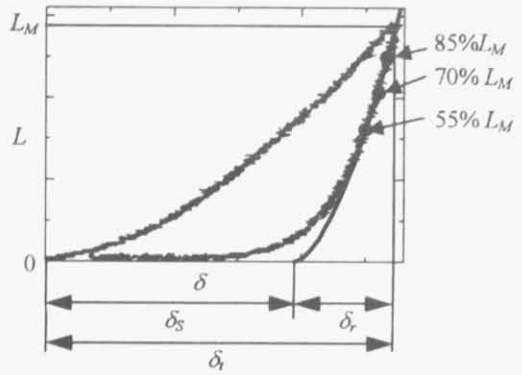


Fig.3 Schematic illustration of Aproximation curve

Fig.3 に示すような押込み試験から得られる荷重—変位線図を基にして、提案されている以下のヤング率算出式[1]によりトップコートヤング率を求めた。

$$E_{S(C)} = \left(1-\mu_S^2\right) \Big/ \left[\left(\frac{4}{3}\right)\frac{\tan(\beta_{Con}/2)}{L_M}(\delta_t - \delta_E + T_{Con})(\delta_r - \delta_E) - I(E)\right]$$

δ_t：押込み量　δ_r：除荷量
δ_E：試験機の弾性変形量
L_M：押込み荷重　μ_S：試験片のポアソン比（=0.07）
$I(E)$：圧子の弾性パラメータ（$=8.73\times10^{-4}$[GPa^{-1}]）
β_{Con}：圧子の先端角度（=119°51'）
T_{Con}：圧子のトランケーション（=30.3[μm]）
$E_{S(C)}$：算出ヤング率

ただし、本研究で得られた除荷曲線部の不安定要素を排除するため、Fig.3 に示したように最大荷重点から85,70,55[%]の三点を通る曲線を除荷近似曲線として用いδ_rを決定した。除荷曲線の近似式を以下に示す。

$$L = a(\delta - \delta_S)^b \quad , \quad \delta_r = \delta_t - \delta_S$$

L：荷重　δ：変位　a：近似曲線の係数
δ_S：近似曲線と変位軸との交点　b：近似指数

3.2 気孔率からのヤング率算出

本研究では試験片断面画像から得られたトップコート内部の気孔率を、提案されているトップコートヤング率Eと気孔率との関係式[2]に代入することでヤング率を算出した。

$$E = E_0 \cdot e^{-bP}$$

E_0：気孔を含まないときのヤング率(=200[GPa])
b：定数　P：気孔率

4. 試験結果及び考察

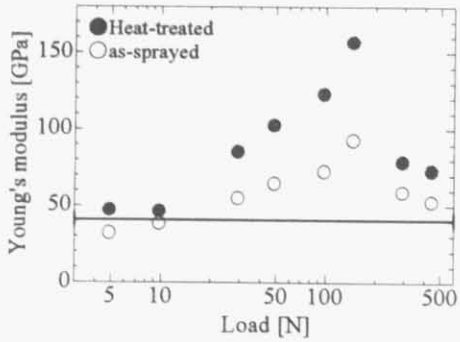
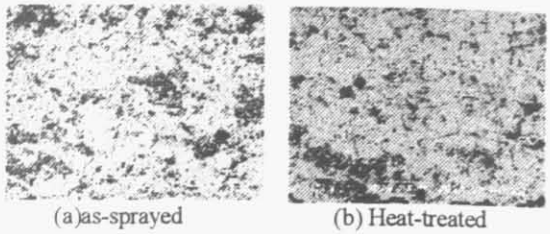


Fig.4 Relationship between load and calculated top coat Young's modulus



(a)as-sprayed　(b) Heat-treated

Fig.5 Cross-sectional observation of top coat

Table 2 Calculation results of Porosity

	porosity[%]
as-sprayed	21.38
Heat-treated	19.06

Table 3 The relative error of Young's modulus

	$E_{S(C)}$	E	$(E_{S(C)}-E/E_{S(C)})\times100$[%]
as-sprayed	35.1	31.4	10.5
Heat-treated	46.9	38.4	18.1

Fig.4 に押込み試験から算出した各試験片のヤング率と押込み荷重の関係を示す。Fig.4 において、これまでの研究結果からヤング率算出の適正荷重とみなせる 4.9[N]及び 9.8[N]におけるそれぞれの試験片の算出トップコートヤング率の平均は熱処理を施した TBC 試験片で 46.9[GPa]、未熱処理の試験片で 35.1[GPa]であり、約 34[%]の上昇を示した。これは Fig.5 で示すトップコート断面観察結果および Table 2 の気孔率算出結果からわかるように、熱処理付加によりトップコートセラミックの焼結が進行し気孔が減少したため剛性が向上した結果と考えられる。また、この熱処理を施した試験片と未熱処理の試験片における算出トップコートヤング率の差は、試験荷重の増加に伴い拡大し、149[N]で最大となるが、これは上述の剛性向上に加え、試験片準備時の表面研削量の相違が影響しているものと考えられる。

Table 3 に押込み試験から算出したヤング率$E_{S(C)}$、気孔率から算出したヤング率Eおよびその相対誤差を示す。これより両者の気孔率には 10～20[%]程度の相違が存在することが示された。これは気孔率とヤング率の関係式,および気孔率算出の際の手順に更なる検討が必要であることを示している。

5. 結言

(1) 押込み試験からのトップコートヤング率算出により、熱処理付加で TBC のトップコートヤング率が約 34[%]上昇するという結果が得られた。また、気孔率からのトップコートヤング率算出により、熱処理付加で TBC のトップコートヤング率が約 22[%]上昇するという結果が得られた。

(2) 断面観察における気孔率算出結果から、トップコートヤング率上昇の原因は気孔率減少に起因すると考えられる。

(3) 押込み試験および気孔率から算出したヤング率の間に生じた相対誤差から、気孔率とヤング率の関係式に関して更なる検討が必要である。

謝辞

学部 4 年の米田恭祐君にお手伝いいただき感謝します。

参考文献

(1) H.AMANO,T.ISHIBASHI,S.SUKIGARA,M.FUJITSUKA, H.SAKURAI:Indentation Theory and Experiments of the Truncated Indenter;(1st);J.Mater.Test.Res.,Vol.47,No.3,170(2002)

(2) 大木基史、武藤睦治、高橋雅士、石橋達弥：傾斜組成しゃ熱コーティングの熱サイクル損傷機構 溶射　第 38 巻・第 4 号, 152(2001)