

氏名	お がわ かず ひろ 小 川 和 洋
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)機械知能工学専攻
学位論文題目	インピーダンス・スペクトロスコピー法を用いた熱遮へいコーティング劣化のその場計測と機構解明に関する研究
指導教官	東北大学教授 庄子 哲雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 庄子 哲雄 東北大学教授 坂 真澄 東北大学教授 橋田 俊之

論文内容要旨

近年, 地球温暖化, 酸性雨, あるいはオゾン層の破壊といった地球規模での環境問題が世界的な関心の的となっており, その元凶である二酸化炭素(CO₂), メタン, 亜酸化窒素, あるいはフロンなどの温室効果ガス排出抑制の動きが世界的にも活発化している。温室効果ガス中でも最も排出量の多い CO₂ に関しては, 排出抑制の動きが特に活発であり, とりわけ, 我が国における CO₂ 排出量の約 3 割を占める電力分野においては CO₂ 削減対策が急務の課題となっている。発電電力量は, 化石燃料を使用するガスタービン等の火力発電が 6 割程度を占めており, 火力発電の高効率化に伴う CO₂ 削減技術が重要課題となっている。また, 日本においてはエネルギー資源も乏しいことから熱効率向上により可能な限りエネルギー消費を抑制することも極めて重要な課題である。

発電用ガスタービンプラントの熱効率を向上させるためには, ガスタービンの入口ガス温度を上昇させることが効果的であり, 次世代プラントにおいては入口ガス温度 1500°C, 熱効率 50%以上を目標としたプラント開発が進められている。1500°C級ガスタービンプラントでは, 第一段動翼等の高温部品における表面温度が 1000°Cを越えることから, 従来から使用されてきた Ni 基超合金基材のみではその耐用温度を越えてしまうために使用不可能であり, 熱伝導率の低いセラミックスを用いた熱遮へいコーティング(TBC)を基材上へ適用する技術が必要不可欠となっている。

しかし, 高温・長時間の過酷な環境下で使用される TBC は, き裂, はく離, あるいは脱落といった経年的な劣化が危惧されており, 特にコーティングの脱落は耐用温度を超えた環境に基材が曝されるため, 大事故へつながる可能性も考えられる。そこで TBC の信頼性確保が極めて重要な技術であり, そのためには高精度非破壊検査手法による劣化評価技術の確立および劣化機構の解明が極めて重要な役割を担う。これまでに, 赤外線サーモグラフィ法やアコースティック・エミッション法等の非破壊検査手法により TBC のき裂やはく離を評価した例は認められるが, き裂やはく離が発生する前の段階における劣化を評価した例は認められない。また, 劣化挙動の解明についても, 熱応力が支配的であることなどが提案されているが, き裂初生点がどこであるか等不明な点も多い。そこで本研究では, 熱効率 50%以上を目標にした次世代型高効率ガスタービンプラントにおける熱遮へいコーティングの信頼性確保, 長寿命化, おおるいは余寿命予測を達成するためにインピーダンス・スペクトロスコピー法を用いた高精度非破壊評価技術の開発および経年劣化メカニズムの解析を行った。本研究により得られた知見を各章ごとにまとめ, 以下に示す。

第1章においては、本研究の背景として地球温暖化および省エネルギーの観点から高効率ガスタービンプラントの必要性を述べ、高効率化には TBC の適用が必須技術であることを示した。さらに、TBC 適応の問題点を挙げ、問題点解決のための高精度非破壊評価技術の開発と経年劣化機構の解析の重要性を述べた。

第2章では、TBC の経年劣化を評価するために、材料のインピーダンス特性からその劣化挙動を評価するインピーダンス・スペクトロスコピー法の理論的および実験的有効性の検証を行った。理論的検証では TBC 劣化評価のためのモデルおよび等価回路を提案し、インピーダンスに関する因子（体積抵抗率、比誘電率、厚さ）を変化させた場合のインピーダンス挙動を感度解析により把握した。実験的検証については、一般的な TBC 材料であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 単体材（焼結材）およびコーティング材（プラズマ溶射材）について、インピーダンス特性から厚さを求める近似式を作成し、非破壊定量評価を行った。さらに、感度解析結果と実験結果を比較し、本解析に用いたモデルおよび等価回路の妥当性および本手法の有効性を実証した。第2章では、以下の知見を得た。

- 1) 感度解析により、TBC の抵抗値、容量値、およびコーティング厚さが変化した場合のインピーダンス挙動を把握した。
- 2) 感度解析と実験結果の比較から、インピーダンス特性の変化傾向、特に位相角は良く一致するため TBC の劣化評価の等価回路として抵抗と容量の並列回路が妥当であると判断される。また、インピーダンス・スペクトロスコピー(IS)法により、抵抗、容量値、あるいはコーティング厚さの変化を非破壊的に評価できる可能性が示された。
- 3) IS 法におけるインピーダンス特性評価の再現性は、誤差±4%程度であり、評価法としての十分な再現性を有する。
- 4) YSZ 焼結材、溶射材について温度を変化させた場合のインピーダンス特性から体積抵抗率を求める実験式を得、体積抵抗率、インピーダンスからそれらの厚さを非破壊で求める関係式を導出した。この式により、YSZ 焼結材、溶射材の厚さは、それぞれ±15%、25%程度の誤差でインピーダンス値より評価可能である。

第3章では、高温・長時間の熱時効処理により TBC 材料である YSZ とボンドコートである MCrAlY の界面に生成する反応層の定性および定量評価技術について述べた。反応層は TBC と基材間に生成するため、直接電極を装着することが不可能であることから非破壊評価が極めて困難であったが、その存在および厚さをインピーダンス・スペクトロスコピー法および理論解析により非破壊的に評価する技術を開発した。第3章で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 本理論解析で提案したモデル及び等価回路は、単純なモデルでありながら十分に反応層が生成した TBC 構造体の評価が可能である。
- 2) 高温・長時間の熱時効材ほどインピーダンスが大きくなり、これは反応層の厚さの増加に起因するものと考えられる。
- 3) SEM, EDX および EPMA により、TBC/MCrAlY 界面に生成する反応層は、コントラストの異なる二つの層が存在し、一層は MCrAlY 側に生成する Al_2O_3 層、他層は YSZ 側に生成する多くの酸化物の混合した層であることが明らかとなった。
- 4) 感度解析の結果から、位相角の変化を見極めることで反応層の生成を定性的に評価可能である。
- 5) インピーダンスの最大値 Z_L は Al_2O_3 厚さを反映しており、 Z_L の値から Al_2O_3 厚さを非破壊で定量的に評価することが可能である。またこのときの誤差は±27%以内であった。

第4章では、インピーダンス・スペクトロスコピー法により、TBC/MCrAlY 界面に生成する反応層の挙動を 1000°C 環境下において、in-situ 計測する技術の世界で初めて成功させた。また時効時間を変化させた場合の反応層の生成・成長を SEM 観察から求め、その結果から時効時間と反応層厚さの関係を評価した。さらに、1000°C時効材のインピーダ

ンスモデルおよび等価回路を提案し、そのモデル・等価回路に基づき理論解析を行い、時効時間経過に伴う反応層の物性値変化を定量的に求めた。第4章で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 1000°Cの高温環境下における in-situ インピーダンス測定手法を開発した。本手法は、高温環境下における TBC 劣化挙動の予測に極めて有効である。
- 2) 反応層の厚さは時効時間に伴い増加する傾向を示す。
- 3) YSZ 層、混合酸化層、および Al_2O_3 層内に発生する気孔は、時効時間により増加し、特に 100 時間を超えると急激増加する。混合酸化層に発生する気孔は、Kirkendall porosity と考えられ、MCrAlY 中の元素の原子空孔型拡散により形成されたものと考えられる。
- 4) 本研究で仮定した3つのインピーダンス要素で構成されたモデルにより、1000°Cの高温における TBC/MCrAlY 界面における反応層の経時的な厚さ変化、物性値変化を記述することができる。
- 5) Tomilloy 基材上に施工した TBC 材においては、1500 時間以降の時効処理でインピーダンスの減少傾向が認められた。これは高温・長時間の時効により Al_2O_3 層が相変態を起こしたものと考えられる。
- 6) 理論解析による比誘電率の変化と SEM による気孔率の変化の比較から、比誘電率の変化は各層の気孔率変化を反映しているものと考えられる。
- 7) 理論モデルを用いた解析により、反応層、および YSZ 層の物性値の経時的変化挙動を予測できる。

第5章においては、経年劣化機構の解析として、時効処理により発生する微小き裂の初生点の明確化、時効による機械的特性低下の評価、およびき裂発生における駆動力の検討を行った。さらにき裂発生とインピーダンス挙動の関係について検討し、インピーダンス・スペクトロスコピー法による非破壊評価の可能性を示した。第5章における知見を以下にまとめる。

- 1) 1000°C-1000 時間時効材ではほとんど認められない微小き裂が、3000 時間時効材では多くの位置で観察された。
- 2) 微小き裂の多くは、混合酸化層内の気孔を通過している。
- 3) 1100°C環境下で 25 時間程度の短時間時効であっても、 Al_2O_3 層に比べて混合酸化層厚さが顕著に厚く、この混合酸化層を通過する大きなき裂が観察された。
- 4) 室温における四点曲げ試験の結果から、TBC と基材間では界面はく離が観察され、このとき時効材のエネルギー開放率は受け入れまま材に比べ低下する。
- 5) 時効時間の長い材料ほど四点曲げ試験時に得られる AE (アコースティック・エミッション) 信号が多く発生しており、時効材内部で微小き裂が無数発生していることが推測される。
- 6) き裂発生の駆動力は、 Al_2O_3 層の生成・成長による熱応力の発生、気孔率の増加による応力集中、および経年的な反応層の脆弱化が考えられる。
- 7) き裂発生に関与する劣化である反応層の生成、気孔率の増加、および Al_2O_3 層の生成・成長は、インピーダンス・スペクトロスコピー法による物性値および厚さ評価から予測が可能であるものと考えられる。すなわち、本手法は、き裂発生の予測に有効な非破壊評価手法であると言える。

第6章は結論であり、本研究で得られた知見をまとめた。各章における知見を総括すると、インピーダンス・スペクトロスコピー法により、次世代高効率ガスタービンプラントに必要な不可欠な熱遮へいコーティングの経年劣化を非破壊的に評価することが可能であり、本研究内容は熱遮へいコーティングの信頼性評価、長寿命化、および余寿命予測に大いに貢献するものと考えられる。

審査結果の要旨

地球温暖化抑制のためのCO₂量の削減および省エネルギーの観点から燃焼効率50%以上を目標にした1500℃級次世代型高効率ガスタービンの技術開発が進められているが、とりわけ、燃焼器やタービン翼の耐熱性向上に必要な熱遮へいコーティングの信頼性向上、長寿命化および余寿命の定量的評価が必要となっている。そのため、熱遮へいコーティング部材の経年劣化の非破壊計測・評価手法の確立が急務の課題となっている。

本論文は、上記課題の解決のため、インピーダンス・スペクトロスコピー法を用いて熱遮へいコーティング部の経年劣化機構の解明とそれに基づく劣化計測手法の開発についての成果を取り纏めたものであり、全6章よりなる。

第1章は、序論である。

第2章では、熱遮へいコーティングの経年劣化を評価するため、熱遮へいコーティング材料であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）焼結材及びプラズマ溶射材について、インピーダンス特性からコーティング厚さを求める近似式を提案し、さらに、感度解析結果と実験結果を比較し、本解析に用いたモデルおよび等価回路の妥当性を検証している。

第3章では、高温・長時間の熱時効処理により熱遮へいコーティング層であるYSZとボンドコートであるMCrAlYの界面に生成する反応層の存在およびその厚さをインピーダンス・スペクトロスコピー法により非破壊的に評価する新しい方法を提案している。従来破壊的手法でしか計測出来なかった反応層の厚さ評価を非破壊的に評価可能とした世界に先駆ける独創的な成果である。

第4章では、熱遮へいコーティング/MCrAlY界面に生成する反応層の挙動解明のため、1000℃におけるin-situインピーダンス計測を世界で初めて成功させ、反応層の生成過程を詳細に解明している。経年劣化挙動の予測に重要な知見を得ている。

第5章では、経年劣化機構の解明のため、1100℃環境下で加熱—冷却の熱サイクル下での混合酸化及びAl₂O₃層の形成と微小き裂の発生の相関について検討し、インピーダンス・スペクトロスコピー法による反応層の物性値および厚さの定量評価からき裂発生予測の有効な非破壊評価手法であることを検証しており、これは寿命予測上、有用な知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、インピーダンス・スペクトロスコピー法を用いて熱遮へいコーティング部の経年劣化機構の解明とそれに基づく劣化計測手法の開発を行い、その有用性を検証したものであり、損傷許容工学および機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。