

論文の内容の要旨

論文題目 Development of Novel Thermal Barrier Coatings by Twin Hybrid Plasma Spraying

(和訳 ツインハイブリッドプラズマスプレー技術による新規熱遮蔽コーティングの開発)

氏名 黄河激

ガスタービンやジェットエンジンを始めとする超高温環境下利用を目的とした高温部材研究開発において、燃焼温度の上昇は更なる高効率エネルギー変換・低エネルギー消費を実現しエンジン高出力化と共に地球温暖化防止・耐環境負荷にも配慮しうる技術方策とされる。明らかに基材の耐用温度上昇が重要な技術要件であり、これを可能とする材料学的技術対応策として、高融点合金利用或いは鑄造多結晶合金から単結晶合金翼への組織制御など基材自体に対する開発と並び、合金基材上に高融点低熱伝導セラミックス層を設け高温雰囲気ガスから超合金基体翼部への熱伝導を抑制する熱遮蔽コーティング (TBC) が検討されている。特に後者では合金基材種に律速されず運転温度の飛躍的上昇を実現しうる可能性を秘めており、画期的 TBC 技術開発が期待されている。

現在の TBC 開発技術は、大別して、プラズマ溶射法 (APS) と電子ビーム物理気相堆積法 (EB-PVD) に分類される。APS の最大の特徴は大気圧での作業を可能とし簡便且つ超高速堆積を実現するプロセスであり、如何なる技術改良も直ちに展開しうる汎用性である。また溶融粒子の基体への射出・固化により形成されるスプラットの線り込み的緻密積層構造から、各種ガス環境雰囲気と基体を効果的に分断し基体の酸化等 2 次的反応を抑制しうる。しかし、その構成要素スプラットのレンガ状積層構造的特徴から高温環境下での熱サイクルによりスプラット間或いはスプラット/基体間に応力が集中し基体面に対し平行に亀裂が発生、コーティングの剥離が生じる点が課題として挙げられる。一方、EB-PVD 法では低圧・気相プロセスの特徴として一般に柱状組織が形成され、その縦型要素 (コラム) 構造から基体との密着性・高温熱サイクル時の応力緩和・割れ耐久性に優れ、更にコラム間に形成される空隙が被膜全体の総括熱伝導度を低減する特徴を有する。しかし逆にその構造的特徴に起因して、効果的な空孔が導入されない緻密な膜の場合には総括熱伝導度は大きくなり、また高温雰囲気における組織焼結及び環境層雰囲気ガスの基体表面への拡散・伝搬が進行しやすく環境雰囲気ガスとの反応によるコーティング界面劣化・剥離破壊が克服すべき問題とされる。更に、低圧プロセスに起因して根本的に低堆積速度でありまた高コストである技術課題も抱えている。一方、類似の柱状組織を実現しうる成膜技術として、熱プラズマ PVD 法 (TP-PVD) 及び熱プラズマ CVD 法 (TP-CVD) が挙げられる。粒径数ミクロン以下の微細固体粉末或いはガスを原料に、いずれも熱プラズマ中に投入し数ミリ秒程度の滞留時間内に完全蒸発させ、高温蒸気として基体上に反応・蒸着させる製膜技術である。再結合反応を利用するか否かの違いはあるが、その特徴はプラズマ流により効果的に原料を供給すると共に、プラズマ/基体間に実現する温度勾配数 1000K/mm の境界層でのガス凝縮過程によりクラスターが形成され、その大きな付着確率によって超高速柱状晶が堆積される点である。

上記背景から、本研究では理想的 TBC 皮膜組織として、平板状横型構造 (スプラット) と縦型構造 (コラム) の構成要素の複合組織を着想し、特にスプラット

の周期的積層構造は熱輻射に伴う皮膜加熱抑制の付加機能を兼ね備えになることに着目した。TBC 技術として、更に重要なことは、これらの組織が超高速で実現し、コスト面技術面からも応用実用化可能となる安定・信頼性に基づく汎用技術を開発させた新規プロセスを開発すべきことであることは言うまでもない。これら背景の下、本研究は上記要件を満たす新技術として、ハイブリッドトーチ2基を搭載したプラズマプレイシステムを開発・使用し、熱プラズマプレー技術を基本とした粉末溶射 (TP-PS) と物理気相堆積 (TP-PVD) プロセスの結合によるスプラット・柱状組織の有機的複合化を可能とする新規製膜技術を検討した。

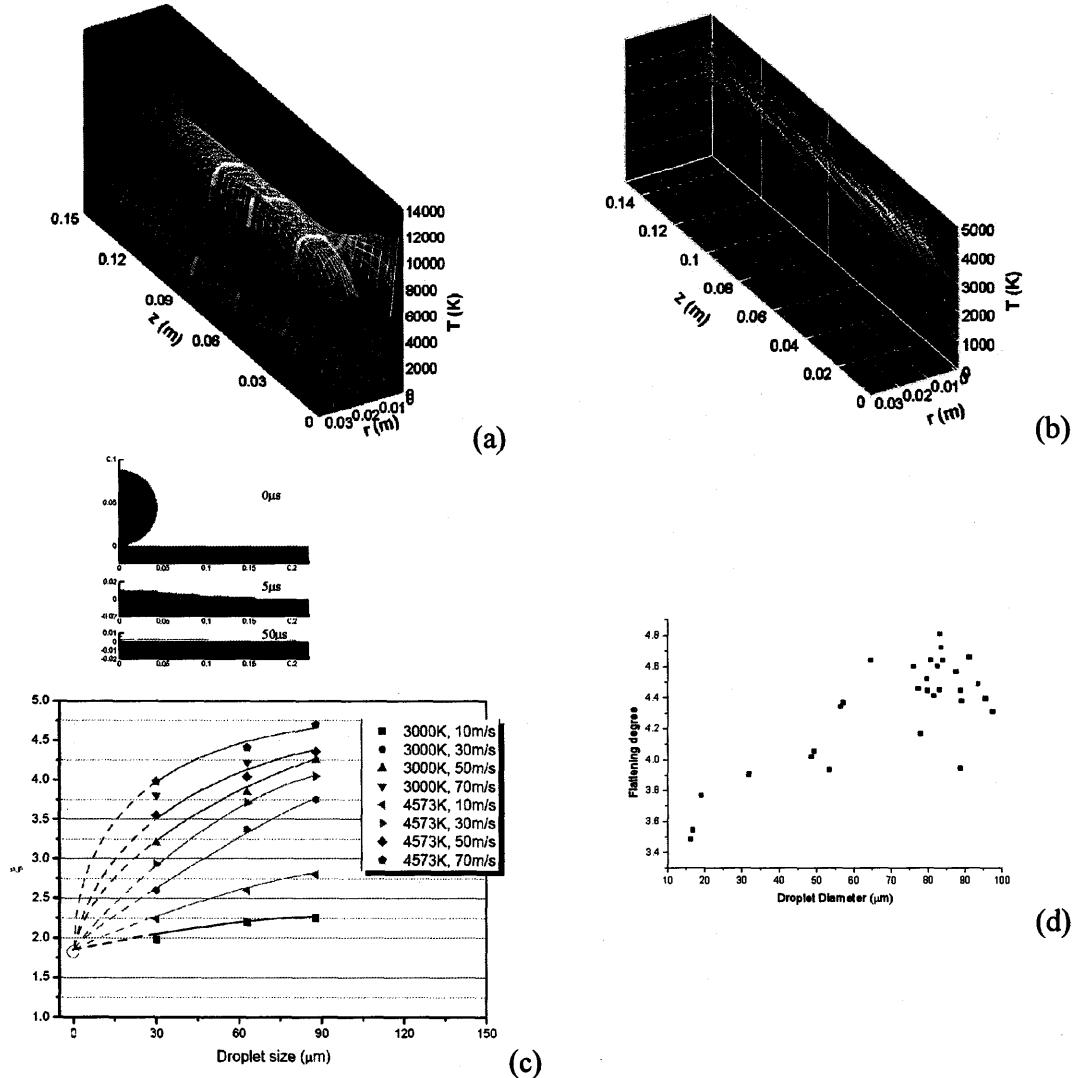


図1 ハイブリッドプラズマの温度分布(a)、粒子の熱履歴(b)、加熱された液滴の扁平率(c)と実験結果(d)の比較。

本論文は全6章から構成されており、第一章では上記序論である。

第二章では、プラズマプレープロセス高度化に不可欠な基礎研究を行った。高融点(2700°C)、高強度(〜14GPa)、低熱伝導度(〜2.2W/mK)及び汎用のTBC金属基体に近い線熱膨張係数(〜 $11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)を有する $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) を主原料として選択した。単一YSZ粒子がハイブリッドプラズマ中に投入され加熱・加速する際の熱履歴や軌跡、及び加速された液滴粒子が基板に衝突し変形・凝固・付着する一連の過程を解明するための数値解析と実験結果を図1に示す。RFプラズマ入力100kWにおいて、100 μm 近い大径YSZ粉末を完全に溶融できる

ことがわかった。粒子の速度は高々80m/s であるが、スプラット径と変形後の体積から求めた液滴径との比（扁平率）は約 5.0 に達している。シミュレーションの結果が実験結果とよく一致していることは、プロセスパラメータに最適値があるが如く溶射粒子の速度にも最適値が存在することを得たものを考える。

これらの基礎研究に基づいて、プラズマ入力、粉体供給速度、粉体サイズ、プラズマ/基体間距離を変数に、溶射組織、PVD 組織を制御するための要件、及びスプレー条件範囲を明らかにするとともに、これら変数の連続的变化によって溶射/PVD 複合組織が作製されることを確認した。

第三章では、本研究で開発導入した 300kW 出力ツインハイブリッドプラズマスプレーシステムと実験手順を紹介した。

第四章では、第二章で提案された大径 CoNiCrAlY と YSZ 粉末溶射を試みた。YSZ 堆積実験に際し同一条件となる

基体を常に使用するため、比較的平滑且つ緻密なボンドコート層堆積の条件設定を行った。原料粉末供給量一定の下、RF100kW 入力時、プラズマフレームに対して 30° 上方より入射する原料粉末供給用ガス流速 V_c 及び全プラズマガス中の接線方向へのガス流量割合 f_T (%) が小さい場合には基板中心に堆積が集中するものの、 V_c 、 f_T の増加と共にプラズマ中に均質に原料粉末が飛散し、またプラズマフレーム自体も広がることから、結果として 50mm×50mm 基板全体に平均的厚みを有する堆積が確認された。しかし、シングルタッチで堆積した膜内には数 10 μ m 程度のポイドが確認され、またその最表面の形状もマクロ的には平均的ではあっても若干荒れた状態であることが分かった。一方、40kW 入力での CoNiCrAlY 粉末溶射に加えて 2 基目のタッチにより 60kW で熱処理を行った場合、十分に緻密な皮膜を作製できた。更にその表面形状はシングルタッチのみの場合に比して平滑であるとともに、注目すべきはボンドコート層厚みも 30%程度増加している点である。その詳細は更なる調査が必要であるが、ツイントッチ利用により良好なボンドコート層作製の条件が確認された。大径 YSZ 粒子を使用することによって、溶射スプラット間では良い密着性を示し、またトップコートとボンドコート間界面でも SEM によるマクロ組織観察ではクラック等は明確に確認されない比較的良好な界面であることが判明した一方、プラズマの RF 入力により、堆積皮膜の気孔率の制御も可能であることが判明した。RF 入力が 40kW から 100kW まで増加させると空隙率は 18%から 3%にまで減少しうることが分かった。図 2 は大径 YSZ 粉末溶射した緻密な TBC コーティングの SEM 写真を示している。

第五章では、完全に蒸発させる気相成長特有の柱状組織を作製するため、YSZ 粉末粒径、粉末供給速度、プラズマ入力及びプラズマガス条件といった堆積パラメータによる TP-PVD コーティ

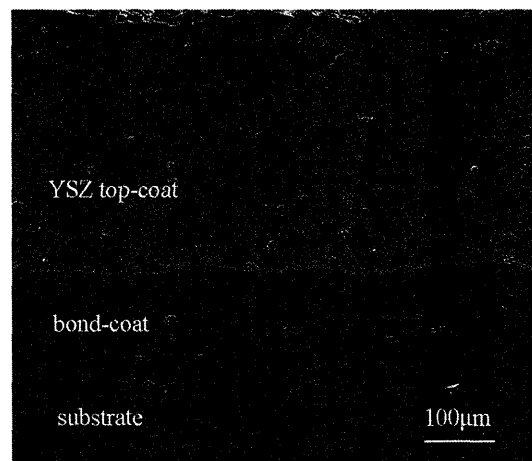


図 2 大径 YSZ 粉末溶射した TBC の断面 SEM 写真。

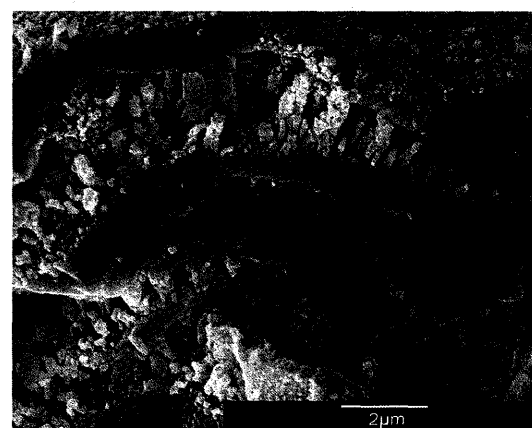


図 3 YSZ/YSZ 複合コーティング

ング組織変化をシングルトーチにより調査した。RF プラズマ入力が 70kW、プラズマガス流量が 100slm (85slmAr+15slmH₂) において、5~15 μ m の YSZ 粉末を完全に蒸発することが確認された。一般に PVD 的組織が得られる低圧プロセスでは原子を前駆体とした堆積過程であるために高堆積効率、高速堆積速度は望めないが、本 TP-PVD 法では堆積がプラズマ流による高密度供給によって行われ、且つ温度等境界層でのクラスターを前駆体とした堆積が期待される特長を反映した高効率 PVD 組織形成過程が達成されていると考えられる。その結果として本法による PVD 組織は堆積速度約 50 μ m/min が達成されており、EB-PVD に比べて 10 倍高速での堆積が可能であることが実証された。TP-PS と TP-PVD の組み合わせにより本研究で設計した特異なナノ構造複合皮膜を実現することができた。図 3 に示すように、スプラット組織間にナノ構造粒子が混在する複合組織が確認できる。なお、50 μ m/min を超える堆積速度において 650 μ m 厚の複合皮膜が 0.7W/mK という低熱伝導率のもとに製造できた。

第六章では、本研究を要約して得られた研究結果をまとめてみた。

これらの結果により、新規ツインハイブリッドプラズマスプレー技術が次世代熱遮蔽コーティング製膜において有望なプロセスであることが裏付けられた。