研究成果報告書

「超高温遮熱コーティングシステムの開発」

令和2年5月

一般財団法人ファインセラミックスセンター

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究 推進制度による委託業務として、一般財団法人 ファインセラミックスセンターが実施した平成 31年度「超高温遮熱コーティングシステムの 開発」の成果を取りまとめたものです。 1. 委託業務の目的

1.0 委託業務の目的

本研究では、現用遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coatings)のYSZ(6~8 mass% Y₂0₃部分安定化ZrO₂)よりも低熱伝導のカチオン欠損ペロブスカイト型酸化物(Ln(Ta, M)₃O₉ Ln: 希土類、M: Hf等)を用いて、超高温において優れた遮熱特性を発現するTBCシステムの実現を目指す。新規TBCは、トップコート側から順に、超高温遮熱層①/上下酸化物層を結合する層②/ 使用中に生成する酸化スケール層(TGO: Thermally grown oxide)との反応を防止する層③ で構成される<u>3層構造</u>である。また、層③の下層は、TGO層/金属結合層/Ni基超合金基材で構成される。研究対象は、層①、層②、層③及びTGO層である。

まず、低熱伝導化と層間適合性の観点から、新規TBCの最適化学組成と層構成に関する設計指 針を示す。そして、この指針に基づき、溶射法等を駆使して新規TBCのコーティングプロセスを 検討する。また、実使用模擬環境下における新規TBCの遮熱特性と構造安定性を定量的に評価・ 解析するとともに、その情報を基にコーティングプロセスを最適化することで、以下の目標を達 成する。

- Ni基超合金基材の表面に耐熱性に優れるLn(Ta, M)₃0₉層をトップコートとする新規TBCを成 膜する技術を確立する。新規TBCの膜厚は現用TBC(YSZ)と同等の300 μm程度とする。
- (2) 新規TBCの等価有効熱伝導率は、現用TBCの2/3以下を目標とする。現用TBCと新規TBCを付与した試験体(共にNi基超合金基材を使用)を作製し、バーナー加熱試験(トップコート表面温度:<u>1400℃</u>、繰返し数:500回程度)を実施し、現用TBCに比べて新規TBCの<u>等価有効熱伝</u> 導率が2/3以下であることを確認する。

【遮熱特性の評価方法】: トップコート表面をバーナーにより加熱し、裏面のNi基超合金基 材を水冷することでTBCに温度差ムTを繰り返し与え、JIS H7851「遮熱コーティングの温度 傾斜場での熱サイクル試験法」に基づき、熱流束や温度差ムTからTBCの等価有効熱伝導率を 算定する。

- (3) 新規TBCは高温加湿環境(1400℃、80%H20-20%02、全圧1atm)においても積層構造が維持されることを目標とする。酸化物セラミックスのみで構成されるモデルTBCを作製して、高温加湿環境下曝露試験(1400℃×100h、80%H20-20%02、全圧1atm)を実施し、試験後も積層構造が維持されることを確認する。ここで、モデルTBCとは、Ni基超合金基材の代わりにAl203基材を用いて、その表面に耐熱性に優れるLn(Ta, M)309層をトップコートとする新規TBCを成膜したものである。
- 1. 1 研究開始時に設定した研究目標の達成度

上記の研究目標は全て達成した。具体的な主題的成果は以下のとおりである。

- (1) Ni 基超合金基材表面に低熱伝導性を有する YbTa₃0₉ 粉末を用いて、大気圧プラズマ溶射法 やサスペンジョンプラズマ溶射法により、緻密質構造、多孔質構造、多孔質セグメント構 造を任意に組織制御可能なコーティングプロセスを開発した。得られた YbTa0-TBC の膜厚 が現用 YSZ-TBC と同等の 300 μm 程度のものをバーナー加熱試験に供試した。
- (2) バーナー加熱試験後(表面温度:1400℃、熱サイクル数:150回)も YbTa0-TBC は剥離せ

ずに、YSZ-TBC と同等の密着性を有した。また、YbTaO-TBC の等価有効熱伝導率が YSZ-TBC の 2/3 以下であった。したがって、YbTaO-TBC は YSZ-TBC を凌駕する優れた遮熱性を有する ことがわかった。なお、本研究では、バーナー加熱試験の熱サイクル数を研究計画時の 500 回/試験片から 150 回/試験片に変更した。その結果、所定の研究予算内において、成膜条件の異なる複数の TBC 試験片の遮熱性を評価し、膜厚と遮熱性の関係を明らかにすることが できた。

- (3) YbTa0-TBCの表面に緻密質の水蒸気揮散防止層を付与することで、高温加湿環境下曝露試 験後(<u>1400℃</u>×100h、80%H₂0-20%O₂、全圧1atm)においてもTBCの積層構造を維持するこ とが可能であることを確認した。
- 1. 2 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や目標を超える成果
- (1) 結晶内ナノドメインによる低熱伝導化

計画時には、格子スケール(Åオーダー)のフォノン散乱による低熱伝導の発現を期待し て、結晶学的に隙間が多く、かつ、重い元素で構成されている *Ln*Ta₃O₉ をトップコート候補 材に選定した。その後、この化合物も含めた AB₃O₉(例えば、Li イオン伝導体等)において は、B-O₆ 八面体が傾斜するとナノレベルのドメインが形成することを知った。このことは、 本研究で対象とする *Ln*Ta₃O₉においても同様のナノドメインが形成するならば、従来の基本 格子スケールのフォノン散乱に加えて、ナノドメイン界面(nm オーダー)におけるフォノ ン散乱も関与することにより、バルク全体として著しい低熱伝導性が発現する可能性が期待 された。そこで、この観点から第一原理分子動力学法による局所構造計算によって、Ta-O₆ 八面体が傾斜しうる *Ln*種を予測した。その結果、イオン半径の小さい Yb や Y の場合は Ta-O₆ 八面体が傾斜するが、イオン半径の大きな La の場合は傾斜しないことを予測した。

実際に、これらの酸化物焼結体を作製し透過電子顕微鏡により微細組織を観察するとと もに、電子線回折シミュレーションにより局所構造を解析した結果、Ta-06八面体が傾斜し、 かつ、結晶群が P4/mmmのときにナノスケールのドメインが形成すること、そして、この二 つの条件を満たすのが YbTa₃09であることを明らかにした。しかも、ナノドメインが形成す る YbTa₃09の熱伝導率は YSZ よりも著しく小さく、反対に、ナノドメインが形成しないLaTa₃09 の熱伝導率は大きいことも確認した。

(2)多相積層膜を構成する材料の選定

計画時は、層①、②、③で構成した三層構造を予定していたが、その後、層②と層③の機能を併せ持つ酸化物を発見した。その結果、TBC を三層構造から二層構造に簡略化することができた。

多相積層膜を形成する場合、隣接する層同士が高温で反応しない組み合わせを選択する 必要がある。通常は、層を構成する酸化物の粉末を混合して、高温の均一環境下に曝すこ とで反応性を確認したり、あるいは、対象とする組み合わせの積層膜を形成して高温の均 一環境下に曝すことで構造安定性を把握する。しかし、実際の使用環境下において、例え ば、膜厚方向に酸素ポテンシャル勾配や水蒸気ポテンシャル勾配が形成したり、その結果 として膜表面から揮散する成分がある場合は、膜構成層内をアニオンが内方向拡散した り、カチオンが外方向拡散する。特に、カチオンの外方向拡散は相分解や積層構造の崩壊 をもたらすことから、対象とするカチオンの移動を抑制することが、使用環境下における 多相積層膜の構造安定化に極めて重要となる。 本研究において、高温均一乾燥環境下では安定な組み合わせでも、高温加湿環境下のような上記の物質移動に方向性がある場合は層構造が崩壊することがわかった。そこで、層崩壊の原因となるカチオン種を同定し、その外方向拡散を抑制する酸化物 X からなる緻密層を層①表面に配置することで、積層構造全体を安定化させることに成功した。

1.3 研究課題の発展性(間接的成果を含む)

学会/産業界への波及効果としては、高温構造材料の分野において原子-ナノレベルの計算 科学に基づく材料設計の重要性を示したことにある。また、遮熱コーティングの分野において も、ナノドメインを利用した遮熱性能向上の可能性を示したことは、世界的にも例がなく全く 新しい研究アプローチであるといえる。

現在、本研究成果の民生用途への展開を図るべく、要望のあった幾つかの国内企業に対して 有償でサンプル出荷を開始した。また、高度な信頼性が要求される航空機エンジン用部材に展 開するためには、さらなる遮熱性能の向上や、より実機に近い環境での長期間の耐久性評価等 が不可欠である。公的資金を活用した研究の継続が必要であると考えている。

1. 4 論文、特許、学会発表等の研究の成果

- ・特願 2018-167967 (優先権出願:特願 2019-159854、PCT/JP2019/34471)
- S. Kitaoka et al., Pro. Inter. Thermal Spray Conf. and Expo. 2019, 246-251(2019).
- ・北岡諭ら, FC レポート, 38, 2, 60-65(2020).

*Ln*Ta₃0₉において、結晶学的にナノスケールのドメインが形成する条件を明らかにした。 また、この条件を満たす YbTa₃0₉の熱伝導率が YSZ よりも著しく低いことを示すとともに、 YbTa₃0₉ 粉末を用いて形成した YbTa0-TBC の遮熱性が現行の YSZ-TBC を凌駕する優れた性能 を有することを実証した。

- 1.5 研究実施体制とマネジメント
 - ・定期的に連絡会(約2カ月毎)を行い、プロジェクト全体の進捗状況を確認した。また、産学 官の外部有識者で構成された技術推進委員会を2018年3月、2019年3月に開催し、研究開発成 果・計画に関する意見を頂くとともに、当該分野の技術動向に関する情報を収集した。
 - ・個別テーマ内で得られる情報(サンプルの材料履歴、特性データ等)を代表機関のJFCCにて一 元管理し共有化することにより、研究業務の効率化を図った。
 - ・研究成果については、知的財産権を確保した上で、国内外での学会や学術論文誌に積極的に発 表するとともに、新聞・雑誌等を通じて広く社会に情報発信し、産業界への普及務めた。
- 6 経費の効率的執行
 - 各機関の所有するコーティング設備や分析装置等を最大限に活用し、研究費の効果的運用を 図った。
 - ・あいちシンクロトロン光センター所有の放射光粉末X線回折(BL5S2)や小角X線散乱(BL8S3)
 を用いて、LnTa₃0₉やYbTa0-TBCの結晶構造の高精度解析を実施した。
 - ・"バーナー加熱による熱サイクル試験"により開発TBCの遮熱性能を定量的に評価する際には、 豊富な実績とノウハウを有する(一財)航空宇宙技術振興財団に"外注"し、取得データの 信頼性を高めた。

- 2. 平成31年度(報告対象年度)の実施内容
- 2.1 平成31年度の実施計画
 - 【1-1】2)熱伝導・物質移動機構解析 (JFCC)

第一原理計算や微構造解析等により、*Ln*Ta₃0⁹の熱伝導性に及ぼすドメイン構造の影響及び *Ln*Ta₃0⁹中の物質移動に及ぼすドーパントの影響について解明する。

- 【1-2】多孔質セグメント構造形成プロセスの検討(トーカロ株式会社) 2018 年度に決定した *Ln*(Ta, M)₃0₉に対して、多孔質セグメント構造を形成するための プロセスを確立する。
- 【2-1】2)高温酸素透過試験法による物質移動機構解析(JFCC) 層①のモデル層に対し、酸素トレーサー法及び高温酸素透過法の併用により、高温酸 素ポテンシャル勾配下の物質移動機構を解明する。
- 【2-2】層②形成プロセスの検討(トーカロ株式会社) 溶射法により緻密質の層②を形成するためのプロセスを確立する。
- 【4-1】1)多相積層構造プロセス検討(トーカロ株式会社)

開発目標性能(構造安定性、熱伝導性)を有する多相積層 TBC を形成するプロセスを 確立するとともに、以下に示す層構成のモデル TBC-4 及びモデル TBC-5 を作製し、JFCC の【4-2】に提供する。また、皮膜を評価するため、皮膜厚さ、化学組成、微構造、気 孔率や密着性(界面破壊靭性)等に関するデータを取得する。

・モデル TBC-4:(層①、層②、層③を含む層)/Al₂0₃基材

・モデル TBC-5:(層①、層②、層③を含む層)/MCrAIY 結合層/Ni 基超合金基材 なお、対象とする層が隣接する層の機能を有する場合は、その隣接層を除いた積層構造 を対象とする。

- 【4-2】耐久性試験及び試験後の損傷状態定量的評価・解析 (JFCC)
 - モデル TBC-4 の高温加湿環境下曝露試験とモデル TBC-5 のバーナー加熱試験[外注] を実施し、損傷状態を定量的に評価・解析することにより、開発目標性能(構造安定性、 熱伝導性)の達成を実証する。

【5】 プロジェクトの総合的推進(JFCC)

- ・進捗状況に応じて2カ月毎に報告会を開催し、お互いの研究進捗状況を確認する。
- ・各機関の所有するコーティング設備や分析装置等を最大限に活用し、研究費の効果的運用を図る。その結果として、個別テーマ間でサンプルやデータ等のやりとりが頻繁になるため、個別テーマ内で得られる情報(サンプルの材料履歴、特性データ等)を代表機関の JFCC にて一元管理し、共有化することにより、研究業務の効率化を図る。
- ・本研究成果については、知的財産権を確保した上で、国内外での学会や学術論文誌に発表することはもとより、機関ホームページ、新聞・雑誌やセミナー等を通じて広く社会に情報発信し、産業界への普及に努める。

2.2 平成31年度の研究実施日程

業務項目				実	t	施	E	3	趏			
		5月	6月	7月	8月	9月	10 月	11 月	12 月	1月	2月	3月
【1】超高温遮熱層①												
【1-1】2) 熱伝導機構・物質移動	•											•
磯稱解析												
【1-2】多孔質セグメント構造形 成プロセスの検討	-											
【2】層①と層③を結合する層②		I	1	I	I	I	I	1	I	l	l	I
【2-1】2) 高温酸素透過試験法												
の検討	◀											
【4】新規TBCの形成と評価												
【4-1】1)積層構造プロセス検討	-										-	
【4-2】耐久性試験及び試験後の	•			高温加	显環境	下曝露	式験				•	
			バー	-+	コ熱試験	Ŕ		 ↓	+ナーカ	口熱試驗	È.	
【5】プロジェクトの総合的推進	-											-

2.3 平成31年度の研究成果の説明

本研究では、現行の「結合層を付与したNi基超合金」を基板に用いて、図1に示すような三層構造を 有する超高温用の遮熱コーティングシステムの開発を目指している。



図1 超高温遮熱コーティングシステムの基本構成

現用の遮熱コーティング(TBC)には、遮熱層としてY₂O₃部分安定化ZrO₂(YSZ)が用いられている。このトップコート層(層①)の遮熱性を大幅に改善するために、「結晶情報」のみから熱伝導性の低い物質を探求することとした。

また、「結合層を付与したNi基超合金」の基板においては、合金の酸化に伴いアルミナのス ケール(Thermally grown oxide, TGO)が形成されることが知られている。従って、この耐 熱合金基板の表面に層①を接合するためには、アルミナ層に対する適合性を十分に考慮する 必要がある。

本研究では、高温においてTGOと反応しない反応防止層(層③)、および層①と層③とを結合する層②についても検討した。ここで、層①~③の熱膨張係数が現用YSZの値に近いことと、 隣接する層間が熱力学的に相平衡関係にあることも重要なポイントである。平成30年度まで の研究において、層②と層③の機能を併せ持つ結合層を見出した。

なお、TBCの熱サイクル損傷に対する耐性を維持するため、層①は多孔質セグメント構造と する必要がある。また、層②および③については、酸素や水蒸気による下地金属結合層の酸 化を防止するため、酸素や水蒸気に対する遮蔽性の高い緻密質構造にすることが不可欠であ る。

【1】 超高温遮熱層①

【1-1】2) 熱伝導・物質移動機構解析 (JFCC)

(1) *Ln*Ta₃09の構造解析

本研究においては、結晶学的に隙間の多い耐熱性酸化物に対して「結晶内にナノサイズの ドメイン」を自発的に形成することで、ドメイン界面におけるフォノン散乱による低熱伝導 化の可能性を検討してきた。

平成 29 年度に、結晶学的に隙間の多い構造を有する耐熱性酸化物として、カチオン欠損 ペロブスカイト型酸化物(*Ln*Ta₃O₉、*Ln*:希土類元素)を選択した。ここで、リチウムイオン 電池分野において注目されているカチオン欠損ペロブスカイト型酸化物(AB₃O₉)では、結晶 格子の構成要素である BO₆ 八面体が交互に傾斜してドメインが形成されることが知られてい る[1、2]。

そこで、平成30年度において、第一原理分子動力学計算を用いて LnTa₃0₉における Ln-0 結合距離分布に及ぼす Ln元素の影響を解析した(図2:平成30年度報告書の図19を転 記)。その結果、Laのようにイオン半径が大きい場合は Ln-0 結合距離分布は1本のピーク で Ln-0 結合距離偏りが小さいのに対して、Y やYbのようにイオン半径が小さい場合はピー クが2本に分かれて Ln-0 結合距離の偏りが大きく、Ta-0₆八面体の傾斜が大となることが予 測された。また、表1に、各種希土類元素(Ln)のイオン半径、原子量、LnTa₃0₉としての結 晶構造、および高温における相転移の有無を示す[3]。Lnのイオン半径が最大のLaと、比 較的イオン半径が小さいTm、Yb、Luの場合、LnTa₃0₉としての結晶構造は対称性の高い正 方晶(P4/mmm)であり、高温における相転移も生じない。一方、イオン半径がその中間サイズ である、Ce~Er の場合、LnTa₃0₉としての結晶構造は、室温では直方晶(Cmmm、Pbmm、また は P2₁ am)で、温度上昇に伴い相転移し、最終的に P4/mmmになる傾向にある。

平成 31 年度は、ドメイン形成条件を明らかにするために、平成 30 年度までに実施してき た LaTa₃0₉ および YbTa₃0₉ (正方晶、*P*4 /*mmm*)、YTa₃0₉ (直方晶、*P*2₁ *am*)に加えて、中間的なサイ ズのイオン半径を有する NdTa₃0₉ および GdTa₃0₉ (直方晶、*Cmmm*) を作製した。



図 2 LnTa₃0₉結晶中の Ln0 面-TaO₂ 面間の Ln-0 結合距離と動径分布関数の関係

希土類	イオン半径・	原子量	社日玄	小胆目开关	相転移		出 夹
元素	(Â)	(amu)	¥08877	王间舟	温度 (℃)	空間群	148 75
La	1.160	138.9	正方晶	P4/mmm	無	無	本研究
Ce	1.14	140.1			-	-	[3]
Pr	1.126	140.9			-	-	[3]
Nd	1.109	144.2			500	Cmmm → P4/mmm	本研究
Sm	1.079	150.4		Chinin	-	-	[3]
Eu	1.066	152.0			2	-	[3]
Gd	1.053	157.3	直方晶			-	本研究
Tb	1.040	158.9		Dhmm	300-350	Pbmm → Cmmm	[3]
Dy	1.027	162.5		Punni	500-550	(~800°C)	[3]
Y	1.019	88.9			500	$P2_1am \rightarrow P4/mmm$	本研究
Ho	1.015	164.9		P2 ₁ am	-	-	[3]
Er	1.004	167.3			-	-	[3]
Tm	0.994	168.9			-	-	[3]
Yb	0.985	173.0	正方晶	P4/mmm	無	無	本研究
Lu	0.977	175.0			-	<u>21</u>	[3]

表1 各種希土類元素(Ln)のイオン半径、原子量、LnTa₃0₉としての結晶構造

[3] Q. Zhou et al., Chem Mater., 20, 6666-6676 (2008)

-:報告例無し

*配位数: 8

高純度かつ組成を制御した $LnTa_3O_9$ (Ln: Nd、Gd) 焼結体を作製するため、 $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_2$ Ta₂O₅粉末とを所定の組成に配合し、尿素加水分解法にて前駆体粉末を合成した. その後、成 形、大気焼成(最高1700°C)、研削加工を経て焼結体を作製した。

まず、全5種類のLnTa₃O₉ (Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb) に対して、放射光(あいちSR)を用いた X線回折(XRD)により高精度な結晶構造解析を実施した。すなわち、取得したXRDデータを用 いてリートベルト解析を行うと共に、最大エントロピー法(MEM)に基づくパターンフィッテ ング、すなわち、MPF解析によりそれぞれの結晶格子における電子密度分布を求めた。なお、 製作したサンプル中に周期性の明確なナノサイズのドメイン界面が形成されている場合、ド メイン間隔に対応した回折線が低角度に出現するものと考えられる。そこで、放射光による 小角XRD散乱も併せて実施した。

放射光により室温においてXRDを取得した結果を図3に示す。何れのサンプルもほぼ単相の結晶相であることがわかる。また、LaTa₃0₉とYbTa₃0₉は正方晶系(P4/mmn)に属し、YTa₃0₉は直方晶系($P2_1am$)、NdTa₃0₉およびGdTa₃0₉は直方晶系(Cmmn)に属することが確認された。



図 3 LnTa₃O₉ (Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb)の放射光 X 線回折像 (室温, 16.9 keV)

次に、放射光XRDから求めたリートベルト解析結果を用いて、MPF解析により電子密度分布 を取得した。図4は、図中右下側に示すLnTa₃0₉結晶の単位格子表示にて、LnTa₃0₉(Ln: La、Nd、 Gd、Y、Yb)を対象として、1Å³の容積内に4個の電子が存在するレベルの等値曲面を作図した ものである。右端から左方向に、Lnのイオン半径が小となる順(La→Nd→Gd→Y→Yb)に配列 している。図中右端に示した、Lnのイオン半径が最も大きいLaTa₃0₉の場合、LaおよびTa原子 周囲の等値曲面はいずれもほぼ球状であるのに対して、Lnイオン半径が小さいものほど、球 状から特定の方向に広がった分布に変化し、LnおよびTa原子が本来の結晶座標位置からずれ る傾向にあることがわかった。このことは、Lnイオン半径の減少に伴いTa-0₆八面体の傾斜が 大きくなるという、第一原理計算(図2)による予測とも良い対応を示す。なお、放射光XRDで は軽元素の酸素の結晶座標位置を正確に決定することができない。言い換えれば、図4中の酸 素原子の電子密度分布の*Ln*種依存性については厳密な比較ができない。中性子線回折を用い て、*Ln*Ta₃09結晶を構成する全原子の結晶座標位置を正確に決定する必要がある。



次に、これらのサンプルの小角X線散乱パターンを図5に示す。LnTa₃0,結晶の単位格子のサ イズは、図中右上に示したように0.5~1nm前後である。この単位格子サイズの数倍、即ち2~ 6nmの面間隔範囲で回折強度を求めた結果を図中左側に示す。LnTa₃0,(Ln: La、Nd、Gd、Y) においては、面間隔に対して回折強度は一定の曲率の曲線となっているのに対して、YbTa₃0, においてのみ、4nm付近において曲線の曲率が変化していることが判明した。そこで、この YbTa₃0,の回折強度曲線について4次多項式による近似曲線を求め、その2階微分係数と面間隔 との関係を図中右下に示す。面間隔4nm付近において明確な極小ピークが認められることから、 YbTa₃0,の場合は4nm前後の周期性を有する構造であると考えられる。この面間隔サイズは、 YbTa₃0,のSTEM像(図中右下写真:平成30年度報告書の図13を転記)で捉えた周期的な濃淡コ ントラストサイズと同程度であることから、この濃淡コンストラストは、ナノドメインの形 成によることがわかった。

以上の実際に作製したLnTa₃0₉(Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb)の室温における構造解析結果から、 LnTa₃0₉においてナノサイズのドメイン界面が形成される条件は、

i)Ta-0₆八面体が傾斜、

ii)結晶群がP4/mmm

の両者を同時に満足することであると考えられる。実際に、i)とii)を同時に満足するYbTa₃0, においてのみナノドメインが形成されるのが確認されている。



図 5 LnTa₃O₉ (Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb)の放射光小角×線散乱

(2) *Ln*Ta₃0₉の熱的特性評価

層①の候補材である $LnTa_30_9$ (Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb) および層②の候補材であるHfTa₂0₁₇を 対象として、熱伝導率の温度依存性を評価した結果を図6に示す。 $LnTa_30_9$ の熱伝導率に及ぼす Lnの影響については、Lnイオン半径が大きいLaTa₃0₉では、室温から1000°Cにかけて熱伝導率 が2Wm⁻¹K⁻¹以上と比較的大であるのに対して、Lnイオン半径の減少に伴い、La→Nd→Gd→Yb、 Yの順に低熱伝導となる傾向がある。特に、YbTa₃0₉(Ta/Yb=3.13)の熱伝導率は、室温から1000°C にかけて終始ベンチマークTBC素材(7.4wt%Y₂0₃-YSZ)の熱伝導率の2/3以下であるだけでな く、次世代遮熱材料として研究が行われているパイロクロア構造のGd₂Zr₂0₇[4]よりも低熱伝 導であった。また、YTa₃0₉(Ta/Y=3.06)の熱伝導率は、低温ではYbTa₃0₉(Ta/Yb=3.13)よりも 高いが、温度の上昇と共に低熱伝導となって、700°C以上の高温ではYbTa₃0₉(Ta/Yb=3.13)と 同程度の低熱伝導性が得られている。

図7に、層①候補材の $LnTa_30_9$ (Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb)と層②候補材のHfTa₂0₁₇の線膨張を 示す。 $Lnイオン半径が最も大きいLaTa_30_9の線膨張は1200°Cでも0.5%前後と低いのに対して、$ <math>Lnイオン半径の減少に伴い、La→Nd→Gd→Yb、Yの順に線膨張が増大した。特に、<math>Lnイオン半径が小さいYbTa₃0₉、YTa₃0₉の線膨張は、ベンチマークTBC素材 (7.4wt%Y₂0₃-YSZ)の値に近い ことがわかった。なお、YTa₃0₉の場合は、400°C付近で線膨張が不連続に変化している。これ は、室温では直方晶構造 ($P2_1$ am) だが、400°Cより高温では0.6vol%の体積変化を伴う相転移 (正方晶構造 (P4/mm))が進行するためである。したがって、相転移温度以上のYTa₃0₉にお いては、ナノドメイン形成条件のi)、ii)を同時に満足することから、ナノドメインにより著 しい低熱伝導性が発現したものと推察される。



図7 層①、②候補材の線膨張特性

層①候補材の LnTa₃0₉(Ln: La、Nd、Gd、Y、Yb)と層②候補材の Hf₆Ta₂0₁₇に対して、所定 温度域(300~1000°C)の熱伝導率と平均熱膨張係数の関係を図 8 に示す。LnTa₃0₉の場合、 Lnイオン半径の減少に伴い、熱伝導率が低下し熱膨張系数が増大する傾向にある。特に、 ナノドメインを形成する YbTa₃0₉ と YTa₃0₉(高温域)の熱伝導率は YSZ の値よりも著しく小 さい。また、YbTa₃0₉は室温~高温域まで体積変化を伴う相転移がなく、かつ、その熱膨張 係数が YSZ に近いことから、現行 TBC の遮熱性を凌駕するポテンシャルを有する素材である ものと考えられる。



図8 層①候補材の熱伝導率と線膨張係数との相関関係

(3) 理論式による LnTa₃09の熱伝導率の評価

 $LnTa_{3}0_{9}$ の熱伝導性に及ぼすナノドメイン構造の寄与を検討するため、単位格子内でのフ オノン散乱を仮定した熱伝導率予測式[5](式1)により得られる理論値 κ_{cal} と実験値 κ_{exp} との比較を行った。

$$\kappa_{\text{cal}} = \frac{1}{6\pi^2} \sum_j \int_0^{\nu_{\text{sou},j}(6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}} \frac{\hbar^2 \omega^4}{k_B T^2} \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \frac{\tau_j}{v_j} d\omega,$$
$$\tau_j = \left[\frac{\omega}{\pi} + \pi^2 \omega \left(\frac{\nu_{\text{sou},j}\pi}{n^{-1/3}\omega} - 1\right)^2\right]^{-1}, \quad v_j = \frac{n^{-1/3}\omega}{\pi}. \tag{1}$$

ここで、V_{sou}は音速、nは原子密度、ωは角振動数、「は温度、*h*はディラック定数、*h*はボル ツマン定数、*j*は分極方向である。*r*および*v*は、それぞれフォノンの散乱時間および群速度 である。図9に200 °Cでの*K*_{cal} – *K*_{exp}関係を示す。図より、*Ln*元素によって*K*_{cal} と*K*_{exp} との 差が異なり、最も低い熱伝導性を示す YbTa₃0₉では*K*_{exp} が*K*_{cal} の約3倍となることがわかっ た。このことは、比熱および音速が一定であると仮定した場合、YbTa₃0₉でのフォノン散乱時 間が約3倍に相当する。フォノン散乱時間は平均自由行程と比例関係にあるため、本結果よ りYbTa₃0₉の平均自由行程の長さが単位格子の約3倍、すなわちドメインサイズと同等である ことが示唆された。以上より、*Ln*Ta₃0₉の低熱伝導性に対してナノドメイン構造が寄与してい ると考えられる。 図 10 は、 $LnTa_3O_9$ 、4YSZ、Yb₂TiO₅、Yb₂SiO₅および Yb₂Si₂O₇での平均音速と κ_{cal} との関係 を示す。なお、図中に直線で示している結果は、音速の縦波が横波の 2 倍と仮定し、原子密 度 $n = 6.0 \times 10^{28} \sim 10 \times 10^{28}$ m⁻³での κ_{cal} である。図より、平均音速および原子密度が小さい 酸化物ほど低熱伝導であるといえる。



図 9 LnTa₃09の熱伝導率の理論値と実験値との比較

デバイ温度θ₀:格子振動により生じる波の各モード(縦波あるいは横波)での, 格子振動数の上限値を温度のスケールで表したもの



図 10 耐熱性酸化物の熱伝導率(理論値)と平均音速との関係

13

【1-2】多孔質セグメント構造形成プロセスの検討(トーカロ株式会社)

(a) YSZ サスペンションによる多孔質セグメント構造形成プロセスの検討

近年、サスペンションプラズマ溶射を用いた Zr02-8wt%Y203 (YSZ)の多孔質セグメント形成に 関して研究が進められており、YSZ サスペンション材料メーカーから標準的なサスペンショ ン材料と溶射条件が提供されている。トーカロにおいても標準的な条件で YSZ を溶射し、多 孔質セグメント構造皮膜を形成した。材料粉末の微細化に伴い、溶射時の溶融飛行液滴の微 細化がセグメント形成に寄与しているとの報告があり[6]、平成 30 年度に実施した多孔質セ グメント構造形成プロセスの検討において、粉末粒径 0.5 µm の YbTa309 サスペンション材料 を用いて多孔質セグメント構造の形成に成功した。平成 31 年度は、多孔質セグメント構造形 成に影響を与える溶射パラメータを特定するため、まずは YSZ サスペンション材料を用いて 予備試験を行った。はじめに、標準的な条件で成膜した YSZ の皮膜組織観察を行った。溶射 材料は YSZ アルコールサスペンションを用いた。図 11 に皮膜の表面 SEM 像、図 12 に皮膜の 断面 SEM 像を示す。皮膜表面および断面 SEM 像より、直径 100 から 200 µm 程度の柱状組織で 構成されるセグメント構造を形成しており、拡大 SEM 観察の結果、セグメント内は粒子が層 状に積層した皮膜構造であることが確認できる。



図 11 YSZ の SPS 溶射皮膜の表面 SEM 像(標準溶射条件)



図 12 YSZ の SPS 溶射皮膜の断面 SEM 像(標準溶射条件)

セグメント構造形成メカニズムを考察するため、溶射ガンの走査方法を変えた成膜試験を 行った。走査方法の模式図を図 13 に示す。通常は全面に均一成膜するため、図 13 (b)の様に はしご状に走査 (ラダートラバース)するが (図 11、図 12 はラダートラバースで成膜した)、 図 13 (a)の様に基材上の同じ位置のみで往復 (一直線トラバース)させて成膜した。図 14 に一 直線トラバースした皮膜の外観写真を示す。一直線にトラバースさせた中央部の幅約 15 mm

は黒色皮膜が成膜しその外側には白色皮膜が成膜した。一直線トラバースした線上付近(図14 観察筒所 a) とそこから約 15 mm 離れた部分 (図 14 観察筒所 b) の皮膜断面 SEM 像を図 15(a)、 図 15(b)にそれぞれ示す。一直線トラバース線上である観察箇所 a の皮膜は粒子が偏平積層 した緻密質であった。一方、一直線トラバース線上から 15 mm 離れた部分である観察箇所 b の皮膜組織はポーラスで、中央部よりもより微細な粒子で構成された小さなセグメントを形 成していた。そのセグメントは基材の突起部に成膜する傾向が見られ、また、セグメントが 傾いている様子が観察された。図16の模式図は微粒子を含む材料を溶射する際の飛行粒子の 動きを示している。溶射法は、プラズマや燃焼炎等の高温のガスをノズルから高速で噴出さ せ、そこに材料粒子を投入することで材料を溶融または半溶融させて基材に高速で衝突凝固 させて粒子を積層させる成膜方法である。基材に到達した溶射の高温ガスは基材に沿って基 材に平行方向に流れるが、溶融粒子はある程度の質量があれば基材に衝突し偏平、堆積する。 しかし、サスペンション溶射に用いる微粒子の様に粒子の質量が小さい場合、ガス流に流さ れやすく溶射ガスとともに基材に平行方向に飛行しやすいと考えられる。基材に平行方向に 流れる粒子は、基材表面に存在する凸部に付着すると考えられる。これらを基に成膜メカニ ズムを模式的に図17に示す。溶射ガンの移動に伴い、基材に平行に飛行する微粒子の突起へ の付着と、直進する大粒子の偏平堆積が連続的に起こることで層状に堆積していると考えら れる。



図13 溶射成膜時の溶射ガン走査方法模式図



図 14 ー直線トラバースで 成膜した皮膜外観と 断観察箇所



図 15 観察箇所 a および b の皮膜断面 SEM 像



図 17 セグメント形成メカニズムの模式図

ここで、通常通りラダートラバースで成膜した溶射皮膜を1mm角に切り出し、X線CTにより3次元構造を観察した。図18 にX線CT画像を示す。図中のAは基材と平行な面で切った断面、図中Bは基材に垂直方向に切った断面、図中Cは、A、B面に垂直方向に切った断面である。基材と皮膜界面から25 µm、50 µm、100 µmおよび300 µmの位置での断面をそれぞれ(a)から(d)にそれぞれ示す。基材から離れるにしたがってセグメント数が減少していた。

これは成膜を繰り返す過程で、周囲よりも高いセグメントに粒子が付着堆積し、より高いセ グメントが選択的に成長するため、セグメント数が減少していくものと考えられる。



図 18 SPS で成膜した YSZ 多孔質セグメント構造皮膜の X 線 CT による断面画像

次に、YSZ 材料を用いて、セグメント数、気孔率に影響を与える溶射条件について調査した。基材表面を基材と平行な方向に流れる粒子は、基材の突起に付着しセグメントを形成すると考えられることから、基材の表面粗さはセグメントの形成に影響を与えると考えられ、 表面粗さが小さいほど細いセグメントが形成されることが報告されている[7]。実機では、多 孔質セグメント層を形成する遮熱層よりも下層に溶射法により金属結合層等を形成する必要 があるため、その皮膜の表面粗さを溶射後に調整することは現実的ではない。そこで、表面 粗さ以外の溶射条件を変化させることによりセグメント形成に与える影響を調査した。

図 19 に標準条件から溶射ガンの出力のみを変化させた時の皮膜断面 SEM 像を示す(標準条件は高出力)。低出力で溶射した場合はセグメントが明確に表れなかった。また中出力と高出

カでは皮膜組織に大きな違いは見られなかった。低出力の場合は十分に材料が溶融せず、基材と平行な方向に飛行する粒子が溶融状態にないことが考えられ、そのためセグメントを形成しなかったと考えられる。



図 19 SPS のプラズマ出力を変化させたときの YSZ 溶射皮膜断面 SEM 像(※標準条件)

次に標準条件から溶融粒子の飛行速度を変化させた時の皮膜断面 SEM 像を図 20 に示す(標 準条件は粒子速度中)。低粒子速度条件で溶射した場合はセグメントが明確に表れなかった。 低粒子速度の場合は粒子の基材到達までの時間が長くなるため、到達前に凝固する粒子が多 くなり、特に微粒子は熱容量が小さいため凝固しやすいと考えられ、その結果、基材に平行 方向を飛行する微粒子が付着せずにセグメントを形成しなかったと考えられる。また高粒子 速度の場合、セグメント内の皮膜組織が緻密になる傾向が見られた。粒子飛行速度が高い場 合、粒子が直進しやすくなりも高くなり、よく偏平し緻密になると考えられる。



図 20 SPS の飛行粒子速度を変化させたときの YSZ 溶射皮膜断面 SEM 像(※標準条件)

次に、標準条件から単位時間当たりの溶射ガンへの材料供給量を変化させた時の皮膜断面 SEM 像を図 21 に示す(標準条件は材料供給中)。材料供給量が少ないほどセグメント数が多く なる傾向が見られた。これは、材料供給量が少ない場合はロボット走査 1 パスで付着する粒 子数が少ないため、一度に成長する突起が小さくなり、それらの突起による影ができにくく、 その結果、膜厚が増加してもセグメント数が減少しにくいものと推察している。溶射条件変 化と形成されるセグメントの特徴をまとめると以下の様になる

- i) プラズマ出力が低すぎる場合はセグメントを形成しない。溶融するのに十分な出力以 上あれば形成されるセグメントに大きな差はない。
- ii) 飛行粒子速度が低い場合はセグメントを形成しない。粒子速度が高い方がセグメントの組織は緻密になる。
- iii)単位時間当たりの材料供給量が少ないほどセグメントが細くなりセグメント数が増 加する。



図 21 SPS の材料供給量を変化させたときの YSZ 溶射皮膜断面 SEM 像(※標準条件)

(b) LnTa₃0₉ サスペンションによるセグメント構造形成プロセス検討

平成 30 年度に実施した多孔質セグメント構造形成プロセスの検討において YbTa₃O₉にて検 討し、Dv50=0.5µm 粉末とアルコール溶媒を混合したサスペンション材料がセグメント形成 に適していることが分かった。そこで、平成 31 年度は、YSZ サスペンションを用いたセグ メント形成プロセス検討結果を基に、YTa₃O₉ と YbTa₃O₉ サスペンション材料を用いて、同様 にセグメント構造形成に影響を与える溶射条件に関する検討を行った。まずは YTa₃O₉ サスペ ンション材料を用いて YSZ の試験において効果が認められた溶射条件を変化させて溶射し た。皮膜の断面 SEM 像を図 22 に示す。図 22 (a) には標準条件、(b) に飛行粒子速度を高めた 条件、および(c) に単位時間当たりの材料供給量を減少させた条件で成膜した皮膜の断面 SEM を示す。YTa₃O₉の場合、標準条件のセグメント内が YSZ と比較して緻密であった。その ため、YSZ に見られた飛行粒子速度の高速化によるセグメント内組織の緻密化は顕著には見 られなかった。単位時間たりの材料供給量を減少させた場合、YSZ と同様にセグメント数が 増加した。このように、YTa₃O₉において、溶射条件の変化に対応して形成されるセグメント の特徴は YSZ の結果とほぼ同じ傾向が見られた。



図 22 SPS により各種溶射条件を変化させて成膜した YTa,0。溶射皮膜断面 SEM 像

次に YbTa₃0₉の結果を図 23 に示す。YTa₃0₉ と同じく、図 23 (a) に標準条件、(b) に飛行粒子 速度を高めた条件、および (c) に単位時間当たりの材料供給量を減少させた条件で成膜した皮 膜の断面 SEM 像を示す。YTa₃0₉の場合と同様に YbTa₃0₉も標準条件のセグメント内が YSZ と比 較して緻密であり、そのため、YbTa₃0₉もまた YSZ に見られた飛行粒子速度の高速化によるセ グメント内組織の緻密化は顕著には見られなかった。単位時間たりの材料供給量を減少させ た場合も同様にセグメント数が増加した。YbTa₃0₉においても、溶射条件の変化に対応して形 成されるセグメントの特徴は YSZ の結果とほぼ同じ傾向が見られた。YbTa₃0₉の単位時間当た りの材料供給量を減少させた条件で成膜した皮膜の断面 SEM 写真から画像処理による 2 値化 で求めた気孔率は 25vol%であった。この様に、サスペンションプラズマ溶射法により、超高 温遮熱層①の候補材である *Ln*Ta₃0,に関して多孔質セグメント構造を任意に組織制御可能な コーティングプロセスを開発した。



図 23 SPS により各種溶射条件を変化させて成膜した YbTa₃0₉溶射皮膜断面 SEM 像

【2】 層①と層③を結合する層②

【2-1】2)高温酸素透過試験法による物質移動機構解析 (JFCC)

層①候補材(YTa₃0₉)に対して、平成30年度評価で供試したウェハ中に粗大気孔が存在す ることが明らかとなり、これが酸素遮蔽性に影響を与えた可能性が考えられた。そこで、平 成31年度において、粗大気孔のない緻密質YTa₃0₉ウェハを作製し、酸素遮蔽性を再評価した。 また、取得した酸素透過データを基に、酸素ポテンシャル勾配下に曝された膜中の物質移動 機構を再検討した。

YTa₃O₉ (Ta/Y=3.06)、Hf₆Ta₂O₁₇ (Hf/Ta=3.2)、および 17wt%Y₂O₃-ZrO₂ (10YSZ) 焼結体から切り 出して鏡面仕上げとしたウェハサンプル (サイズ: Φ11.5mm、厚さ 250µm)の上下面に異なっ た酸素分圧のガスを供給し、膜厚方向に酸素濃度差を印加した状態で、高酸素分圧側表面 (P₀₂(hi))から低酸素分圧 (P₀₂(lo)) 側表面に透過する酸素量を酸素センサーで測定するこ とにより、酸素透過特性を評価した。

図 24 に、 P_{02} (hi)=10⁵Pa、 P_{02} (lo)=1Pa の条件下における、YTa₃O₉ (Ta/Y=3.06)、Hf₆Ta₂O₁₇ (Hf/Ta=3.2)の酸素透過係数 (PL)の温度依存性を、17wt%Y₂O₃-ZrO₂ (10YSZ) ならびにAl₂O₃ と 対比して示す。ここで、10YSZ は典型的な酸化物イオン伝導体であり、YTa₃O₉、Hf₆Ta₂O₁₇ と同様 に体拡散を示す。一方、Al₂O₃ 中の粒内拡散は極めて小さく粒界拡散が主体となる。そこで図 24 においては、3 種類の粒径を有する Al₂O₃ の酸素透過係数を示した。体拡散の YTa₃O₉ と Hf₆Ta₂O₁₇ の酸素透過係数は同等で 10YSZ の値よりも小さいが、Al₂O₃ の値よりも十分に大きい ことがわかった。したがって、両候補材の酸素遮蔽性は YSZ よりも優れるものの、Al₂O₃に比 べて明らかに劣ることがわかった。

次に、YTa₃0₉とHf₆Ta₂0₁₇について、1400℃の環境下において P₀₂(1o)を1Pa 一定として P₀₂(hi) を 10³Pa から 10⁵Pa の範囲で変化させた場合の、P₀₂(hi)と酸素透過係数(PL)との関係を図 25 に示す。比較として、10YSZ についても示す。YTa₃0₉の P₀₂依存性の傾き(指数 n)は n=1/6 で あるが、Hf₆Ta₂0₁₇と 10YSZ は n=1/4 であるのがわかった。



図 24 酸化物の酸素透過係数の温度依存性



図 25 1400°Cにおける酸化物の酸素透過係数の酸素分圧依存性

次に、取得した酸素透過データを基に、酸素ポテンシャル勾配下に曝された酸化物中の物 質移動を考察する。初めに、酸化物イオン伝導体として知られている 10YSZ の場合、マトリ ックスの ZrO₂に多量の Y₂O₃が添加されている。その結果、反応(2)に従い多量の酸素空孔が導 入されている。

$$Y_2 O_3 \to 2Y'_{zr} + 3O_0^X + V_0^{(2)}$$
 (2)

従って、P₀₂(hi)側表面では、反応(3)に従って酸素の吸着反応が進行すると考えられる。

$$1/20_2 + V_0^{\circ} \to 0_0^{\times} + 2h^{\circ}$$
 (3)

ここで、電気的中性条件として、式(4)の関係が成立する。

$$2[V_0^{"}] - [Y_{Zr}'] + p - 2[O_i''] = 0$$
(4)

反応(2)により、Y[']_{2r}とV^oが過剰に存在するから、式(5)、式(6)が成立する。

$$2[V_0^{"}] - [Y_{Zr}'] \simeq 0 \tag{5}$$

$$p = 2[0_i'']$$
 (6)

反応(3)の平衡定数 K_{YSZ} (7)において、 $[V_0^{\circ}] = \text{const}$ であるから、式(8)が導かれる。従って、 10YSZ の酸素透過係数は、 P_{02} の 1/4 乗 (n=1/4) に比例することとなる。

$$K_{YSZ} = \frac{p^2}{P_{0_2}^{1/2} [V_0]} = \frac{4[O_i'']^2}{P_{0_2}^{1/2} [V_0]}$$
(7)

$$[O_i''] = \frac{1}{2} \left(K_{YSZ} \left[V_0^{\cdots} \right] \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \propto P_{O_2}^{1/4}$$
(8)

一方、YTa₃O₉(Ta/Y=3.06)における透過機構は、以下の通りと予測される。P₀₂(hi)側表面では、反応(9)に従って酸素の吸着反応が進行すると考えられる。

$$1/20_2 \to 0_1'' + 2h$$
 (9)

反応(9)の平衡定数 $K_{YT}(10)$ において、 $p = 2[O''_i]$ であるから、式(11)が導かれる。従って、 YTa₃O₉(Ta/Y=3.06)の酸素透過係数は、 P_{02} の1/6乗(n=1/6)に比例することとなる。

$$K_{\rm YT} = \frac{[O_i'']p^2}{P_{O_2}^{1/2}}$$
(10)

$$[0_i''] = \left(\frac{K_{\rm YT}}{3}\right)^{1/3} P_{0_2}^{1/6} \propto P_{0_2}^{1/6}$$
(11)

Hf₆Ta₂0₁₇(Hf/Ta=3.2)における酸素透過機構は、2種類の可能性が予測される。

i) J. H. Perepezko [8]によれば、Hf₆Ta₂0₁₇は PbO₂型の結晶構造と推定されている。その場合、Hf サイトに Ta が固溶し、式(12)により多量の Hf 空孔が導入されると考えられる。

$$Ta_2O_5 \rightarrow 2Ta_{Hf}^+ + 1/2V_{Hf}^{\prime\prime\prime\prime} + 50_0^{\times}$$
 (12)

その結果、式(13)により酸素分子の吸着が進行すると考えられる。

$$1/20_2 \rightarrow 1/2V_{\rm Hf}^{\prime\prime\prime\prime\prime} + 0_0^{\times} + 2h$$
 (13)

ここで、電気的中性条件として、式(14)の関係が成立する。

$$\left[Ta_{Hf}^{\,\cdot}\right] - 4\left[V_{Hf}^{''''}\right] + p - 2[O_i''] = 0 \tag{14}$$

反応(12)により、Hf_{Ta}とV₀が過剰に存在するから、式(15)と式(16)が成立する。

$$[Ta_{Hf}^{+}] - 4[V_{Hf}^{''''}] \simeq 0$$
(15)

$$p = 2[O_i''] \tag{16}$$

反応(13)の平衡定数 K_{HT1}(17)において、[V_{Hf}^{''''}] = constであるから、式(18)が導かれる。

$$K_{\rm HT1} = \frac{\left[V_{\rm Hf}^{''''}\right]^{1/2} p^2}{P_{\rm O_2}^{1/2}} = \frac{4\left[V_{\rm Hf}^{'''''}\right]^{1/2} \left[O_1''\right]^2}{P_{\rm O_2}^{1/2}}$$
(17)

$$[O_i''] = \frac{1}{2} \left(K_{\text{HT1}} \left[V_0^{\cdots} \right] \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \propto P_{O_2}^{1/4}$$
(18)

ii) 今回作製した Hf₆Ta₂O₁₇は Hf/Ta = 3.2 であり、Hf リッチ組成である。その場合、式(19) の進行により過剰に存在する Hf が Ta サイトに固溶すると予測される。

$$2HfO_2 \rightarrow 2Hf_{Ta} + 4O_0^X + V_0^X$$
 (19)

その結果、10YSZの場合と同様に、式(20)により酸素分子の吸着が進行すると考えられる。

$$1/2O_2 + V_0^{"} \to O_0^{\times} + 2h^{"}$$
 (20)

ここで、電気的中性条件として、式(21)の関係が成立する。

$$2[V_0^{"}] - [Hf_{Ta}] + p - 2[0_i^{"}] = 0$$
⁽²¹⁾

反応(19)により、Hf_{Ta}とV₀が過剰に存在するから、式(22)と式(23)が成立する。

$$2[V_0^{"}] - [Hf_{T_a}] \approx 0$$
 (22)

$$p = 2[O_i'']$$
 (23)

反応 (20) の平衡定数 K_{HT2} (24) において、 $[V_0^n] = \text{const}$ であるから、式 (25) が導かれる。従って、 $Hf_6Ta_2O_{17}$ (Hf/Ta=3.2)の酸素透過係数は、上記 (1)、(2) いずれの場合でも、 P_{02} の 1/4 乗 (n=1/4) に比例することとなる。

$$K_{\rm HT2} = \frac{p^2}{P_{\rm O_2}^{1/2} [V_{\rm O}^{\,\cdot\,}]} = \frac{4[O_i^{\,\prime\,\prime}]^2}{P_{\rm O_2}^{1/2} [V_{\rm O}^{\,\cdot\,}]}$$
(24)

$$[O_i''] = \frac{1}{2} \left(K_{\rm HT2} \left[V_0^{\, \cdot \cdot} \right] \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \propto P_{O_2}^{1/4}$$
(25)

【2-2】酸化物層②形成プロセスの検討(トーカロ株式会社)

平成 30 年度の層②形成プロセス検討において、Dv50=5.4 µmのアルコールサスペンショ ンを用いて SPS で溶射することにより、気孔率 1vol%以下の緻密な皮膜を形成する溶射条件 を確立している。さらなる緻密化のため溶射条件を検討し、飛行粒子速度の高い条件で溶射 し断面 SEM 観察を行った。図 26 に皮膜断面 SEM 像を示す。皮膜に縦方向および横方向にク ラックが観察された。粒子飛行速度を向上した条件では基材への入熱が大きくなり、また皮 膜が緻密化することで残留応力も大きくなると考えられ、これらが原因でクラックが発生し たと考えられる。



図 26 Hf₆Ta₂O₁₇の SPS 溶射皮膜の断面 SEM 像(飛行速度を高めた条件)

SPS は比較的新しいプロセスであ ることから、従来から使われている APS と比較し、SPS の有意性を確認し た。HfO₂ と Ta₂O₅ の粉末を出発原料 とし、秤量混合しスプレードライヤ にて造粒後、大気中にて 1600[°]Cで焼 成し、大気圧プラズマ溶射(APS)に適 した粒度 10 μ m から 45 μ m に分級し Hf₆Ta₂O₁₇ 粉末を作製した。これを APS により溶射し、XRD、SEM 観察を 行った。

溶射用材料および APS 皮膜の結晶 構造を XRD にて確認した結果を図 27 に示す。比較として SPS 皮膜(ア ルコールサスペンション)の結果も 示す。溶射前材料では主ピークとし て Hf₆Ta₂O₁₇ の回折に相当するピー クが検出され、目的の結晶相ができ ていることを確認した。APS 皮膜 XRD では Hf₆Ta₂O₁₇ および HfO₂ に相当す るピークが見られ、SPS 皮膜と比較 して HfO₂の回折ピーク強度が低かっ た。



図 27 HT₆1a₂0₁₇ の溶射用材料、APS、SPS 溶射皮膜の XRD パターン

図 28 に APS で溶射した皮膜断面 SEM 像を示す。この像を画像処理することにより溶射皮 膜の気孔率を算出した。APS 溶射皮膜の気孔率は 6vol%であり、平成 30 年度に測定した SPS 皮膜の気孔率 0. 60vol%よりも高い値となった。よって、開発目標値気孔率 5vol%以下を達成 したのは SPS 皮膜のみであった。これにより緻密質の層②を形成するためのプロセスを確立 した。



図 28 Hf₆Ta₂O₁₇の APS 溶射皮膜の断面 SEM 像

【4】新規 TBC の形成と評価

【4-1】1)積層構造プロセス検討(トーカロ株式会社)

表 2 に本研究で作製した多層積層 TBC の層構成一覧を示す。このうち、平成 31 年度は、モ デル TBC-3 (APS、t=160 μm)、モデル TBC-5 (1)、モデル TBC-5 (2)、モデル TBC-4 (1) およびモ デル TBC-4 (2) の積層 TBC サンプルを作製した。表 2 "層構成"中の化合物は、溶射原料に使 用した主たる結晶相を示している。

モデル TBC-3 (APS、t=160 μm)として、層①YbTa₃0₉ (160 μm) /NiCoCrAIY 結合層(100 μm) /Ni 基超合金基材(インコネル 738LC)を作製した。層①は大気圧プラズマ溶射法(APS)にて、 結合層は減圧プラズマ溶射法にて形成した。

モデル TBC-5(1)として、層①YbTa₃0₉(160 μm)/層②Hf₆Ta₂0₁₇(20 μm)/NiCoCrAIY 結合層 (100 μm)/Ni 基超合金基材(インコネル 738LC)を作製した。層①は APS にて、層②はサスペ ンションプラズマ溶射法、結合層は減圧プラズマ溶射法にて形成した。

モデル TBC-5(2)として、層①YbTa₃O₉(160 μm)/層②Hf₆Ta₂O₁₇(20 μm)/NiCoCrAIY 結合層 (100 μm)/Ni 基超合金基材(インコネル 738LC)を作製した。層①および層②はサスペンショ ンプラズマ溶射法、結合層は減圧プラズマ溶射法にて形成した。

モデル TBC-4(1)として、層①YbTa₃O₉(100 μm)/層②Hf₆Ta₂O₁₇(20 μm)/Al₂O₃ 基材を作製した。層①は APS にて、層②はサスペンションプラズマ溶射法にて形成した。

モデル TBC-4(2)として、酸化物 X 層(20 μm) / 層①YbTa₃0₉(200 μm) / 層②Hf₆Ta₂0₁₇(20 μm) / Al₂0₃ 基材を作製した。酸化物 X 層および層①は APS にて、層②はサスペンションプラズマ 溶射法にて形成した。

報告書用	層構成					バーナーリグ	高温加湿環境	
サンプル 名称	基板	結合層	層③+層②	層①	酸化物X層	試験	下曝露試験	
ベンチマークYSZ-TBC (SPS, t=300µm)	IN738LC	NiCoCrAlY t=100µm (LPS)	-	YSZ t=300µm (APS)	-	0	-	
YSZ-TBC (SPS, t=300μm)	IN738LC	NiCoCrAlY t=100µm (LPS)	-	YSZ t=300µm (SPS)	-	0	_	
モデル TBC-3 (APS, t=300µm)	IN738LC	NiCoCrAlY t=100µm (LPS)	-	YbTa₃O₃ t=300µm (APS)	-	0	-	
モデル TBC-3 (APS, t=160µm)	IN738LC	NiCoCrAlY t=100µm (LPS)	_	YbTa₃O₃ t=160µm (APS)	-	0	_	
モデル TBC-5(1)	IN738LC	NiCoCrAlY t=100µm (LPS)	Hf ₆ Ta ₂ O ₁₇ t=20μm (SPS)	YbTa₃O₃ t=160µm (APS)	-	0	-	
モデル TBC-5(2)	IN738LC	NiCoCrAlY t=100µm (LPS)	Hf ₆ Ta ₂ O ₁₇ t=20µm (SPS)	YbTa₃O₃ t=160µm (SPS)	-	-	_	
モデル TBC-4(1)	Al ₂ O ₃	_	Hf ₆ Ta ₂ O ₁₇ t=20µm (SPS)	YbTa₃O₃ t=100µm (APS)	_	_	0	
モデル TBC-4(2)	Al ₂ O ₃	_	Hf ₆ Ta ₂ O ₁₇ t=20μm (SPS)	YbTa₃O₃ t=200µm (APS)	酸化物X t=20µm (APS)	-	0	

表2 作製した TBC の層構成一覧

図 29 にモデル TBC-5(1) およびモデル TBC-5(2)の皮膜断面 SEM 像を示す。また、図 30 にモ デル TBC-4(1) およびモデル TBC-4(2)の皮膜断面 SEM 像を示す。モデル TBC-5(2)の層①向け YbTa₃0₉ は、サスペンションプラズマ溶射により成膜した。YbTa₃0₉ 粉末作製し粒度調整するこ とで、セグメント構造形成に適した Dv50=0.5 µm の粒径とし、アルコールと混合することで サスペンション材料を作製した。溶射条件としてはセグメント数が多くなりやすい、単位時 間当たりの材料供給量を減らした条件で溶射した。溶射皮膜の結晶構造を XRD にて確認した。 YbTa₃0₉ の回折パターンはデータベースに無いため、正方晶 (P4/mmm) -Y0.30 (Ta0.90 W0.10) 03 の回折パターン (01-072-1748) を参考にした。



図 29 モデル TBC-5 の組織制御



図 30 モデル TBC-4 の組織制御

図 31 に、層①の形成に使用した SPS 用粉末とそれを用いて SPS 法により形成した溶射皮膜の回折パターンを示す。原料粉末の結晶相には YbTa₃O₉ が主に含まれることを確認した。溶射後の皮膜は YbTa₃O₉ および M'-YbTaO₄ に帰属する回折ピークが認められた。皮膜は縦方向に隙間のあるセグメント構造が形成されており、SEM 像を画像処理により 2 値化することで算出した気孔率は 17vo1%であった。

モデル TBC-3 (APS、t=160 µm)、モデル TBC-5 (1)、モデル TBC-4 (1) およびモデル TBC-4 (2) の層①向け YbTa₃0₉ は、APS により成膜した。YbTa₃0₉ 粉末作製し粒度調整することで、APS

に適した粒径である 10 µm から 63 µm の粉末を作製した。この材料を用いて APS により溶 射した。溶射皮膜の結晶構造を XRD にて確認した。YbTa₃0₉ の回折パターンはデータベース に無いため、正方晶(*P4/mmn*) -Y0.30(Ta0.90 W0.10) 03 の回折パターン(01-072-1748)を参考にした。図 32 に、YbTa₃0₉溶射粉末を用いて APS 法により形成した溶射皮膜の 回折パターンを示す。溶射後の皮膜は YbTa₃0₉ および M' -YbTa04 に帰属する回折ピークが 確認された。また、ブロードな回折パターンも見られ、非晶質相が含まれていることが示唆 された。皮膜には短い縦割れが多数みられたが貫通クラックは無かった。また気孔も導入さ れており、SEM 写真を画像処理により 2 値化することで算出した気孔率は 7vol%であった。 なお、モデル TBC-4(2)の酸化物 X 層は、APS により成膜した。



図 31 層①の形成に使用した SPS 用粉末とそれを用いて
 SPS 法により形成した溶射皮膜の回折パターン



図 32 YbTa,0,溶射粉末を用いて APS 法により形成した溶射皮膜の回折パターン

モデル TBC-5(1)、モデル TBC-5(2)、モデル TBC-4(1)およびモデル TBC-4(2)の層②向け Hf₆Ta20₁₇ は、サスペンションプラズマ溶射により成膜した。Hf₆Ta₂0₁₇ 粉末を粒度調整することで、緻密質皮膜形成に適した Dv50=5 μ m の粒径とし、アルコールと混合しサスペンション 材料を作製した。この材料を用いて SPS により溶射した。いずれも緻密質な皮膜となっており、貫通クラックも見られなかった。SEM 像を画像処理により 2 値化することで算出した気 孔率は 1.6vol%であった。

【4-2】耐久性試験及び試験後の損傷状態定量的評価・解析 (JFCC)

(1) バーナー加熱試験

2018年度のモデルTBC-3 (APS、t=300 µm)のバーナー加熱試験結果より、YbTaO遮熱層 (NiCoCrAIY層を含む)は開発目標値に対して著しく低い等価有効熱伝導率を示し、優れた遮 熱性を有することがわかった。したがって、遮熱層を薄くしても十分な遮熱性能が発現する ことが予想できる。そこで、モデルTBC-3 (APS、t=160 µm)と、モデルTBC-5(1)のバーナー加 熱試験を実施して、その耐久性及び遮熱性について調べた。各供試材の層構成は、表2を参照 のこと。バーナー加熱試験条件は、モデルTBC-3 (APS、t=300 µm)と同じとし(TBC最高表面 温度:1400℃、基材側を水冷、熱サイクル数:150回)、JIS H7851「遮熱コーティングの温度 傾斜場での熱サイクル試験法」に準拠して等価有効熱伝導率を計測した。

図33に各サンプルのバーナー加熱試験中の各計測箇所の温度変化を示す。最表面温度(T_h) は、放射温度計(測定下限温度:約700°C)を用いて、基材の温度は熱電対を用いて3か所(T_1 、 T_2 、 T_3)測定した。これらの温度データから、基材の熱伝導率データを用いてNiCoCrAIY層/ 基材界面温度(T_c)を算出して、遮熱層の等価有効熱伝導率を求めた。図1(b-d)から、モデル TBC-3(APS、t=160 μ m)とモデルTBC-5(1)の基材温度は、モデルTBC-3(APS、t=300 μ m)に比 較して若干高いのが確認できる。



図 33 バーナー加熱試験中の温度プロファイル (a) 温度測定箇所、(b) モデル TBC-3(APS、 t=300 µm))、(c) モデル TBC-3 (APS、t=160 µm)、(d) モデル TBC-5(1)

各TBCサンプルのバーナー加熱試験中のAEヒット数を図34に示す。AEヒット数はベンチマー クYSZ-TBC (APS、t=300 µm) が圧倒的に多く、モデルTBC-3 (APS、t=300 µm) が著しく少ない のが特徴である。また、モデルTBC-3の遮熱層を薄くすることで、加熱時のAEヒット積算数は 増大したが、冷却時の積算数は遮熱層の厚さに依存せず同程度であった。一般的にTBCのバー ナー加熱試験中のき裂発生は、加熱時では金属基材の熱膨張によりTBC層に面内方向の引張応 力が働くことで縦き裂が支配的になり、冷却時では基材の収縮によりTBC層に面内方向の圧縮 応力が働くことで横き裂が支配的となる。したがって、モデルTBC-3 (APS、t=160 µm) では、 モデルTBC-3 (APS、t=300 µm) に比較して冷却時の縦き裂の発生が増大したと推察される。 これに対し、モデルTBC-5(1)では、特に冷却時のヒット数が多く、横き裂が生じたと考えら れる。



図 34 バーナー加熱試験中の AE ヒット数

図35にこれまでにバーナー加熱試験を実施したすべてのサンプルの等価有効熱伝導率を示 す。平成30年度に実施したモデルTBC-3(APS、t=300 µm)に比較して、モデルTBC-3(APS、 t=160 µm)とモデルTBC-5(1)は等価有効熱伝導率が若干高いが、開発目標値よりも著しく低 いことがわかった。また、HfTaO層を付与しても等価有効熱伝導率に大きな変化はないことが 明らかとなった。また、図35のベンチマークYSZ-TBC(APS, t=300 µm)とセグメント構造を有す るYSZ-TBC(SPS, t=300 µm)を比較すると、セグメント構造を有した遮熱層を形成することで、 APSにより施工した遮熱層に対しておよそ20%の低熱伝導化が可能であるため、SPSを採用する ことでモデルTBCの更なる低熱伝導化が可能であると期待される。

図 35 等価有効熱伝導率の熱サイクル依存性

図36~39にTBCサンプルのバーナー加熱試験前後の断面SEM像を示す。バーナー加熱試験後 のSEM像には、加熱時定常状態での最表面とTBC/NiCoCrAlY層界面の温度(モデルTBC-5(1)は HfTa0/NiCoCrAIY層界面温度)についても示した。すべてのサンプルにおいて、バーナー加 熱によるTBC層内のき裂及びき裂開口幅の増加が認められる。しかしながら、平成30年度に実 施したモデルTBC-3 (APS、t=300 µm)では、その他のサンプルに比べてAEヒット数が極端に 少なく(図34)、SEM像からもバーナー加熱によるき裂及びき裂開口幅の増加率は明らかに小 さいことが確認された(図37)。一方、今年度実施したモデルTBC-3(APS、t=160 μm)とモデ ルTBC-5(1)では、バーナー加熱後のき裂及びき裂開口幅の増加が顕著であり、き裂幅の大き い縦き裂の発生が、モデルTBC-3 (APS、t=300 µm)よりも等価有効熱伝導率が若干高い要因 となっていると考えられる(図38、39)。また、モデルTBC-5(1)では、HfTaO/NiCoCrAIY層界 面近傍のHfTa0層内に長い横き裂が確認された(図39)。これより、冷却時のAEヒット数がモ デルTBC-3 (APS、t=160 μm)に比べて多かったのは、SPSにより形成した緻密質なHfTaO層と NiCoCrAlY層との熱膨張係数差に起因して冷却時に発生する界面に平行なせん断応力により 長い横き裂が生じたことが関係していると推察される。さらに、実測した基材の3点の温度か ら、予め取得した基材及び金属結合層の熱伝導率データを用いてバーナー加熱時のTBC/ Ni CoCrAIY層界面温度を算出した。その結果、界面温度はHfTa0層の有無に関わらず、ベンチ マークYSZ-TBC (APS、t=300 µm) よりも十分低いことから (モデルTBC-3 (APS、t=160 µm): 840°C、モデルTBC-5(1):848°C)、上記界面に生成したTGO層厚さ(htgo)はサブミクロンオーダ ーであった(図40)。TBC層の基材からの剥離は、TGO層の成長が主要因であるため、モデルTBC はベンチマークYSZ-TBCに比べて遥かに優れた耐久性を有すると期待される。

図 36 バーナー加熱試験前後のベンチマーク YSZ-TBC (APS、t=300 µm)の断面 SEM 像

図 37 バーナー加熱試験前後のモデル TBC-3 (APS、t=300 µm)の断面 SEM 像

図 38 バーナー加熱試験前後のモデル TBC-3 (APS、t=160 µm)の断面 SEM 像

図 39 バーナー加熱試験前後のモデル TBC-5(1)の断面 SEM 像

図 40 バーナー加熱試験後の TGO 厚さ

ベンチマークYSZ-TBC (APS、t=300 µm)、モデルTBC-3 (APS、t=300 µm)、及びモデルTBC-3 (APS、t=160 µm)、のバーナー加熱試験前後の断面SEM像を二値化し、画像解析を行うことに よりTBC層内のき裂角度及び長さについて解析した。図41~43にTBC層内のき裂の角度及び平 均長さ分布を示す。き裂の角度は、横き裂を0°、縦き裂を90°とし、き裂長さはき裂の両端を 結ぶ直線の長さとした。ベンチマークYSZ-TBC (APS、t=300 µm)では、TBC層の表面側及び基 材側の全領域で、バーナー加熱試験前後ともにき裂長さは同等であり、き裂の角度依存性も 無い(図41)。これに対し、モデルTBC-3 (APS、t=300 µm)では、TBC (YbTa0)層の優れた低 熱伝導性により層厚方向に極めて急峻な温度勾配が発生し、冷却時に面内方向の大きな引張 応力が表面側に誘起されるために、TBC層表面側に縦き裂が形成しやすいと考えられる(図42)。 さらに、モデルTBC-3 (APS、t=160 µm)では、TBC層が薄く、TBC層内の温度勾配は小さいこと から、バーナー加熱試験前後ともにき裂長さは同等であり、き裂の角度依存性も無い(図43)。 モデルTBC-3 (APS、t=160 µm)のバーナー加熱試験時のき裂発生・進展は、TBC層内の温度勾 配よりも、TBC層 - 基材間の熱膨張係数差により誘起されるひずみが支配的な要因となってい ると推察される。

図 41 ベンチマーク YSZ-TBC (APS、t=300 µm)の TBC 層内のき裂角度 及び平均長さ分布

図 42 モデル TBC-3 (APS、t=300 µm)の TBC 層内のき裂角度及び平均長さ分布

図 43 モデル TBC-3 (APS、t=160 µm)の TBC 層内のき裂角度及び平均長さ分布

平成30年度と同様にバーナー加熱試験後のTBC層と基材の密着性を評価した。東京工科大の 香川教授グループが提案したせん断負荷による簡便な方法[9]により、TBCの剥離靭性(膜が 基材から剥離するのに必要なエネルギー)を評価した。なお、剥離靭性の算出にはTBC層のヤ ング率が必要となる。今年度は、インデンテーション法において試料の樹脂埋めの影響を排 除したヤング率測定を実施して剥離靭性評価の精度を上げた。図44に各供試材のバーナー加 熱試験前後の剥離靭性を示す。 ベンチマークYSZ-TBC(APS、t=300 μm)とモデルTBC-3(APS、 t=300 μm)ともに、バーナー加熱試験により剥離靭性が増大した。これは、バーナー加熱に よるTBC層の焼結の進行などが関係していると推察される。また、モデルTBC-3 (APS、t=300 μm)のバーナー加熱後の剥離靭性は、ベンチマークYSZ-TBC (APS、t=300 μm)に比べて低い が、更なる長時間の試験を行うと剥離靭性は徐々に低下して剥離に至るため、本実験結果か らモデルTBCがベンチマークTBCよりも耐久性に劣るとは言い切れない。本研究で実施したバ ーナー加熱試験は、遮熱層の等価有効熱伝導率を評価することが主目的であり、耐久性を正 しく評価するためには、今後更なる長期間の試験が必要となる。本実験結果から、少なくと もTBC層を施工した段階では、モデルTBCはベンチマークTBCと同レベルの密着性を有すること が明らかとなった。また、モデルTBC-3(APS、t=160 µm)のバーナー加熱試験後の剥離靭性 は、モデルTBC-3 (APS、t=300 µm)と同等であるため、遮熱層の厚さを薄くした場合でも密 着性は同じであることがわかった。

図 44 TBC サンプルの剥離靭性値

(2) 高温加湿環境下の評価

YbTa₃0₉ウェハおよびYTa₃0₉ウェハを用いた高温加湿環境下曝露試験結果(40~80%H₂0-0₂、 1100~1400℃、20~100h)を解析することにより、実機TBCでの使用を想定した温度勾配下に おけるYbTa₃0₉膜の減肉速度予測を実施した。

はじめに、Ta₂O₅の水蒸気による蒸発は以下の反応(26)により進行することが知られている [10]。

$$Ta_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2TaO(OH)_3$$
(26)

YbTa₃0₉やYTa₃0₉を高温加湿環境下に曝した場合、表面において*Ln*Ta0₄が生成する反応が進行する。したがって、Ta-0成分は反応(26)と同様のガス種が生成すると仮定すると、以下の反応(27)が進行したものと考えられる。また、この反応による減肉速度は、表面反応律速に従うことを明らかにした。

$$LnTa_{3}O_{9}+3H_{2}O \rightarrow LnTaO_{4}+2TaO(OH)_{3}$$
⁽²⁷⁾

反応(27)の平衡定数K_pは式(28)で表される。

$$K_{p} = \frac{(P_{TaO(OH)_{3}})^{2}}{(P_{H_{2}O})^{3}} = A \exp(-Q/RT)$$
(28)

YbTa₃0₉の場合は、1400℃についてのみ平衡定数K_Pを決定しているものの、K_Pの温度依存性につ

いて未測定である。一方、YTa₃O₉の場合はK_Pの温度依存性データ(活性化エネルギー、頻度因 子)までを決定している。そこで、以下の仮定i)、ii)により、YTa₃O₉のK_Pの温度依存性データ を基に、温度勾配下に曝されているYbTa₃O₉膜の減肉量を予測する。 仮定

- i) YbTa₃O₉のK₀の活性化エネルギーはYTa₃O₉の場合と同一(図45)
- ii) 膜内部の温度は膜厚x/Lの増加に比例して減少(図46)する。つまり、膜厚比x/Lにおける温度T(x/L)を式(29)で表す。

$$T(x/L) = ax + b \tag{29}$$

iii) 膜厚さ方向の環境は、表面と同じ雰囲気(80%H20-20%O2)に曝される。

減肉速度ΔV/Sは、反応(27)の進行に伴うTa0(0H)₃生成速度に比例する。従って、温度勾配が、 膜厚方向に沿って図46に示す温度分布で形成されている場合、膜全体としての減肉速度ΔV/S は、式(30)で表される。

$$\Delta V/S = \int_0^1 B \exp\left((-Q / R \cdot T(x/L)) d(x/L)\right)$$
(30)

表面側

 T_{hi}

0

図47に、温度勾配下におけるYbTa₃0₉膜の減肉速度予測結果として、表面側温度T_{hi}を1400°Cに 固定した場合の、基材側温度T₁₀と減肉速度との関係を示す。例えば、基材側温度T₁₀を1000°C に保持すると約100 μ m、T₁₀=700°Cの場合は約50 μ mの減肉レベルに抑えることができる。な お、基材側温度T₁₀が700°Cというケースでは、結合層のアルミナTGOの成長はほとんど進行し ない環境といえる。

膜厚比, x/L

基材側

 T_{lo}

1

図 47 温度勾配下における YbTa₃0₉ 膜の減肉速度予測結果

次に、モデルTBCの高温加湿環境下曝露試験を実施して、遮熱層の組織変化や層構造の安定 性を調べた。モデルTBC-4(1)及び(2)について、平成30年度に構築した高温加湿曝露試験装置 を用いて、80%H₂O-0₂雰囲気中(ガス流速300 mm/s)で1400 °C100 hの曝露試験を行った(各 供試材の層構成は表2を参照)。図48に曝露試験前後のモデルTBC-4(1)のXRDパターンを示す。 なお、曝露後に遮熱層が剥離したため、その剥離面についてもXRD測定を実施した。モデルTBC-4(1)の表面は、曝露前はYbTa₃0₉、酸化物X、及びTa₂0₅相の混相であるが、曝露後は酸化物X単 相となっていることが確認された。したがって、酸化物Xは高温加湿環境下で優れた安定性を 有すると言える。また、剥離した遮熱層の剥離面、及び基材側の剥離面のXRDパターンから、 遮熱層はAl₂0₃基材/HfTa0層界面で剥離したと推定される。両剥離面のXRDでm-HfO₂が検出さ れたことから、m-HfO₂(4.5×10⁻⁶ K⁻¹)とAl₂0₃基材(8×10⁻⁶ K⁻¹)の大きな熱膨張係数差により 剥離が生じたと考えられる。

図49、50にモデルTBC-4(1)及び(2)の高温加湿曝露前後の断面SEM像を示す。また、これら のモデルTBC中の物質移動の模式図を図51に示す。モデルTBC-4(1)の曝露後は、HfTa0層が消 失していることが確認された。YbTa0層表面からTa成分がTa(OH)₃となり水蒸気揮散するため、 遮熱層中のTaイオンの外方向拡散が促進され、HfTa0層部分でm-HfO₂が形成されるとともに HfTa0層が多孔質となり、剥離時に飛散して消失したと考えられる。これに対し、緻密質な酸 化物X層を最表面に形成させたモデルTBC-4(2)は、モデルTBC-4(1)と同様に曝露後遮熱層は剥 離したが、HfTa0層は存在していた。これは、酸化物X層がTaイオンの表面からの水蒸気揮散 に対する保護膜となるため、遮熱層中のTaイオンの外方向拡散が抑制され、その結果、HfTa0 層は分解せず維持されたと考えられる。以上の結果から、最表面に酸化物X層を付与すること で、高温加湿環境下における層構造の安定性を飛躍的に向上できることがわかった。

図 48 モデル TBC-4(1)の高温加湿曝露前後の XRD パターン

図 49 モデル TBC-4(1)の高温加湿曝露前後の断面 SEM 像

図 50 モデル TBC-4(2)の高温加湿曝露前後の断面 SEM 像

図 51 モデル TBC-4(1) および(2) 中の物質移動の模式図

以上の結果を基に、燃焼ガス環境下において優れた遮熱性と層構造安定性を有する TBC シ ステムの基本構成を図 52 に示す。研究開始時(図 1) との違いは、以下の 3 点である。

i)トップコートに高温加湿環境下において安定な酸化物 X を配置

ii)本研究で実施した熱サイクル試験条件において、層①が多孔質セグメント構造でなくて も優れた遮熱性と耐熱サイクル性を有するため、APS法による成膜が適用できる。

iii)HfTa0は層②と層③の機能を併せ持つため、層構成を簡略化できる。

しかしながら、下記構造が実用的に利用可能なものなのかを把握するためには、燃焼ガス 加熱による長期間の熱サイクル試験を実施し、TBCのパフォーマンス(遮熱性能や耐剥離性) の耐久性を評価することが不可欠である。また、近年では航空機エンジンのさらなる燃費改 善/CO2削減を図るためにTBCの表面温度が上昇しており、その結果として、エンジン内に取 り込まれた火山灰・砂等の溶融物(CMAS: Calcium-magnesium alumino-silicate)がTBC表 面に付着し反応を伴いながら層内部に浸透するとともに、この浸透領域がエンジンの起動停 止に伴う熱サイクルにより機械的に剥離・減肉することが問題となる。今後は、下記のTBCシ ステムの耐 CMAS 性についても評価する必要がある。

	酸化物X
①超高温遮熱層	YbTaO
②結合層 ③反応防止層	HfTaO
酸化スケール層	Al ₂ O ₃
金属結合層 (Al含有)	NiCoCrAlY
Ni基超合金基板	IN738LC

図 52 燃焼ガス環境下において優れた遮熱性と層構造安定性 を有する TBC システムの基本構成

【5】プロジェクトの総合的推進(JFCC)

・定期的に連絡会(7回開催)を行い、プロジェクト全体の進捗状況を確認した。

3. 成果の外部への発表及び活動

(1)知的財産権の申請

実施年度	発明の名称	発明者(所属)	出願番号(出願日)	出願 区分	メモ
30	遮熱コーテ ィング用材 料及び物品	松平恒昭,北岡諭,川島直 樹,横江大作,田中誠 (JFCC),土生陽一郎,永 尾美佳子,野田和男,伊藤 義康,大井手雄平,高木海 人(トーカロ)	特願 2019-037520 (2019 年 3 月 1 日)	国内	特願 2018- 38010 の優先 権出願
30	遮熱コーテ ィング	松平恒昭,北岡諭,川島直 樹,横江大作,田中誠 (JFCC),土生陽一郎,永 尾美佳子,野田和男,伊藤 義康,大井手雄平,高木海 人(トーカロ)	特願 2019-037751 PCT/JP2019/008178 (2019 年 3 月 1 日)	国内お よび PCT	特願 2018- 38011 の優先 権出願
31	遮熱コーテ ィング用材 料及び物品	松平恒昭,北岡諭,川島直 樹,加藤丈晴,横江大作, 小川貴史,クレイグフィッ シャー(JFCC),土生陽一 郎,永尾美佳子,伊藤義 康,大井手雄平,高木海人 (トーカロ)	特願 2019-159854 PCT/JP2019/34471 (2018 年 9 月 2 日)	国内お よび PCT	特願 2018- 164967 の優 先権出願

(2) 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文(発表題	発表者氏名	発表した場所	発表した時期	国内·
目)		(学会誌・雑誌等名)		外の別
Low-thermal	S. Kitaoka, T.	Proceedings of the		
conduction	Matsudaira, N.	International		
mechanisms in	Kawashima, T.	Thermal Spray	2019年5月26日	同中
cation-deficient	Ogawa, C. A. J.	Conference 2019,	-29 日	国内
perovskite type	Fisher, T. Kato,	246-251 (2019)、査読		
oxides	D. Yokoe, Y. Habu	有		
Crystal structure	T. Matsudaira, N.			
and thermal	Kawashima, T.			
conductivity of	Ogawa, C. A. J.	AMTC Letters, 6, 44-	2019年6月14日	同由
RTa₃O9 as promising	Fisher, T. Kato,	45(2019)、査読有	-15 日	国内
thermal barrier	D. Yokoe, Y.			
coatings	Habu, S. Kitaoka			

ナノドメイン構造を利 用した遮熱コーティン グ材料	北岡諭, 松平恒 昭, 田中誠, 小川 貴史, Craig A. J. Fisher, 加藤丈 晴, 土生陽一郎	FC レポート, 38, 2, 60-65(2020) 、査読無	2020 年 4 月	国内
ナノドメイン構造を利 用した遮熱コーティン グ材料の低熱伝導化	松平恒昭,小川貴 史, Craig A. J. Fisher,横江大 作,加藤丈晴,川 島直樹,北岡諭, 土生陽一郎	JFCC ニュース,128, 4 (2020)、査読無	2020 年 4 月	国内
YbTa₃0₀ナノドメイン構 造の直接観察	加藤丈晴, 横江大 作, 松平恒昭, 小 川貴史, Craig A. J. Fisher, 川島直 樹, 北岡諭, 土生 陽一郎	JFCC ニュース,128,5 (2020) 、査読無	2020 年 4 月	国内

学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果(発表題	発表者氏名	発表した場所	発表した時	国内・
目、口頭・ポスター発		(学会等名)	期	外の別
表の別)				
遮熱コーティングのせ ん断負荷条件下におけ る耐剥離性評価技術 (ポスター発表)	〇田中誠(発表者)	2018 年度 JFCC 研究成果 発表会(名古屋:ウィン クあいち,東京:東京大 学 武田先端知ビル,大 阪:梅田スカイビル)	2018 年 7 月 6 日(東 京),13 日 (名古 屋),20 日 (大阪)	国内
カチオン欠損ペロブス カイト型酸化物の結晶 構造と熱的特性(ロ頭 発表)	松平恒昭(発表者),川 島直樹,小川貴史,加藤 丈晴,土生陽一郎,北岡 諭	日本セラミックス協会第 31 回秋期シンポジウム (名古屋工業大学)	2018 年 9 月 5-7 日	国内
せん断負荷条件下によ る TBC の剥離靭性評価 (ポスター発表)	田中誠(発表者),小川 秋水,横江大作,北岡 諭,土生陽一郎	日本セラミックス協会第 31 回秋期シンポジウム (名古屋工業大学)	2018 年 9 月 5-7 日	国内
カチオン欠損ペロブス カイト型酸化物の熱伝 導特性(口頭発表)	北岡諭(発表者),松平 恒昭,川島直樹,加藤丈 晴,小川貴史,土生陽一 郎	日本金属学会 2018 年秋 期講演大会(東北大学・ 川内北キャンパス)	2018 年 9 月 19 日-21 日	国内
Crystal structure and thermal properties of	T. Matsudaira (発表 者), N. Kawashima, T. Ogawa, C. A. J. Fisher,	The 35th Inter. Korea- Japan Semiar on Ceramics (Lakai	2018 年 11 月 21-24 日	国外

cation-deficient perovskite-type Oxides(口頭発表)	T. Kato, D. Yokoe, Y. Habu, S. Kitaoka	Sandpine Resort, Gangneung-si, Gangwon- do, Korea)		
カチオン欠損ペロブス カイト型酸化物におけ るドメイン形成とその 熱伝導特性への影響 (ロ頭発表)	小川貴史(発表者),松 平恒昭,加藤丈晴,横江 大作,C.A.J.Fisher, 川島直樹,土生陽一郎, 北岡諭	日本材料学会東海支部第 13回学術講演会(名城 大学・天白キャンパス)	2019 年 3 月 4 日	国内
LnTa₃0₀の結晶構造と熱 伝導性(口頭発表)	松平恒昭(発表者),小 川貴史,クレイグ・フィ ッシャー,横江大作,加 藤丈晴,川島直樹,土生 陽一郎,北岡諭	日本セラミックス協会 2019 年年会(工学院大 学)	2019 年 3 月 24 日-26 日	国内
ナノドメイン構造を利 用した遮熱コーティン グ材料の低熱伝導化 (ロ頭発表・ポスター 発表)	松平恒昭(発表者)	2019 年度 JFCC 研究成果 発表会(名古屋:ウィン クあいち、東京:東京大 学 武田先端知ビル)	2019 年 7 月 12 日 (名古屋) 19 日 (東 京)	国内
YbTa₃0₀ナノドメイン構 造の直接観察(ポスタ 一発表)	加藤丈晴(発表者)	2019 年度 JFCC 研究成果 発表会(ウィンクあい ち・名古屋、東京大学 武田先端知ビル・東京)	2019 年 7 月 12 日 (名古屋) 19 日 (東 京)	国内
Crystal structure and thermal conductivity of cation-deficient perovskite type oxides (口頭発表)	S. Kitaoka (発表者), T. Matsudaira, N. Kawashima, T. Ogawa, C. A. J. Fisher, T. Kato, D. Yokoe, Y. Habu	The Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (Toront Mariott Downtown Eaton Centre Hotel, Toronto, Canada)	2019 年 7 月 21 日-26 日	国外
カチオン欠損型ペロブ スカイト RTa₃0₀のナノ ドメイン形成挙動(ロ 頭発表)	小川貴史(発表者),松 平恒昭,横江大作,クレ イグ・フィッシャー,川 島直樹,土生陽一郎,加 藤丈晴,北岡諭	日本金属学会 2019 年秋 期(第165回)講演大会 (岡山大学津島キャンパ ス)	2019 年 9 月 11 日-13 日	国内
A Strategy for lowering thermal conductivity of heat resistant oxides utilizing nanodomain	T. Matsudaira (発表 者), N. Kawashima, T. Ogawa, C. A. J. Fisher, T. Kato, D. Yokoe, Y. Habu, S. Kitaoka	The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (沖縄コンベンションセ ンター)	2019 年 10 月 27 日-11 月 1 日	国内

structures(口頭発 表)				
Thermal barrier performance of RTa3Og coating deposited by atmospheric plasma spraying (口頭発表)	Y. Habu (発表者), Y. Ohide, K. Takagi, R. Shindo, M. Tanaka, D. Yokoe, S. Kitaoka	The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (沖縄コンベンションセ ンター)	2019 年 10 月 27 日-11 月 1 日	国内
ナノレベルの周期構造 を利用した耐熱性酸化 物の低熱伝導化(口頭 発表)	河合江美(発表者),松 平恒昭,川島直樹,小川 貴史,クレイグ・フィッ シャー,加藤丈晴,横江 大作,土生陽一郎田中 誠,北岡諭	日本セラミックス協会東 海支部学術研究発表会 (名城大学)	2019 年 11 月 30 日	国内
周期ナノ構造を利用し た遮熱コーティング材 料(口頭発表)	北岡諭(発表者),松平 恒昭,川島直樹,小川貴 史,クレイグ・フィッシ ャー,加藤丈晴,横江大 作,河合江美,田中誠, 土生陽一郎	第 35 回 宇宙構造・材料 シンポジウム (宇宙科学 研究所・相模原キャンパ ス)	2019 年 12 月 2 日	国内
Evaluation of delamination toughness of atmospheric pressure plasma sprayed RTa ₃ O ₉ thermal barrier coatings by simple shear-loading method (口頭発表)	M. Tanaka (発表者), S. Ogawa, D. Yokoe, S. Kitaoka, Y. Habu	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (横浜シンポジア)	2019 年 12 月 10 日-14 日	国内
低熱伝導性に寄与する ナノドメイン構造の TEM 観察(ロ頭発表)	加藤丈晴(発表者),横 江大作,松平恒昭,小川 貴史,クレイグ・フィッ シャー,川島直樹,北岡 諭,土生陽一郎	日本セラミックス協会第 58 回セラミックス基礎 科学討論会(ウインクあ いち)	2020 年 1 月 9 日-10 日	国内
希土類カチオン欠損ペ ロブスカイト型酸化物 の結晶構造と熱伝導性 に及ぼす希土類元素種 の効果(ロ頭発表)	松平恒昭(発表者),川 島直樹,小川貴史,クレ イグ・フィッシャー,加 藤丈晴,横江大作,河合 江美,土生陽一郎,北岡 諭	日本材料学会東海支部第 14回学術講演会(静岡 大学浜松キャンパス) (コロナウィルス感染拡 大のため講演会は中止に なったが発表扱い)	2020 年 3 月 2 日	国内
RTa ₃ 09の結晶構造と熱 機械的特性に及ぼす希	北岡諭(発表者), 松平 恒昭, 小川貴史, クレイ	日本セラミックス協会 2020 年年会(明治大学	2020 年 3 月 18 日-20 日	国内

土類元素種効果(口頭	グ・フィッシャー,横江	駿河台キャンパス)(コ	
発表)	大作,加藤丈晴,川島直	ロナウィルス感染拡大の	
	樹,河合江美,土生陽一	ため年会は中止になった	
	郎	が発表扱い)	

(4) プレスリリース・新聞発表

発表した成果(発表題	発表機関名	発表した場所	発表した時期	国内・
目、プレスリリース・新		(新聞等名)		外の別
聞発表)				
ナノドメイン構造を利用		中部経済産業記者会(名古		
した遮熱コーティング材		屋),経済産業記者会(東	2010 年 7 日 1 日	同中
料の低熱伝導化(プレス	000	京),文部科学記者会(東	2019 年 / 月 1 日	国内
リリース)		京)		
遮熱コート大幅性能向上				
ー結晶周期性ナノ制御		化学工業日報(5 面)	2019年7月3日	国内
(新聞発表)	Ц			
耐熱合金の遮熱性向上	JFCC・トーカ		2010 年 0 日 10 日	同中
(新聞発表)		口刊上未新闻(21 <u>囬)</u>	2019年9月10日	国内
遮熱コーティング新技術	JFCC・トーカ	フジサンケイドジネスアイ		
で航空機の燃費改善(新		(15 面)	2019 年 9 月 18 日	国内
1九衣/ 				

(5)受賞

発表した成果	発表者氏名	発表した場所	発表した時期	国内・
(発表題目)		(学会等名)		外の別
カチオン欠損ペロブスカ		日本材料学会東海支部第		
イト型酸化物におけるド	小川貴史	13 回学術講演会 優秀講	2010 年 2 日 4 口	同中
メイン形成とその熱伝導		演賞(技術部門)(名城	2019 年 3 月 4 日	国内
特性への影響		大学・天白キャンパス)		

(6)展示会

発表した成果	発表機関名	発表した場所	発表した時期	国内・	
(発表題目)		(展示会名)		外の別	
		第2回 次世代火力発電			
超高温遮熱コーティング システムの開発	トーカロ	EXPO(東京ビッグサイト	2018年2月28日	国内	
		(主催:リード・エクジ	-3月2日	国内	
		ビション ジャパン))			
		名古屋 ものづくりワー			
超高温遮熱コーティング	<u>۲</u>	ルド2018 第2回 名古	2018年4月11日	国内	
システムの開発	1-22	屋 航空・宇宙機器開発	-13 日		
		展(ポートメッセ名古屋			

		(主催 : リード・エクジ ビション ジャパン))		
超高温遮熱コーティング システムの開発	トーカロ	群馬ものづくりフェア 2018(ビエント高崎)	2018 年 11 月 20 日21 日	国内
超高温遮熱コーティング システムの開発	トーカロ	第3回 次世代火力発電 EXPO(東京ビッグサイト (主催:リード・エクジ ビション ジャパン))	2019 年 2 月 27 日 -3 月 1 日	国内

(7) 技術推進委員会

産学官の外部有識者で構成された技術推進委員会を開催し、研究開発成果・計画に関する 意見を頂くとともに、当該分野の技術動向に関する情報を収集した。

実施	委員会名	開催機関名	開催場所	発表した時期
年度				
20	2017 年度			2018 年 3 日 5 日
29	第1回技術推進委員会	0100 - 17-77		2010 平 3 月 3 日
20	2018 年度		ロトーカロ(神戸市)	2019年3月15日
50	第1回技術推進委員会			

4. まとめ、今後の予定

(1) まとめ

【1】超高温遮熱層①

- 【1-1】1)最適化学組成検討(JFCC)
- ・候補素材(YbTa₃0₉、YTa₃0₉)の熱伝導率はベンチマーク TBC 素材(YSZ)の 2/3 以下である ことが明らかとなったが、YbTa₃0₉は1600℃以下で相分解することが判明した。そこで、Yb サイトの一部をLa 置換することで YbTa₃0₉の相分解抑制できることを明らかにした(特願 2019-159854、PCT/JP2019/34471:特願 2018-164967の優先権出願)。
- ・YTa₃0₉においては、Ta サイトの一部を Hf で置換することで、室温でも高温相(P4/mmm) が準安定相として存在することがわかった(特願 2019-159854、PCT/JP2019/34471:特願 2018-164967の優先権出願)。

【1-1】2)熱伝導・物質移動機構解析 (JFCC)

- ・第一原理分子動力学法による局所構造計算によって、Ta-0。八面体が傾斜しうる Ln 種を 予測した。その結果、イオン半径の小さい Yb や Y の場合は Ta-0。八面体が傾斜するが、 イオン半径の大きな La の場合は傾斜しないことを予測した。
- ・実際に、LnTa₃0₉ (Ln:La、Nd、Gd、Y、Yb) 焼結体を作製し、透過電子顕微鏡により微細 組織を観察するとともに、放射光 X 線回折や電子線回折シミュレーションにより局所構 造を解析した結果、結晶内にナノスケールのドメインが形成する条件が、i)Ta-0₆八面体 が傾斜し、かつ、ii)結晶群が P4/mmm であることを明らかにした。YbTa₃0₉ は全温度域に おいて二つの条件を満足することからナノドメインを形成し、条件 ii)のみを満足する LaTa₃0₉ はナノドメインを形成しない。さらに、YTa₃0₉の場合は、高温域においてのみ二 つの条件を満足しナノドメインを形成する。
- ・ナノドメインを形成する YbTa₃0₉ や YTa₃0₉の熱伝導率は YSZ よりも著しく小さいのに対して、反対にナノドメインが形成しない LaTa₃0₉の熱伝導率は大きいことから、ナノドメイン界面におけるフォノン散乱が LnTa₃0₉の低熱伝導性の発現に寄与しているものと考えられた(特願 2019–159854、PCT/JP2019/34471:特願 2018–164967の優先権出願)。しかも、YbTa₃0₉は室温~高温域まで体積変化を伴う相転移がなく、かつ、その熱膨張係数がYSZ に近いことから、現行 TBC の遮熱性を凌駕するポテンシャルを有する素材であるものと考えられた。

【1-2】多孔質セグメント構造形成プロセスの検討(トーカロ)

YbTa₃0₉粉末および YTa₃0₉粉末を溶射原料に用いて、APS 法により多孔質構造を形成するプロセスや、SPS 法により多孔質セグメント構造を形成するプロセスを確立した(特願 2019-037520: 特願 2018-38010 の優先権出願)。

【2】 層① と層③を結合する層②

【2-1】1) 層②の構造安定性検討(JFCC)

Hf₆Ta₂0₁₇は 1400°Cにおいて層①(YbTa₃0₉)、あるいは、層③(HfO₂)と反応しないことか ら、層②として選定した。また、この素材は TGO(Al₂O₃)とも反応しないことから、層③の機 能を併せ持つ(特願 2019-037751、PCT/JP2019/008178:特願 2018-38011の優先権出願)。し たがって、H31 年度は、Hf₆Ta₂O₁₇を層②、層③に使用した TBC に対して耐久性を評価した。

【2-1】2)高温酸素透過試験法による物質移動機構解析 (JFCC)

層① (YTa₃0₉)、層② (Hf₆Ta₂0₁₇)の酸素遮蔽性と現行 TBC 素材の YSZ と比較した。その結 果、層①、層②の酸素遮蔽性が YSZ より優れることを確認した。また、これらの酸化物膜の 酸素透過データを基に、酸素 ポテンシャル勾配下に曝された膜中の物質移動機構を提案し た。

【2-2】層②形成プロセスの検討(トーカロ)

Hf₆Ta₂0₁₇粉末を溶射原料に用いて、SPS 法により緻密質構造を有する層②を形成するプロ セスを確立した(特願 2019-037751、PCT/JP2019/008178:特願 2018-38011の優先権出 願)。

【3】TGOとの反応を防止する層③を形成プロセスの検討(トーカロ)

SPS 法により気孔率 5vol%以下の緻密質 HfO2 層を形成するためのプロセスを確立した。

【4】新規 TBC の構造最適化

【4-1】1)多相積層構造プロセス検討(トーカロ)

Ni 基超合金基材表面に低熱伝導性を有する YbTa₃0₉ 粉末を用いて、大気圧プラズマ溶射法 やサスペンジョンプラズマ溶射法により、緻密質構造、多孔質構造、多孔質セグメント構造 を任意に組織制御可能なコーティングプロセスを開発した。また、皮膜を評価するため、一 部のモデル TBC について、皮膜厚さ、化学組成、微構造、気孔率、並びに、密着性(界面破 壊靭性)に関するデータを取得した。

さらに、以下に示す層構成のモデル TBC を作製し、JFCC の【4-2】に提供した。ここで、 YbTa₃0₉ 粉末を溶射原料に用いて APS 法により層①(YbTa0)を形成したり、YbTa₃0₉スラリー を溶射原料に用い SPS 法により層①(YbTa0)を形成した。また、Hf₆Ta₂0₁₇スラリーを用い て SPS 法により層②と層③の機能を併せ持つ層(HfTa0)を形成した。

なお、耐久性試験前後の微構造、き裂分布(気孔)、並びに、密着性については、【4-1】 2)において試験後の結果と合わせて比較した。

- ・<u>モデル TBC-3(APS、t=300</u>µm<u>)</u>: YbTaO(APS、t=300µm)/NiCoCrAIY(LPS)/IN738LC 基材
- ・<u>モデル TBC-3 (APS、t=160µm)</u>: YbTaO (APS、t=160µm)/NiCoCrAIY (LPS)/IN738LC 基材 ・モデル TBC-5(1)
- : YbTaO (APS、t=160µm)/HfTaO (SPS、t=20µm)/NiCoCrAIY (LPS)/IN738LC 基材 ・モデル TBC-5(2)
- : YbTaO (SPS、t=160µm)/HfTaO (SPS、t=20µm)/NiCoCrAIY (LPS)/IN738LC 基材 ・モデル TBC-4(1)

:YbTaO (APS、t=100µm)/HfTaO (SPS、t=20µm)/Al₂O₃基材

・<u>モデル TBC-4(2)</u>

:酸化物X層(APS)/YbTa0(APS、t=200µm)/HfTa0(SPS、t=20µm)/Al₂03基材

【4-1】2) ベンチマーク TBC の作製(トーカロ)

YSZ 粉末を溶射原料に用いて APS 法によりベンチマーク TBC を形成したり、YSZ スラリー を溶射原料に用いて SPS 法により TBC を形成した。

ベンチマーク YSZ-TBC (APS、t=300µm)

: YSZ (APS、t=300µm)/NiCoCrAIY (LPS)/IN738LC 基材

・<u>YSZ-TBC (SPS、t=300</u>µm): YSZ (SPS、t=300µm)/NiCoCrAIY (LPS)/IN738LC 基材

【4-2】耐久性試験及び試験後の損傷状態定量的評価・解析 (JFCC)

・バーナー加熱試験

<u>ベンチマーク YSZ-TBC (APS、t=300µm) と YSZ-TBC (SPS、t=300µm)を</u>バーナー加熱試 (表面温度:1400°C、熱サイクル数:150回)に供試した。その結果、SPS により層①

を多孔質セグメント構造にすることで、等価有効熱伝導率が約4/5まで低下することがわかった。したがって、層①を多孔質セグメント構造にすることで遮熱性が向上することを確認した。

また、モデル TBC-3 (APS、t=300µm)、モデル TBC-3 (APS、t=160µm)、並びに、モデ ル TBC-5(1)をバーナー加熱試験(表面温度:1400℃、熱サイクル数:150回)に供試し た。その結果、試験後も膜は剥離せず維持されており、ベンチマーク YSZ-TBC (SPS、 t=300µm)と同等の密着性を有した。また、YbTa0-TBC の等価有効熱伝導率が YSZ-TBC の 2/3 以下であった。したがって、YbTa0-TBC は YSZ-TBC を凌駕する優れた遮熱性を有す ることがわかった。

高温加湿環境下曝露試験

YbTa₃0₉焼結体、YTa₃0₉焼結体を高温加湿環境下曝露試験(1400℃、40~80%H₂0、残り 0₂、100h、全圧1atm)に供試した。その結果、焼結体表面におけるTa成分

(Ta0(OH)₃)の揮散とそれに伴うTaイオンの外方向拡散が、これらの焼結体の腐食に関 与することがわかった。

また、モデル TBC-4(1)、モデル TBC(2)を高温加湿環境下曝露試験(1400℃、80%H₂O-20%O₂、100h、全圧 1atm)に供試した。その結果、高温均一乾燥環境下では安定な組み 合わせでも、高温加湿環境下のような上記の物質移動に方向性がある場合は層構造が崩 壊することがわかった。そこで、層崩壊の原因となる Ta イオンの外方向拡散を抑制す る酸化物 X からなる緻密層を層①表面に配置することにより、積層構造全体を安定化さ せることに成功した。

【5】プロジェクトの総合的推進(JFCC)

- ・定期的に連絡会(約2カ月毎)を行い、プロジェクト全体の進捗状況を確認した。また、
 産学官の外部有識者で構成された技術推進委員会を2018年3月、2019年3月に開催し、研究開発成果・計画に関する意見を頂くとともに、当該分野の技術動向に関する情報を収集した。
- ・個別テーマ内で得られる情報(サンプルの材料履歴、特性データ等)を代表機関のJFCCに て一元管理し共有化することにより、研究業務の効率化を図った。
- ・研究成果については、知的財産権を確保した上で、国内外での学会や学術論文誌に積極的に発表するとともに、新聞・雑誌等を通じて広く社会に情報発信し、産業界への普及に務めた。

(2) 今後の予定

本研究成果の民生用途への展開を図るべく、要望のあった幾つかの企業に対して有償でサ ンプル出荷を開始した。また、高度な信頼性が要求される航空機エンジン用部材に展開する ためには、さらなる遮熱性能の向上や、より実機に近い環境での長期間の耐久性評価等が不 可欠である。公的資金を活用した研究の継続が必要であると考えている。

5. 参考文献

- [1] X. Hu et al., Acta Mater., 123, 167-176 (2017).
- [2] Y. Zhu et al., Nature Mater., 14, 1142-1149 (2015).
- [3] Q. Zhou et al., Chem Mater., 20, 6666-6676 (2008).
- [4] J. Wu et al., J. Am. Ceram. Soc., 85, 3031-3035 (2002).
- [5] P.E. Hopkins et al., Appl. Phys. Lett., 94, 181901-1-181901-3 (2009).
- [6] N. Curry, et al., Coatings, 5, 338-356 (2015).
- [7] A. Ganvir et al., J. Eur. Ceram. Soc., 39, 470-481 (2019).
- [8] J. H. Perepezko, DOE Final Report SC0010477 (2017).
- [9] Y. Aoki et al., Surf. Coat. Technol., 321, 213-218 (2017).
- [10] C. W. Bauschlicher Jr. et al., J. Am. Ceram. Soc., 201, 3836-3842 (2019).