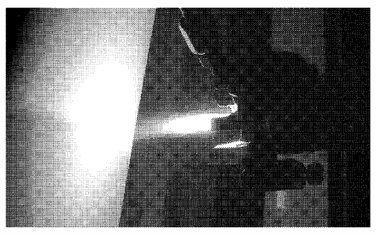
セラミックから金属まで……　進化する無限の技術
オオスズの溶射
貴社の製品 ＋ 高機能皮膜
新しい商品を作りませんか？

溶射技術の受託研究開発から量産・試作、精密研削加工
【用途】
○耐摩耗○潤滑○耐食
○耐薬品○遠赤外線
○耐熱○断熱○耐高温酸化
○耐溶融金属○電気絶縁
○電気伝導○磁気シールド
プラズマ・アーク・メタライジング・自溶性合金
単品多種――小物――大型部品
オオスズ技研株式会社
本社・工場　〒431-2102 静岡県浜松市北区都田町9623　☎(053)428-1313　FAX(053)428-1311
名古屋(営)　〒452-0001 愛知県清須市西枇杷島町古城2-16-4　☎(052)505-7744　FAX(052)505-7741
URL http://www.ohsuzu.jp　E-mail info@ohsuzu.jp

―低炭素社会に応える―　溶射技術

「遮熱・環境遮蔽コーティングの性能向上に向けた新たな挑戦」

ファインセラミックスセンター
材料技術研究所所長補佐
北岡　諭

航空機エンジンや発電用タービンなどの高温の燃焼ガス環境から耐熱部材を保護し、長期使用を可能にするためには、遮熱コーティングや環境遮蔽コーティングが不可欠である。これらのコーティングの技術変遷と現状の課題について明らかにする。そして、さらなる性能向上に有効な新しいサーマルマネージメントの可能性と、その具現化を支える評価・解析技術を紹介する。

1．はじめに

航空機エンジンの燃費向上や発電用ガスタービンの効率向上により二酸化炭素や窒素酸化物などの温室効果ガスを削減するには、燃焼器やタービンなどの高温の燃焼ガスにさらされる部品の耐熱性を向上させてタービン入口温度を上昇させることや、部品の冷却に要する圧縮空気量を削減することが有効である。

高温部品に主に使用されるニッケル基超合金の耐用温度は、一方向凝固や単結晶などの結晶制御技術と高温耐食・耐酸化コーティングにより1100度C程度まで向上したが飽和傾向にある。そのため、現在は遮熱コーティング（TBC）技術と冷却技術の高度化により、タービン入口温度の上昇に対応している。

ここでTBCとは、超合金基材（高温耐食・耐酸化コーティング付）の表面に結合層を介して低熱伝導性のセラミックスを被覆し、基材裏面を強制冷却するシステムのことであり、基材を耐用温度以下に低下させる効果がある。

比較的早い時期から、高温部品である燃焼器には大気プラズマ溶射（APS）により成膜されたTBCが用いられてきた。現在は、減圧プラズマ溶射（LPS）や高速フレーム溶射（HVOF）によるMクロム・アルミニウム・イットリウム（Mはニッケル、コバルト、あるいは両方）合金や白金・アルミ合金の結合層と、APSによる6―8質量%イットリア部分安定化ジルコニア（YSZ）の遮熱層で構成される2層TBCが、1650度C級の発電用ガスタービンの動静翼にも採用されている。

また、TBCの低コスト化と厚膜化（遮熱特性向上）の観点からAPSによる緻密質の縦割れ（セグメント）構造（DVC）のTBCが開発され、1990年代後半から翼寸法が大きい発電用ガスタービン高温部品への適用が進められてきた。わが国では1700度C級ガスタービン要素技術開発の中で次世代TBCの開発が進められている。

高温部品で増えるCMC

一方、航空機エンジンの動・静翼には、電子ビーム物理蒸着法（EB―PVD）によるYSZトップコートが採用されている。EB―PVDは溶射法に比べて量産性と製造コストの観点から経済性に劣るものの優れた耐エロージョン性、耐熱衝撃性、耐熱サイクル性を発現させる組織制御（多孔質のセグメント構造）が可能であることから、適用カ所を限定して使われている。

しかし、近年では、溶射粉末を溶媒に分散して調整したスラリーを用いたサスペンション溶射（SPS）が開発されたことにより、経済性に優れた溶射法でもEB―PVD類似の組織制御が可能になりつつある。

ところで、昨今の地球環境問題の顕在化に伴い、いっそうの燃費向上と温暖化ガス排出量の削減が強く求められている。そのため、現用の耐熱合金よりも軽量で耐熱性に優れた炭化ケイ素繊維強化炭化ケイ素基セラミックス複合材料（CMC）が注目されている。2016年に世界で初めて民間機用航空機エンジンの高圧タービンのシュラウド（静止部品）に適用されたことに端を発して、今後もより多くの高温部品（燃焼器、タービン）に適用される計画である。

また、わが国においても1400度C級CMCの実用化研究が進行している。CMCは約1100度C以上の水蒸気を含む燃焼ガス雰囲気にさらされると、酸化とその後の酸化スケール（TGO）の揮散により部材の減肉が進行するため、その適用には環境遮蔽コーティング（EBC）が不可欠である。

そのためファインセラミックスセンター（JFCC）は、内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）の「革新的構造材料」（2014―18年度）の中で、産学官連携のもとにEBCを施工したCMC、大型・複雑構造部品や動翼にはTBCを施工したニッケル基超合金が適用されたハイブリッドタイプが早期に実現される可能性が高い。そのためは、ニッケル基超合金部材を対象としたTBCの性能向上と、EBCを施工したCMC製部品開発を並行して進める必要がある。

2．新しいTBCトップコートの探索

TBCシステムの遮熱性を向上させる方法としては、現行のYSZよりも低熱伝導の耐熱性酸化物をトップコートに用いる試みが進められている。すなわち、結晶学的に隙間や欠陥が多く、かつ重いカチオンを含む酸化物を選択することで、結晶内に熱伝導を担う〝フォノン〟（固体を構成する原子の振動である格子振動を、エネルギーを持つ粒子と考えたもの）を原子サイズ（オングストローム［100億分の1］〝オーダー〟）で散乱させる。

17―19年度に防衛装備庁安全保障技術研究推進制度委託事業の中で、JFCCとトーカロは共同で、先の指針を満足する酸化物として選定したカチオン欠損型ペロブスカイト（例えばYbTa3O9）がYSZの熱伝導率よりも十分に低いことを明らかにした。

この酸化物は、原子サイズよりも少し大きな「ナノサイズのドメイン（ナノ［10億分の1］〝オーダー〟）」を自発的に形成するため（図1）、ドメイン界面におけるフォノン散乱も低熱伝導性の発現に寄与することを明らかにした。

（次ページに続く）

写真 遮熱コーティングシステムの断面組織

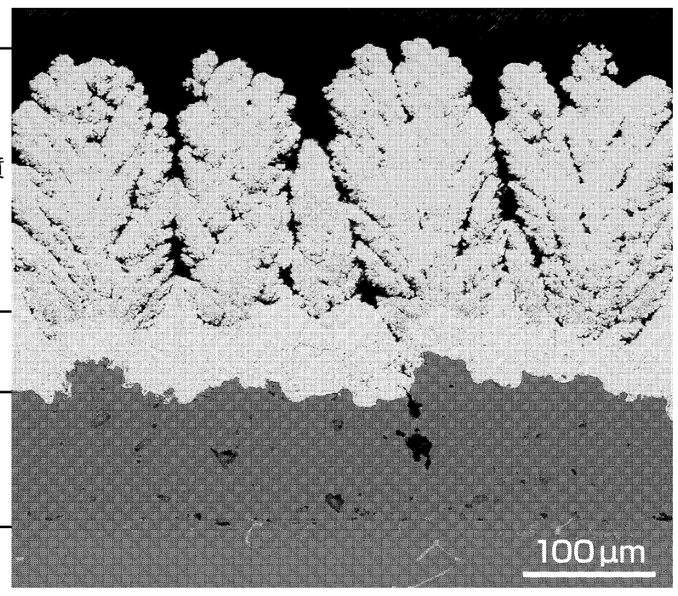
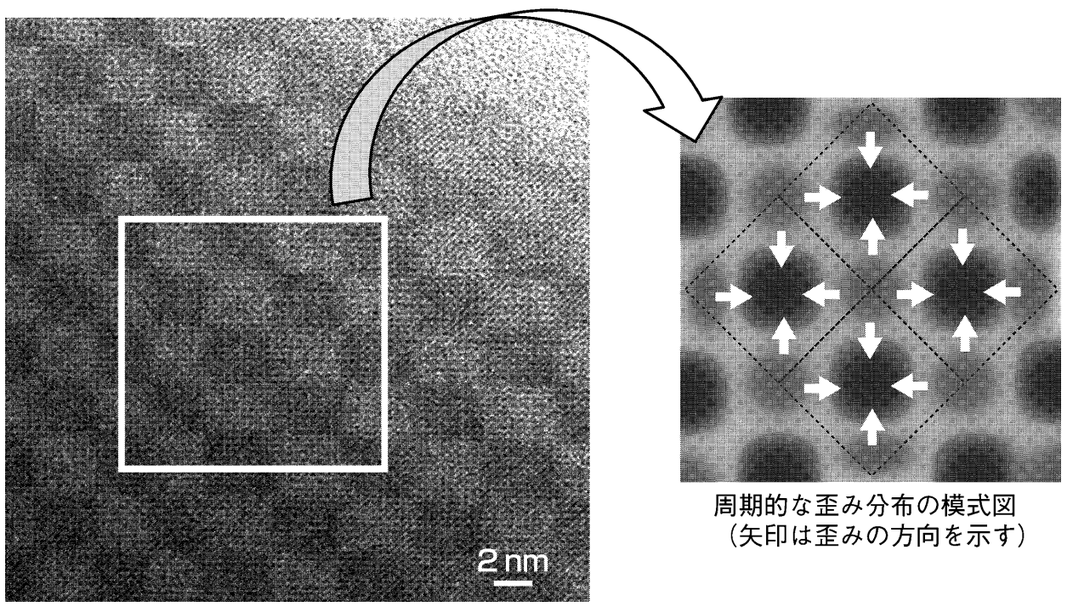


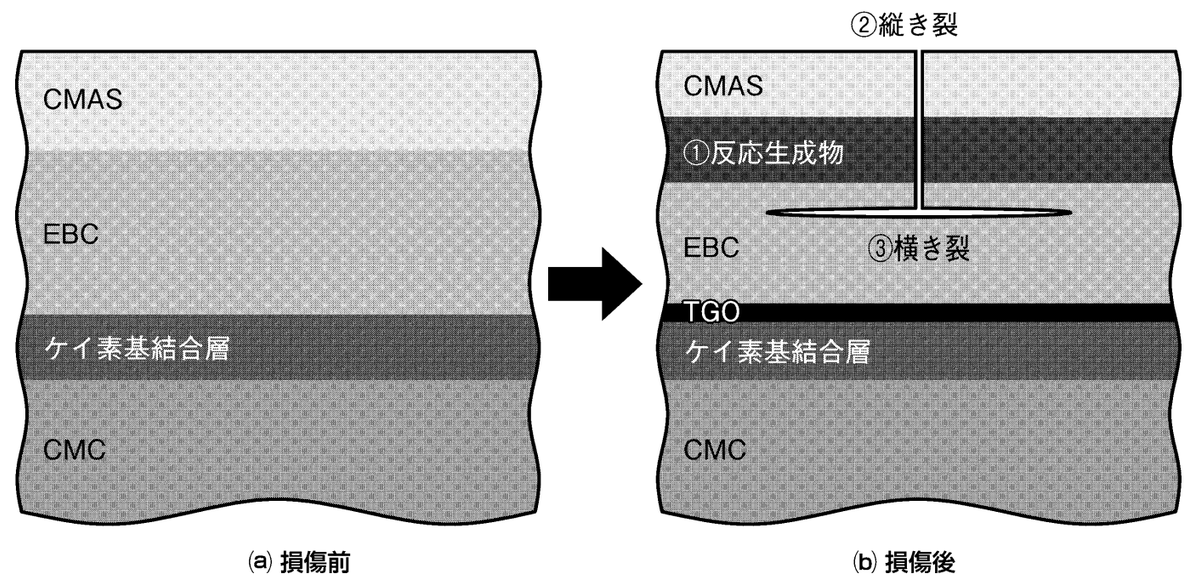
図1 トップコート素材中のナノドメイン構造



周期的な歪み分布の模式図
（矢印は歪みの方向を示す）

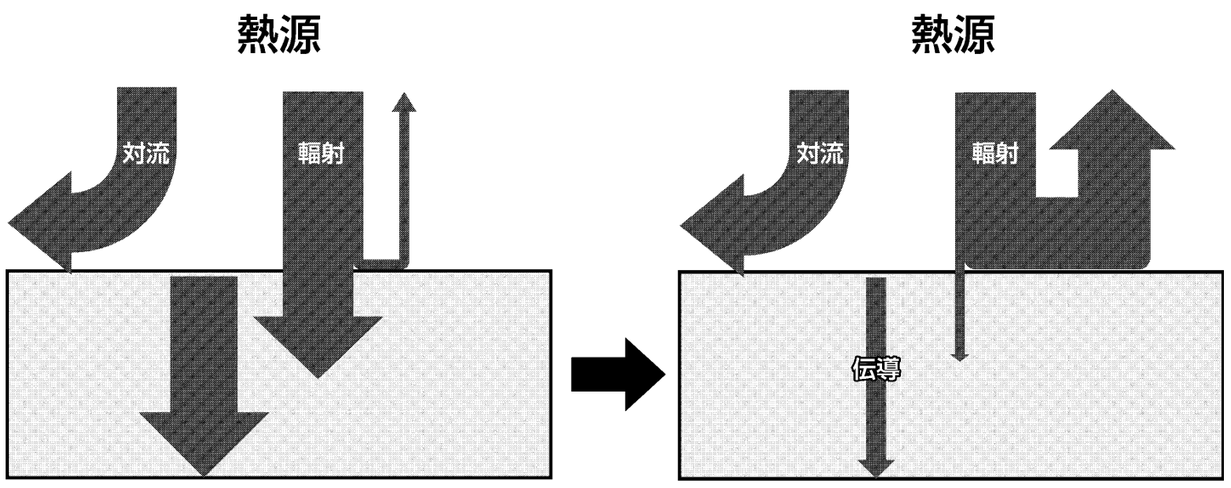
coaken
溶射プロセスの種類
① ガス・フレーム式溶射機
② 電気アーク式溶射機・装置
③ HP-2700　軽便型高速溶射装置
④ HVOF・高速溶射装置
⑤ プラズマ溶射装置
溶射機
考える・カンガルー
溶射プロセスのおすすめ
①耐摩耗性向上　②耐食・耐熱性向上
溶射プロセスのご相談は業歴47年のコーケン・テクノへ
プラズマ
創業：1973年1月　堺市・大阪府認定「ものづくり企業」
コーケン・テクノ株式会社
〒592-8352 大阪府堺市西区築港浜寺西町5-2
TEL：072(268)1201　FAX：072(268)1204
URL：http://www.coaken-techno.co.jp
E-mail:info@coaken-techno.co.jp

図2 CMASと熱サイクルによる環境遮蔽コーティングの損傷



(a) 損傷前　(b) 損傷後

図3 遮熱コーティング機能の現状と将来



(a) 現状　(b) 将来

溶射技術

高エントロピー化 熱的・化学的安定性向上

熱電変換材料の分野においては、従来よりナノサイズの局所構造を利用して低熱伝導化を図ることが〝フォノンエンジニアリング〟の一つとして注目されているが、TBCのような耐熱材料のサーマルマネージメントにおいても有効であることを示唆したことは大変意義深いといえる。

また、TBCシステムの遮熱性や耐熱サイクル性は、トップコート内の気孔やき裂の分散状態にも強く依存する。そのため、SPSによりYb−Ta−O系TBCシステムの各層に要求される微細組織（緻密質構造−多孔質セグメント構造）を任意に制御するプロセス開発も行っている（写真）。

一方、最近では〝高エントロピー酸化物〟をTBCやEBCのトップコートに適用する研究開発が進められている。5種類以上の元素で構成された結晶の場合、原子配置の組み合わせが飛躍的に増大して系のエネルギーが低下するために、熱的・化学的安定性が向上することを利用したものである。

サイズと重さの異なる複数の元素で構成されるため結晶構造が局所的に歪み、その結果としてフォノン散乱が促進されて熱伝導率が大きく低下することが期待されている。

3．TBC・EBCにおける新たな開発課題

近年では航空機エンジン性能のさらなる向上を図るためにコーティング技術の重要度は増しており、高温部品の使用限界がTBCやEBCの損傷により支配される傾向にある。最近では、エンジン内に取り込まれた火山灰や砂などが高温部品のコーティング表面に堆積・溶融し、コーティングを損傷させることが問題となっている。

この堆積・溶融物は総称してCMAS（カルシウム−マグネシウム−アルミニウム−ケイ酸塩）と呼ばれている。図2に、エンジンの起動・高温保持・停止の熱サイクルに伴うCMC用EBCのCMAS損傷形態を示す。

高温保持時において、コーティング表面に堆積したCMASの反応層−EBC界面近傍において横方向のき裂が生成・成長し、コーティングの一部あるいは全面が剥離する（③）。この損傷工程は熱サイクルごとに繰り返されるため、熱サイクル数の増加に伴いEBCが減肉し環境遮蔽性能が低下する。き裂の生成・成長挙動はEBCシステム構成層の熱膨張差の影響を受けるが、ニッケル基超合金用TBCシステムにおいても、おおむね類似の損傷として知られている。

遮熱性と耐CMAS性追求

CMASによるコーティング損傷を抑えるために、CMASとコーティングの反応によりCMASを積極的に消費させてコーティング内への融液の侵入を抑制する方法が提案されている。実際に、パイロクロア型酸化物のGd2Zr2O7−TBCは、この方法により現行のYSZ−TBCよりも優れた耐CMAS性を発現する。しかし、トップコートの表面温度が1300度Cを超える環境下において優れた耐CMAS性を長期間持続するコーティングは見いだされていない。

従来から進められてきたTBCトップコートの低熱伝導化は遮熱性を向上させるが、逆に表面温度が上昇するため、CMASによるシステム損傷を加速させることになる。そのため、TBCシステムの〝遮熱性〟と〝耐CMAS性〟を両立させる新たなコーティング・コンセプトが求められている。

4．革新的な輻射熱反射コーティングの可能性

熱の伝わり方には、伝導、対流、輻射の三つの形態がある。伝導に寄与する熱エネルギーは温度に比例するが、輻射の場合は温度の4乗に比例する。これは、高温になるほど、輻射による伝熱の影響を考慮する必要があることを意味する。

しかし、図3に示すように、現状のTBCシステムでは、輻射エネルギー（可視光−赤外線領域）の大部分がトップコート層を透過（一部が吸収されて熱に変化）し、下層の合金に熱を伝えると考えられるにもかかわらず、伝導のみを考慮して設計している。

透過する輻射エネルギーの大部分をトップコートで反射することができれば、トップコートの表面温度や下層の温度が低下するため、CMASの侵入に伴うトップコートの損傷や結合層の酸化が抑制できる。この場合、トップコートには、可視光から赤外線領域における屈折率が大きく、低熱伝導の耐熱性酸化物を開発する必要がある。

東京工科大学とJFCCらは、科学技術振興機構の「先端的低炭素化技術開発（ALCA）」の中で、11−19年度にかけて「周期積層コーティングによる輻射熱反射」のための設計指針を示した。輻射熱反射コーティングが実用化できれば、遮熱性と耐CMAS性を併せ持つTBCシステムになりうるものと期待される。

5．コーティング設計可能 評価・解析技術の重要性

トップコート表面温度の上昇に伴うTBC・EBCシステムの損傷はCMASだけでなく、燃焼ガス中の酸素や水蒸気による結合層の酸化（TGOの形成）によっても進行する。TGOがある厚さ以上にまで成長すると、熱膨張係数差に起因して誘起される歪みによりトップコートが剥離する。また、ガスタイトで緻密な環境遮蔽層の場合（TGOを含む）は、厚さ方向に形成される酸素濃度勾配により、層を構成する酸素イオンが内方向に、カチオンが外方向に相互拡散する。

カチオンの拡散は相分解や積層構造の崩壊をもたらすため、その移動を抑える必要がある。しかしながら、環境遮蔽性能が〝素材〟と〝微細組織〟に強く依存するにもかかわらず、そもそも〝素材中の物質移動〟に関する情報が決定的に不足しているため、性能向上に対する取り組みはいまだ試行錯誤的である。

したがって、CMASを含めた環境遮蔽性と構造安定性に優れるコーティングを設計し、コーティングの使用限界を予測することでTBC・EBCシステムの開発効率を高めるためには、従来の素材適合性（熱膨張係数差や高温安定性）の観点に加えて、コーティングを構成する酸化物中の物質移動機構を明らかにするとともに、良質の物質移動パラメーター（拡散係数など）を収めたデータベースを構築しておくことが極めて重要になる。

そして、現実のコーティングのミクロ組織をデジタル化しコンピューター上に仮想的なモデルを構築した上で、物質移動モデルに対して材料ごとの構成式とデータベースを用いて時間依存型の損傷を予測するといった〝バーチャルテスト〟の重要性が高まっていくものと予想される。

コスト安　高品質　コインバートル
インド工場 本格稼働!
問い合わせ TEL.0748-62-3771～2　E-mail：sakakibara@osakawel.co.jp
日本工場、中国工場に続きインド工場で機械部品の加工を引き受けます
溶射チップ SKD/窒化チップ 各種取扱
機械加工 受託生産
各種機械部品
品質は海外進出20年（中国）、OWの管理で安心!
●数社のオーダーを一括輸送でコスト安に! 多品種少量でもOK!
●現地でも日本製同等水準の技術で対応 現地で対応できない製品は日本で製作
●弊社中国工場から日本、海外拠点へ直送
●中間マージン無しの直販価格
インド
コインバートル
大阪ウェルディング工業株式会社
本社 〒567-0001 大阪府茨木市安威2-20-11
関東工場 〒332-0003 埼玉県川口市東領家5-6-6
滋賀工場 〒528-0052 滋賀県甲賀市水口町宇川1426-10(宇川工業団地)
TEL.0748-62-3771～2　FAX.0748-62-8417
http://www.osakawel.co.jp
東営田島金属表面改質有限公司（独資工場）
中国山東省東営市東営経済開発区東七路東運河路南
TEL.001-010-86-546-7760607　FAX.001-010-86-546-7760608
田島威尔登机械科技（江蘇）有限公司（独資工場）
Tiandao Weierdeng Machinerry
中国江蘇省常熟市虞山高新技術産業園陽光大道55号
Changshu High Tech Jndustrial Park No.55
Yangguang Road, Changshu, Jiangsu, China.
（合弁）インド　レーマンテクノロジーインディア
代表取締役 マニガンダン

溶射装置
1922年創業の溶射メーカー
Metallisation
Thermal spray equipment and consumables
プロが選ぶ装置 選ばれる理由があります
国内の生産ラインや出張現場でも豊富な実績と高い信頼性を誇ります。
現場で愛され98年!
溶射を始めたい方、溶射装置、溶射加工のご相談は、98年のノウハウを持つ澤村溶射センターへ。
実践的な講習会も開催しています。
故障・トラブルに対しても万全のアフターサービス
24時間対応・部品は即納
溶射装置の初回オーバーホール・点検費無料。
タフでトラブルがほとんどないからこそできるサービスです。
取扱説明費無料　部品供給保障は25年以上。
プラズマ
アーク溶射装置
HVOF
レーザークラッディング
世界100カ国以上で愛用される1922年創業の歴史あるMetallisation社の表面改質をご提供
メタライゼーション社 日本総代理店
株式会社 澤村溶射センター
●本社　〒655-0035 神戸市垂水区五色山3-3-28
TEL.078-707-1509　FAX.078-707-1531
●溶射トレーニングセンター　〒651-2124 神戸市西区玉津町水谷557-16
URL：http://yosha.jp E-mail：info@yosha.jp