コールドスプレーにより施工した Ce 添加ボンドコートに有する 遮熱コーティングの高温酸化挙動・耐はく離特性評価

Evaluation of High Temperature Oxidation Behavior and Delamination Resistant Properties for Thermal Barrier Coatings with Cold Sprayed Ce Content Bond Coats

○学 八田 洵 (東北大) 正 小川 和洋 (東北大)
正 高根澤 利夫 (東北電力株式会社) 正 山崎 裕之 (東北電力株式会社)

Shun HATTA, Tohoku University, 6-6-11, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi
Kazuhiro OGAWA, Tohoku University
Toshio TAKANEZAWA, Tohoku Electric Power Co.
Hiroyuki YAMAZAKI, Tohoku Electric Power Co.

1. 緒言

近年、地球温暖化問題、省エネルギー化への対応から火力プラントは、高温化による高効率化が求められている。高効率化にはタービン入り口ガス温度(TIT: Turbin Inlet gas Temperature)の上昇が効果的であるため、産業革命以降、TITは大幅に上昇したが、新規材料開発や冷却システムだけではTIT上昇に限界が生じ、現在ではタービン翼上への遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating: TBC)の適用が必要不可欠となっている。

TBCは低熱伝導率を有するセラミックスを耐熱合金基材上に成膜することにより、基材の温度上昇を抑制する技術である。

TBCは数百ミクロンのコーティングにより高い遮熱効果が得られることから、ガスタービンの高効率化のためには極めて有効な技術である。しかしながら、高温環境における長時間使用により、セラミックトップコート(TC)と金属ボンドコート(BC)界面には、熱成長酸化物(Thermally Grown Oxide: TGO)が生成し、TBCはく離の主要因となっている^{1,2)}。TBCはく離した場合、基材が高温環境に曝され、高温酸化減肉が進行し、翼の寿命を低下させる。

TGOは主に Al_2O_3 から成る層と Cr_2O_3 , NiO , CoO ,あるいはスピネル酸化物 $(Ni,Co)(Al,Cr)_2O_4$ から成る層の二層構造となっている。後者は混合酸化物と称され、小川らは混合酸化物が多孔質であり、その気孔による応力集中がき裂発生を引き起こしTBCはく離の要因となっていると報告している³⁾。また、Schlichtingらは熱サイクル環境下におけるTBCはく離のメカニズムを検討しており、TGOの成長に伴う熱膨張係数のミスマッチの増大及びBC/TC界面の起伏形状によりはく離を発生させると解析している²⁾。

このように、TGOの生成・成長がTBCのはく離劣化を支配する一つの要因として認識されている。よって、TGOの成長を抑制することやTGOの生成形態を制御できればTBCの耐はく離性向上が期待できる。その一つのアプローチとして、くさび状TGOを利用した耐はく離性向上が挙げられる。過去の研究により、従来のボンドコート材である $CoNiCrAlY$ にCe添加することでくさび状TGOが成長し、4点曲げによる耐はく離特性の飛躍的向上が報告されている^{3,4)}。しかし、くさび状TGOを生成するためには、実機使用温度より高い $1100^{\circ}C$ まで温度を上昇させる必要がある。

そこで、応力負荷によるTGO成長速度促進⁵⁾という報告をもとに、神崎らはBC施工を従来の減圧プラズマ溶射(LPPS)からコールドスプレー(CS)に変えることでBC

内に大きなひずみを与え、くさび状TGOの生成温度の低減を試みた⁶⁾。その結果、くさび状TGOは $1000^{\circ}C$ で一部に生成が確認できたが、耐はく離は向上しなかった。また、 $1100^{\circ}C$ では広範囲に生成し(Fig.1参照)、CS施工Ce添加BCにおいてもくさび状TGOによる耐はく離性向上は確認された。この際、コールドスプレー条件の相違により、BC内部応力状態が変化し、TGO成長挙動を変化させる可能性があるが検討されていない。

そこで、本研究ではCS条件によるくさび状TGOの生成に及ぼす効果を調査するとともに、短時間の $1100^{\circ}C$ 予酸化により成長したくさび状TGOの界面強度に及ぼす効果を評価した。

Fig.1 Typical SEM images of TBC aged for 1000h at $1000^{\circ}C$ (a) and for 100h at $1100^{\circ}C$ (b)

2. 実験方法

2.1 試験片

高温酸化挙動に影響を及ぼすと考えられるBC材組成とCS条件に着目し、これらを変化させた試験片を作製した。さらに、くさび状TGOを生成させる予酸化の効果に関し、各種試験片を対象に評価したTable1, 2に試験片の詳細を示す。以降、 $CoNiCrAlY$ をstd, Ce, Y添加をYCe, Ce添加Y無しをCEと称する。

Table1 Chemical compositions of used BC (wt %)

BC material	Ni	Cr	Al	Co	Y	Ce
$CoNiCrAlY$ (std)	32	22	8	Bal	0.5	-
$CoNiCrAlY+Ce$ (YCe)	32	22	8	Bal	0.5	1.5
$CoNiCrAl+Ce$ (CE)	32	22	8	Bal	-	1.5

Table2 Spray conditions of used specimens

Substrate		inconel738LC
CS-gas-condition(He)		3.0MPa/ $600^{\circ}C$ 4.0MPa/ $600^{\circ}C$ 4.0MPa/ $800^{\circ}C$
Top coat (300 μm)	Powder	8wt%YSZ
	Construction technique	APS
Bond coat (100~150 μm)	Powder	$CoNiCrAlY$ $CoNiCrAlY+Ce$ $CoNiCrAl+Ce$
	Construction technique	Cold Spray LPPS

2.2 実験方法

作製した各試験片を $10 \times 10 \times 3.4 \text{ mm}$ (SEM 観察用), $50 \times 5 \times 3.4 \text{ mm}$ (4 点曲げ試験用) に切断した後, 1100°C で 10 または 20 時間予酸化させ, さらに 1000°C で 1000 時間の高温酸化の加速試験を行った。また, 4 点曲げ試験では試験片裏面の圧縮ひずみおよびアコースティックエミッション(AE)装置により累積 AE カウント数を計測した。過去の知見より, 累積 AE カウント数の急上昇点を離脱開始点と定義した。

3. 実験結果及び考察

Fig.2 に 1100°C 予酸化 20 時間の SEM 断面画像を示す。 1100°C 予酸化により YCe, CE ともにくさび状 TGO の成長が確認でき, CE は特に顕著なくさび状 TGO が成長していた。YCe と CE のくさび状 TGO 成長の相違は, Y の有無が影響していると考えられるが, メカニズムについてさらに検討する必要がある。また, 耐はく離性改善にはくさび状 TGO 厚さが重要となることから, くさび状 TGO 厚さを比較した。その結果, くさび状 TGO 厚さは, YCe は CS ガス条件 4MPa, 800°C で, CE は 4MPa, 600°C で最大となることが確認された。このことから, CS 条件がくさび状 TGO 厚さに影響を与えることが確認された。次に, TGO 形態に着目し, 比較を行った。通常のくさび状 TGO は, 初期酸化時に生成する SEM 画像中に白色で見える CeO_2 を酸素拡散パスとして CeO_2 に沿って成長するが, YCe では, CS ガス条件 4MPa, 800°C で白色結晶を含まず粒界に沿って成長したくさび状 TGO が確認できた。CS 施工時の気孔あるいはき裂の存在が高温酸化に寄与した可能性が考えられる。CE では, 上部に白色結晶を含まない灰色の TGO 層と白色結晶を含む黒い TGO の 2 層構造が確認された。過去の知見より, 灰色の TGO は Cr_2O_3 , 黒い TGO は Al_2O_3 と考えられる。また, CS 条件による成長形態の変化も確認されたことから, CS 条件が TGO 組成にも影響を与える可能性が考えられる。白色結晶に関しては, 粒界上と思われる箇所に偏析していることが確認された。

Fig.2 Typical SEM images of the specimens at 1100°C for 20 hours

1000°C , 1000 時間の酸化試験後, SEM 断面写真より全ての試験片で TGO の成長が確認された。Fig.3 に 4 点曲げ試験時の離脱開始点と圧縮ひずみの関係を示す。図より, YCe, CE ともに離脱特性の改善が確認された。特に CE では顕著な上昇が確認された。また YCe, CE ともに CS 条件による離脱特性の相違が確認された。

CS との比較として, 従来の BC 材を LPPS で施工した試験片も作製したが, 1000°C , 1000 時間の酸化試験により TC がはく離した。このことから, CS 施工 BC によりはく離特性が改善したと考えられる。

Fig.3 Compressive strain at start point of delamination

4. 結論

本研究では, 遮熱コーティング/Ce 添加ボンドコート界面強度に寄与するくさび状酸化物生成に及ぼす予酸化・成膜条件の効果を検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 1100°C における熱処理により, YCe, CE ともに微小なくさび状 TGO の生成・成長が確認できた。CE は YCe と比較して顕著に楔形 TGO が成長した。
- (2) CS 条件の相違により, YCe は 4MPa, 800°C で, CE は 4MPa, 600°C で最大のくさび状 TGO 厚さとなった。また, TGO の形状も変化したことから CS 条件が TGO 組成にも影響を与える可能性がある。
- (3) YCe, CE ともに, 粒界に沿った白色結晶の偏析が確認され, YCe において白色結晶に沿った TGO と内部に含まない TGO の 2 種類が確認された。また, CE は, 上部に白色結晶を含まない灰色 TGO と下部に白色結晶を有する黒色 TGO が成長した。
- (4) 1000°C , 1000 時間の酸化試験後の 4 点曲げ試験により, YCe, CE ともに離脱特性改善が確認された。また, CS 条件による離脱特性の相違も確認された。

5. 参考文献

- 1) 小川和洋, 庄子哲雄, 青木久彦, 藤田範生, 鳥越泰治: "熱遮へいコーティング (TBC) 材の経年劣化機構解析", 日本機械学会論文集 A, Vol.66, No.647 (2000), pp.1370-1376.
- 2) K.W.Schlichting, N.P.Padture, E.H.Jordan, M.Gell, "Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings", Materials Science and Engineering A342 (2003), pp.120-130.
- 3) 加藤俊樹, 小川和洋, 庄子哲雄: "耐はく離性に優れた熱遮へいコーティングの開発", 溶射, Vol.39, No.2 (2002), pp.52-57.
- 4) K.Ogawa, K.Ito, T.Shoji, D.W.Seo, H.Tezuka, H.Kato, Effects of Ce and Si Addition to CoNiCrAlY Bond Coating Material on Oxidation Behavior and Bonding Strength of Thermal Barrier Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.15 (2006), pp.640-651.
- 5) Seo, D., Ogawa, K., Nakano, Y., Miura, H., shoji, T., Influence of high-temperature creep stress on growth of thermally grown oxide in thermal barrier coatings, Surface and Coating Technology, Vo.203, Issue.14,15(2009), pp.1979-1983.
- 6) 小川和洋, 神崎慎二, 八田洵, 西村由明, 石川真也, ボンドコートの化学組成および施工プロセスに着目した遮熱コーティングの界面強度改善, 日本材料学会第 50 回記念高温強度シンポジウム前刷集, (2012)