溶射コーティング技術の歴史と展望 2. 実機での損傷事例と損傷メカニズム

伊藤明洋* 鳥越泰治**

Historical and Prospective Aspects of Thermally Sprayed Coatings

II :TBC Damage in Gas Turbines and Damage Mechanisms

by

Akihiro ITO* and Taiji TORIOGE**

Key words: Thermal Barrier Coating, Gas Turbine, Damage mechanism, Thermally Grown Oxide

1 緒 言

遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) は、高い遮熱性 (低熱伝導性) を有するセラミックスを成膜することで冷却部品のメタル温度を低下させ、耐久性や信頼性を向上する技術であり、現在の高温ガスタービン (Gas Turbine : GT) では必須の技術となっている¹⁾。

図1に、TBCの遮熱効果の原理模式図¹⁾を示す。現在、発電用GTのタービン入口ガス温度は1650℃に達し、その高温化を担うキー技術の一つがTBCとされている²⁾。

TBCは、航空機エンジンから実用化が進められ、1960年代より使用されている。表1に、航空機エンジンメーカーであるPratt & Whitney社 (P&W社) の航空機用TBC開発の変遷³⁾を示す。当初、TBCのトップコートとしては、マグネシア安定化ジルコニア (Magnesia Stabilized Zirconia : MSZ) が用いられていたが、トップコートの材質として高温安定性の観点から、現在、イットリア部分安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia : YSZ) が用いられている。トップコートの施工法としては電子ビーム物理蒸着法 (Electron Beam-Physical Vapor Deposition : EB-PVD) や大気圧プラズマ溶射法 (Atmospheric Plasma Spray : APS) が主に使用されている。

一方、発電用GTでは、材質は航空機用と同様に主にYSZが多く使用されているが、EB-PVDにより施工されたトップコートはAPSで施工されたものに比べて、遮熱性、施工性およびコスト等の観点から一般的には使用されておらず、APSによるTBCが主流となっており¹⁾、熱応力緩和を目的としてトップコートに縦割れ (縦方向き裂) を導入したTBC⁴⁾ (Dense Vertically Cracked-TBC : DVC-TBC) も一部で使用されている。

図2に、APSおよびEB-PVD施工によるタービン翼用TBCの断面マイクロ組織の例を示す。いずれも、ボンドコートには耐酸化性に優れたMCoCrAlY (M : Ni, Co, CoNi等) 合金が、低圧プラズマ溶射法 (Low Pressure Plasma Spray : LPPS) や、超高速フレイム溶射法 (High Velocity Oxygen-Fuel spray : HVOF) にて施工されている。APSによるTBCでは、トップコート中に多数の気孔が導入され、遮熱性を高めることができる。一方、EB-PVDによるTBCでは、トップコートが柱状晶になり、遮熱性

はAPSに比較して劣るものの、高い熱応力緩和性を有することから、熱サイクル耐久性に優れる特徴を有している。TBCは、高い遮熱性と信頼性を兼備する必要があるため、多くの材料開発および製造技術開発が進められている。

図1 GT翼に施工されたTBCとその機能¹⁾

表1 P&W社におけるTBC開発の変遷³⁾

TBC system	Year of introduction	Bondcoat	Ceramic topcoat	Design of layers	Label
Early combustor TBC	1963	Flame sprayed Ni-Al	APS 22MSZ	Ceramic /Bond coat	-
"	1973	APS Ni-Cr/Al	APS 22MSZ	Ceramic/Cermet /Bond coat	-
"	1974	APS CoCrAlY	APS 22MSZ	Graded	-
"	1980	APS NiCoCrAlY	APS 22MSZ	Ceramic /Bond coat	PWA261
Gen I	1984	APS NiCoCrAlY	APS 7YSZ	Ceramic /Bond coat	PWA265
Gen II	1982	LPPS NiCoCrAlY	APS 7YSZ	Ceramic /Bond coat	PWA264
Gen III	1987	LPPS NiCoCrAlY	EB-PVD 7YSZ	Ceramic /Bond coat	PWA266

図2 代表的なTBCの断面マイクロ組織の例

+ 原稿受理 令和2年7月7日 Received July 7, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 中部電力㈱電力技術研究所 〒459-8522 名古屋市緑区大高町, Research and Development Center, Chubu Electric Power Co., Inc., Odaka-cho, Midori-ku, Nagoya, 459-8522

** 三菱重工業㈱総合研究所 〒676-8686 高砂市荒井町, Research and Innovation Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Arai-cho, Takasago, 676-8686

加えて、熱-機械的応力作用下での TBC の強度評価と材質経年変化の両方を勘案した評価が進められており、いわゆる“TBC を使いこなす技術”の開発も進められている。

本講座では、実機で経年使用した TBC の損傷・劣化事例、TBC の損傷メカニズムおよびその評価手法の例について概要を述べる。

2 TBC の実機での損傷事例

国内の電力会社では、熱効率が高く、負荷追従性および環境性に優れることから、LNG を燃料とする GT コンバインドサイクル (Combined Cycle : CC) 発電プラントを積極的に導入してきた。GTCC 発電プラントの GT 翼は、使用環境が厳しく、経年使用により先端部に酸化やエロージョンによる減肉、プラットホームにき裂などの損傷が生じることから、定期的な修理を実施している^{5),6)}。

図 3 に、実機で使用した GT 翼およびその翼面に APS 施工された TBC の損傷・劣化事例⁹⁾を示す。トップコートには YSZ、ボンド (アンダー) コートには CoNiCrAlY 合金からなる多孔質 TBC が、翼面等に施工されている。実機で使用した GT 翼は、翼面腹側などで黒色を呈し、図 3(b)に示すように、前縁部や先端部において僅かな TBC のはく離が観察され、黒色部の翼面には亀甲状微細き裂が観察されている⁹⁾。

図 4 に、軽微な TBC のはく離が認められた GT 翼における TBC の断面マイクロ組織⁷⁾を示す。トップ/ボンドコート界面近傍には、平行に進展する横方向のき裂が認められ、トップコート上部には付着物が、ボンドコートには実機使用中に生成した熱成長酸化物 (Thermally Grown Oxide : TGO) が観察される。TGO については、第 3 章で概説する。

(a) 外観 (b) TBC のはく離
図 3 実機で使用した GT 翼の損傷事例⁹⁾

図 4 実機使用 GT 翼における TBC の断面マイクロ組織⁷⁾

図 5 に、発電用 GT 翼で使用された DVC-TBC の断面マイクロ組織⁸⁾を示す。トップコートには YSZ、ボンドコートには CoNiCrAlY 合金からなる DVC-TBC が翼面等に施工され、翼面腹側の黒色部等で亀甲状微細き裂が観察されている。TBC には、ボンドコート中にトップコートから進展した縦割れおよびトップ/ボンドコート界面近傍に横方向き裂は観察されないものの、トップコート中に横方向き裂が僅かに観察される。このような横方向き裂が経年使用に伴い連続的に進展すると、TBC のはく離や脱落につながる可能性がある。

図 6 に、未使用および実機で使用した GT 翼における DVC-TBC の厚さの比較⁸⁾を示す。実機使用翼腹側のトップコートは未使用翼に比べて僅かに薄くなっていることから、TBC 施工時のばらつきだけでなく、経年使用によるエロージョンに起因する可能性が考えられる。エロージョンについては、第 3 章で概説する。

図 5 実機使用 GT 翼における DVC-TBC の断面マイクロ組織⁸⁾

図 6 未使用および実機使用 GT 翼における TBC の厚さの比較⁸⁾

図 7 未使用および実機使用 GT 翼における TBC トップコートの縦割れ密度の比較⁸⁾

図7に、未使用および実機で使したGT翼におけるTBCトップコートで観察される縦割れ密度の比較⁸⁾を示す。実機使用中に縦割れの明瞭な増加は認められないことから、縦割れがTBCのはく離や脱落に影響する可能性は小さいことが示唆される。

DVC-TBC施工翼でも、図4に示す一般的なTBCと同様に、界面部には Al_2O_3 を主体とするTGOが観察され、TGOに隣接するボンドコートには析出物が観察されないAl濃度が低い領域（外面Al低下層）が観察される。

3 TBCの損傷メカニズム

TBCの損傷やはく離の原因は非常に複雑である。例えば、表2に、TBCが損傷する際の推定メカニズムについてNelsonらの報告⁹⁾を示す。これより、TBCの損傷評価については、多岐にわたったメカニズムについて考えなければならないことが分かる。

図8に、BoseらによるTBCのはく離メカニズム³⁾を示す。トップコートの許容圧縮応力に対して、ボンドコートが徐々に酸化してトップコートに与える圧縮応力と起動・停止に起因する熱サイクルに伴う応力が重畳した応力が上回った際にTBCにはく離が生じるとしている。

表2 TBCの損傷／はく離原因として考えられるメカニズム⁹⁾

	Possible mechanism of APS TBC failure
Mechanism with no time-dependent accumulation of damage	<ul style="list-style-type: none"> • Poor microstructure resulting in high residual stress and/or low adhesion strength • High service stresses (e.g. thermal gradients, mechanical strain, impact) • Mechanical interface with other components in assembly
Mechanism that increase stress during service	<ul style="list-style-type: none"> • Bondcoat oxidation, creation of an interfacial oxide scale (TGO) • Densification of YSZ topcoat due to sintering • Change in YSZ topcoat phase composition • Relaxation/creep in topcoat, bondcoat or substrate • Deposits from airborne or fuel-borne contaminants • Contamination by water or fuel which may volatilize within the TBC
Mechanisms that reduce strength during service	<ul style="list-style-type: none"> • Moisture-assisted slow crack growth (stress corrosion) • Cyclic fatigue crack growth • Temperature/time-dependent diffusive crack growth and/or cavity formation
Erosive mechanisms	<ul style="list-style-type: none"> • Particulate erosion in high velocity gas streams • Water droplet erosion in water-injected units

図8 TBCのはく離メカニズムの例³⁾

図9に、LeviらによるTBCの想定される損傷メカニズムの各種形態¹⁰⁾を示す。TBCの内的要因として、使用中の起動・停止の熱応力とTGOの相乗効果によるはく離、ボンドコートの構成相の変化に伴う凹凸化、厳しい熱応力下でのボンドコートの低サイクル疲労によるき裂等を挙げている。

一方、外的要因として、異物によるエロージョンやFOD (Foreign Object Damage) ならびにCMAS (Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate) 等の熔融物がTBC内に浸透することによる損傷等を挙げている。

図9 TBCの想定される損傷メカニズムの各種形態¹⁰⁾

以上、報告されているTBCの損傷メカニズムのうち、発電用GTに重要と考えられるものとして、以下が挙げられる。

- (1)作用応力（熱応力）
- (2)TGOの成長
- (3)トップコートの材質変化（焼結や相変化）
- (4)エロージョン

次に、それぞれのメカニズムならびにそれを踏まえた損傷評価技術についてまとめる。

3.1 作用応力

実機GT翼等で使用されるTBCは、冷却されている部品に適用されることから、表面の温度は高く、一方、ボンドコート側は母材の許容メタル温度以下に制御されており、圧縮応力場にあることが多い。このため、TBCの熱サイクル耐久性を評価する場合、実機と同様に温度勾配を付与した状態で評価することが多い。

図10に、レーザ加熱式熱サイクル試験装置¹¹⁾を示す。TBCが施工された試験片は、表面から CO_2 レーザにより加熱され、一方、裏面はインピンジメント冷却により空冷され、温度勾配が付与された状態で、加熱・冷却の熱サイクルを繰り返し付与し、TBCのはく離耐久性を評価する。試験中の表面温度は放射温度計により計測され、試験片には熱電対が取り付けられ板厚方向の温度分布が記録される。この試験は、主としてTBCの改良・開発に用いられている。

(a)試験の模式図

(b)試験状況

図10 レーザ加熱式熱サイクル試験装置¹¹⁾

レーザ熱サイクル試験は、局所加熱により皮膜中に高い温度勾配を TBC に付与することができる試験であるが、機械荷重は重畳せず熱応力のみではく離させており、実機環境とやや異なる。そこで、軸対象の温度分布を付与しながら、機械荷重を重畳させることができ、実機に近い熱-機械的環境を模擬できるイメージ炉熱サイクル試験装置が開発された。図 11 に、イメージ炉熱サイクル試験装置¹¹⁾を示す。周方向温度分布が均一な状態で板厚方向に温度勾配を付与でき、機械ひずみを重畳可能となっており、TBC 損傷の力学的メカニズム究明や寿命評価研究に活用されている。

(a)試験状況 (b)試験片の外観
図 11 イメージ炉熱サイクル試験装置¹¹⁾

3.2 TGO

図 12 に示す TGO は、ボンドコート中の Al 等の金属元素が酸化された Al_2O_3 を主体とする酸化物であり、ボンドコート表面に生成・成長する。この TGO の成長は、トップコートに局所的な内部応力を与え、はく離を助長するとされる。このため、GT メーカー等では、TBC の長時間加熱を行い TGO の成長予測式を構築するとともに、TGO が生成した状態での熱サイクル試験を実施し、TGO 厚さと熱サイクル耐久性の関係を評価している。

一方、実機で使用された GT 翼は、第 2 章に示すように、定期的に破壊調査され、その際に予測される形態や厚さであるかなど、TGO の状況が確認・評価されている。

(a)光学顕微鏡 (b)SEM
図 12 TBC のボンドコート上に生成した TGO の例

3.3 トップコートの材質変化

TBC トップコート表面は高温に曝されるため、材質変化が生じる。図 13 に、Paul らが報告している APS 施工による YSZ トップコートの $1400^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$ 加熱後の破面の SEM 観察結果¹²⁾を示す。溶射まま材では溶射粒子が扁平化したスプラットが明瞭に観察される。一方、加熱材は、スプラット同士の癒着が生じており、焼結が生じていることが分かる。焼結の発生はヤング率の上昇を伴い¹²⁾、皮膜の変形能の低下や発生応力の増加が生じる可能性がある。加えて、YSZ は部分安定化ジルコニアであり、 1200°C を超える温度域では結晶変化を生じることが報告¹³⁾されている。現在、これらトップコートの材質変化を踏まえた TBC の寿命予測技術や、TBC の改良が進

められている。トップコートの焼結や相変化は、これまでの発電用 GT では TBC の表面温度が比較的抑えられていることから問題になっていない。今後、タービン入口ガス温度の一層の上昇や、冷却空気流量の低減等により、TBC の表面温度はこれまで以上に上昇すること考えられる。一方、焼結や相変化は表面で生じる現象であり、その影響は少ない可能性もある。焼結や相変化が TBC の信頼性/耐久性に及ぼす影響についての報告は少なく、今後の検討課題と考えられる。

(a)溶射まま (b) $1400^{\circ}\text{C} \times 10\text{h}$ 加熱後
図 13 TBC の高温加熱に伴う破面形態の変化¹²⁾

3.4 エロージョン

発電用 GT では、吸気フィルタが設置されていることから、異物の衝突による TBC の損傷は多くない。しかし、長時間の使用では配管内の錆等により TBC にエロージョンが生じる可能性も考えられる。エロージョンが生じると膜厚の減少による遮熱効果低下が考えられるため評価が必要となる。TBC のエロージョン特性を評価するには、可能な限り実機環境を模擬する必要がある。

そこで、実機環境下を模擬・再現したエロージョン試験装置が開発され、評価に活用されている。図 14 に、高温エロージョン試験装置¹¹⁾を示す。

(a)試験装置の模式図

(f)試験前 (g)試験後
(b)試験前後の試験片の外観

図 14 高温エロージョン試験装置¹¹⁾

TBC 表面温度はサーモビューアにて、エロダント速度は PIV (Particle Image Velocimetry) にて計測し、実機相当の温度、粒子速度を実現している。評価は、試験前・後の試験片重量および表面形状変化を計測することで行い、得られたデータは、実機 GT の TBC の状況と比較し、実機での TBC のエロージョン特性の予測に活用されている。

4 結 言

本講座では、発電用 GT 翼で使用された TBC の損傷、損傷メカニズムおよびその評価手法の例について紹介した。TBC の損傷・劣化要因は非常に複雑であるが、実機での事例を参照し、充分にその現象を理解するとともに、実機 GT において TBC に作用する力学的モード、材質劣化メカニズムを再現することが重要である。

加えて、実機で想定される TBC の使用時間において裕度をもって使用可能とするには、下記を考慮した継続的な検討・評価が重要と考えられる。

- (1)作用応力や材質変化が TBC の信頼性に及ぼす影響の把握や損傷メカニズムの理解・解明
- (2)材質変化メカニズムを反映した材質や皮膜構造の改良による TBC の信頼性向上
- (3)耐久性と遮熱性を両立する安定した施工技術
- (4)使用温度や経年変化を加味した TBC 適用設計技術
- (5)実機における TBC の使用状況の把握

参 考 文 献

- 1) T. Torigoe, I. Okada, E. Ito, I. Nagano, M. Shida, H. Oguma, K. Mori, K. Tsukagoshi and S. Kasumi, "Development of low thermal conductivity thermal barrier coating for the next generation 1700°C class gas turbine", Proceedings of the International Gas Turbine Congress, IGTC TS-085, pp.1-6 (2007).
- 2) K. Takamura, T. Iijima, S. Wakazono, S. Hada, M. Yuri and M. Kataoka, "Development of 1650 °C class next generation JAC gas turbine based on J experience", Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, Vol.56, No.3, pp.1-9 (2019).
- 3) S. Bose and J. DeMasi-Marcin, "Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney", Journal of Thermal Spray Technology, Vol.6, pp.99-104 (1997).
- 4) D. L. Ruckle and D.S. Duvall, "Quench-cracked ceramic thermal barrier coatings", U.S. Pat. No. 4,457,948 (1984).
- 5) T. Hino, W. Kono and S. Ito, "Development of repair method for damaged gas turbine blade", Journal of the Gas Turbine Society of Japan, Vol.40, No.4 pp.130-134 (2012).
- 6) A. Ito, "Degradation evaluation of long-term serviced 1300°C-class 1st stage gas turbine blade", Proceedings of the 52nd Symposium on Strength of Materials at High Temperature, pp.11-14 (2014).
- 7) A. Ito, Y. Kagiya, T. Torigoe and Y. Uemura, "Damage analysis and life evaluation of thermal barrier coatings", Proceedings of the 43rd Symposium on Strength of Materials at High Temperature, pp.162-165 (2005).
- 8) A. Ito, "Damage/Degradation of the DVC-TBC on a serviced gas turbine blade", Proceedings of the 65th JSMS Annual Meetings, pp.165-166 (2016).
- 9) W. A. Nelson, R. M. Orenstein and P. S. DiMascio,

"Development of advanced thermal barrier coatings for severe environments", Presented at the International Gas Turbine and Aero engine Congress and Exposition, 95-GT-270, pp.1-7 (1995).

- 10) C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M. H. Vidal-Sétif and C. A. Johnson, "Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits", MRS Bulletin, Vol.37, pp.932-941 (2012).
- 11) K. Takeno, T. Karato, Y. Okajima, T. Torigoe, M. Mega and S. Horie, "Development of thermal barrier coating on high efficiency gas turbine", Proceedings of the 56th Symposium on Strength of Materials at High Temperature, pp.99-102 (2018).
- 12) S. Paul, A. Cipitria, I. O. Golosnoy, L. Xie, M. R. Dorfman and T.W. Clyne, "Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasma-sprayed zirconia", Journal of Thermal Spray Technology, Vol.16, pp.798-803 (2007).
- 13) R. Subramanian, A. Burns and W. Stamm, "Advanced multi-functional coatings for land-based industrial gas turbines", Proceedings of ASME Turbo Expo, GT2008-51532, pp.1-10 (2008).