ガスタービン動翼コーティング層の劣化の シミュレーション解析[†]

吉 岡 洋 明* 村 上 格* 齊 藤 大 蔵**
藤 山 一 成* 岡 部 永 年*

Simulation Analysis of Gas Turbine Bucket Coating Degradation

by

Yomei YOSHIOKA*, Itaru MURAKAMI*, Daizo SAITO**
Kazunari FUJIYAMA* and Nagatoshi OKABE*

In order to clarify the degradation mechanism of gas turbine bucket coating, 25000 hr serviced bucket with Pt-Al coating was destructively evaluated. Degraded phase, which is called breaching, was identified in the substrate of the tip section of the bucket and was figured out to be an Al-rich phase. Based on this evaluation result, Monte Carlo simulation analysis was carried out to simulate the formation of breaching by using an Al-cluster diffusion model. The results obtained are as follows:

(1) The degradation phenomena in the serviced coated bucket were successfully simulated by using an Al-cluster diffusion model in a simple Ni-Al alloy system.

(2) By using this simulation method, inverse problem analyses of actual complex degradation phenomena were performed. The results are as follows;

(a) Preferential formation temperature of breaching was identified. (b) Effects of surface temperature and temperature gradient on the formation of breaching were identified. The gradient shifted the peak breaching formation temperature to the higher surface temperature and also increased the amount of breaching. (c) Effect of orientation on the probability of breaching formation was identified. The probability tended to be high at the direction of Al-cluster diffusion.

Key words: Pt-Al coating, Breaching, Al-cluster, Bucket degradation, Simulation, Diffusion

1 緒 言

ガスタービンの高温部品は、1000°Cを超える高温のガスを作動流体として用いることから、非常に過酷な環境下で使用されている。特にタービンの初段動翼は、高い遠心応力と共に、直接高温のガスに曝されることから高温腐食/高温酸化も考慮する必要があり、耐食コーティングを施し、用いられている。

動翼のコーティングは1960年代にジェットエンジンでアルミニウムの拡散処理が適用されて以来、発電用ガスタービンでも検討が行われ、耐高温腐食性と耐高温酸化性に優れたコーティングの開発が行われている¹⁾。この中でも白金-アルミニウム(Pt-Al)の拡散コーティングは耐酸化性に加え、優れた耐高温腐食性を有することから、発電用ガスタービンに広く用いられてきた。しかし、近年の燃焼ガス温度の高温化に伴い、コーティング層の劣化は、運転中に顕著に生じるようになってきており、このためりコーティングによるコ

ーティング層の再生処理も検討されるに至っている²⁾。このコーティング層の劣化は、ガスタービンの動翼の寿命を考える場合、基材の劣化と同様に重要である³⁾。ここでは、このコーティング層の劣化の現象解析を、約25000 hr 運転した実機ガスタービンの初段動翼の観察結果を基に行った。また、これに基づき、コーティング層の劣化は、Alの基材への拡散に起因するものと考え、Al クラスターの拡散モデルを用い、モンテカルロシミュレーションにより解析し、検討を行ったもので、その結果を以下に述べる。

2 実機初段動翼の劣化・損傷調査

2・1 供試翼

約 25000 hr 実機で運転を行った 1100°C 級ガスタービンの、Pt-Al コーティングを施した初段動翼を本破壊調査に供した。

2・2 調査方法

供試翼のガス通路部から、先端部、中央部および付

[†] 原稿受理 平成5年4月8日 Received Apr. 8, 1993

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus, Eng. Lab. Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

** (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab. Toshiba Co., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

Fig. 1. Sectioning locations and bucket surface observation result.

け根部の3部位を、翼の遠心応力方向に垂直な面で切断し、その断面のコーティング層の調査を行った。切断位置の概略図と調査翼裏面の外観観察結果を Fig. 1 に示す。翼表面の外観観察結果からも推定できたが、翼面の温度として最も高いのが翼中央部の第2断面であり、ついで先端部の第1断面、最も低いのが付け根部の第3断面であった。

組織観察は切断面の表面を研磨後、エッチングを施さずに、日本電子製 JCSA-840 型走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、その反射電子像を用いて観察すると共に、各元素の分布の調査を、X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた面分析により行った。

2・3 調査結果および検討

ガスタービンの動翼では、高温ガスを作動流体として用いることから、酸化と硫化が相乗した、いわゆる高温腐食の問題が生じていた。しかし、本調査対象の供試動翼は、硫黄等の腐食生成物の含有量が少ない天然ガスを燃料として用いていることから高温腐食は認められず、高温酸化のみが認められた。

Fig. 2 に各断面の代表的なコーティング層の組織観察結果を示す。本調査に供した Pt-Al コーティングは未使用状態では外表面から $PtAl_2$ 相と $NiAl$ 相の混合層、 $NiAl$ 相、拡散層の3層構造を呈している。また、最表層部には識別は困難であるが密な Al_2O_3 の薄い酸化被膜が形成されており、内部酸化あるいは硫化を防いでいる。ここでは、表面温度が最も低い第3断面が、未使用状態に近い組織を呈していた。これに対して第2断面は、表面温度が最も高いことからコーティング層の劣化は最も著しく、拡散層の形状の崩れ、すなわち、組織境界の不明瞭化と、コーティング層内の Al 濃度の低下に起因する塊状の Ni_3Al 相の析出が生じていた。

これに対し、第1断面の温度は、第2断面と第3断

Fig. 2. SEM observation results of Pt-Al coating at the three sections of the 25000 hr serviced bucket.

面の中間である。ここでは、板状の劣化相が基材部に生じており、その周辺では、析出強化相である γ' 相 (Ni_3Al) の消失が認められた。この板状の劣化相を以下ブリーチングと呼び、コーティング層が劣化しその影響が基材にまで及んだことを示す一つの指標として用いた。³⁾

Fig. 3 に EPMA による上記第1断面と第3断面の Ni と Al の面分析結果を示す。ほぼ未使用組織に近い第3断面においては、Al がコーティング層と一部拡散層に濃く認められるのに対し、第1断面では基材側への拡散による濃度低下が認められ、加えて、ブリーチング部に Al の富化と、それに伴う Ni 濃度の低下が認められた。ここでは、Cr, Ti あるいはその他の元素濃度の富化は検出できなかった。また、酸素も検出されておらず、酸化物ではなかったことから、Ni-

Fig. 3. EPMA analysis results of Pt-Al coating at the (a) sections 1 and (b) 3 in the 25000 hr serviced bucket.

Al 系の状態図からこのブリーチングは Al_3Ni と推定した。

3 シミュレーション手法に基づくコーティング層の劣化現象の解析

本調査結果から 25000 hr までの運転ではコーティング層は良好な耐酸化性を示しており、顕著な酸化が認められていない。しかし、コーティング層中の Al 濃度は低下し、かつ基材の一部に劣化相であるブリーチングの形成と、その周辺で、強化相である γ' 相の消失も認められた。いずれの現象も Al の基材への拡散に起因している。ここではコーティング層の劣化評価のパラメータとして、基材に形成されたブリーチングに着目し、このブリーチングの形成をシミュレーションする手法についての検討を行った。

3・1 シミュレーション方法

ブリーチングの形成は、コーティング層と基材の間の Ni と Al の相互拡散と金属間化合物の形成・分解に支配されている。基材合金は、Ni 基の合金であり Al の他にも Cr, Co, Ti, W, Mo, Ta, Nb, B, Zr, C を含有する高合金であるが、ここでは、Ni-Al の単純な 2 元系合金を考え、検討を行った。

ここではコーティング層は NiAl の金属間化合物、基材は Ni の固溶体とし、拡散層はこの 2 相の混合組織とし、モデルを構成した。Al は運転時間とともに基材側に拡散し、基材中の Ni はコーティング層側に拡散する。この拡散過程は Al 原子の拡散過程に律速され、拡散速度は下記式 (1) で示す Fick の第 2 法則に従うとした。

$$\frac{\partial C_{\text{Al}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Al}}}{\partial X} \right) \quad (1)$$

ただし、

$\partial C_{\text{Al}} / \partial t$: 平均 Al モル濃度, $\tilde{D}$: 拡散係数

t : 運転時間, X : 表面からの距離

表面からの距離 X での時刻 t における Al の平均濃度は、式 (1) の拡散方程式を数値解析することにより、求めることができる。数値解析に当たっては、 $X = 210 \mu\text{m}$ までをモデル化した。 NiAl 中の Al 濃度は平衡状態図で NiAl の金属間化合物を形成する濃度範囲 (40~60 mol%) にあると仮定した。Fig. 4 に初期

Fig. 4. Initial distribution of Al-cluster concentration for the simulation model.

Fig. 5. Al-cluster distributions displayed at the initial condition of 88×40 cluster area.

Al 濃度分布を示す。外表面 ($X = 0 \mu\text{m}$) を 60 mol%, 拡散層とに界面 ($X = 100 \mu\text{m}$) を 40 mol% とし、その間を線形補間した。コーティング層および拡散層の厚さは、実機翼のコーティング層を観察した結果から、それぞれ $100 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ とし、また、基材の Al 濃度は、この翼材の成分規格値を用い、0.075 mol% とした。境界条件は、①基材深部 ($X \geq 210 \mu\text{m}$) では、Al 濃度は初期状態から変化しない、②外表面から外気への Al の流出はない、と仮定し、式 (2) のように決めた。

$$\left. \frac{\partial C_{\text{Al}}}{\partial X} \right|_{X=0} = 0, \quad C_{\text{Al}} \Big|_{X=\ell} = 0.075 \quad (2)$$

式 (1) 中の拡散係数 $\tilde{D}$ の値は材質と使用温度の関数として与えられる。ここでは Ni 中の Al の拡散係数である下記値を用いた。

$$\tilde{D} = D_0 \exp(-2.6 \times 10^5 / RT), \quad (\text{m}^2/\text{sec}) \quad (3)$$

ただし、 R : ガス定数, T : 温度 (K),

D_0 : 頻度係数 ($1.0 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{sec}$)

この Al の拡散挙動をシミュレートするため、Fig. 5 に示すクラスタモデルを作成した。ここでは、平面内での 2 次元の拡散を考え、1 辺が $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ の矩形領域を 1 個のクラスタとして、 X 軸方向に 88 クラスタ、 Y 軸方向に 40 クラスタの大きさの領域をモデル化している。白抜きの丸で示した Al クラスタの存在確率が平均濃度と等しくなるよう乱数を発生させ、ランダムに配置している。また、拡散層と基材の境界も乱数を用いて決定した。

Al クラスタは、相互拡散により、 X 軸に平行な方向、あるいは 45° の方向の最隣接の Ni クラスタと置換する。この置換は、式 (1) により得られた Al の拡散量の積算値が濃度を越えた場合に生じるものとし、置換される Al クラスタおよび Ni クラスタは乱数により決定した。

ブリーチングは、調査結果から Al_3Ni と考え、その形成は、Al クラスタが拡散により基材に流入し、3 個連続した場合に、ある確率を持って遷移するものとした。なお、この遷移確率は、シミュレーションに

より形成したブリーチングの量が、実機で観察された形成量と一致するように与えた。そして、いったんブリーチングを形成するとそれ以後そのクラスタは相変化も拡散もせず、また、このブリーチングを横切る移動もしないものとした。

この遷移確率には以下の式で示す温度依存性を与えている。

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{Q_d - Q_p}{RT}\right)$$

ここで

V : ブリーチングへの遷移確率

Q_d : Al クラスターの拡散エネルギー

Q_p : ブリーチング生成エネルギー

ここでは、ブリーチングの形成は、Al クラスターの会合確率とブリーチングの形成確率により決まるものと考えており、温度が上がると会合確率はAlの拡散量が大きくなることから高くなるが、逆に、形成確率は低くなるとしている。

3・2 シミュレーション結果および考察

3・2・1 ブリーチング形成の温度依存性 Fig. 6は、25000 hr 運転に供した本調査翼の各断面のシ

(a) Section 1

(b) Section 2

(c) Section 3

Fig. 6. Simulation results of Al-cluster diffusion and breaching formation at 25000 hr.

Table I. Variables used for simulation analysis.

Test sections	1	2	3
Surface temp. (°C)	850	900	750
Gradient ($\times 10^5$ °C/m)	-9	-9	-9

ミュレーション結果を示す。この解析に用いた各部位の表面温度を Table I に示す。本翼は冷却翼であることから、Table I に併記した温度勾配をいずれの断面にも与えた。ここで用いた温度勾配は、翼表面から中心部の冷却孔まで直線的に低下するものと仮定して設定した。Fig. 6 の白抜き丸は Al クラスタを、連続した3個の黒四角はブリーチングクラスタを示す。最も温度の高い第2断面(b)は、Al クラスタの拡散速度が早いため、基材への流入量は大きい、逆にブリーチングの形成確率は低下する。この結果、本部位ではブリーチングの形成は認められていない。また、温度の低い第3断面においては、逆に形成確率が高いが、Al クラスタの流入量が少ないことから、一つの例外を除きブリーチングの形成は認められなかった。

実機でブリーチングの認められた第1断面では、本シミュレーションの結果でもブリーチングが模擬できており、その他の部位ではブリーチングは認められていないことから、本シミュレーション手法は、ほぼ実機の現象を再現することができたと考える。

3・2・2 ブリーチング形成の経時変化 調査に供した翼の断面1の最高温部におけるブリーチングの形成をシミュレーションした結果を Fig. 7 に示す。温度勾配の設定は、3・2・1 項と同様、 -9×10^5 °C/m とした。なお、縦軸に示したブリーチングの形成密度は以下のように定義した。

$$\text{ブリーチング密度} = \frac{\text{形成したブリーチングの面積}}{\text{シミュレートモデル中の基材面積}}$$

ここでは複数回繰返したシミュレーションの結果を示しているが、良好な再現性を示しており、ブリーチングの形成は時間にほぼ比例することが確認できた。Al の拡散にともない Al 濃度が平均化し、Al の拡散

Fig. 7. Simulation results of breaching formation during the serviced time up to 25000 hr at the section 1.

Fig. 8. Effects of surface temperature and temperature gradient on the formation of breaching after the 25000 hr service.

速度は低下する。この結果 Al クラスターの会合確率は時間と共に低下するが、ブリーチングが形成することにより Al の拡散の自由度は低下することから Al の凝集効果が現れる。この両者の効果がほぼ拮抗したため時間に対する直線性が生じたものと考えられる。

3・2・3 ブリーチング形成に及ぼす温度勾配の影響 拡散方向についた温度勾配がブリーチングの形成に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 8 に示す。ここでは、温度勾配がない場合と $-9 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C/m}$ の温度勾配をつけた場合に、表面温度を変化させ、25000 hr 経過後のブリーチング密度の変化を調べている。温度勾配がない場合には、750°C 近傍にピーク値が認められるのに対し、温度勾配をつけた場合には、ピークを示す表面温度が高温側にシフトしており、 $-9 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C/m}$ の温度勾配では 850°C 近傍にそのピーク値が認められた。ブリーチングの形成は表面から 110 μm 以上の深さで認められており、この部位は約 750°C であることから、ブリーチングの形成は、これが発生する基材部の温度に依存することを示している。

また、この図で明らかなように、温度勾配がある場合は、温度勾配がない場合より約 1.7 倍のピーク値を示している。これは、ブリーチングの形成が、ブリーチングの形成する部位の温度に依存する形成確率で一義的に決まるものでなく、Al クラスターの会合確率との相乗で決まることによる。つまり、温度勾配がある場合、表面温度は高くなることから基材に流入する Al クラスターの量は多くなり会合確率は高くなるためである。

3・2・4 ブリーチング形成の方位依存性 X 軸方向と X 軸に 45° の方向の形成確率を変えた場合のブリーチングの形成形態の違いを検討した結果を Fig. 9 に示す。(a) は X 軸方向と X 軸に 45° の方向の形成確率比を 2/5 とした場合を、(b) は 10/1 と与えた場合を

(a) X-Direction/45°-Direction = 2/5

(b) X-Direction/45°-Direction = 10/1

Fig. 9. Effect of formation probability on the morphology of breaching.

示している。(a) では X 軸方向の深さに拘らず X 軸に 45° の方向のブリーチングが認められ、深くなるに従い X 軸方向の成長は認められなくなるのに対し、(b) は主として X 軸方向のブリーチングが生じており、45° 方向のブリーチングは基材からある深さの領域でのみ認められている。実機のブリーチングの調査結果は既に Fig. 2(a) に示したが、この結果でみる限り、実機はシミュレーション結果の (b) に類似している。このことから、実機ではブリーチングは X 軸方向に優先的に形成したものと考えられる。この X 軸方向は、Al クラスターの拡散方向である。また、本供試材においては凝固時のデンドライトの成長方向でもあり、結晶方位としては $\langle 001 \rangle$ 方向に相当する。ブリーチングの形成がこの結晶方位に依存するのか、単に拡散方向に依存するのか、あるいは形成確率の温度勾配方向依存性によるものかは今後の検討課題としたい。

4 結 言

実機のコーティング層の損傷および劣化形態を調査し、その劣化過程をシミュレートする手法についての検討を行った。その結果、実機で生じるコーティング層の寿命を決める指標であるブリーチングの形成を、Al クラスターの拡散モデルを用い、モンテカルロシミュレーションによりほぼ再現することができた。今後、さらに、実機の温度分布の解析結果、本材料系の物理定数の計測結果、および劣化相形成の機構を解明することにより、また、さらに実機データの充実を図ることにより、より実機条件に近い物理モデルの構築を図り、精度よくコーティング層の寿命を予測できる

技術の開発を推進したい。

主な結果をまとめ以下に示す。

(1) 実機コーティング層の劣化形態を Al クラスタの拡散モデルを用いたモンテカルロシミュレーションにより再現することができた。

(2) このシミュレーションを用い解析した結果,

(a) ブリーチングが優先的に形成する温度域が認められた。

(b) ブリーチングの形成に表面温度および温度勾配依存性が認められた。温度勾配がある場合, この形成量がピークを示す表面温度は高温側に移行し, また, 量も多くなる傾向を示した。

(c) ブリーチングの形成確率に方位依存性が認められ, 拡散方向に最も高くなる傾向が認められた。

(平成4年12月3日 日本材料学会第30回高温強度記念シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) P. W. Schilke, A. D. Foster, J. J. Pepe, GE Turbine Reference Library, GER-3569A (1989).
- 2) W. Esser, B. Deblon, N. Czech, "Life assessment & repair technology for combustion turbine hot section components", EPRI GS-7031, 313 (1990).
- 3) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 村上 格, 藤山一成, 岡部永年, 材料, **41**, 1724 (1992).
- 4) T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 142 (1986) ASM, Ohio
- 5) W. Gust, M. B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius, and B. Predel, Phys. Stat. Solidi, A, **64**, 187-94 (1981).

書 評

“パーコレーションの科学”

小田 垣 孝 (著)

(1993年, (株)裳華房発行, A 5 判, 131ページ, 2575円)

パーコレーションは, 「浸透」を意味する用語であるが, 1957年に Broadbent と Hammersley により, 系の要素のつながりを一般化するための新しい概念として提唱されたものの呼称で, スケーリング理論, 繰り込み群, 確率過程伝導等の多岐にわたる学問分野で応用され, 長足の進歩を遂げている。さらに, 近年のコンピュータの発達とあいまって, 各種数値計算法やシミュレーション技術が著しく発展し, これらがパーコレーションの基礎と応用に関する研究の推進に大きく貢献している。

本書は, この新しい概念について判り易く解説したもので, 格子のパーコレーション, クラスタ解析とスケーリング理論, 繰り込み群, 連続空間パーコレーション, 動的パーコレーション等について基本的な重要項目が, 系統的によくまとめられている。また, 最後に, 「成長過程と伝染病」, 「情報の伝ばと局在」, 「高分子のゲル化」, 「インバージョンパーコレーション」など, いくつかの応用例についても詳細に紹介されており, この概念を現実の問題に応用する場合の大きな指針を与えてくれる良書と思われる。なお, 本書は, 複数の大学で行われた集中講義の講義ノートをもとに編集されたもので, 各章ごとに演習問題や解答も示されており, この分野の初学者にも読み易く, かつ前述のとおり基礎と応用の両面について, コンパクトに効率的な編集がなされている点は特筆に価するものと思われる。

(立命館大学理工学部 酒井 達雄)