高温ガスタービン動翼用 高耐食均一コーティング技術

児島慶享^{*1)} 山口 静^{*2)} 福井 寛^{*3)}
笹田哲男^{*4)} 鳥谷 初^{*4)}

1. はじめに

発電用ガスタービンでは効率向上をめざし、燃焼ガス温度が高くなり、高温燃焼ガスに曝される部品(例えば、静翼や動翼など)では高温での強度が高い耐熱合金⁽¹⁾が用いられる。しかし、高温強度を高めた合金は強度向上に寄与するAl, Tiを増やし、耐食性に有効なCrが少なく、動・静翼の高温腐食による減肉損傷が生じ易くなる⁽²⁾。そこで、従来から燃焼ガスに曝される翼表面には高温腐食を防止する耐食コーティングが実施されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

最新型の1300℃級高温ガスタービンの動翼では、耐熱合金の耐熱性の不足を補う冷却技術が非常に重要で、より少ない冷却空気でも翼基材の温度を低くするため図1に示す内部に複雑な形状の冷却通路を設けた冷却性能の高い翼となる⁽⁵⁾。翼内部の冷却通路もその表面が腐食した場合、通路のつまり、表面の熱伝達の低下により冷却性能の大幅な低下を招き、動翼の溶損という大きな問題となる。従来の耐食コーティングである溶射による合金コーティング⁽³⁾、粉末パック法によるNiAlコーティング⁽⁴⁾では図1の数mmの狭い部分の冷却通路への均一なコーティングができず高温ガスタービン用動翼の成立性の大きなネックになっていた。

そこで本開発ではコーティング原料をガスで供給する化学蒸着(CVD)に着目し、新しいアイデアによる冷却通路への均一コーティング技術の開発に着手した。従来の工具等のハードコーティングのCVDでは処理温度が高く、耐熱合金の熱処理と整合しない。そこで、本開発では処理温度が低く、かつ、複雑な形状の冷却通路への均一なコーティングを可能とすることが課題となる。これらの課題に対し、低次塩化物を原料とし、ガス流速制御方式の新しいCVDを開発

図1 高性能冷却型のガスタービン動翼。

し、そのプロセス確立に成功した。更に、本開発技術を開発した1300℃級高温ガスタービンの動翼に初めて適用し、商業ベースでの長時間稼働にてその有効性を明らかにした。

2. 開発技術の内容

(1) CVD プロセス条件の確立

図2は、開発したCVD装置の概要を示す。本装置は減圧雰囲気中に保たれたSi₃N₄製の反応容器中のCVDを行う外

図2 動翼冷却通路コーティング用CVD装置の概要図。

* 株式会社日立製作所
日立研究所：1)主任研究員 2)技師 3)主管研究員
日立工場：4)主任技師
Coatings for Hot Corrosion Protection of High Temperature Gas Turbine Bucket; Yoshitaka Kojima, Shizuka Yamaguchi, Yutaka Fukui, Tetuo Sasada, Hajime Toriya (Hitachi Ltd.)
1994年1月31日受理

図3 CVD 処理温度とコーティング厚さとの関係。

熱式減圧CVDで、その特長は、ガス変成室で高次塩化物(AlCl_3)を約900°Cの溶融Al表面で反応させ($2\text{Al} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{AlCl}$)、常温では不安定である低次塩化物(AlCl)を原料ガスとして形成することである。高次塩化物のAl析出反応($2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Al} + 6\text{HCl}$)の温度が1200°Cであるのに比べ、低次塩化物は1000°C以下の低い温度で容易に分解し($3\text{AlCl} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlCl}_3$)Alを析出する。したがって、Ni基耐熱合金の溶体化温度(1000°C以上)より低い温度でCVDができ、熱処理条件と整合することが新しいポイントである。

図3は動翼の冷却通路を模擬した試験片を用いて、均一コーティングの最適化検討を行った結果である。出口部のコーティング厚さ(t_o)および、出口部と入口部(t_i)の厚さの比(t_o/t_i)と処理温度との関係を示す。出口部のコーティング厚さは900~925°Cで最大となり、975~1000°Cで最小となり、1000°C以上では再び大きくなっている。一方、出口部と入口部の厚さの比(t_o/t_i)は温度が高くなるにつれて大きくなり、950~1000°Cで最大(0.7)となり、1025°C以上では再び小さくなる。

t_o/t_i におよぼすチャンバー内圧力の影響を調べた結果、5~40 Torrまでは圧力の増加とともに t_o/t_i は大きくなり、40 Torr以上では急激に小さくなった。80 Torrでは t_o/t_i はほぼ0になり出口部にはコーティング層が形成されなかった。また、処理温度が950°Cの場合、 t_o/t_i は20~40 Torrで最大値(0.7)となった。

これらの検討結果から、翼の冷却通路に均一な厚さのコーティングを形成する最適条件として、温度が950~1000°C、チャンバー内圧力が20~40 Torrが適していることが分かった。また、最適温度範囲はNi基耐熱合金の溶体化温度以下で熱処理条件と整合する。

図4は処理温度975°C、チャンバー内圧力20 Torrの最適条件で形成した出口部の試験片の断面組織を示す。コーティング厚さは約20 μm で、深さ方向にほぼ均一にAlが認められる。X線回折結果ではNiAlの回折線が認められた。このNiAlは試験片による高温腐食試験で優れた耐食性を示した。

本法におけるコーティングはCVDによりNi基耐熱合金の表面にAlが析出すると同時にAlが基材中に拡散し、

図4 コーティング層の断面組織。

NiAl化合物を形成する。したがってコーティング厚さを決めるのは基材表面へのAlの析出速度、あるいはそのAlが基材中へ拡散する速度である。950~1000°Cで均一な厚さのコーティングが形成できた理由として、低次塩化物(AlCl)の分解反応($3\text{AlCl} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlCl}_3$)の速度が遅くなり出口部に至るまでのAlClの消耗が少なかったためである。このような低次塩化物を用いたCVDプロセス条件の確立により、冷却通路の入口部から出口部まで均一な厚さのNiAl化合物から成る耐食コーティングが形成できた。

(2) モデル翼による検証

翼の冷却通路を模擬した試験片の場合、入口部から出口部までのすべての部分において断面積が一定である。しかし、動翼ではその形状的な制約あるいは冷却効率の点から冷却通路の各部の断面積は必ずしも一定ではない。図5はモデル翼での冷却通路の入口から出口までの各部の断面積を示す。

図6(a)~(c)はモデル翼の冷却通路の断面積の変化を模式的に示す。第一パスでは断面の変化が少ないため一定の断面(図6(a))、第二パスでは出口部のピンフィン冷却部に相当するところに断面積の大きい部分を設けた(図6(b))。第一、第二パスとも一定の断面積の部分では流速は処理条件(ガス流量、温度、圧力)により同じ値になる。しかし、流速の解析結果、第二パスでは出口部で断面積が大きくなっているた

図5 モデル動翼内部の冷却通路の断面積。

図6 動翼の冷却通路のモデル図。

図7 モデル動翼を用いたコーティング結果。

め、出口部の流速が小さくなり、雰囲気からの逆流が予想される。雰囲気からの逆流ガスは出口部のコーティング条件を大幅に変化させ、入口と出口部とのコーティング厚さの均一性を損なう。このため新しいアイデアとして第二パスの出口に逆流防止治具を設け出口と入口部との断面積を同一にする流速制御方式により(図6(c))、流速の低下による雰囲気からの逆流を防止した。

図7は解析結果に基づく本開発のポイントの逆流防止治具による流速制御方式の効果をモデル翼で検証した結果である。逆流防止治具なしの場合、第二パスの出口部ではコーティングされなくなってしまうが、本法で開発した流速制御方式では出口部でもコーティングが十分可能になる。特に、断面積が大きく変化するピンフィン冷却部において、開発目標である入口部の約50%厚さのコーティングを可能にする本開発コーティング技術は、従来の粉末パック法では全く困難であった冷却通路だけでなく、最も複雑な形状のピンフィン部まで耐食コーティングできる画期的なプロセスとなり、高温ガスタービン用動翼の成立に大きく貢献するものとなる。

3. 実機ガスタービンによる信頼性評価と実績

1300℃級高効率高温ガスタービン用のNi基耐熱合金製の動翼に本開発技術を適用した。図8はコーティング動翼の外観と内部冷却通路の観察用の切断翼を示す。なお、翼の外側

コーティング動翼の外観

冷却通路観察用切断翼

50mm

図8 1300℃級ガスタービン用コーティング動翼。

表面には減圧雰囲気中プラズマ溶射で耐食合金をコーティングした。

本プロセスによって作製した動翼(88本)は1300℃級ガスタービンの3年間の商用運転に供した。運転後の切断調査の結果、コーティングなしでは表面損傷が予想される冷却通路の表面に腐食等の損傷は全く認められず、ミクロ組織観察でもコーティング層は健全であった。したがって、本開発技術は高温長時間でも動翼の冷却性能の低下が生じない高性能高信頼性動翼を実現する上で非常に重要なものであることを確認した。

4. む す び

従来方法では困難であった高性能冷却翼の複雑な形状の冷却通路の表面への均一な厚さのNiAl耐食コーティングを実現できる低次塩化物($AlCl_3$)を用いた流速制御方式の画期的な新しい化学蒸着(CVD)技術を開発した。この新技术を適用した1300℃級高温ガスタービンの動翼は3年間の商用運転にて、冷却通路の耐食コーティングの有効性が確認でき高い評価を受けている。本技術の展開は、1300℃級のガスタービンに限らない。更に高効率となる1400～1500℃の新しいガスタービンにおいては、動翼の冷却性能向上のため冷却通路の形状が益々複雑化するため、本開発技術は唯一のコーティング技術として大きく期待されている。

5. 特 許

特開平1-159376など出願12件。

文 献

- (1) R. W. Fawcely: *The Superalloys*, John Wiley & Sons., (1972), p. 19.
- (2) G. C. Booth: *Mate. Scie. and Tech.* **12**, No. 3(1986), 274.
- (3) 児島慶享, 他: 溶射, **28**(1991), 1.
- (4) G. Llewelyn: *ASTM Special Publ.* No. 241(1967), 3.
- (5) 瀧花清作, 他: 日立評論, **72**, No. 6(1990), 49.