



プラズマ溶射を用いた熱遮へいコーティングの
耐酸化性・耐はく離性の向上

(課題番号 13450041)

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者 庄子 哲雄
(東北大学 大学院工学研究科 教授)

目次

はしがき	i
研究組織	i
研究経費	iii
研究発表	iii
1. 学会誌等	iii
2. 解説	iv
3. 国際会議での発表	v
4. 国内会議での発表	v
5. 招待講演	vi

研究成果

- A. 熱遮へい／ボンドコート界面における熱成長酸化物の動力学に基づく熱遮へいコーティングの経年劣化機構の解明
- B. MCrAlYCeSi ボンドコートを用いた耐酸化・耐はく離性に優れた熱遮へいコーティングの開発
- C. ボンドコートをレーザー再溶融した熱遮へいコーティングの酸化特性および界面強度評価

参考資料

はしがき

高温・長時間の極めて過酷な条件で使用される熱遮へいコーティング(TBC)においては、劣化機構の解明・寿命向上のための材料選択が極めて重要である。これまでトップコートである TBC には、イットリア安定化ジルコニアが用いられ、大気圧プラズマ溶射で施工されることが一般的であった。また、基材と TBC の間には接合力の向上および耐酸化、耐硫化を目的に MCrAlY (M は Fe, Co, Ni の単独あるいは複合添加) と呼ばれる材料が主に使用されてきた。しかし、これらの材料および施工プロセスについては、従来からの経験により選定されており、最適な材料選択、施工条件と言いは難しい。TBC の劣化には脱落やはく離が挙げられ、この劣化メカニズムについては、これまでに多くの研究者により提案されてきた酸化層厚さの増加に伴う熱応力が主要因と考えられていた。しかし、研究代表者らの研究により反応層厚さの増加のみではなく TBC/MCrAlY 界面に生成する酸化層内の気孔率の増加、および TBC 内部に発生する微小き裂の増加が重畳することによりき裂が発生し、はく離に至ることがわかってきた。すなわち、緻密でかつ化学的に安定で、気孔の少ない酸化層を実現できれば TBC の寿命を向上させることが可能と考える。すなわち、耐酸化性に優れ、かつはく離等の生じない皮膜の開発が重要な役割を担う。

緻密で気孔の少ない酸化層を得るためには、プラズマ溶射条件の制御や溶射材料の最適化等により変化させることが可能である。そこで、施工プロセス面および溶射材料面から TBC の耐酸化性・耐はく離性の改善を試みた。プロセスからのアプローチとし、プラズマ溶射条件の制御、およびボンドコート表面のレーザ再熔融技術を試みた。さらに、材料面からのアプローチでは、ボンドコート材料の化学組成に着目し、活性元素である Ce や Si を数%添加し、耐酸化性・耐はく離性の改善を図った。このような TBC の改善を材料面・プロセス面双方から追求した例はほとんどなく、本技術の確立により極めて高価なガスタービン動翼の長寿命化が図れ、メンテナンス費用等の軽減、さらなる高温化、高効率化が図れる。また、これまで多くの研究者により TBC 劣化メカニズムや余寿命予測法が提案されているものの、TBC を構成しているトップコート、ボンドコートの組成に着目した寿命改善を実施した例はあまり見受けられない。さらに施工方法についてはこれまでのプラズマ溶射法から電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)に変えた例は多く報告されているが、プラズマ溶射法に比べ施工費が高いことから実験室レベルでの研究に留まっている。すなわち EB-PVD より安

価なプラズマ溶射法を施行条件の最適化により TBC 耐はく離性の改善を行った例は極めて少なかった。本研究では、始めに TBC の劣化メカニズムについて詳細な検討を行い、そのメカニズムを基にボンドコート組成、コーティングプロセスに着目した TBC 劣化の改善を図ったものである。本研究の成果により、TBC 部材にとって致命的な劣化である TBC のはく離・脱落の機序が解明され、材料・プロセスの観点から防止策の基盤を与えることができた。さらに開発したプロセスおよび材料により TBC の長寿命化が図れる。

研究組織

研究代表者: 庄子 哲雄(東北大学 大学院工学研究科 教授)

研究分担者: 西山 秀哉(東北大学 流体科学研究所 教授)

横堀 壽光(東北大学 大学院工学研究科 教授)

佐藤 岳彦(東北大学 流体科学研究所 講師)

小川 和洋(東北大学 大学院工学研究科 助教授)

海外研究協力者:

Oleg Solonenko(ロシア科学アカデミー 教授)

研究経費

平成 13 年度	12,500 千円
平成 14 年度	2,600 千円
計	15,100 千円

研究発表

1. 学会誌等

Kazuhiro OGAWA, Noritake GOTOH, Tetsuo SHOJI, Minoru SATO, "High Temperature Oxidation Behavior of the Interface Between Thermal Barrier Coatings and MCrAlY Bond Coatings", (Proceedings of APCFS & ATEM'01, (2001), 297-302)

Noritake GOTOH, Kazuhiro OGAWA, Tetsuo SHOJI, Hiroyuki TOGASHI, "Nondestructive Evaluation of High-Temperature Oxidation Behaviour in Thermal Barrier Coatings", (Proceedings of APCFS & ATEM'01, (2001), 303-308)

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イングの開発", (溶射, 第39巻・2号, (2002), 52-57)

Oleg SOLOENKO, Alexandr MIKHALCHENKO, Evgenii KARTAIEV, Kazuhiro OGAWA, Tetsuo SHOJI, "Model Studying Zirconia Droplet Deposition and

Solidification on Substrate Under Plasma Spraying: Theory and Experimental Verification", (The fifth JSME-KSME Fluids Engineering Conference Abstract, (2002), CD-ROM)

Kazuhiro OGAWA, Noritake GOTOH, Tetsuo SHOJI, "Growth kinetics of thermally grown oxide in thermal barrier coatings", ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES FOR GAS TURBINES, (2002), in press

小野木伯薫, 主森哲郎, 小川和洋, 橋田俊之, 庄子哲雄, 円山政秀, 富樫博之, 鳥越泰治, "熱遮へいコーティングの界面はく離挙動に及ぼす熱時効処理の影響", (材料, (2003), 印刷中)

Takehiko Sato, Oleg P. Solonenko and Hideya Nishiyama, "Optimization for Plasma Spraying Processes by Numerical Simulation", Thin Solid Films, Vol.407 (2002), pp.54-59.

佐藤岳彦, オレグ・ソロネンコ, 西山秀哉, "数値シミュレーションによるセラミック溶射プロセスの評価", 溶射, Vol.40, No.1 (2003), pp.9-13.

Takehiko Sato, Oleg P.Solonenko and Hideya Nishiyama, "Numerical Simulation of a Particle-laden Plasma flow in a Complex Configuration Under an Electromagnetic Field", International Journal of Multiphase Flow, Vol.29 (2003), pp.461-474.

2. 解説

小川和洋, "インピーダンス・スペクトロスコピーによる非破壊検査", (非破壊検査, 51巻, 5号, (2002), 275-280)

小川和洋, "YSZ/MCrAlYCeSi 熱遮へいコーティングの高温酸化挙動", (溶射技術, 22巻, 2号, (2002), pp.37-44)

佐藤岳彦, "プラズマ流と粒子-相互作用を観る-", 溶射, Vol.39, No.2 (2002), pp. 65-71.

3. 国際会議での口頭発表

Kazuhiro Ogawa, Takashi Masuda, Tetsuo Shoji, "Kinetics of Thermal Grown Oxide at Interface Between Thermal Barrier Coatings and MCrAlY Bond Coatings", (International Thermal Spray Conference 2001, Singapore, (2001), 187-194))

Kazuhiro Ogawa, Toshiki Kato, Tetsuo Shoji, "Improvement of Interface Bond Strength Between Ceramic Thermal Barrier Coatings and Metallic Bond Coatings", Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002, Germany, (2002), 900 - 904

Kazuhiro OGAWA, Noritake GOTOH, Tetsuo SHOJI, Hideki CHIBA, "Mechanistic Analysis for Degradation of Thermal Barrier Coatings", Proceedings of the International Conference on Advances in Life Assessment and Optimization of Fossil Power Plants, Orlando, USA, (2002)

Kazuhiro Ogawa, Toshiki Kato, Tetsuo Shoji, "Improvement of Bonding Strength for Interface Between Thermal Barrier Coatings and Bond Coatings", Proceedings of the International Conference on Advances in Life Assessment and Optimization of Fossil Power Plants, Orlando, USA, (2002)

Noritake GOTOH, Kazuhiro OGAWA, Tetsuo SHOJI, Hideki CHIBA, "NDE of Degradation in Thermal Barrier Coatings Under The Influence of a High Temperature Environment", Proceedings of the International Conference on Advances in Life Assessment and Optimization of Fossil Power Plants, Orlando, USA, (2002)

4. 国内学協会での発表

小川和洋, 後藤憲毅, 庄子哲雄, "TBC/MCrAlY 界面の高温酸化挙動評価", 日本溶射協会第 73 回(平成 13 年春季)全国講演論文集, 大阪, (2001), 31-32

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", 日本溶射協会第 73 回(平成 13 年春季)全国講演論文集, 大阪, (2001), 33-34

小川和洋, 後藤憲毅, 庄子哲雄, "YSZ/MCrAlYCeSi 熱遮へいコーティングの高温酸化挙動評価", 日本溶射協会第 74 回(平成 13 年秋季)全国講演論文集, 名古屋, (2001), 39-40

小川和洋, 後藤憲毅, 庄子哲雄, "TBC/MCrAlY 界面の高温酸化挙動評価(第2報)

”, 日本溶射協会第 75 回(平成 14 年春季)全国講演論文集, 大阪, (2002), 43-44

丹野昌利, 加藤俊樹, 小川和洋, 庄子哲雄, “熱遮へいコーティング/ボンドコーティング界面における密着強度の改善”, 日本機械学会 2002 年度年次大会講演論文集 Vol.2, 東京, (2002), 223-224

小野木伯薫, 主森哲郎, 小川和洋, 橋田俊之, 庄子哲雄, 円山政秀, 富樫博之, 鳥越泰治, “熱遮へいコーティング/ボンドコーティング界面における密着強度の改善”, 日本機械学会 2002 年度年次大会講演論文集 Vol.2, 東京, (2002), 225-226

丹野昌利, 小川和洋, 庄子哲雄, 左相玉, 大森明, “レーザー再溶融した熱遮へいコーティングの耐酸化性評価”, 日本機械学会平成 14 年度材料力学部門講演会論文集, 宇部, (2002), 529-530

佐藤岳彦, オレグ・ソロネンコ, 西山 秀哉, “数値実験によるセラミック溶射プロセスの評価”, 日本溶射協会第 75 回(2002 年度春季)全国講演大会講演論文集, (2002), pp.47-48.

佐藤 岳彦, オレグ・ソロネンコ, 西山 秀哉, “数値シミュレーションによるセラミック溶射プロセスの評価”, 2002 年 11 月 1 日, 第 14 回流体科学研究所発表会

5. 招待講演

佐藤岳彦, “プラズマ溶射の数値実験による最適化”, プラズマプロセスシミュレーション研究会, 2002 年 1 月 24 日 .

Takehiko SATO, “Control System Performance of a Plasma Jet and Numerical Evaluations of Plasma Spraying Processes”, ソウル国立大学原子力工学科, 2002 年 5 月 13 日

佐藤岳彦, “プラズマ溶射プロセスの数値シミュレーションによる表面改質, 成膜評価”, 平成 14 年度第 1 回静電気学会研究委員会, 2002 年 8 月 31 日

佐藤岳彦, オレグ・ソロネンコ, 西山秀哉, “数値シミュレーションによるプラズマ溶射プロセスの評価”, (社)溶接学会アドホック研究会 2002 年 11 月 22 日

A. 熱遮へい／ボンドコート界面における熱成長酸化物の動力学に基づく熱遮へいコーティングの経年劣化機構の解明

目次

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 熱遮へいコーティングの構造および機能	2
1-3 熱遮へいコーティングの経年劣化研究の現状	2
1-4 研究の目的と本論文の構成	3
第1章 参考文献	12
第2章 熱成長酸化物の生成・成長挙動と高温 in-situ インピーダンス計測	13
2-1 はじめに	13
2-2 時効処理による熱成長酸化物成長評価	13
2-2-1 供試材および熱時効処理条件	13
2-2-2 熱成長酸化物の厚さ測定結果及び考察	14
2-2-3 熱成長酸化物の速度論的評価	15
2-3 インピーダンススペクトロスコーピー法を用いた熱成長酸化物の物性評価	16
2-3-1 実験方法	16
2-3-2 インピーダンス特性と物性評価	17
2-4 まとめ	18
第2章 参考文献	27
第3章 熱成長酸化物の構造及び組成評価	28
3-1 はじめに	28
3-2 界面に形成される熱成長酸化物の形態観察と元素分析	28
3-3 XRD による化合物の同定	29
3-4 まとめ	30
第3章 参考文献	42

第4章 熱成長酸化物の生成・成長機構の解明	43
4-1 はじめに	43
4-2 白金(Pt)マーカー試験	43
4-2-1 実験方法	43
4-2-2 結果及び考察	44
4-3 TBC 有材および TBC 無材の TGO の生成・成長過程とモデリング	44
4-4 まとめ	46
第4章 参考文献	54
第5章 インピーダンススペクトロスコピー法を用いた TBC システムの経年劣化予測	55
5-1 はじめに	55
5-2 インピーダンススペクトロスコピー法と逆問題解析を利用した TGO の物性値評価に関するこれまでの研究	55
5-3 1000℃環境下におけるインピーダンス測定に対する逆問題解析の可能性	56
5-3-1 1000℃環境下における TBC 有材のインピーダンスモデル	56
5-3-2 逆問題解析による物性値評価	57
5-4 まとめ	58
第5章 参考文献	63
第6章 結論	64
Appendix	68

第1章 序論

1-1 はじめに

近年、温室効果ガスと呼ばれる大気中の二酸化炭素 (CO₂)、メタン、フロン等の濃度が徐々に増加し、地球全体の平均気温を上昇させ、地球規模での気候の変化をもたらしている。このような温暖化現象は世界各地で自然生態系を変化させるだけではなく、農産物の生産に影響を及ぼしたり、また海面水位の上昇を招いたり、自然環境や社会環境に大きな影響を与えるものと危惧されている。

各種温室効果ガスの中でも、温暖化に最も大きな影響を与えているものは CO₂ であり、石炭や石油といった化石燃料の消費が CO₂ 増加の主要因となっている。大気中の平均 CO₂ 濃度はイギリスから始まった産業革命以前では 280ppm 程度であったと推定されているが、その後の化石燃料の使用量増加に伴い上昇し続け、現在では 350ppm を超えており、さらに年 0.5% の割合で増加していると推測されている。そのため、地球環境保護のために、温室効果ガスの排出量抑制の動きが国際的に高まっている。

一方、石油、石炭あるいは天然ガスに代表される化石燃料は、その量に限りがあることが知られている。特に石油においては、1997 年現在での可採年数が約 41 年であるといわれている。それに付け加え、我が国は天然エネルギー資源に非常に乏しく、エネルギー供給の輸入依存度は約 8 割であり、石油に限って言えば、ほぼ 100% 近くを輸入に頼っているのが現状である。これらのことから、我が国では一次エネルギーの消費を抑えることも非常に重要な課題となっている。

これらの地球環境保護や省エネルギーといった観点から、化石燃料を大量に使用する火力発電においては、その高効率化が強く求められ、それに伴い火力発電用ガスタービンのタービン入口ガス温度(TIT: Turbine Inlet gas Temperature)を上昇させる技術が積極的に研究・開発されている。近年の TIT の変遷を図 1-1⁽¹⁾に示す。ここ 20~30 年で TIT は大幅に上昇し、それに伴い熱効率も大きく改善してきた。現在、最も先進的な火力発電用ガスタービンである 1500℃級コンバインドサイクル発電においては、その熱効率は 50% にも達する。しかしその反面、ガスタービン第一段動翼の表面温度は 1000℃以上に到達し極めて過酷な使用環境、使用条件となる⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。このように TIT の高温化に伴い熱効率は上昇するものの、タービン動翼はより過酷な条件下で使用されることからそれに耐え得る材料の選定が必要である。このため、タービン動翼に使用される材料は図 1-2⁽⁵⁾に示されているように変遷しつづけ、現在、先進的火力発電用ガスタービンの動翼においては Ni 基超合

金基材上に熱伝導率の低いセラミックスを用いた熱遮へいコーティング(TBC : Thermal Barrier Coating)を施す技術が必要不可欠となっている。

1-2 熱遮へいコーティングの構造および機能

1100℃級、1300℃級などの火力発電用ガスタービン動翼では、基材表面に耐酸化・耐硫化を目的とした金属コーティングが施されてきた。しかし、先進火力発電用ガスタービンでは、従来の金属コーティングだけでは、熱から基材を保護することができず、熱伝導率の低いセラミックスを用い、基材の温度を低減することが可能な TBC システムの使用が必要不可欠とされている。

一般的な TBC システムの構造を図 1-3 に示す。TBC システムとは Ni 基超合金の上にボンドコートとして MCrAlY (M は Ni、Co あるいはそれらの複合) と呼ばれる合金を減圧プラズマ溶射により施工し、その上にトップコートとしてイットリア安定化ジルコニア (YSZ : Yttria Stabilized Zirconia)、を大気圧プラズマ溶射により施したものである。ボンドコートの役割として、基材である Ni 基超合金とトップコートとの密着性の強化、および表 1-1⁽⁶⁾に示されるような、酸化、腐食環境からの基材の保護があげられる。一方、トップコートの役割としては、高温環境中から基材へと伝わる熱を低減させることで、熱から基材を保護するということが挙げられる。

このような TBC システムを構築すれば、図 1-4 に示すように 2 つの効果が期待できる。従来のコーティングシステムと TBC システムが施された材料が、同様の温度 (T_{g1}) で使用されている Case I の場合、TBC システムの施された材料ではトップコートの温度低減効果により、金属部分表面温度を ΔT_1 だけ低減でき安価な合金基材を使用することができる。コーティング下の金属表面温度が同等であると仮定した Case II の場合、 T_{g2} の高温燃焼ガス中での使用が可能となり、 ΔT_2 の温度上昇が可能となり高温化による高効率化が図れる。

1-3 熱遮へいコーティングの経年劣化研究の現状

前述したように、TBC システムは基材温度低減、あるいは、使用温度上昇を可能にする⁽⁷⁾。しかし、高温環境中で長時間使用することによって、図 1-5 に示すような界面剥離、き裂、あるいは TBC の剥奪が生じ、これにより基材が耐用温度を超えた環境に曝され、基材が破壊し、最終的には大事故につながるものが危惧される。

TBC を運用していく上での安全性・信頼性の向上や TBC の張替えコスト低減といった観点から、TBC の長寿命化が望まれており、TBC の長寿命化を目的とした研究が盛んに行われている。この際、TBC の長寿命化を達成するためには、TBC 劣化機構を解明し、材料開発へのフィードバックを行うことが重要である。

一般に、TBC の劣化は高温環境下での使用により、TBC/MCrAlY 界面に熱成長酸化物 (TGO: Thermally Grown Oxide) が生成し、その熱応力により生じると考えられている。図 1-6 に走査型電子顕微鏡(SEM)のよる時効後の TBC/MCrAlY 界面近傍の断面観察例を示す。図 1-6 からわかるように TGO は大きく 2 つに分類され、一つは黒い層状の酸化物である Al_2O_3 で、もう一方は灰色の点在する酸化物で NiO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、あるいはスピネル(AB_2O_4 型酸化物)などで形成されている。本研究では以後、黒い層をアルミナ層、灰色の酸化物を混合酸化層と称する。TBC の劣化機構に関し、Wu ら⁽⁸⁾は、剥離の生じた面には NiO や $\text{Ni}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ の生成が見られ、この部分が TGO の中でも最も弱いことから TBC の破壊を助長していると述べている。Bartlett and Maschio⁽⁹⁾は TBC/MCrAlY の界面に生成する反応層の熱膨張ミスマッチによる熱応力で破壊が生じ、き裂の進展は、多くの場合、TBC 側で発生すると述べている。また、小川ら⁽¹⁰⁾の研究報告では、混合酸化層は多くの気孔を含有し、TBC/MCrAlY 界面に生成する TGO の熱膨張係数のミスマッチから起こる熱応力とこの気孔の相互作用により、TBC/MCrAlY 界面にき裂が生じていると報告している。

しかしながら、TBC システムの経年劣化に関しては、これまで多くの研究がなされてきたものの

- 1) TGO の生成・成長過程、特に混合酸化層が何故生成し成長するのか
- 2) 成長するとすればどのような成長則に従うのか
- 3) TBC の存在自体が TGO の成長に関与しているのか
- 4) TBC の劣化に関して最も支配的な因子が何であるか

など未解明の点も多い。

1-4 研究の目的と本論文の構成

上述のように TGO の生成が TBC の劣化に大きく関与していることが考えられるため、TBC/MCrAlY 界面の高温酸化メカニズムが TBC 劣化の原因解明には極めて重要であると考える。

高温酸化機構に関しては、Giggins ら⁽¹¹⁾により、図 1-7 に示されているように、Ni-Cr-Al 系の合金において、Al と Cr をある一定量以上含む合金を 1000、1100、1200°C で高温酸化させた場合、最外層にはアルミナのみが生成すると報告されているが、図 1-6 に示したように TBC/MCrAlY 界面に生成する酸化物はアルミナのみではない。一般にボンドコートとして使用されている MCrAlY 合金の場合、Ni、Cr、Al 以外にも Co、Y 等の金属元素を含んでいるため厳密には Ni-Cr-Al 系合金とは異なるものの、Al や Cr の含有量は、最外層にアルミナを生成させるのに十分な量を含んでいると考えられる。

また一般に、安定したアルミナは非常に小さい自己拡散係数を有しアルミナ内の金属イオンや酸素イオンの移動を抑制するため保護性酸化皮膜としての機能をもつことから、一度安定したアルミナ層が形成されれば、母地金属がそれ以上酸化しないように作用し、耐酸化性は向上する。

しかし、図 1-6 の結果はこれらの知見とは異なり、TBC/MCrAlY の界面には混合酸化層とアルミナ層が生成し、さらに混合酸化層はアルミナ層の上部に生成する。すなわち、これまでの知見とは異なる酸化メカニズムをとることが予想される。またこれまでの研究においては、トップコートである TBC の存在がどのように TGO の生成・成長に関わってくるかに関する検討例は無く、この点についても調査する必要がある。

そこで本研究では、TBC の劣化の原因であると考えられる TGO、特に混合酸化層の生成・成長過程を解明し TBC 劣化メカニズムを詳細に検討した。また、TBC の有無が TGO の生成・成長挙動に与える影響についても詳細に調査した。さらに、酸化機構の解明と共に重要なのが非破壊的な TBC の経年劣化予測であると考え、インピーダンススペクトロスコピー法及び逆問題解析を利用した TBC の経年劣化予測についても検討した。

本論文の構成を図 1-8 に示す。本論文は全 6 章からなり、第 1 章は序論として研究の背景、問題点を提起し、本研究の目的を述べた。第 2 章は TGO の生成・成長挙動評価およびインピーダンススペクトロスコピー法を用いた高温 *in-situ* におけるインピーダンス測定を行い、それにより得られた知見から速度論的評価および TGO の物性評価を行った。第 3 章においては SEM-EDX、XRD を用いて TGO の組成・構造分析を行い、TGO を詳細に観察した。第 4 章では Pt マーカー試験を行い、その結果と第 2、3 章で得られた知見をあわせて TGO 生成・成長のメカニズムをモデル化した。第 5 章ではインピーダンススペクトロスコピー法と逆問題解析を用いた経年劣化予測の可能性について検討した。第 6 章では得られた全ての知見をまとめ本研究の結論とした。

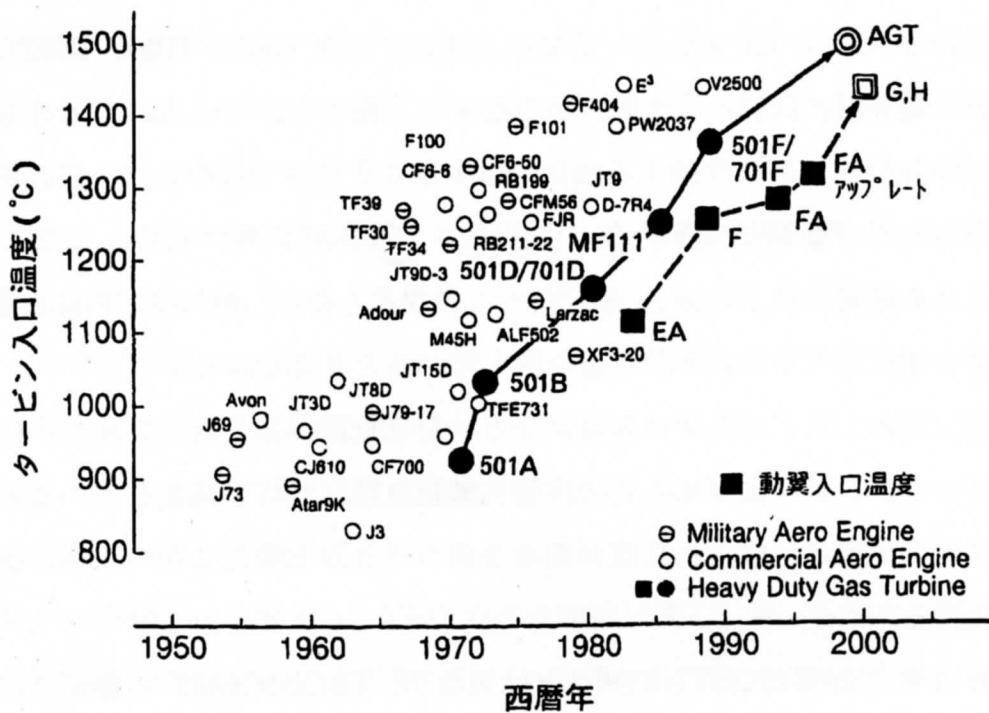


図 1-1 タービン入口ガス温度の変遷(1)

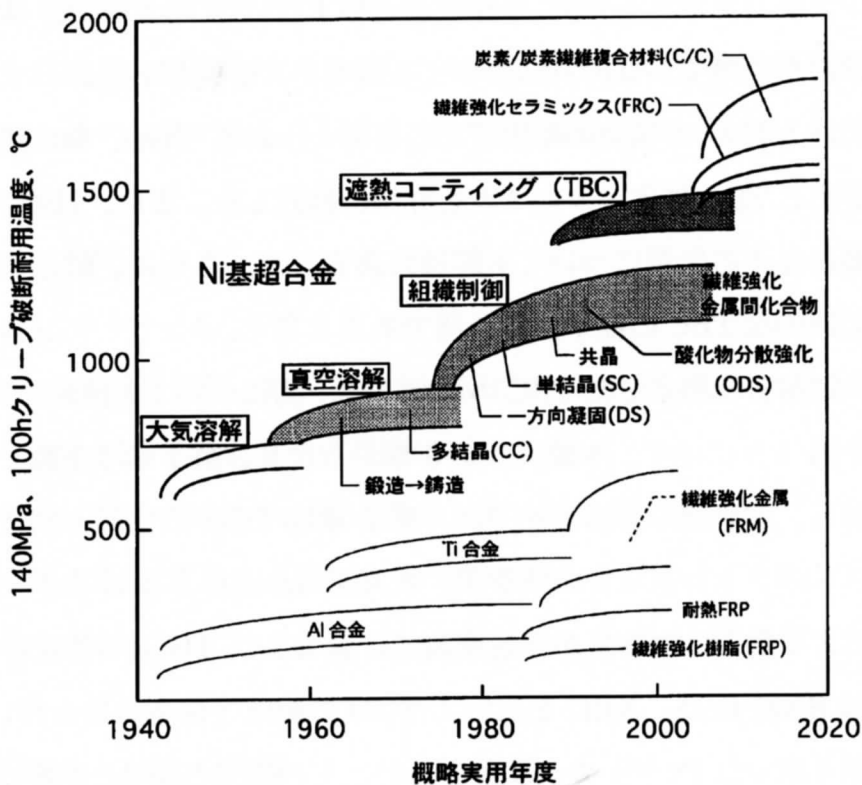


図 1-2 タービン翼材料の変遷(5)

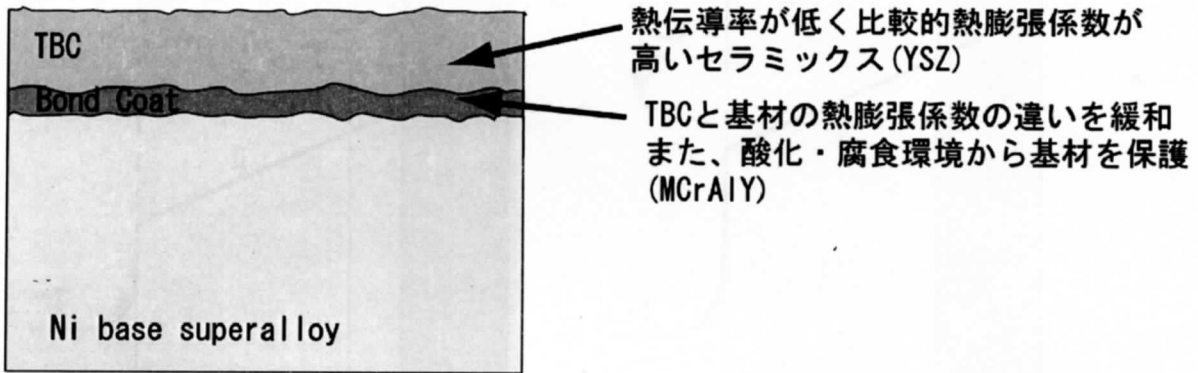
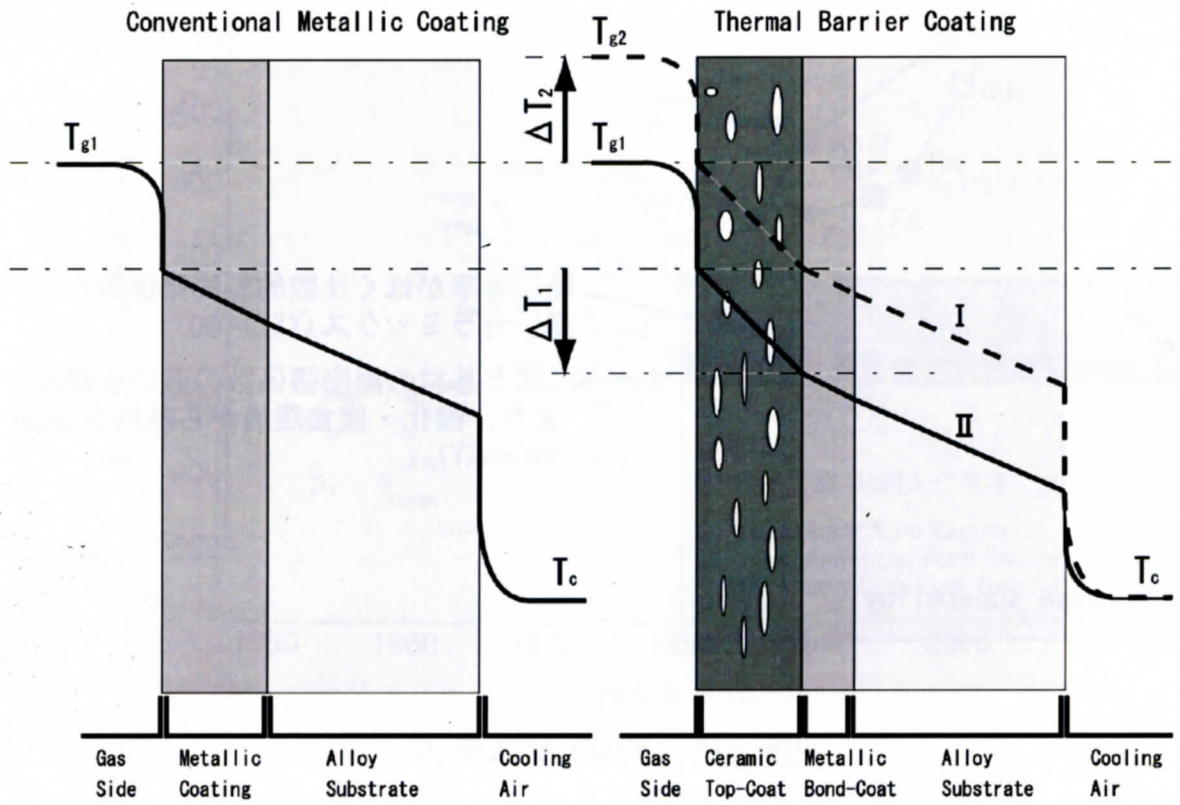


図 1-3 TBC システム

表 1-1 MCrAlY に含まれる各元素の役割

記号	元素	主要な特性と効果				
		耐硫化腐食性	耐酸化性	基材への拡散防止特性	使用最高温度	
M (Base metal)	鉄族 (Fe, Ni, Co) および高融点金属 (Ti, Zr, V, Ta, etc) の組み合わせ	Ni	×	○	○	982°C
		Co	○	×	○	871~927°C
		Fe	○	○	×	649~750°C
CrAl (Scale forming elements)	保護酸化皮膜を形成する元素 (Cr, Al)	Cr	低温側硫化腐食を改善、Al ₂ O ₃ 生成を安定させ、自らもCr ₂ O ₃ を形成。多いと延性低下、基材劣化を招く。			
		Al	硫化腐食に問題。Cr, Siによる補強が必要。自らもAl ₂ O ₃ を形成し、耐酸化性を改善、多いと延性低下、基材劣化を招く。			
Y (Scale modifying additives)	保護酸化皮膜の補強維持機能を有する元素	Y	Al ₂ O ₃ 、Cr ₂ O ₃ 酸化皮膜の剥離抑制効果を示す。			



断面図

TBCがあることにより

- Case I 燃焼ガスが同一温度の場合⇒金属表面温度を減少させ材料を長寿命化
- Case II 金属表面温度を統一した場合⇒入口ガス温度上昇により熱効率を増加

図 1-4 TBC の役割

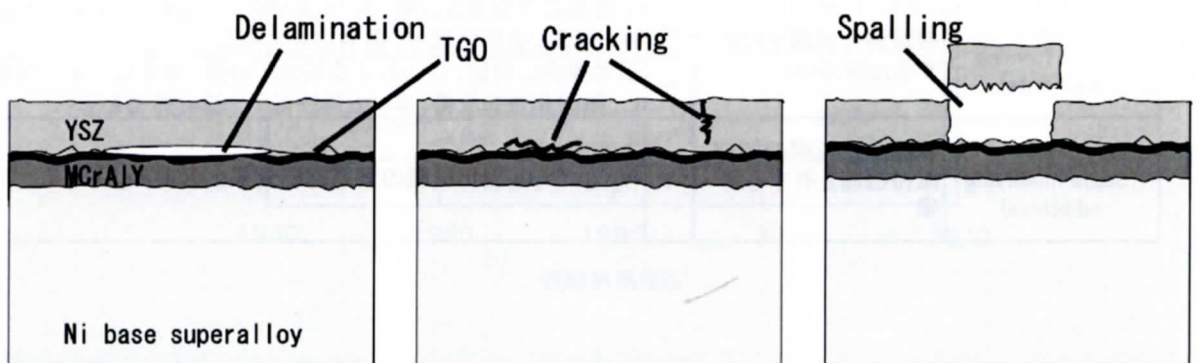


図 1-5 TBC の劣化

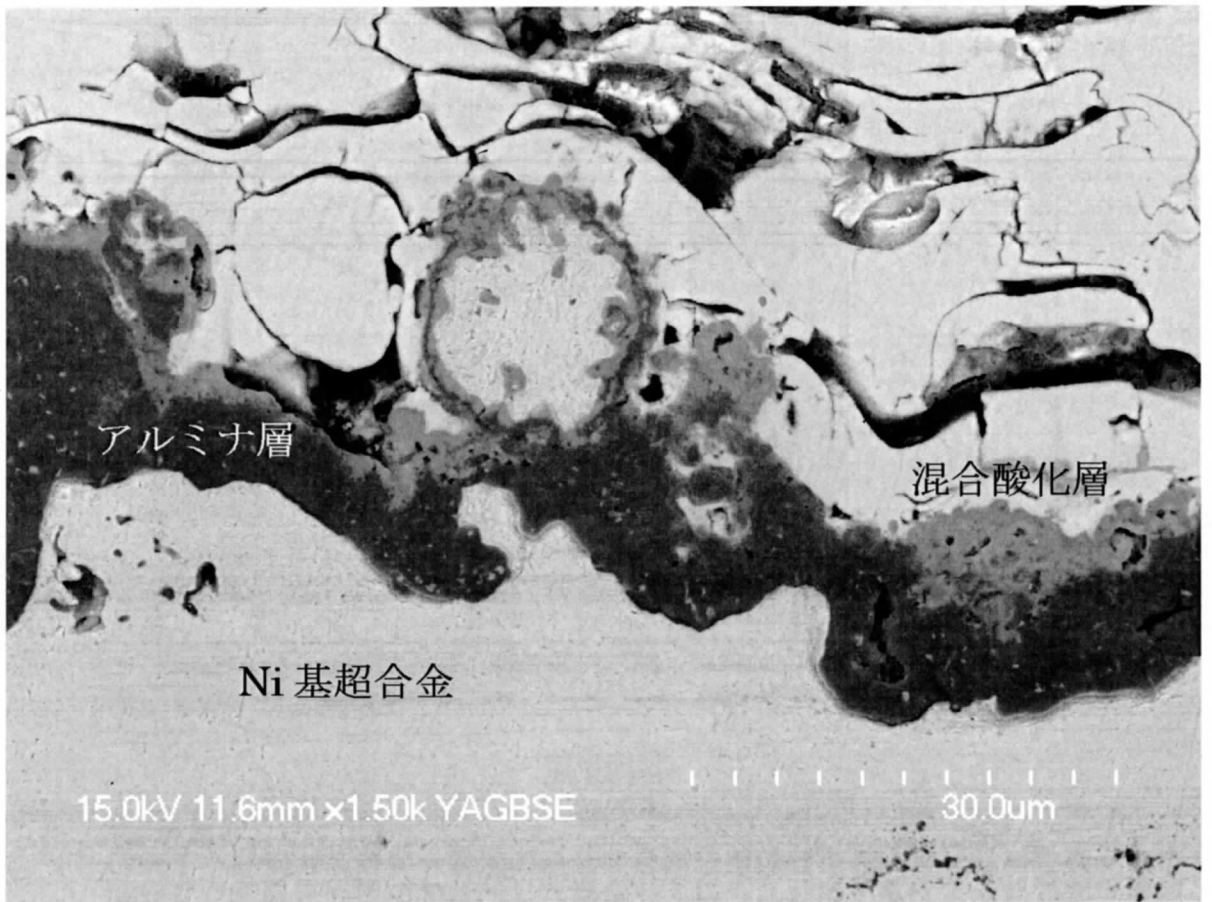
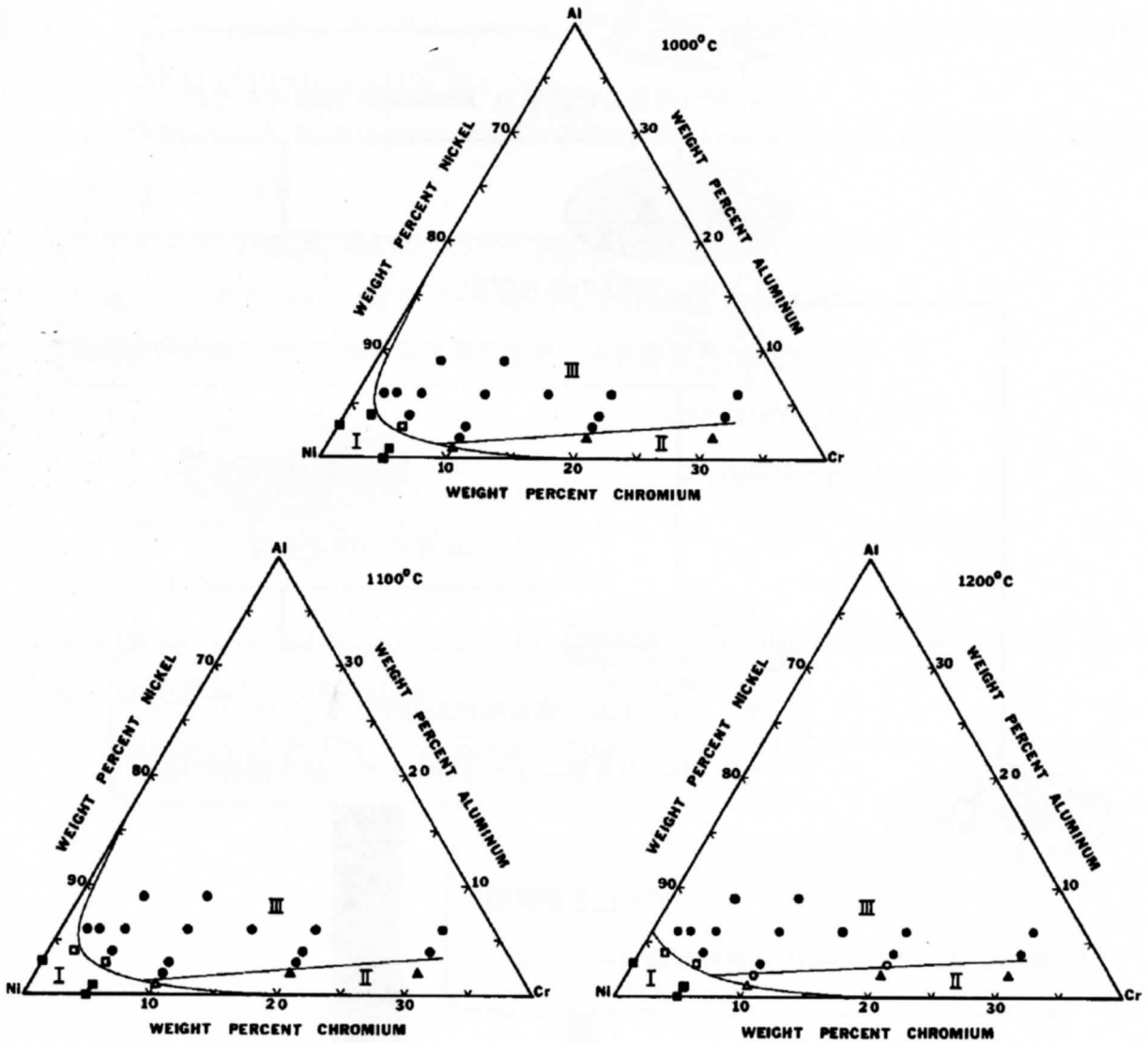


図 1-6 TBC/MCrAlY 界面に生成する TGO (1000°C-3000 時間時効材)



- (I) 最外層に NiO を形成しその下に Al₂O₃ や Cr₂O₃ を形成
- (II) 最外層に Cr₂O₃ を形成しその下に Al₂O₃ を形成
- (III) 最外層に Al₂O₃ のみを形成

図 1-7 酸素分圧 0.1atm 環境中において 1000, 1100, 1200°C で Ni-Cr-Al 合金を酸化させた場合の Oxide Map⁽¹¹⁾

熱遮へいコーティングの劣化機構の解明
及び
TBC の存在が TGO に与える影響

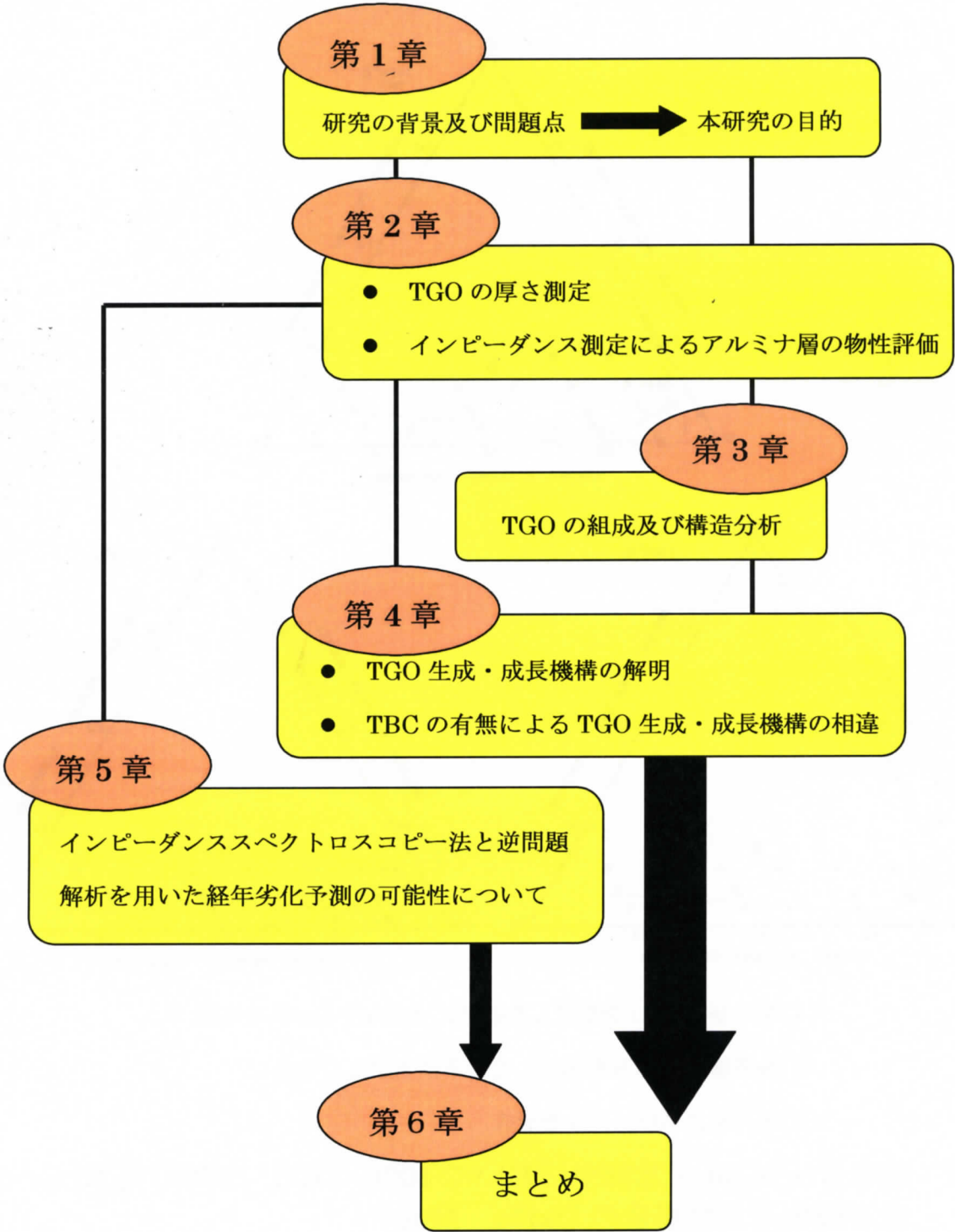


図 1-8 研究の流れ

第1章 参考文献

- (1) 吉葉正行, 日本ガスタービン学会誌, Vol.25, No.97 (1997), pp.57-64
- (2) Yuri. I, T. Hisamatsu, K. Watanabe and Y. Etori, J. of Eng. for Gas Turbines and Power, Vol.119 (1997), pp.506-511.
- (3) M. A. El-Masri, J. H. Magnusson, J. of Eng. for Gas Turbines and Power, Vol.106 (1984), pp.743-749.
- (4) A. Nitta, J. of JSME, Vol.99 (1996), pp.251-256. (in Japanese)
- (5) 大谷隆一, エネルギー・資源, Vol.18, No.1 (1997), pp.24-31.
- (6) 小川和洋, 東北大学大学院博士後期課程学位論文, (1999)
- (7) 吉葉正行, 日本ガスタービン学会誌, Vol.25, No.98 (1997), pp.80-87
- (8) B. C. Wu et al, J. Am. Ceram. Soc., Vol.72, No.2 (1989), pp.212-218
- (9) A. H. Bartlett, R. D. Maschio, J. Am. Ceram. Soc., Vol.78, No.4 (1995), pp.1018-1024
- (10) K. Ogawa, T. Masuda, T. Shoji, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2001, pp.187-194
- (11) C. S. Giggins, F. S. Pettit, J. Electrochem. Soc., Vol.118 (1971), pp.1782-1790

第2章 熱成長酸化物の生成・成長挙動と高温 in-situ インピーダンス計測

2-1 はじめに

TBC/MCrAlY の界面に生成する TGO は大きく分けて 2 種類の酸化層が認められる。これらは Al の酸化物であるアルミナ(Al_2O_3)と NiO、CoO、 Cr_2O_3 、あるいはスピネル等が混合した層である。前章で述べられたように、TBC の劣化には TGO が大きく関わっていることが報告されており、TBC の劣化機構を解明するにあたって、TGO の生成・成長過程を明らかにすることが、TBC の長寿命化あるいは余寿命予測において極めて重要な役割を担う。

また、TBC の存在が TGO の生成・成長過程に如何に影響を与えるかについてもこれまでに検討例が無く、劣化評価ならびに TBC システムの最適化のためにはその解明が不可欠であると考えられる。

そこで、本章では TGO の生成・成長過程を解明するための第一段階として、TGO の生成・成長挙動を SEM による断面観察、厚さ測定、及びインピーダンススペクトロスコピー法⁽¹⁾⁽²⁾を用いた酸化皮膜特性評価から検討した。また、TBC の有無による TGO の生成・成長挙動を比較し TBC/MCrAlY 界面の酸化に及ぼす TBC の影響を調査・検討した。

2-2 時効処理による熱成長酸化物成長評価

2-2-1 供試材および熱時効処理条件

TGO の生成・成長挙動、ならびに TBC の存在が TGO の成長挙動に与える影響について調査するため、トップコートである TBC を有する材料と TBC の有無以外は溶射条件も基材やボンドコートの材料も同様な TBC 無材の 2 種類を用意した。試験に供した材料の模式図および Ni 基超合金と CoNiCrAlY の化学組成をそれぞれ図 2-1 および表 2-1、表 2-2 に示す。また、以下に供試材についての簡単な説明を記す。

TBC 有材: Ni 基超合金上にボンドコートとして CoNiCrAlY を約 $100\ \mu\text{m}$ 減圧プラズマ溶射でコーティングし、その後、ボンドコート上にトップコートとして YSZ を約 $300\ \mu\text{m}$ 大気圧プラズマ溶射により施工したもの

TBC 無材: Ni 基超合金上にボンドコートとして CoNiCrAlY を約 $100\ \mu\text{m}$ ほど減圧プラズマ溶射によりコーティングしたもの

これらの 2 種類の材料を $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の大きさに切断したものをそれぞれ用意し、高温炉を使用することにより 1000°C 大気環境中で 10、50、100、500、1000、3000 時間の熱時

効処理を施し、界面に酸化物を生成・成長させた。

2-2-2 熱成長酸化物の厚さ測定結果及び考察

TGO の厚さを測定するために、TBC 有無の試料に関する未時効材及び 10、50、100、500、1000、3000 時間時効材を電解放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM(HITACHI 製 S-4700))を使用し断面観察を行った。断面観察試料作製の手順は、まずそれぞれの試料を樹脂埋めし、その後、320、600、1000、1500 番の耐水研磨紙で順に回転研磨台を使用することにより粗研磨を施し、次に粒径 15、6、3、1、0.5 μm のダイヤモンドペーストを順に使用しバフ研磨を施し鏡面仕上げとした。鏡面研磨をした後に、イオンスパッタ装置(JEOL JFC-1100E)を用い試料表面に Pt 蒸着を施した。

図 2-2(a)(b)に 1000 $^{\circ}\text{C}$ 大気環境中で 3000 時間時効した TBC 有・無材の断面を示す。両者ともにアルミナ層、混合酸化層が存在し、アルミナ層はほぼ一様に形成されているのに対し、混合酸化層はアルミナ層の上に点在している様子が観察された。アルミナ層が波状に形成されている理由としては、基材表面とボンドコートの接合力を向上させる目的として溶射する前にまず基材表面にショットブラストを施し、その後 MCrAlY 及びトップコートを溶射するためにボンドコート表面の形状が波状になっている。TGO はこのボンドコート上に生成するため、TGO も波状に観察される。

それぞれの時効材について界面近傍の画像を数枚撮影し、その画像から 100 点以上の個所について厚さを計測し平均厚さを求めた。時効時間に対する TGO の平均厚さを図 2-3 に示す。一般に密着性の高い保護性の酸化膜が生成する場合には、放物線則に従うことが多いことから、横軸を時効時間の平方根で表した。図 2-3 で見られるように、混合酸化層の成長は TBC 有・無材のどちらも放物線則に従っているように見える。また、TBC 有・無材のアルミナ層の成長は互いに同様な成長過程を示しているのに対し、混合酸化層は TBC 有材の方が TBC 無材に比べ成長速度が速いことがわかる。さらに、TBC 無材に生成するアルミナ層の成長は 1000 時間から 3000 時間にかけて急激に飽和する傾向を示している。

TBC 有材は表面を TBC に覆われていることから酸素分圧が低いと予想され、また TBC 無材は表面を大気に曝されていて酸化しやすい環境にあると考えられることから、TBC 無材の酸化が速く進行すると予想された。しかしながら、結果は図に示されているように全く反対であり、TBC 有材の方が TBC 無材に比べ、より厚い混合酸化層をもつという結果

が得られた。このことから、TBC の存在は MCrAlY の酸化をむしろ促進しているものと判断される。その原因として考えられるのは、TBC の存在により混合酸化層の下に存在し耐酸化性に有効な拡散障壁と考えられるアルミナ層の構造や不純物量、密度等に何らかの違いが生じ、混合酸化層の成長速度に違いが現れたものと考えられる。

2-2-3 熱成長酸化物の速度論的評価

前節では TBC 有材及び無材の界面に生成・成長する TGO の成長挙動が明らかにされ、TBC 有無材共に混合酸化層の成長は放物線則に従い、アルミナ層の成長は TBC 有材、TBC 無材共に類似していることがわかった。また、アルミナ層の成長挙動に着目すると混合酸化層とは異なり放物線則には従っていないことが確認できた。本来、アルミナ層の成長は放物線則に従うと考えられるが、その上に生成される混合酸化層が酸素の金属方向への拡散障壁となりアルミナ層の成長を抑制していることが考えられる。そこで、アルミナ層の放物線速度定数が混合酸化層の厚さに反比例すると仮定して TGO の成長について速度論的評価を行った。以下に混合酸化層とアルミナ層の成長速度を表現した式を示す。

$$\frac{dl_m}{dt} = \frac{k_m}{l_m} \text{-----[2-1]}$$

$$\frac{dl_a}{dt} = \frac{k_a l_0}{l_a l_m} \text{-----[2-2]}$$

ここで、 l_m 、 l_a はそれぞれ混合酸化層及びアルミナ層の厚さ、 k_m は混合酸化層の放物線速度定数、 k_a は混合酸化層が生成していないと仮定しアルミナ層が放物線則に従うとした場合の放物線速度定数、 t は時効時間、 l_0 は定数を表す。混合酸化層は放物線則に従うことから、式[2-1]は典型的な放物線則の式とした。また、アルミナ層については放物線速度定数が混合酸化層の厚さに反比例すると仮定しているので式[2-2]のように l_m の関数として表現した。これらの式から時間変化に対する混合酸化層とアルミナ層の厚さを表す式を導出した。導出された式を以下に示す。

$$l_m = \sqrt{2k_m t} \text{-----[2-3]}$$

$$l_a = \left(\frac{8l_0^2 k_a^2}{k_m} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{4}} \text{-----[2-4]}$$

TBC 有材と TBC 無材に生成される TGO の厚さは式[2-3]、式[2-4]のように表現される。これらの式は、混合酸化層は放物線則に従い、アルミナ層は混合酸化層の存在により見か

け上 4 乗則にしたがって成長することを意味し実際の TGO の成長を近似できていると考
える。

また、TBC 有材と TBC 無材では混合酸化層の放物線速度定数が異なるが、アルミナ層
の成長速度はほぼ等しいことからこの酸化においては以下のような式が成り立つと考えら
れる。

$$\frac{k_a^2}{k_m} = \text{const.} \dots\dots\dots[2-5]$$

式[2-5]より、 k_m が小さくなれば k_a も小さくなり、混合酸化層の成長速度が遅いほどア
ルミナ層自身の成長速度も混合酸化層ほどではないが遅くなる。すなわち、成長速度の遅
い混合酸化層が生成する場合、より保護性の高いアルミナ層が生成していると考えられる。
逆にいうと保護性の強いアルミナが生成している場合、混合酸化層の成長速度は遅くなり、
有害と考えられている混合酸化層は生成し難くなっていると考えられる。

2-3 インピーダンススペクトロスコピー法を用いた熱成長酸化物の物性評価

2-3-1 実験方法

TBC 有・無材において、混合酸化層の成長速度に違いを生じる理由は、アルミナ層の構
造に何らかの違いが生じている可能性が考えられる。構造が異なればアルミナ層の電氣的
特性、特に体積抵抗率に違いが出るのが予想されることから、TBC/MCrAlY 界面に生成
する TGO を評価するための非破壊検査手法として提案されているインピーダンススペク
トロスコピー法⁽¹⁾⁽²⁾を用いて TBC 有材と無材におけるアルミナの物性評価を試みた。イン
ピーダンス測定装置の概略を図 2-4 に示す。本実験では白金ペーストにより作製した直径
7mm の電極を使用した。インピーダンスアナライザ(Schumberger 社製、1260)とパー
ソナルコンピューターは GPIB ボードで接続し、実験条件は印加電圧を 1V、測定周波数を
1~1MHz、測定温度を 1000°C とした。測定は 2 端子法で行った。また、測定は TBC 有・
無未時効材及び 1000°C 大気中で 500、1000、3000 時間の熱時効処理を施した TBC 有・
無材について行った。インピーダンス測定の手順としては、はじめに測定試料に時効処理
を施し、その後一旦室温まで冷却し、白金電極を TBC あるいは MCrAlY 表面に塗布した
後、再度、高温炉にて 1000°C まで昇温、その後速やかに計測を行った。時効処理前ではな
く、時効処理後に白金電極を塗布した理由は、先に TBC 無材表面に白金電極を施すと白金
電極直下では電極による被覆により酸化が生じず、TGO の生成・成長を抑制し正確な計測

が出来ないことが危惧されたためである。

2-3-2 インピーダンス特性と物性評価

図 2-5(a)(b)にインピーダンス測定により得られたインピーダンスと位相角の周波数依存性を表す。TBC 有材においては、時効時間が増加しても位相角は変化しないが、TBC 無材においては時効時間が増加するにつれて位相角が大きく変化した。インピーダンス特性に着目すると、TBC 無材については、未時効材のインピーダンスは TGO を持たず金属のみ(基材+M₂CrAlY)のインピーダンスを表しているので測定周波数全てを通して非常に小さい値となっている。また、TBC 有の未時効材については TGO を持っていないことと基材及び M₂CrAlY のインピーダンスが非常に小さいことからこのインピーダンス特性は、トップコートである YSZ のみのインピーダンス特性を表していると考えられる。また、TBC 有・無材共に時効時間が増加するにつれてインピーダンスが増加しており、これは TGO の成長を反映しているものと考えられる。

TBC 有材と無材の時効時間に対するインピーダンスの変化を比較すると TBC 有材のインピーダンスはわずかな増加しか認められないのに対し、TBC 無材においては時効時間と共に急激に増加していることが確認された。3000 時間時効材においては TBC 無材のインピーダンスはトップコートが存在し、さらに厚い混合酸化層を持つ TBC 有材を大きく上回る結果となった。

一般に、アルミナの体積抵抗率は TGO や TBC システムを形成する物質の中では非常に大きいことが知られており、本研究で得られたアルミナも最も高いインピーダンスを示すと仮定すれば、アルミナ層のインピーダンス特性へ及ぼす影響は最も低い周波数域で得られるはずである。またこのとき最低周波数ではインピーダンスの最大値をとる。そこで、アルミナ層の厚さと低周波数域で観察されるインピーダンスの最大値との相関を求めた。アルミナ層の厚さとインピーダンスの最大値との関係を図 2-6 に示す。未時効材には TGO は存在しないと考えられることから 0 時間におけるインピーダンスの最大値はトップコートである YSZ やボンドコート、基材のインピーダンスであると考えられる。そこで、TBC 有・無材におけるアルミナ層のみのインピーダンスに着目するために 0 時間におけるインピーダンスの最大値を各時間時効材のインピーダンスの最大値から差し引き補正し、図 2-7 に示す。TBC 有材においては、アルミナ層の厚さ増加に比例しインピーダンス最大値が直線的に増加しているのに対し、TBC 無材においては、インピーダンス最大値の変化は

直線的ではなく急激な増加傾向を示した。これは、TBC 有材のアルミナ層の体積抵抗率が時効時間に対しほぼ一様であるのに対し、TBC 無材については時効時間と共に増加しているものと考えられる。

一般に、体積抵抗率と自己拡散係数には式[2-6]のように密接な関係がある⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$D_i = \frac{kT}{c_i z_i^2 e^2 \rho_i} \text{-----[2-6]}$$

ここで、 D_i は粒子の自己拡散係数、 c_i は粒子の濃度、 z_i は粒子の原子価、 e は電荷、 ρ_i は粒子の体積抵抗率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。このことから TBC 無材のアルミナ層と TBC 有材のアルミナ層では自己拡散係数に相違があり、内部組成、疎密さ、結晶構造、化学量論組成、結晶粒の大きさ等に違いがあるものと考えられる。この違いは混合酸化層の成長速度の違い及び図 2-3 に示されている TBC 無材に生成するアルミナ層の成長における 1000 時間から 3000 時間にかけて急激な飽和傾向に何らかの相関があると推測することができる。

2-4 まとめ

時効処理を施した TBC 有・無材を断面観察することにより TBC 有材及び TBC 無材における TGO の生成・成長挙動を評価した。また、時効処理を施した TBC 有・無材のインピーダンス測定を行うことによりそれぞれの試験片に生成・成長する TGO、特にアルミナ層の分析を行った。これらの試験により、以下のような知見が得られた。

1. 1000°C 環境中においては TBC 有材のほうが TBC 無材に比べ混合酸化層の成長速度が速かった。一方、TBC 有・無材におけるアルミナ層の成長速度に大きな相違は現れなかった。
2. TGO 厚さ測定により得られた時効時間と TGO 厚さの関係からアルミナ層及び混合酸化層の TGO 成長に対する速度式を提案した。
3. インピーダンスは TGO の成長と共に増加した。特に TBC 無材のインピーダンスは急激に増加し 3000 時間時効材については TBC 有材のインピーダンスを大きく上回った。インピーダンスの最大値はアルミナ層の体積抵抗率及び厚さを大きく反映していると考えられることから、この TBC 有・無材のインピーダンス挙動の違いは生成・成長しているアルミナ層の体積抵抗率の違いに起因していると考えられる。
4. これらの事例から、TBC 有材と TBC 無材では界面に生成・成長するアルミナ層の

構造に何らかの違いがあると考えられる。

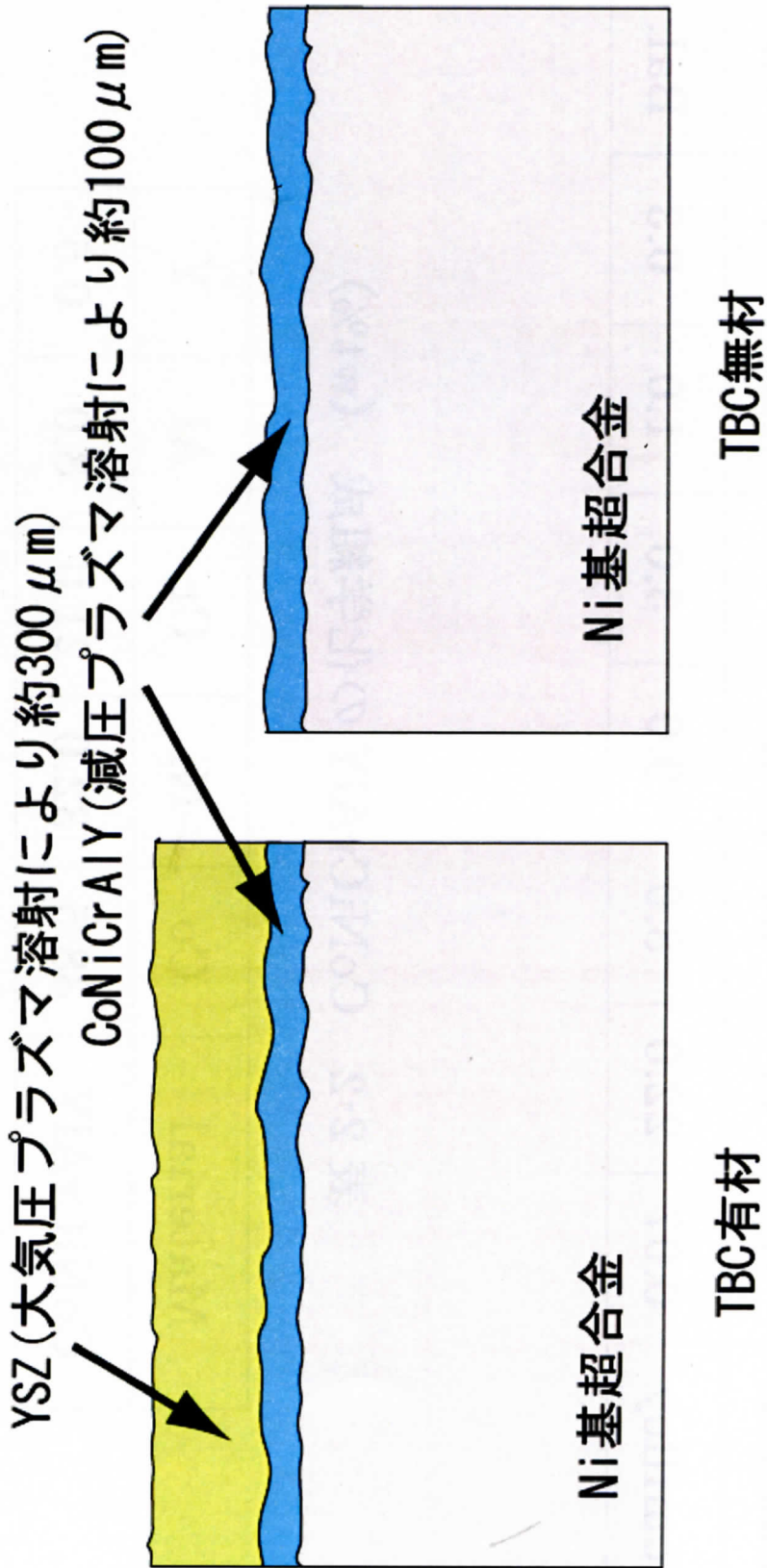


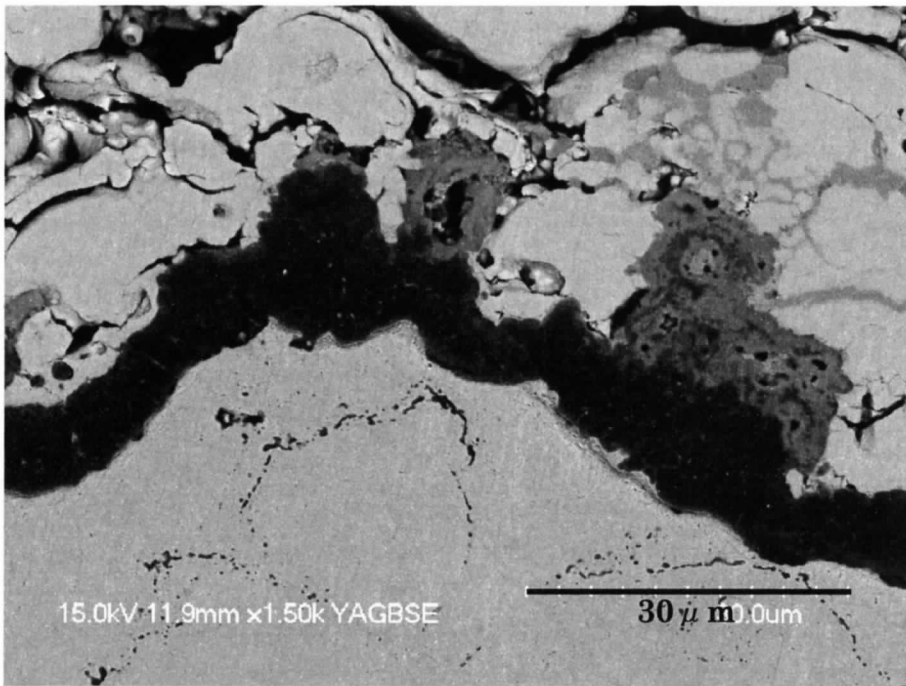
図 2-1 試験片

表 2-1 Ni 基超合金の化学組成 (wt%)

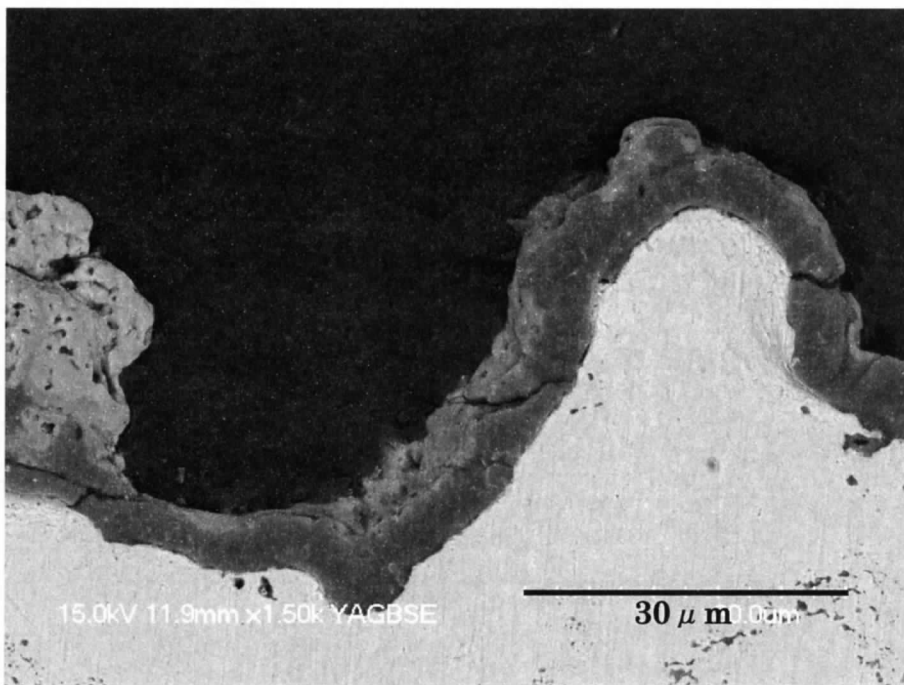
Material	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ni
Tomilloy	0.07	22.0	8.0	9.0	3.0	1.0	0.3	Bal.

表 2-2 CoNiCrAlY の化学組成 (wt%)

Material	Co	Ni	Cr	Al	Y
CoNiCrAlY	38.5	32.0	21.0	8.0	0.5



(a) TBC 有 3000 時間時効材



(b) TBC 無 3000 時間時効材

図 2-2 断面 SEM 観察結果

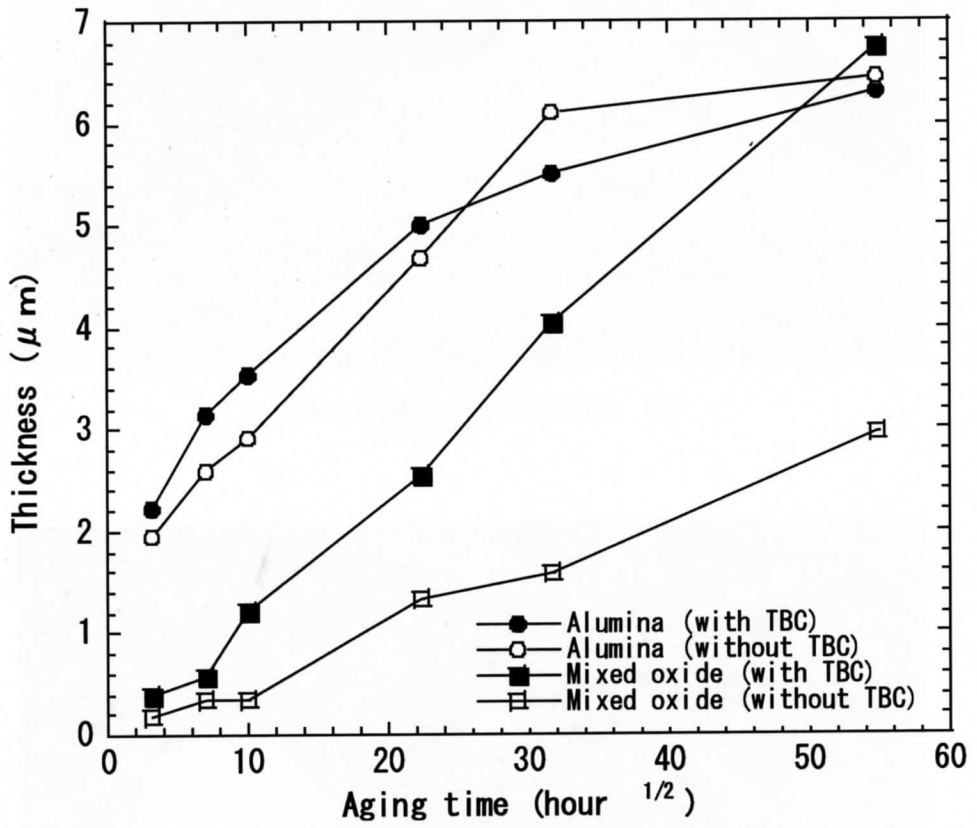


図 2-3 アルミナ層及び混合酸化層の厚さ

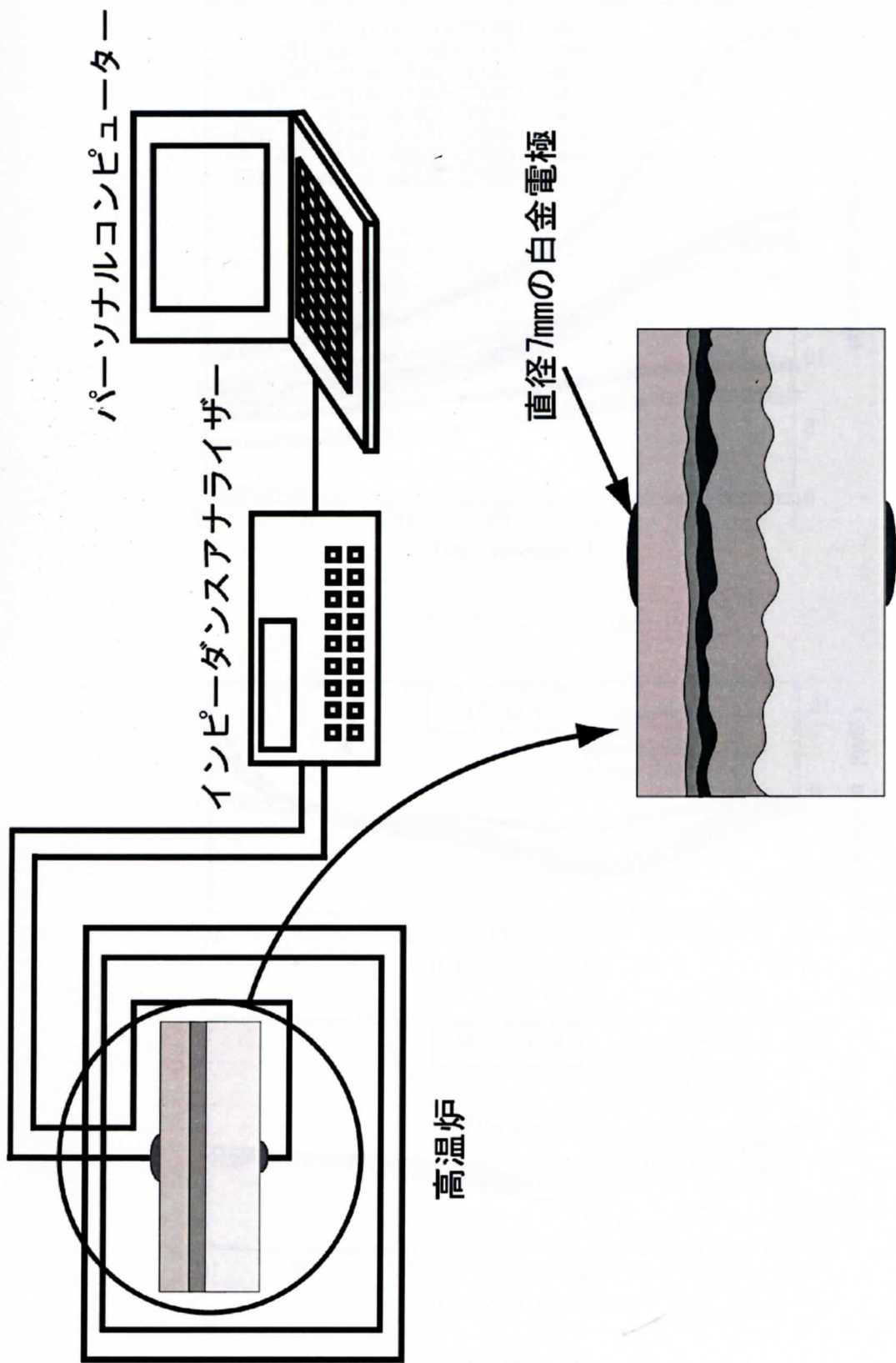
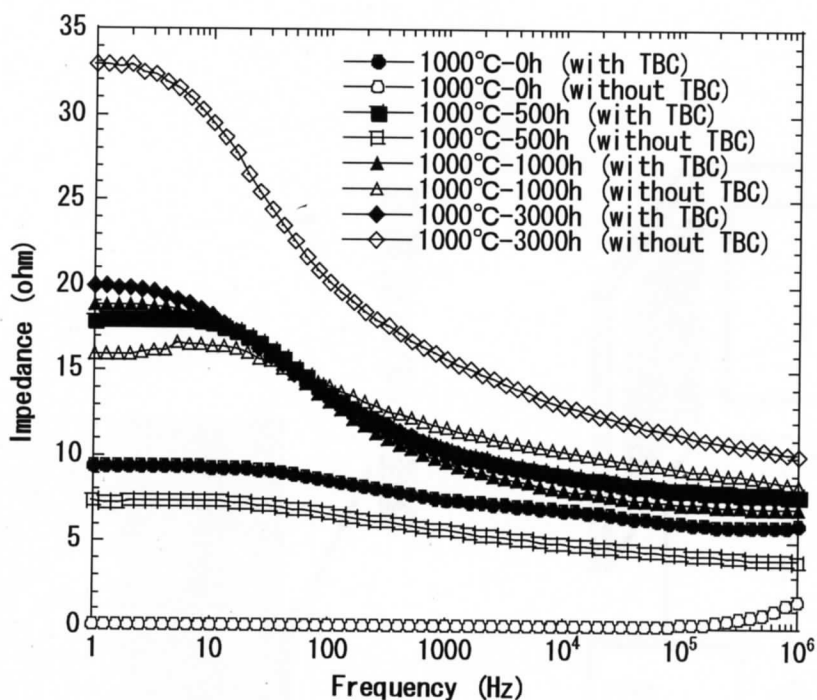
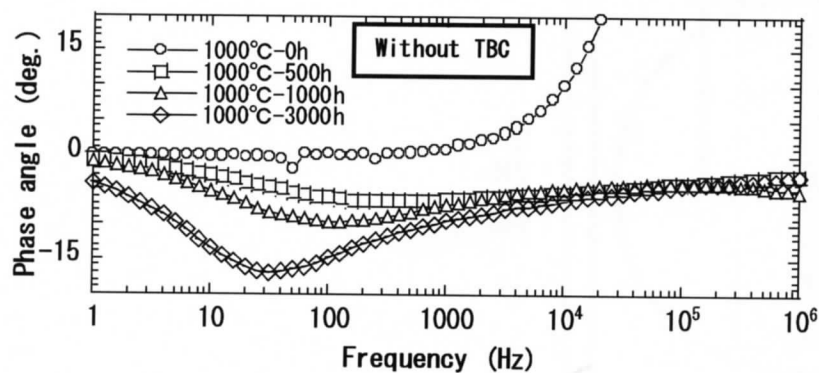
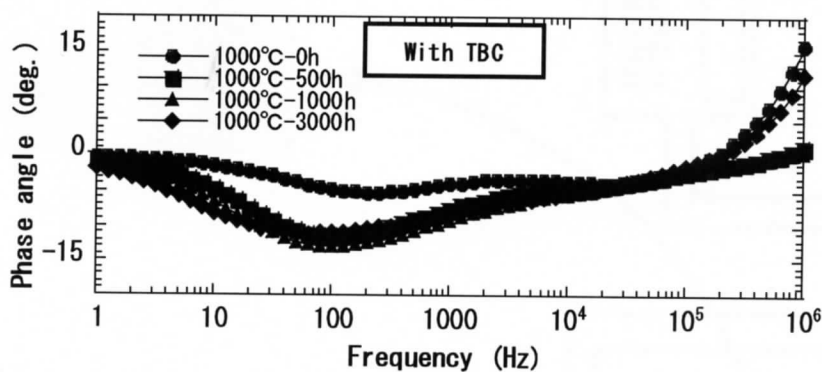


図 2-4 インピーダンス測定装置



(a) インピーダンス



(b) 位相角

図 2-5 インピーダンス測定結果

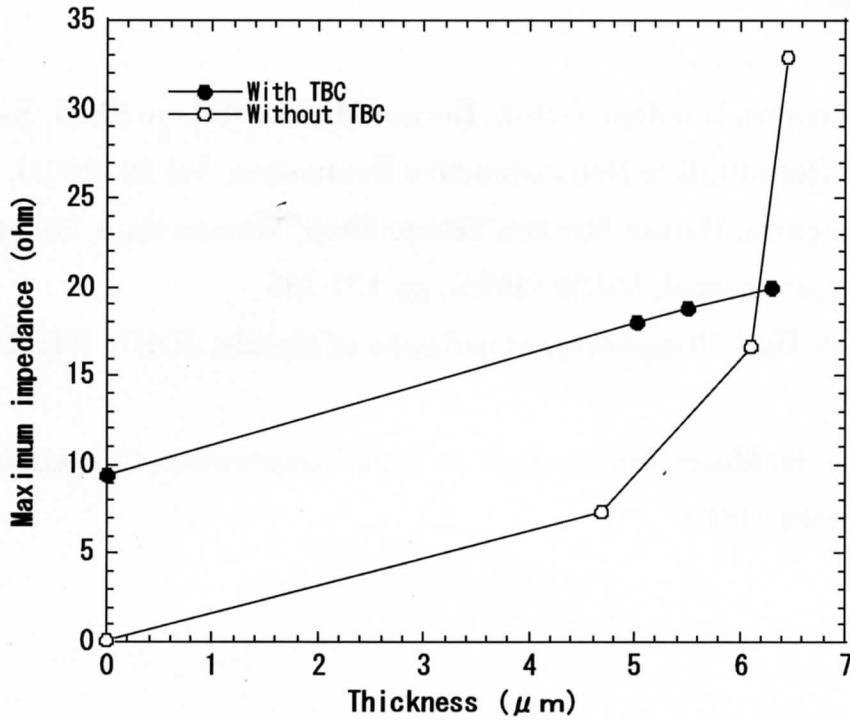


図 2-6 アルミナ層の厚さとインピーダンスの最大値との関係

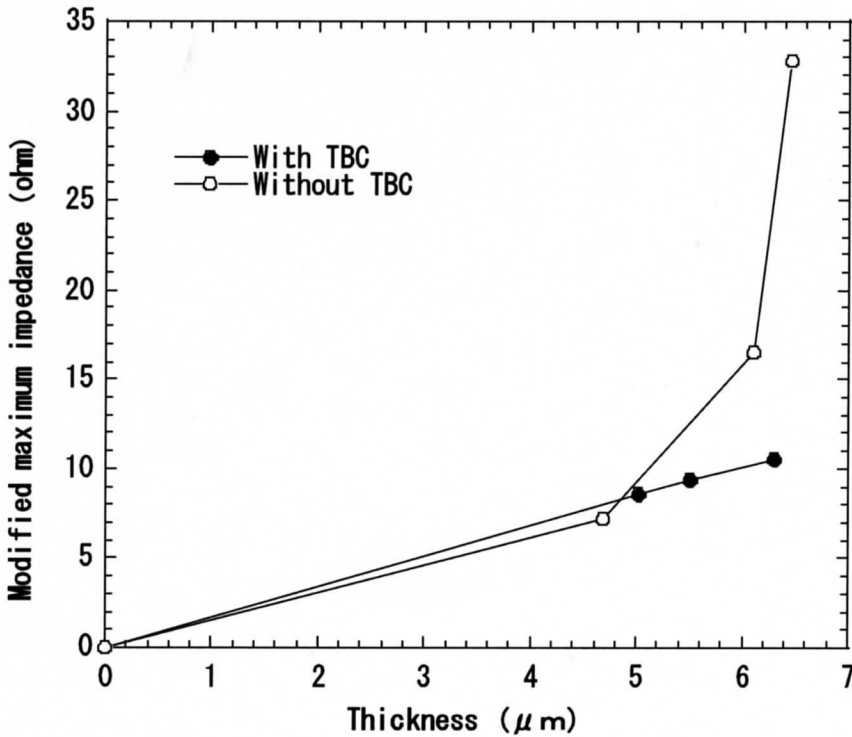


図 2-7 アルミナの厚さと補正したインピーダンスの最大値との関係

第2章 参考文献

- (1) Kazuhiro Ogawa, Noritake Gotoh, Dorian Minkov, Tetsuo Shoji, Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, Vol.20 (2001), pp.1140-1146
- (2) Kazuhiro Ogawa, Dorian Minkov, Tetsuo Shoji, Minoru Sato, Hideo Hashimoto, NDT & E International, Vol.32 (1999), pp.177-185
- (3) Per Kofstad, High-Temperature Oxidation of Metals, JOHN WILEY & SONS, INC., p.102.
- (4) N. Birks, G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, (1983)

第3章 熱成長酸化物の構造及び組成評価

3-1 はじめに

これまでに、TBCの有無についてTGOの厚さ測定を行い、TBC有材の方がTBC無材に比べ混合酸化層の成長速度が速いということがわかった。さらにインピーダンス測定の結果も考慮するとTBC有・無材におけるアルミナ層の構造等に違いがあるものと推測され、これが混合酸化層の成長速度の違いに何らかの相関があるものと考えられる。そのためTBC有材及びTBC無材における混合酸化層の成長速度の違いを引き起こす原因を追求するためにTGOの組成・構造の比較が必要であると考え。これは、混合酸化層の生成・成長過程を解明するためにも重要である。

そこで、本章では各種分析装置を用い、TBC有・無材に生成するTGOの詳細な検討を行った。

3-2 界面に形成される熱成長酸化物の形態観察と元素分析

図3-1に1000°Cで3000時間熱時効処理を施したTBC有・無材の断面SEM観察結果を示す。黒い層がアルミナ層、灰色の酸化物が混合酸化層である。両者ともアルミナ層が均一に生成しているのが確認できる。また、混合酸化層が完全な層状ではなく点在している様子も観察された。

TBC有・無材のアルミナ層を対象にEDXによる点分析を行った。その結果を図3-2、図3-3に示す。アルミナ層の大半を占める(a)のような黒い部分はアルミナ、(b)の白い点はCr、Co、Niの金属部分であることがわかった。また、Rabieiらの研究報告⁽¹⁾でアルミナ層の中に縞状にイットリアアルミネートが生成すると報告されており、(c)の灰色の部分はYのピークが得られたことからイットリウムアルミネートであると考えられる。今までに、アルミナ層内に(b)のような金属部分が存在すると報告された例は無いが、アルミナ層を詳細に観察することにより、アルミナ層中にアルミナ以外の化合物もしくは金属が存在していることが確認できた。これらの化合物や金属はTBC有材のアルミナ層のみならず、TBC無材のアルミナ層においても確認された。

TBC有・無材に生成するアルミナ層と混合酸化層に着目したEDXによる面分析の結果を図3-4および図3-5に示す。前節では混合酸化層はNiO、CoO、Cr₂O₃等が混合した層であると述べたが図3-4を見てみると、アルミナ層/YSZ界面に存在する混合酸化層では、Cr酸化物が生成している位置とNi酸化物及びCo酸化物が生成している位置が異なるこ

とがわかる。さらに、Co 酸化物や Ni 酸化物は YSZ の方へと入り込んでいるように見える。また二次電子像中の A 点では、Ni および Co の金属部分が存在し、ここでは、MCrAlY 内と比較して Co が富化していることが確認できる。これは YSZ 溶射時に MCrAlY が TBC 側に巻き込まれ、金属部分の島ができ、その酸化が進んだために A 点で観察されるような現象が起こっているものと考えられる。また、図 3-5 を見てみると、TBC 無材の試験片表面に生成した混合酸化層は Ni、Co、Cr、Al の酸化物によって構成されていることが確認できる。特に Cr、Ni、Co の酸化物は混合酸化層内に一様に存在することがわかる。これは TBC 有材とは異なる結果である。

TBC 有・無 3000 時間時効材に生成している TGO に着目し EDX による定性線分析を行った。その結果を図 3-6、図 3-7 に示す。縦軸は Intensity、横軸は A-B 間の座標を示している。図 3-6 より、TBC 有材においては、Cr 濃度が高くなっている位置と、Ni 及び Co 濃度が高くなっている位置が異なっていることがわかる。つまり、Cr 酸化物と Ni および Co の酸化物は別々の場所に生成していると考えられる。一方、図 3-7 においては、TBC 無材の混合酸化層全体を通して Cr、Co、Ni が一様に存在していることが確認できる。このことから、TBC 無材の混合酸化層では Cr、Co、Ni の酸化物は同一の場所に生成されていると考えられる。

また、図 3-8 のエリンガム図⁽²⁾から 1000°C における NiO、CoO、Cr₂O₃ の標準生成自由エネルギーはそれぞれ $\Delta G^{\circ}_{\text{NiO}} = -260(\text{kJ/mol})$ 、 $\Delta G^{\circ}_{\text{CoO}} = -285(\text{kJ/mol})$ 、 $\Delta G^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -520(\text{kJ/mol})$ と、NiO と CoO の標準生成自由エネルギーは Cr₂O₃ に比べ非常に高くなっているため、酸素分圧が比較的低い場合には NiO や CoO は酸素分圧の高い領域を求めて Cr₂O₃ とは別の場所に生成し、酸素分圧が比較的高い場合には NiO や CoO は Cr₂O₃ と同位置に生成することが考えられる。つまり、TBC 有材の TBC/酸化物界面は酸化物の安定度の違いにより各種酸化物が別々の場所に生成していることから比較的酸素分圧が低く、それに比べ TBC 無材は酸化物の安定度の違いに関わらず同一の場所に酸化物が生成していることから比較的酸素分圧が高いものと考えられる。この酸素分圧の違いはアルミナ層の構造にも影響を及ぼしていることが予測される。

3-3 XRD による化合物の同定

X 線回折装置(XRD)を使用し、TGO を構成する化合物の同定を行った。TGO は非常に薄いため XRD による試験片断面の分析は非常に困難であり、そのため基材および MCrAlY

を溶解し TGO を表面に露出させることにより TGO 表面の分析を行った。試料作製方法を図 3-9 に示す。はじめに、TBC 無材上に生成している TGO の表面を樹脂により被覆した。これは電気化学的溶解中に基材が溶解することにより TGO が支えを失い崩壊するのを防ぐためである。その後、時効された TBC 有・無材について、基材を TGO とほぼ平行に切削し、電気化学的手法を用いて残りの金属部分を溶解させた。電気化学的溶解には、硫酸アンモニウムにクエン酸を 1% 混合した溶液を使用し、電位は 1750mV vs.SCE で行った。この作業により基材および MCrAlY を完全に除去し、表面に TGO を露出させることができた。このようにして露出させた TGO に対し XRD により分析を行った。

XRD による分析結果を図 3-10 に示す。TBC 有材においては、YSZ の他に α - Al_2O_3 、NiO、CoO が検出された。一方、TBC 無材においては、 α - Al_2O_3 の他に TBC 有材では検出されない (Ni, Co)(Al, Cr) $_2\text{O}_4$ が検出された。これにより TBC 有材に生成する混合酸化層は NiO、CoO、 Cr_2O_3 により構成され、また TBC 無材に生成する混合酸化層は (Ni, Co)(Al, Cr) $_2\text{O}_4$ のように表されるスピネル酸化物で構成されていることがわかった。また、前節で述べた TBC 有材の混合酸下層部分に別々に生成する Cr 酸化物と Ni、Co 酸化物はそれぞれ Cr_2O_3 および NiO、CoO であり、TBC 無材の混合酸化層全体を通して一様に生成されている Cr、Ni、Co の酸化物は (Ni, Co)(Al, Cr) $_2\text{O}_4$ で表されるスピネル酸化物であることがわかった。TBC の有無により、混合酸化層を形成する酸化物の構造にこのような違いを生じるのは前節でも述べたように酸化物が生成する位置における酸素分圧の違いに起因していると考えられる。さらに、この酸素分圧の違いにより TGO 中のアルミナ層の緻密さにも違いを生じることが予測される。

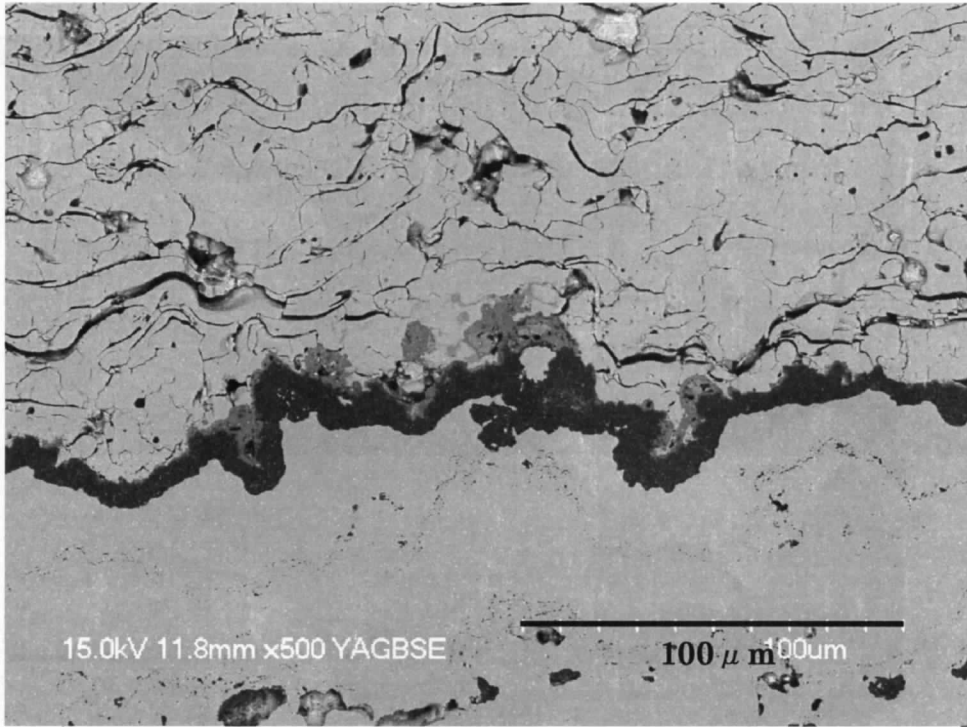
3-4 まとめ

本章では、TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面および TBC 無材の MCrAlY 表面に生成・成長するアルミナ層や混合酸化層について SEM-EDX や XRD による元素分析や化合物の同定を行った。以下に各種分析により得られた知見を示す。

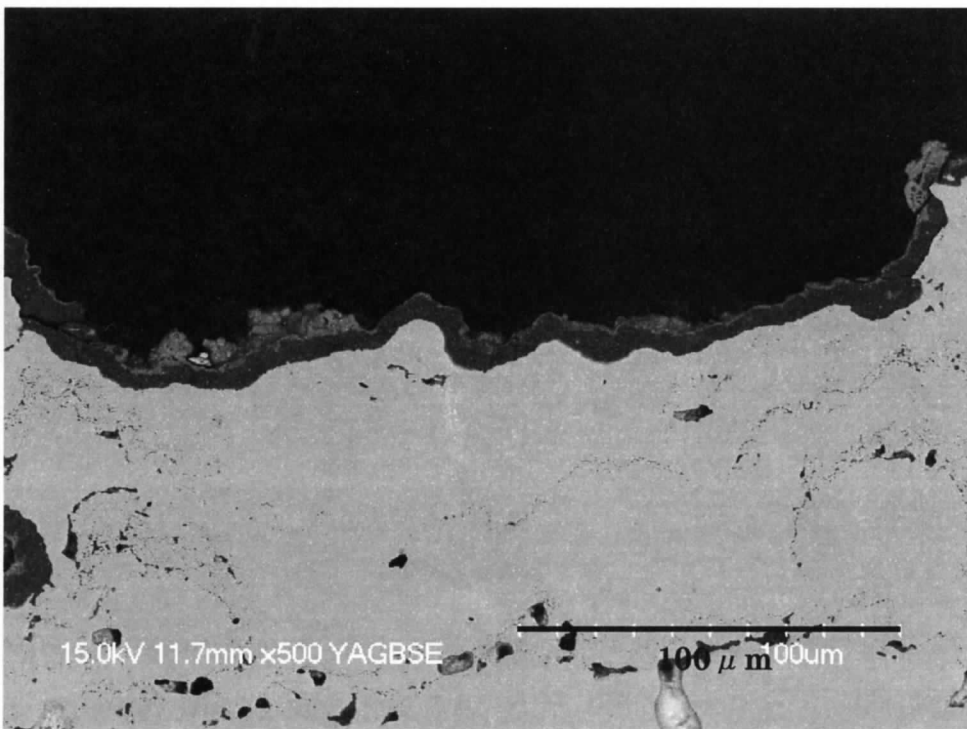
1. SEM-EDX による点分析からアルミナ層内部に Ni、Co、Cr の金属部分およびイットリアアルミネートの存在が確認された。
2. 混合酸化層を対象に SEM-EDX による面分析及び線分析を行った。TBC 有材では混合酸化層内に Cr 酸化物と Ni および Co 酸化物がそれぞれ異なる位置に生成していた。TBC 無材においては混合酸化層全体を通して Ni、Co、Cr の酸化物が同位置に

一様に存在していた。

3. XRD による分析の結果、TBC 有材の混合酸化層は NiO 、 CoO 、 Cr_2O_3 により構成されており、TBC 無材の混合酸化層は $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ で構成されていることがわかった。
4. これらの事象から TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面は TBC 無材の MCrAlY 表面に比べ酸素分圧が低いと考えられる。また、酸素分圧の違いにより界面に生成されるアルミナ層の緻密さにも違いがあると考えられる。

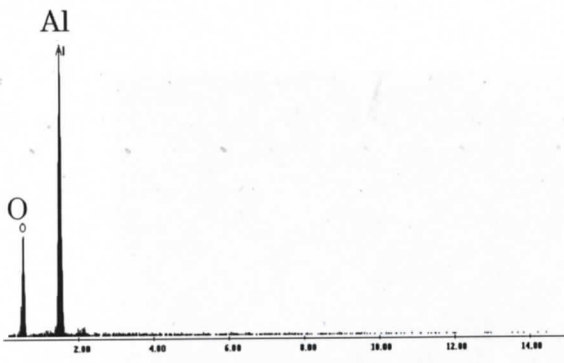
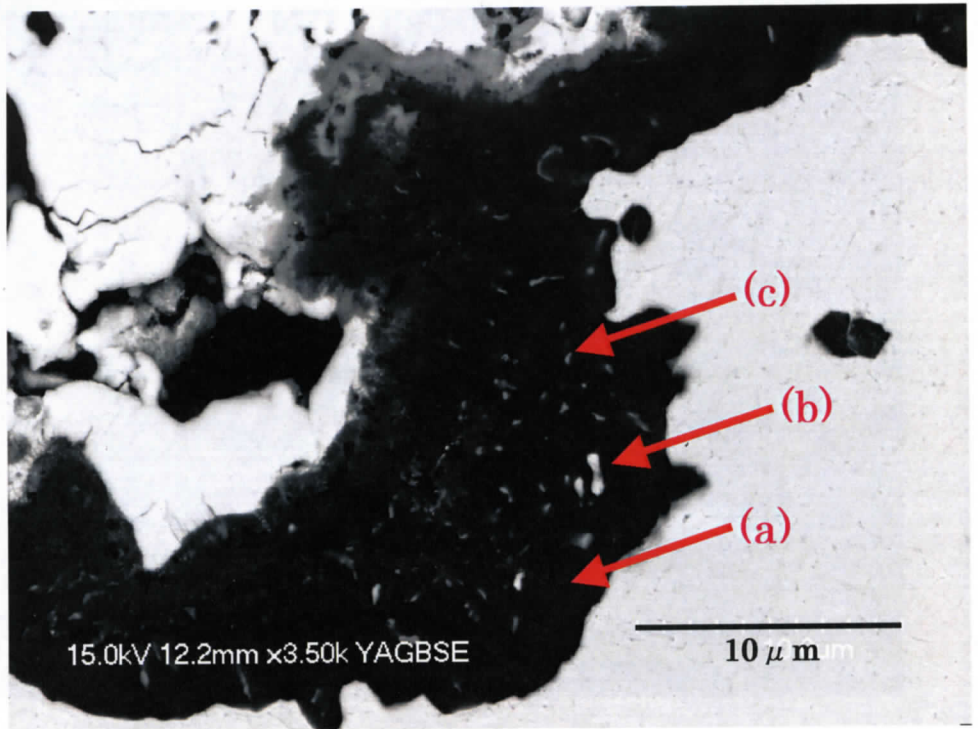


(a) TBC 有材

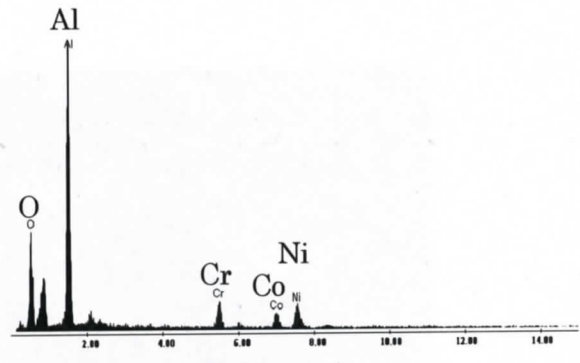


(b) TBC 無材

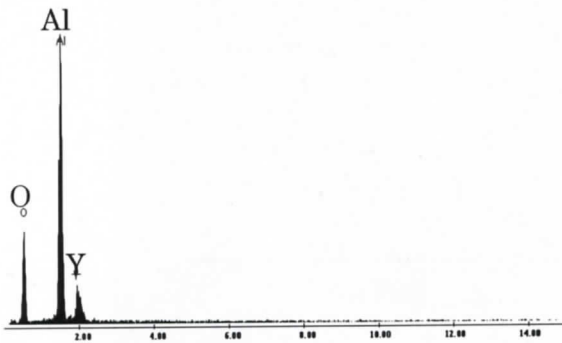
図 3-1 1000°C・3000 時間時効材断面の反射電子像



位置(a) 黒色

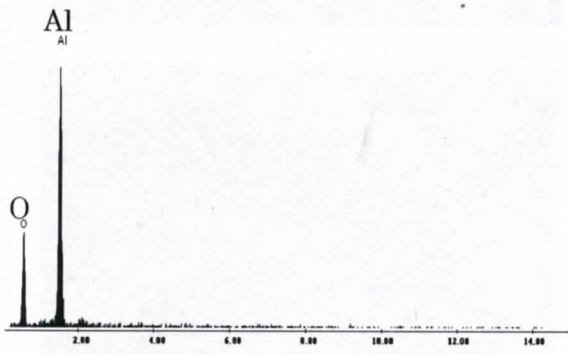
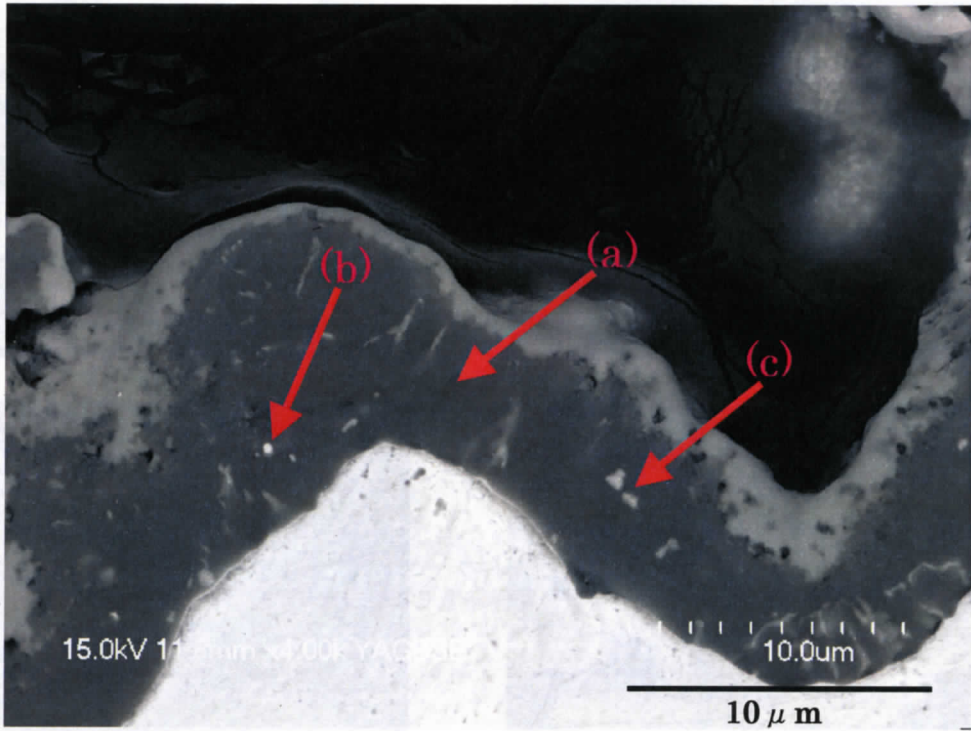


位置(b) 白色

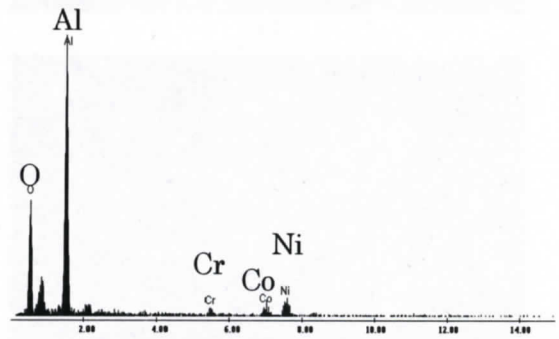


位置(c) 灰色

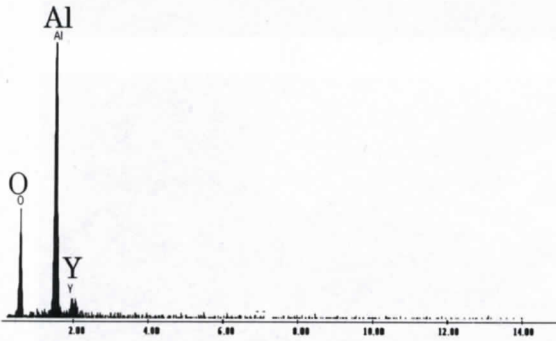
図 3-2 アルミナ層中の EDX による点分析結果
(TBC 有 3000 時間時効材)



位置(a) 黒色

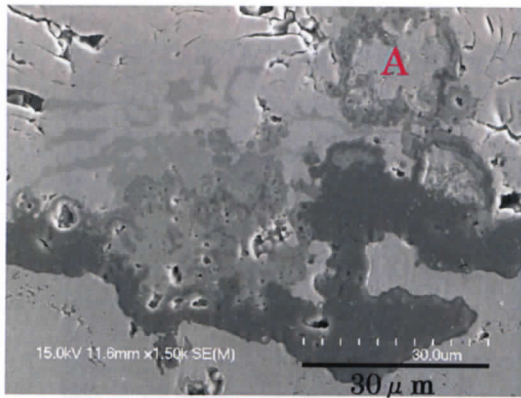


位置(b) 白色

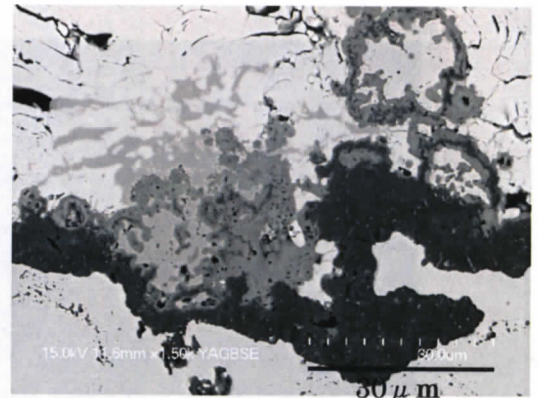


位置(c) 灰色

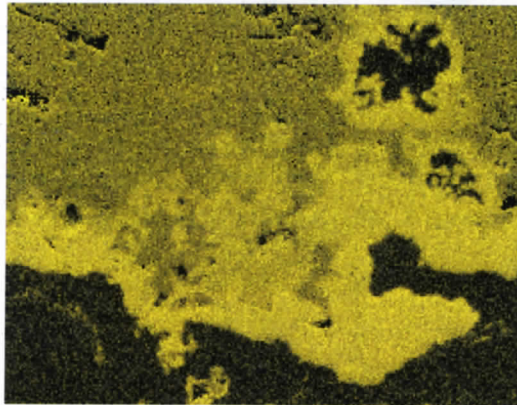
図 3-3 アルミナ層中の EDX による点分析結果
(TBC 無 3000 時間時効材)



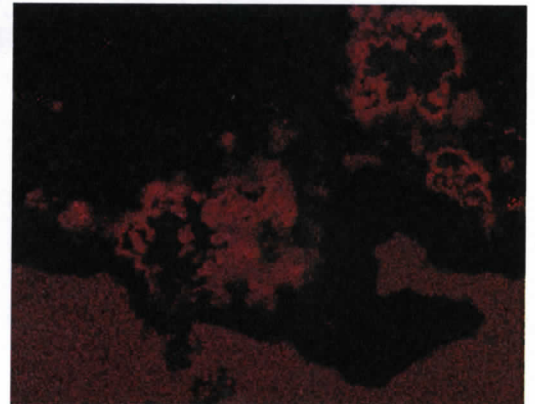
二次電子像



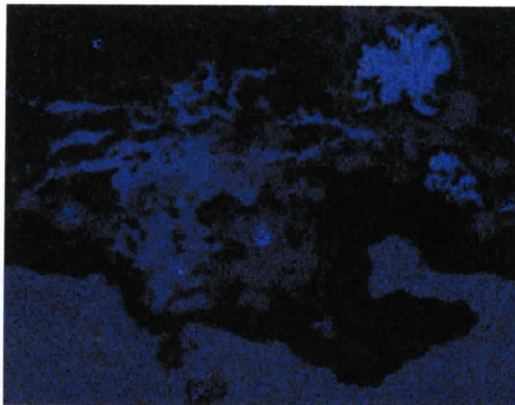
反射電子像



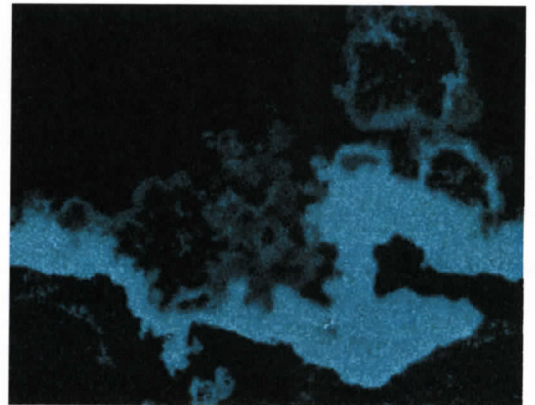
O



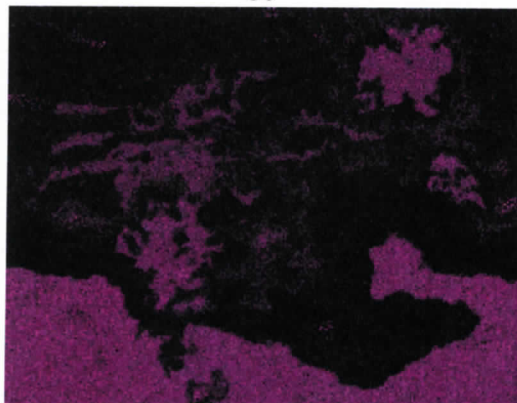
Cr



Co



Al

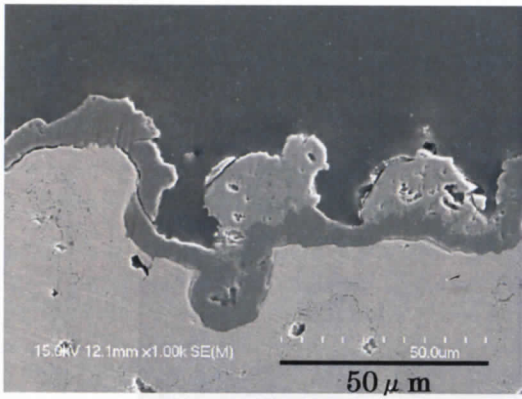


Ni

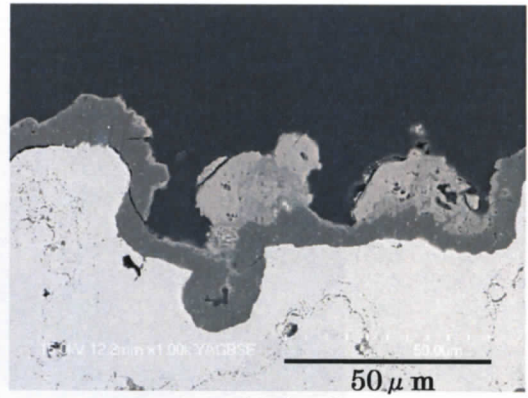


Zr

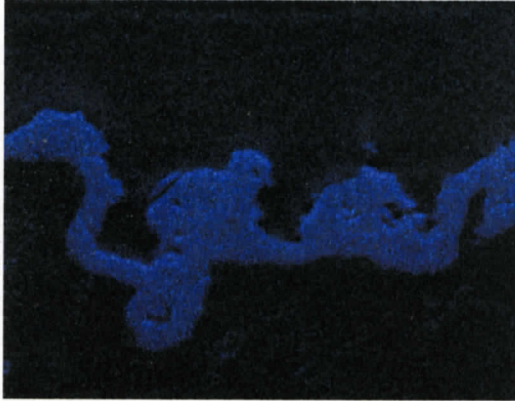
図 3-4 TBC 有材(1000°C-3000 時間時効材)断面の EDX 面分析結果



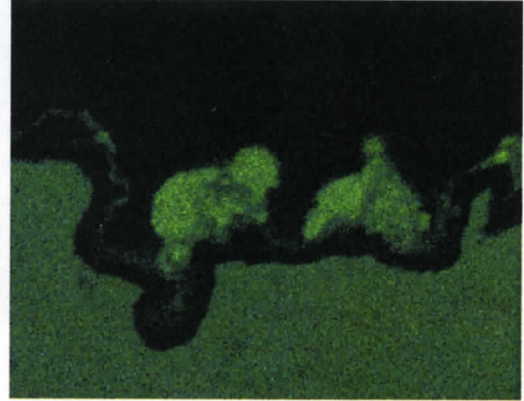
二次電子像



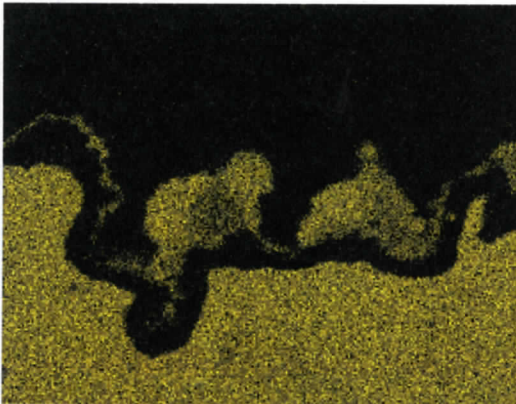
反射電子像



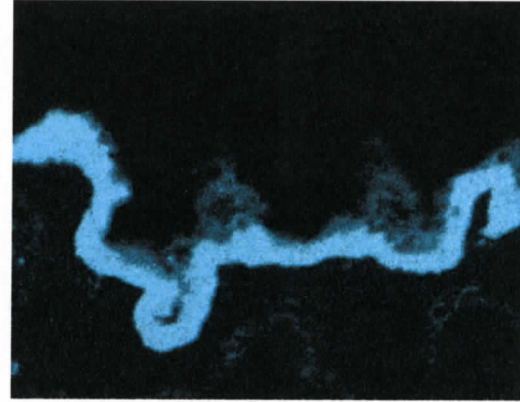
O



Cr



Co



Al



Ni

図 3-5 TBC 無材(1000°C-3000 時間時効材)断面の EDX 面分析結果

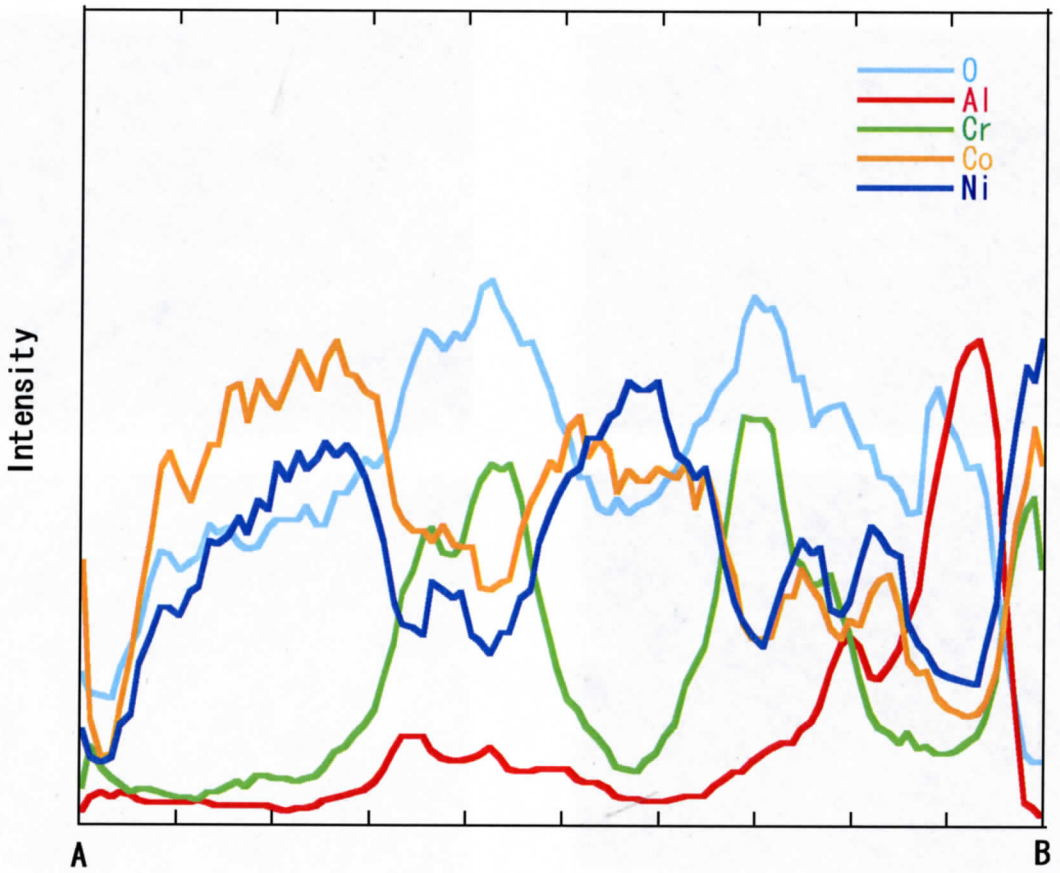
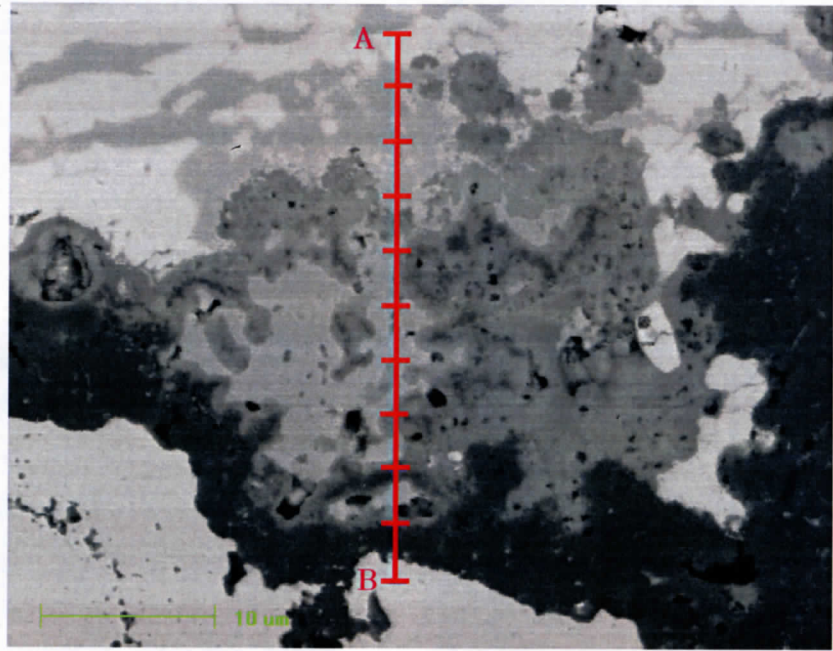


図 3-6 TGO のライン分析(TBC 有、3000 時間時効材)

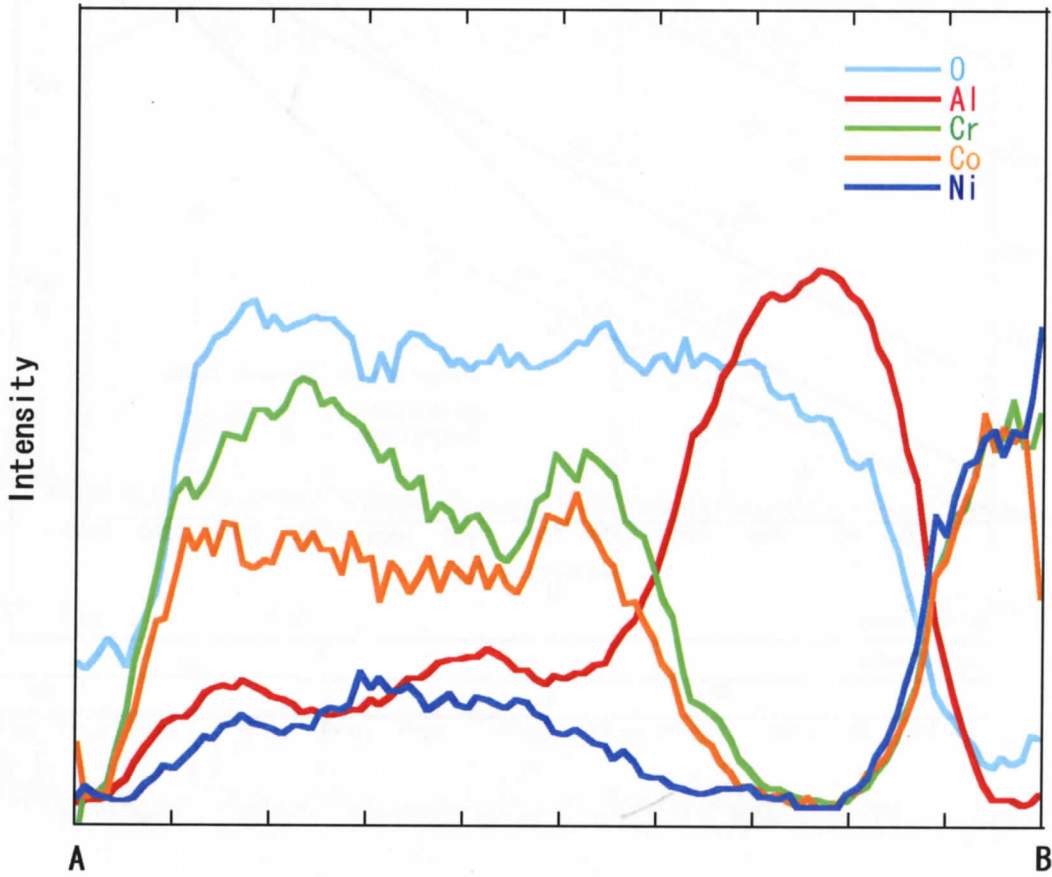
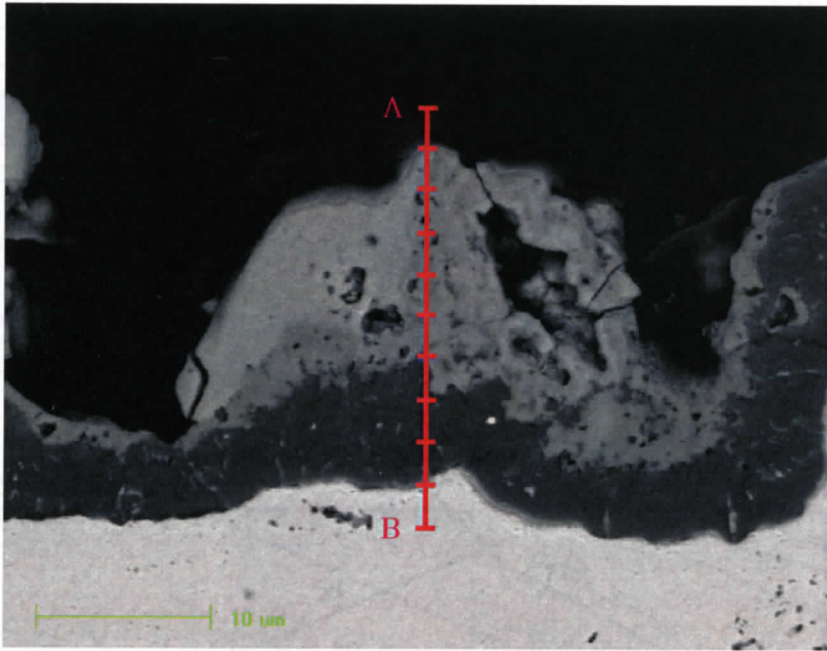


図 3-7 TGO のライン分析(TBC 無、3000 時間時効材)

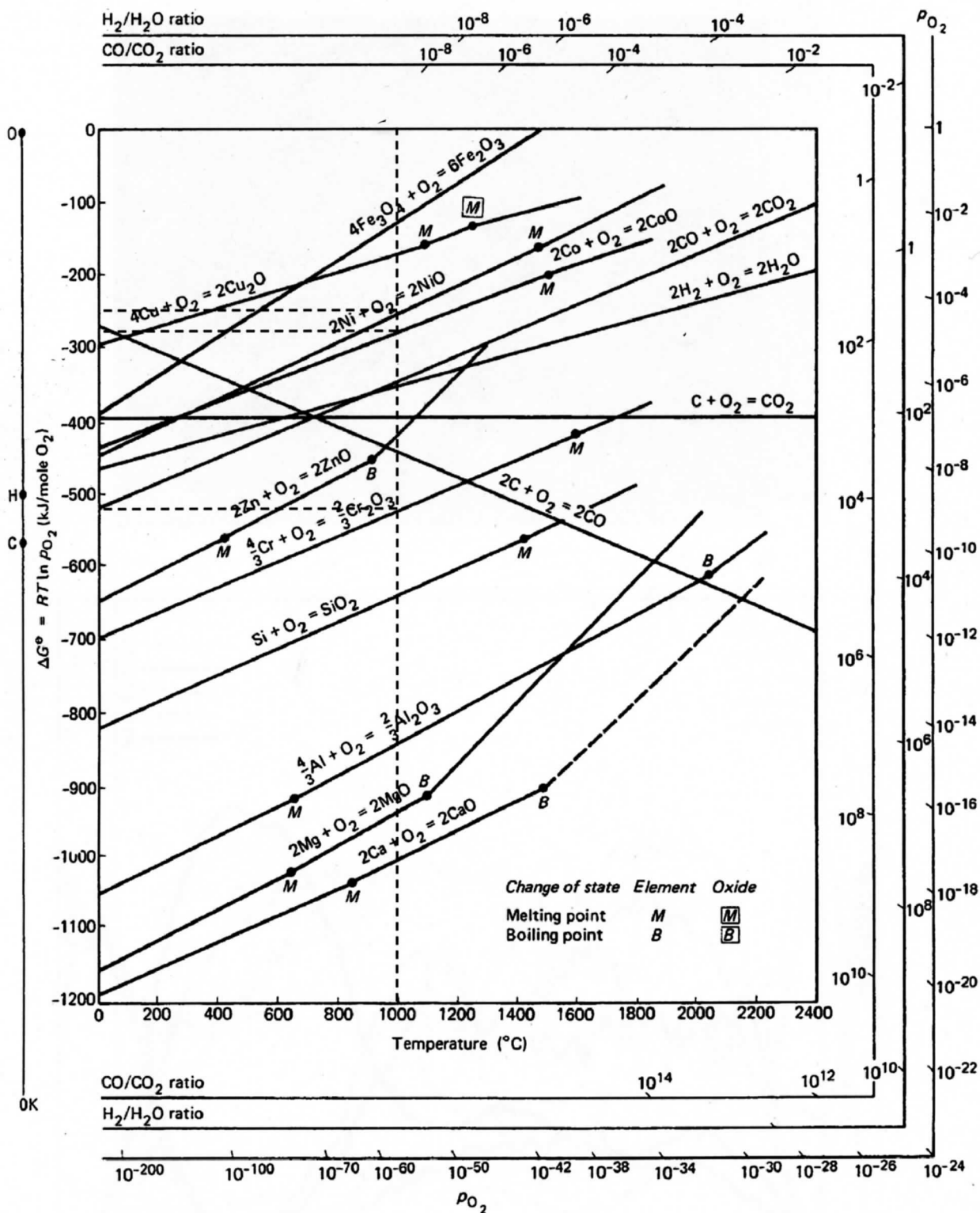
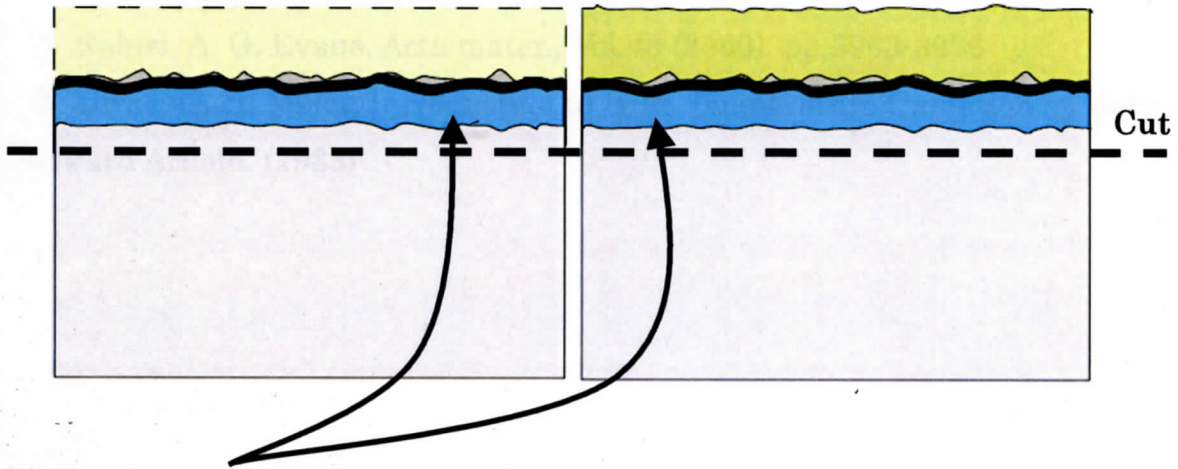


図 3-8 エリンガム図(2)

酸化膜を綺麗に残すために
表面を樹脂で固めた。



残った金属部分は電気化学的に溶解させた。

溶解条件

Potential : 1750mV vs.SCE

溶液 : 硫酸アンモニウム+1%クエン酸

図 3-9 XRD のための試料作成方法

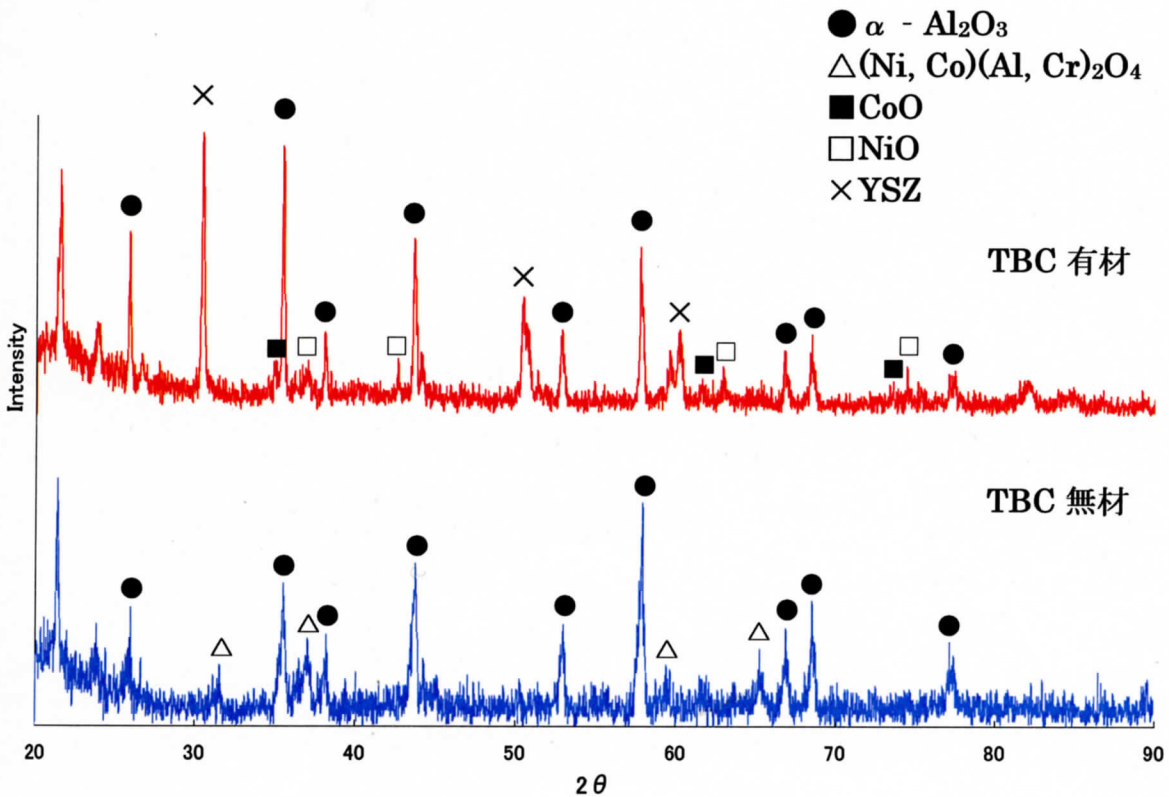


図 3-10 XRD による TGO 分析結果

第3章 参考文献

- (1) A. Rabiei, A. G. Evans, *Acta mater.*, Vol.48 (2000), pp.3963-3976
- (2) N. Birks, G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, (1983)

第4章 熱成長酸化物の生成・成長機構の解明

4-1 はじめに

前章までの分析により、TBC 有材と TBC 無材では混合酸化層を構成する酸化物に違いが見られた。これは TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面と TBC 無材の MCrAlY 表面における酸素分圧の違いに起因するものであると考えられる。そこで、本章では酸素分圧の違いによる TBC 有材および TBC 無材の酸化物の生成・成長機構をモデル化し TBC の有無による混合酸化層厚さの違いについて考察すると共に、TBC システムの経年劣化予測について言及した。

4-2 白金(Pt)マーカー試験

4-2-1 実験方法

酸素分圧の違いによる酸化物の緻密さを語る上で重要な要素になるのが界面に生成する酸化物が n 型半導体であるのか、p 型半導体であるのかという点である。図 4-1、図 4-2 に n 型半導体酸化皮膜と p 型半導体酸化皮膜の代表例として ZnO と NiO の酸素欠損及び金属欠損の模式図を示す⁽¹⁾。ここで、 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ は格子間に存在する Zn^{2+} 、 e^- は電子、 $V_{Ni}^{\prime\prime}$ は Ni^{2+} のイオン空孔、 h^{\cdot} は正孔、 O_o は正規の格子位置を占める酸素を表す。この図より n 型半導体酸化皮膜の場合、酸素分圧が高くなるほど酸素欠損濃度が低くなると同時に $Zn_i^{\cdot\cdot}$ の濃度が低くなり、より緻密な酸化膜が生成するのに対し、p 型半導体酸化皮膜の場合、酸素分圧が高くなるほど酸化速度が上昇するため $V_{Ni}^{\prime\prime}$ の濃度が高くなりより疎な酸化皮膜が生成するということが理解できる⁽¹⁾。つまり、アルミナ層の疎密性を調査するためにはアルミナ層が n 型半導体であるのか、p 型半導体であるのかを知ることが非常に重要である。

そこで、TBC 有材および TBC 無材の酸化がどのように進行するのかを観察するために両者について図 4-3 に示す Pt マーカー試験⁽²⁾を行った。(a)は金属イオンの外方拡散により酸化皮膜が外向きに成長し Pt マーカーが皮膜に取り込まれている状態である。(b)は酸素が合金内部に進入することにより酸化皮膜が合金の内部へ成長していく場合である。(c)は金属イオンの外方拡散と酸素の内方拡散が同時に起こり酸化皮膜が合金内部方向と外向きの両方の向きに成長する場合である。(a)のように外部酸化の場合、この酸化物は p 型半導体であり、(b)のように内部酸化の場合、この酸化物は n 型半導体であるといえる。Pt マーカー試験を行うことにより酸化がどのように進行しその酸化物が何型の半導体である

のかを調査した。

試験片の準備手順を以下に示す。TBC 無材については、MCrAlY 表面上に粒径約 1~2 μm の Pt パウダーを散布したものを用意した。TBC 有材については、TBC 無材の表面に少量の Pt パウダーを散布し、その上から大気圧プラズマ溶射により YSZ を施工したものを用意した。大気圧プラズマ溶射により Pt パウダーが吹き飛んでしまう恐れがあったため、溶射した後、FE-SEM による断面観察により Pt パウダーが TBC/MCrAlY 界面に存在するのを確認した。その後、TBC 有材及び TBC 無材を高温炉中において 1000°C で 100 時間の熱時効処理を施した。熱時効処理を施した両試験片を樹脂埋めし、鏡面研磨を施した後、FE-SEM により断面観察を行った。

4-2-2 結果及び考察

TBC 有材及び TBC 無材における Pt マーカー試験の結果を図 4-4、図 4-5 に示す。

TBC 有材については観察した全ての Pt マーカーよりも金属側にアルミナ層の成長が進行していることから、アルミナ層は酸素イオンの金属への内方拡散によっておこる内部酸化により生成・成長していると考えられる。また、混合酸化層についても同様に、概ね Pt マーカーよりも金属側へ酸化物生成が進行していることから内部酸化により生成しているものと考えられる。しかしながら、わずかではあるが混合酸化層に Pt マーカーが取り込まれているようにも見えることから、混合酸化層の一部は、金属イオンの外方拡散によっておこる外部酸化により成長していると考えられる。

この傾向は TBC 無材についても同様であった。

つまり、アルミナ層は n 型半導体の酸化物であり、混合酸化層は n 型および p 型半導体の酸化物が混合したものであると考えられる。すなわち、アルミナ層は酸素分圧が高くなると緻密な膜が生成し、反対に酸素分圧が低くなると疎な膜が生成すると考えられる。同様に、混合酸化層もその大半が n 型半導体の酸化物により形成されていると考えられるのでアルミナ層と同様に、酸素分圧が高くなれば比較的密になり、酸素分圧が低くなれば比較的疎になると考えられる。

4-3 TBC 有材および TBC 無材の TGO の生成・成長過程とモデリング

まず、TBC 有材および TBC 無材の TGO の生成・成長をモデル化するためにこれまでに得られた知見をまとめた。表 4-1 にこれまでの実験および分析により得られた TBC 有・

無材における TGO の特徴を示す。

第 2 章で述べたように、TGO 厚さ測定からアルミナ層については TBC 有材・無材とも同様の成長挙動を示したが、混合酸化層については TBC 有材の方が TBC 無材に比べ成長速度が速く、その成長は放物線則に従っていた。また、インピーダンス測定の結果から TBC 有材のインピーダンスは時効時間に対して緩やかに増加するのに対し、TBC 無材のインピーダンスは時効時間に対し急激に増加した。3000 時間時効材のインピーダンスの最大値については TBC 無材の方が TBC 有材に比べはるかに大きい値となった。この理由として挙げられるのはインピーダンスの最大値に大きく関与していると考えられるアルミナ層の内部組成、疎密さ、結晶構造、化学量論組成、結晶粒の大きさ等、何らかの相違があるからであると述べた。

第 3 章の各種分析装置による分析結果から、TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面に生成する混合酸化層では Cr_2O_3 と CoO 、 NiO が異なる位置に生成するのが確認できた。一方、TBC 無材の MCrAlY 表面に生成する混合酸化層では Cr 、 Co 、 Ni 、 Al の酸化物が同一の位置に生成し、さらにこれらはスピネル酸化物を形成していた。このことから TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面の酸素分圧は TBC 無材の MCrAlY 表面の酸素分圧よりも低いことが予想された。

また、第 4 章より TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面および TBC 無材の MCrAlY 表面に生成するアルミナ層は内部酸化により生成されていることから n 型半導体酸化物であることがわかった。また、混合酸化層については内部酸化だけではなく、一部外部酸化も確認されたことから n 型半導体酸化物と p 型半導体酸化物が混合した状態で生成していることがわかった。

これまでの全ての知見より、アルミナ層及び混合酸化層の大半は n 型半導体酸化物であると考えられるため、酸素分圧が高いほど緻密な酸化物を形成すると考えられる。つまり、TBC 無材に形成するアルミナ層は TBC 有材に形成しているアルミナ層より緻密であるといえる。また、混合酸化層に関しては、酸素分圧の高い TBC 無材では保護性の高いスピネル酸化物が生成しているのに対し、酸素分圧の低い TBC 有材においては CoO 、 NiO 、 Cr_2O_3 から構成されていることがわかった。

これらの知見を元に TGO の生成・成長機構をモデル化した。図 4-6 に TBC 有材及び TBC 無材の酸化機構モデルを示す。

TBC 有・無材の混合酸化層の成長は放物線則に従っていること、さらに混合酸化層が内

部酸化であることから混合酸化層の成長速度は混合酸化層内における酸素の内方拡散に律速すると考えられる。つまり混合酸化層内における酸素の拡散速度が混合酸化物の成長速度を決定することになり、TBC 有材の混合酸化層を形成する Cr_2O_3 、 NiO 、 CoO が混合した酸化物に比べ TBC 無材の混合酸化層を形成する $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ といったスピネル酸化物の方が保護性に優れていることから、TBC 有材の方が TBC 無材に比べ混合酸化層内における酸素の拡散速度が速く、より速い混合酸化層の成長速度を示したものと考えられる。

また、TBC の有無により混合酸化層の成長速度が異なるにも関わらず、アルミナ層の成長は同様であったことは以下の 2 つの要素によって説明される。

1. Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーよりもスピネル酸化物の標準生成自由エネルギーの方が高いと考えられることから、混合酸化層/アルミナ層界面における酸素分圧は、スピネル酸化物を形成していない TBC 有材のほうが TBC 無材に比べ低い。
2. アルミナ層は n 型半導体の酸化物であるため酸素分圧が高いほど原子空孔濃度の低い密な酸化物を形成するものと考えられることから、TBC 無材に生成するアルミナ層の方が TBC 有材に生成するアルミナ層に比べ原子空孔濃度の低い密な層になっていると考えられる。

つまり、TBC 有材と TBC 無材における混合酸化層/アルミナ層界面における酸素分圧とアルミナ層の疎密さの兼ね合いにより TBC の有無に関わらずアルミナ層の成長挙動が同様になったものと考えられる。

4-4 まとめ

本章では、前章までに得られた知見及び Pt マーカー試験により得られた結果から TGO の生成・成長機構について述べた。以下に本章で得られた知見を示す。

1. Pt マーカー試験の結果から TBC の有無に関わらず生成されるアルミナ層は内部酸化により成長し、混合酸化層は一部外部酸化であるものの概ね内部酸化により成長することがわかった。これより、アルミナ層は n 型半導体の酸化物であり、混合酸化層も大半は n 型半導体の酸化物により構成されている。
2. アルミナ層は n 型半導体の酸化物なので酸素分圧が高いほど原子空孔の少ないより緻密な酸化物となる。つまり、TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面は TBC 無材の MCrAlY 表面と比較して酸素分圧が低く、原子空孔の多いアルミナ層を生成していると考えら

れる。

3. TBC 有材と TBC 無材の TGO の生成・成長機構についてモデルを提案した。TBC 有材における混合酸化層の成長速度が TBC 無材の混合酸化層の成長速度より速い理由としては、TBC 有材の混合酸化層が TBC 無材の混合酸化層に比べ保護性が劣っていることが考えられる。

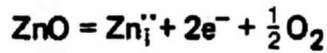
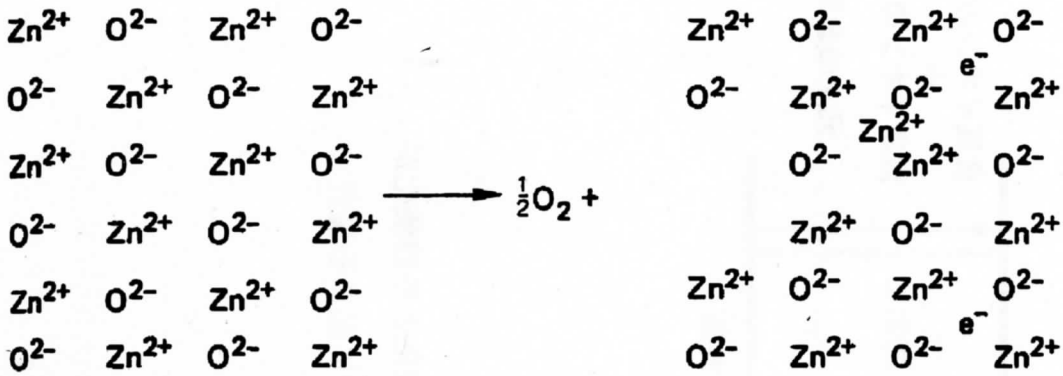


図 4-1 n 型半導体酸化皮膜の模式図(1)

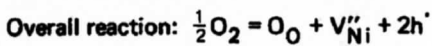
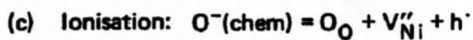
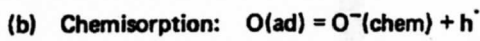
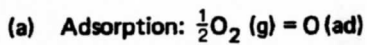
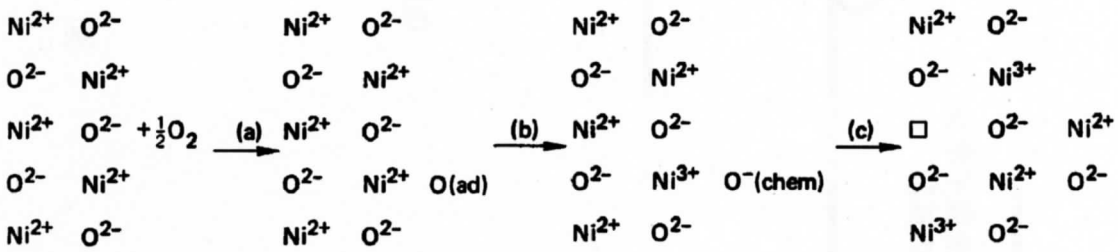
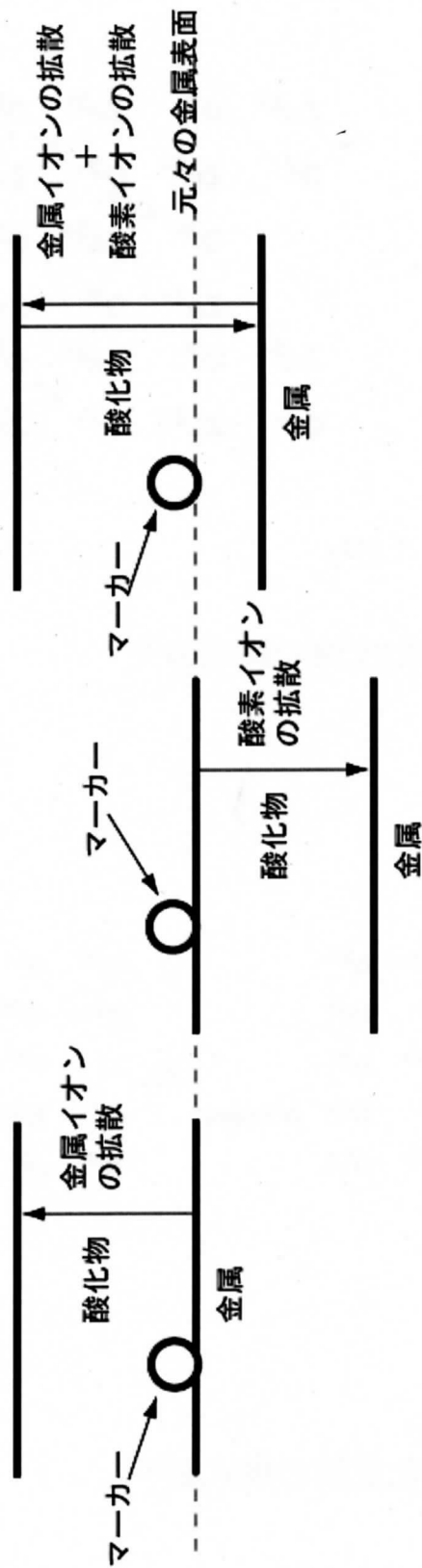


図 4-2 p 型半導体酸化皮膜の模式図(1)



(c) 内部酸化と外部酸化が

同時に起こる場合

(b) 内部酸化

(a) 外部酸化

図 4-3 Pt マーカー試験

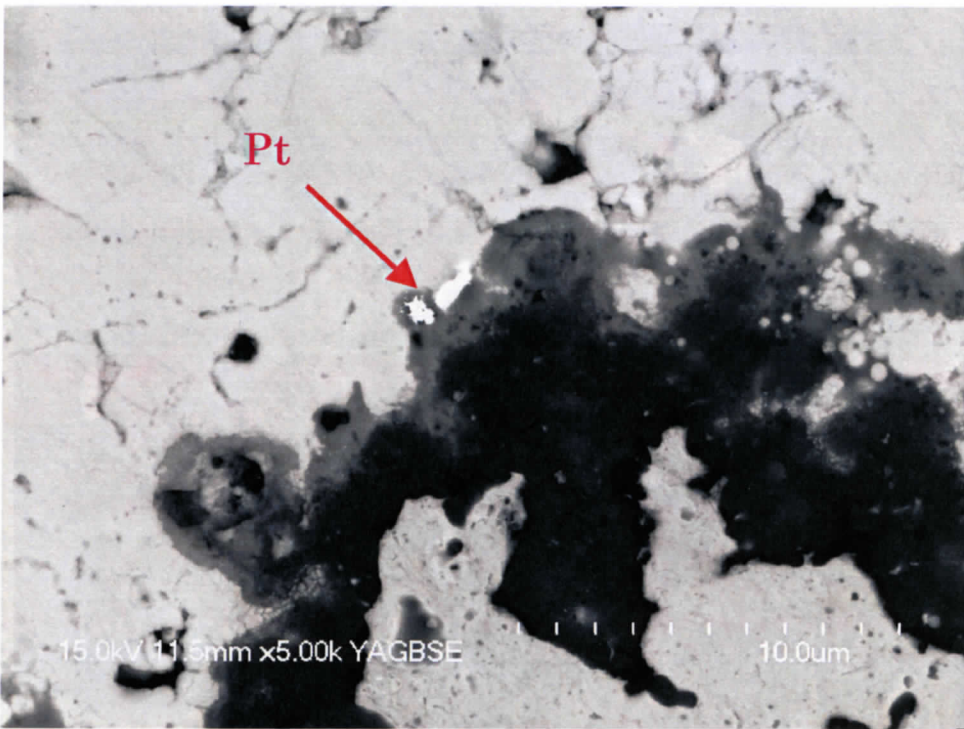
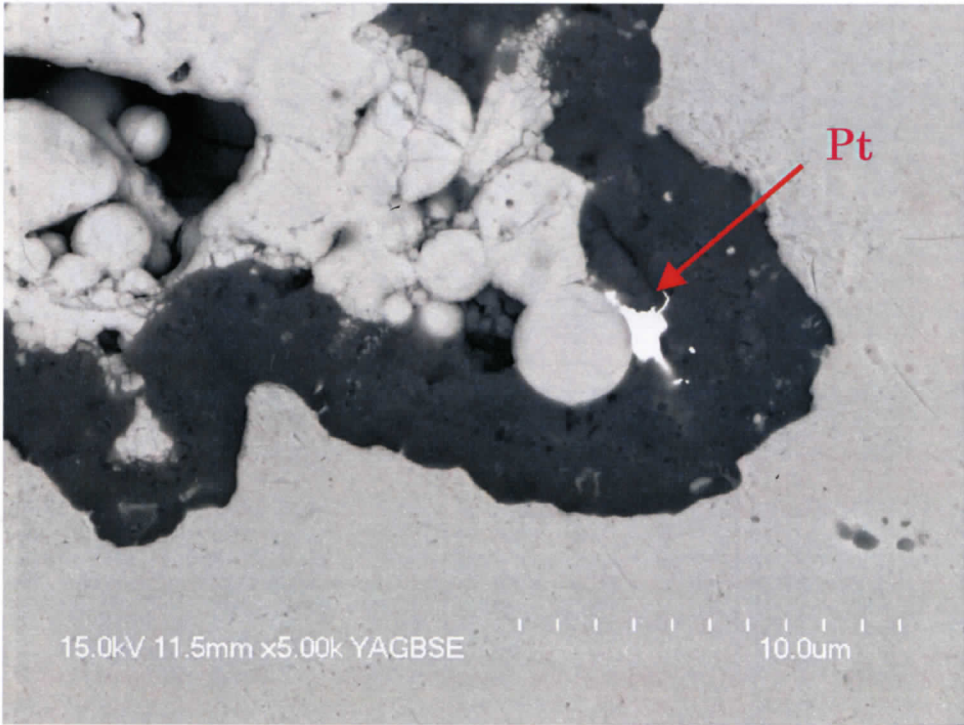


図 4-4 Pt マーカー試験の結果 (TBC 有、1000°C-100 時間時効)

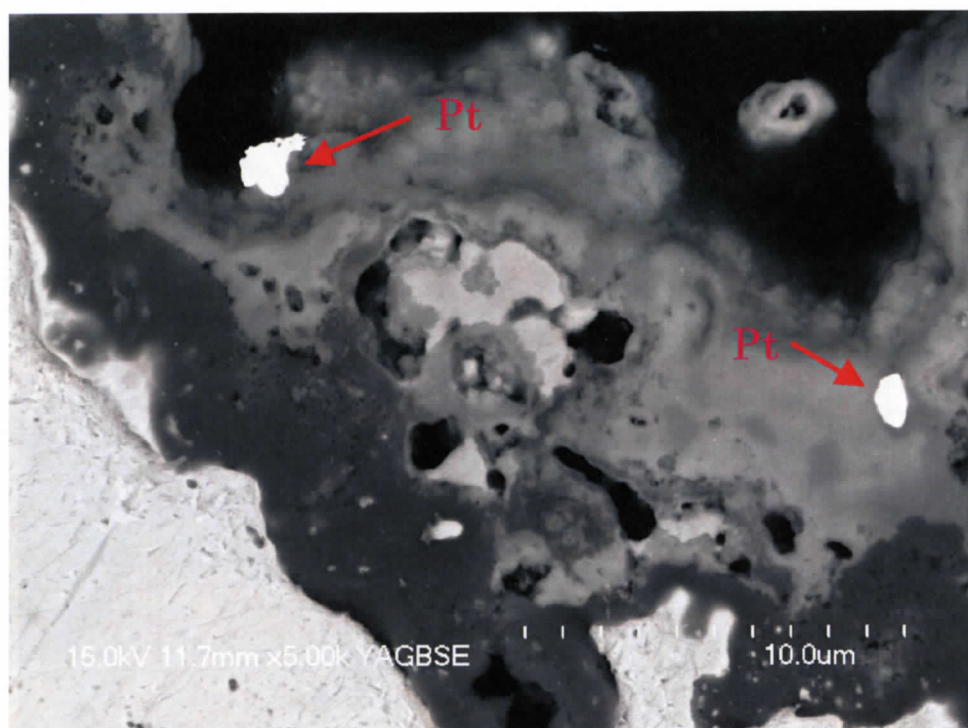
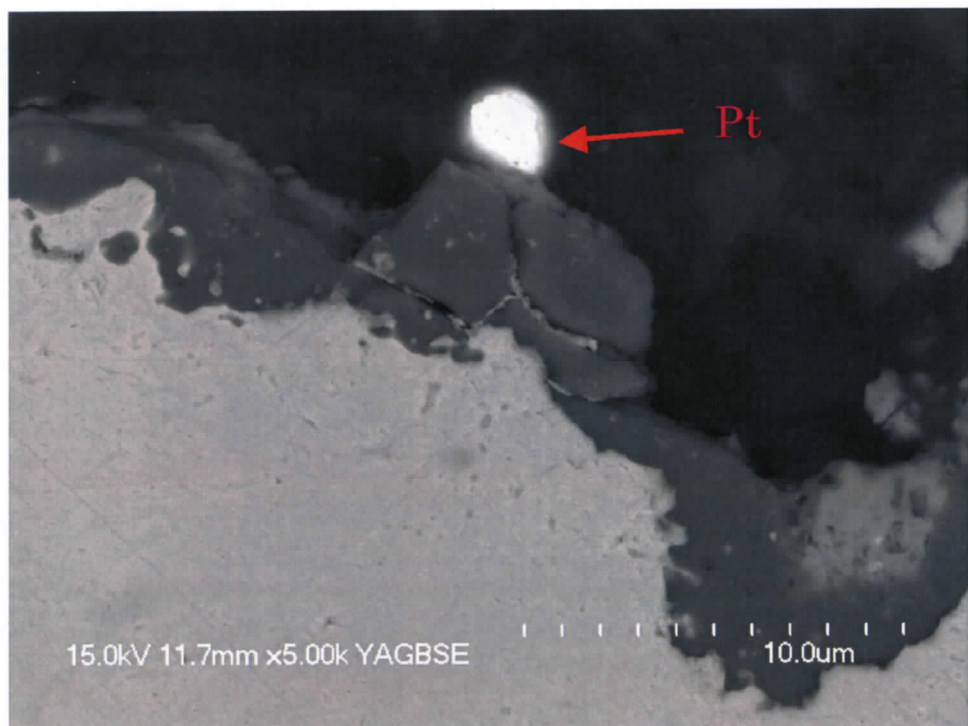


図 4-5 Pt マーカー試験の結果 (TBC 無、1000°C・100 時間時効)

表 4-1 TBC 有・無材における TGO の分析結果のまとめ

酸化膜の膜厚測定	アルミナ層の成長挙動はほぼ等しくなったが混合酸化層についてはTBC有材のほうがTBC無材に比べ成長速度が速い。	
インピーダンス測定	TBC無材のインピーダンスはTBC有材に比べ時効時間と共に急激に増加し3000時間においてはTBC無材のほうが高いインピーダンスを示した。	
EDX	TBC有材	Cr酸化物とNi、Co酸化物が別の場所に生成
	TBC無材	Cr、Ni、Co酸化物が同一の場所に生成
XRD	TBC有材	YSZ, α -Al ₂ O ₃ およびCoO、NiOを検出
	TBC無材	α -Al ₂ O ₃ および(Ni, Co)(Al, Cr) ₂ O ₄ を検出
Ptマーカー試験	アルミナ層は内部酸化、混合酸化層は内部酸化とわずかに外部酸化も確認	

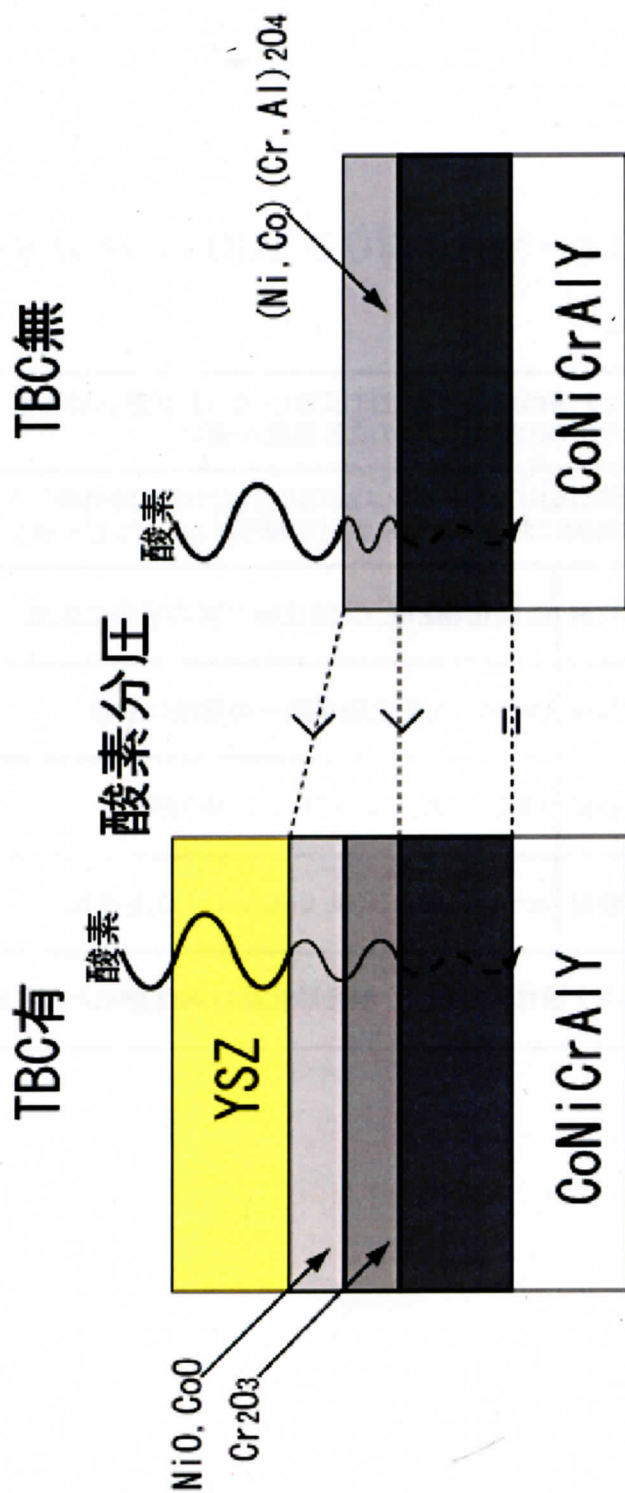


図 4-6 酸化機構のモデリング

第4章 参考文献

- (1) N. Birks, G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, (1983)
- (2) 新居和嘉, 防食技術, Vol.26 (1977), pp.389-400

第5章 インピーダンススペクトロスコピー法を用いた TBC システムの経年劣化予測

5-1 はじめに

これまで、TGO の組成、形状、物質同定や反応速度評価の詳細な検討により TGO の生成・成長機構を解明してきた。これは材料開発へのフィードバックにより TBC システムの長寿命化を達成するために非常に重要な知見を与える。また、TBC 劣化メカニズムを明らかにするだけでなく、TBC の経年劣化を評価し余寿命予測する技術も TBC システムを安全に運用していく上で重要である。ここで、TBC システムの劣化は時効時間の増加と共に生成・成長する TGO により引き起こされることから、非破壊的に TGO の物性を求めることが経年劣化予測を行う上で重要な情報を与える。特に TBC の剥離は、TGO、特に混合酸化層の厚さが重要な要素となっており、これを求めることは経年劣化予測における最重要課題である。また、式[2-6]に示したように酸化物の体積抵抗率は自己拡散係数に相関があるため、体積抵抗率を求めることは酸化物の成長速度を評価することに直接つながる。

そこで本章では非破壊検査手法の一つであるインピーダンススペクトロスコピー法を用い、時効後の TBC 有材を 1000°C 環境下で測定し、それにより得られたインピーダンス特性に対し逆問題解析を施すことによる TGO の物性値および厚さ評価の可能性を検討した。また、これらの結果から逆問題解析に使用したインピーダンスモデル(等価回路)の妥当性についても検討した。

5-2 インピーダンススペクトロスコピー法と逆問題解析を利用した TGO の物性値評価に関するこれまでの研究

これまで小川らにより、時効した TBC 有材に生成する TGO の物性を評価するためにインピーダンススペクトロスコピー法および逆問題解析に関する研究が精力的になされている。小川らの研究報告⁽¹⁾⁽²⁾によると、図 5-1 に示されている実験装置を使用し 200°C 環境下でインピーダンス特性を測定した結果、図 5-2 に示されているインピーダンス特性が得られ、時効時間の増加と共にインピーダンス、位相角が変化しているのは TGO の生成・成長による物性値の変化によるものであると述べている。

また小川らは、時効した TBC 有材のインピーダンスモデル(等価回路)を提案しており(図 5-3)、熱時効処理が施された TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面にはアルミナ層及び混合酸化層が生成するために、時効後の TBC 有材は YSZ、アルミナ層、混合酸化層、MCrAlY、

Ni 基超合金の 5 つの層から構成されると述べている。さらに、金属である Ni 基超合金や MCrAlY のインピーダンス特性は他のインピーダンスに比べ極めて低くなることから、図に示されているように、YSZ、アルミナ層、混合酸化層の 3 層により評価できると報告されている。一つの層は、厚さ、体積抵抗率、比誘電率といった 3 つのパラメータにより構成される R-C 並列回路で表現され、これが 3 層あることからインピーダンス特性は計 9 つのパラメータにより表現される。そこで、これらの 9 つのパラメータがインピーダンスの周波数特性のどの位置に強く影響するかについて小川らのインピーダンスモデルを基に感度解析を行った(Appendix 参照)。この結果、各層における体積抵抗率、比誘電率及び厚さの変化が各周波数帯に如何に影響するかが把握された。その結果、最も体積抵抗率の高いアルミナ層の物性値及び厚さが変化するとインピーダンス特性は大きく変化することがわかった。

5-3 1000℃環境下におけるインピーダンス測定に対する逆問題解析の可能性

5-3-1 1000℃環境下における TBC 有材のインピーダンスモデル

前節では小川らの研究報告を基に、インピーダンス測定が TGO の物性及び厚さを評価する上で有効であることを述べた。しかしながらこれらの報告は 200℃環境下でのインピーダンス特性から物性値を評価したものであり、体積抵抗率による TGO の生成・成長速度を評価するためには運転温度における TGO の物性値評価が重要である。そこで本研究では 1000℃環境下における TBC 有材のインピーダンス特性を求めさらにその結果に対し逆問題解析を行い TGO の物性値及び厚さに対する定量評価の可能性を検討した。

1000℃環境下におけるインピーダンス測定方法は 2-3-1 に示した通りである。また、得られたインピーダンス計測結果は第 2 章の図 2-5 に示した通りである。これらの結果に対し逆問題解析を実施した。

まず、小川らにより提案された図 5-3 のインピーダンスモデルを用いて 1000℃環境下における TBC 有材のインピーダンス計測結果から逆問題解析により物性値を求めた。しかしながら、求められた物性値は文献値⁽³⁾⁽⁴⁾とは大きく異なり、1000℃環境下における TBC 劣化材のインピーダンスモデルが図 5-3 のモデルとは異なることが考えられる。このインピーダンスモデルが 1000℃における測定結果に適用できない原因としては、200℃では物質内の電荷移動は主に電子により行われていたのに対し、1000℃では拡散が活発になり電子以外にイオンによっても電荷移動が生じるということが挙げられる。そこで本研究では、

図 5-3 のインピーダンスモデルに、拡散により起こる濃度変化に起因するインピーダンス要素として知られているワールブルグインピーダンス⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾を導入した。提案したインピーダンスモデルを図 5-4 に示す。図に示すようにアルミナ層のインピーダンス要素にワールブルグインピーダンスを加えた。この理由としては、アルミナ層が測定系において最も電子伝導度が低く、電荷の移動が拡散により行われるため濃度変化が大きくなると考えたためである。このインピーダンスモデルを用いることにより 1000℃環境下における TBC 劣化材のインピーダンス特性に逆問題解析を適用し、TGO の物性値を求めた。

5-3-2 逆問題解析による物性値評価

本解析には、インピーダンス計測やインピーダンス解析のためのプログラムである Zview (Scribnner Associates 社製)を用いた。このプログラムはインピーダンスモデルに基づいて得られるインピーダンス特性とインピーダンスの実測データを一致させるように各パラメータの値を変化させ、両方のインピーダンス特性の差が最も小さくなる時のパラメータを、その解析の解とするプログラムである。本解析では、各層の比誘電率は時効時間や測定温度に関わらず変化しないと仮定し文献によって得られる値を基に固定した。また、厚さについても SEM による断面観察によって得られる値に固定した。固定した各層の比誘電率及び厚さを表 5-1 に示す。また、今回ワールブルグインピーダンスの値は比較的自由度のある値として位置付け、解析では各層のレジスタンス成分を求めることを目的とした。

図 5-5 に測定により得られたインピーダンス特性と解析により得られたインピーダンス特性を示す。図からわかるように、解析によるインピーダンス特性は測定により得られたインピーダンス特性に対し良好に一致していることがわかる。3000 時間時効材において高周波数側で測定値と解析値が一致しないのは実際の TBC 有材はインダクタンス成分を含んでいるがインピーダンスモデルには含まれていないことが原因であると考えられる。さらに逆問題解析により得られた各層のレジスタンスの値を基に各層の厚さから体積抵抗率を計算した。表 5-2 に得られた体積抵抗率を示す。この表からわかるように、算出された各層それぞれの体積抵抗率は時効時間の変化に関わらずほぼ同様の値を示した。また、これらの算出された値を文献値⁽⁴⁾と比較すると YSZ 及び混合酸化層においては文献値と同様の値を示したが、アルミナ層における算出結果は文献値よりも若干小さい値となった。しかし、文献値は焼結したアルミナの体積抵抗率であり、実際の TBC 劣化材に生成するアル

ミナ層は不純物等を含んでいることから算出されたアルミナ層の体積抵抗率は妥当であると判断する。これらの結果から、提案したインピーダンスモデルは 1000℃環境における TBC 劣化材のインピーダンス特性を表現していると言える。しかしながら、未知のガスタービン TBC 部に適用しようとする現時点では各層の体積抵抗率、比誘電率あるいは厚さのいずれかを固定しないことにはその他のパラメータを求めることはできないため、逆問題解析によりこれらの物性値や厚さを求めることはできない。今後、時効時間、計測温度における体積抵抗率あるいは各層の厚さのデータベース化等、更なる検討が必要である。

5-4 まとめ

本章では 1000℃環境中における TBC 有材のインピーダンス特性を評価するために新たにインピーダンスモデルの提案を行った。また、このインピーダンスモデルを用いて測定により得られるインピーダンス特性に逆問題解析を施すことにより物性値を評価し、さらにこのインピーダンスモデルの妥当性について検討した。以下に本章で得られた知見を示す。

1. 以前小川らにより提案されたインピーダンスモデルでは 1000℃環境中における TBC 有材のインピーダンス特性を評価することは難しい。これは、高温中では拡散がインピーダンス特性に与える影響が大きくなるからであると考えられる。そこで、拡散を考慮した新しいインピーダンスモデルを提案した。
2. このインピーダンスモデルを使用し、また、各層の比誘電率及び厚さを固定し、TBC 劣化材の 1000℃環境におけるインピーダンス特性に対し逆問題解析を施したところ逆問題解析結果によるインピーダンス特性と実測データはよく一致した。また、解析により得られた体積抵抗率は文献値と比較して良好な値を示した。以上のことから本研究で提案したインピーダンスモデルは 1000℃におけるインピーダンス特性を表現していると考えられる。
3. しかしながら、現時点では各層の体積抵抗率、比誘電率あるいは厚さの値を固定しないとその他の値を求めることができないため、実機ガスタービンの TBC 健全性の評価に適用することはできない。今後、物性値のデータベースを充実し、各酸化層の厚さ評価をするために更なる検討が必要である。

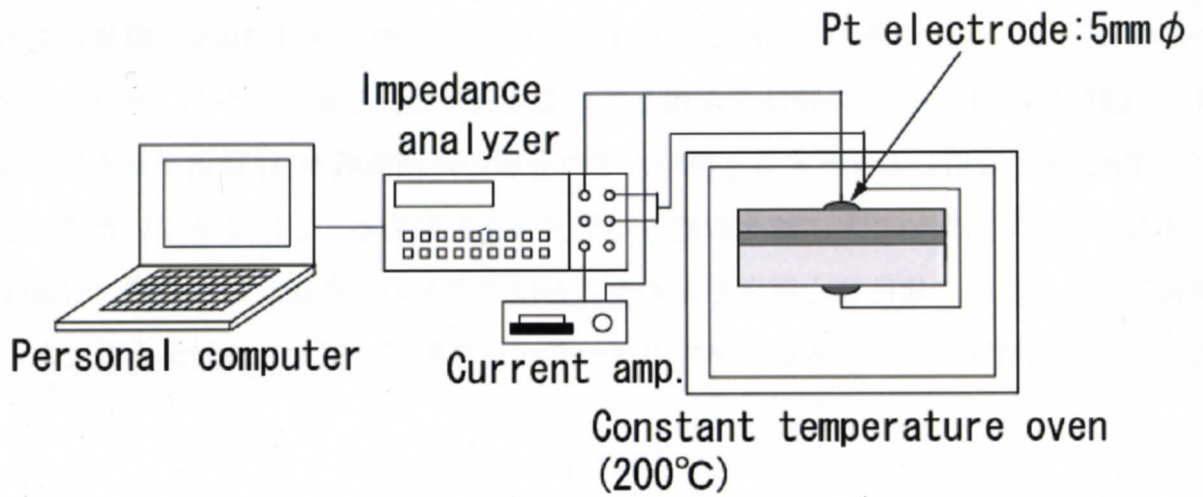


図 5-1 インピーダンス測定装置 (測定温度が 200°C の場合)⁽²⁾

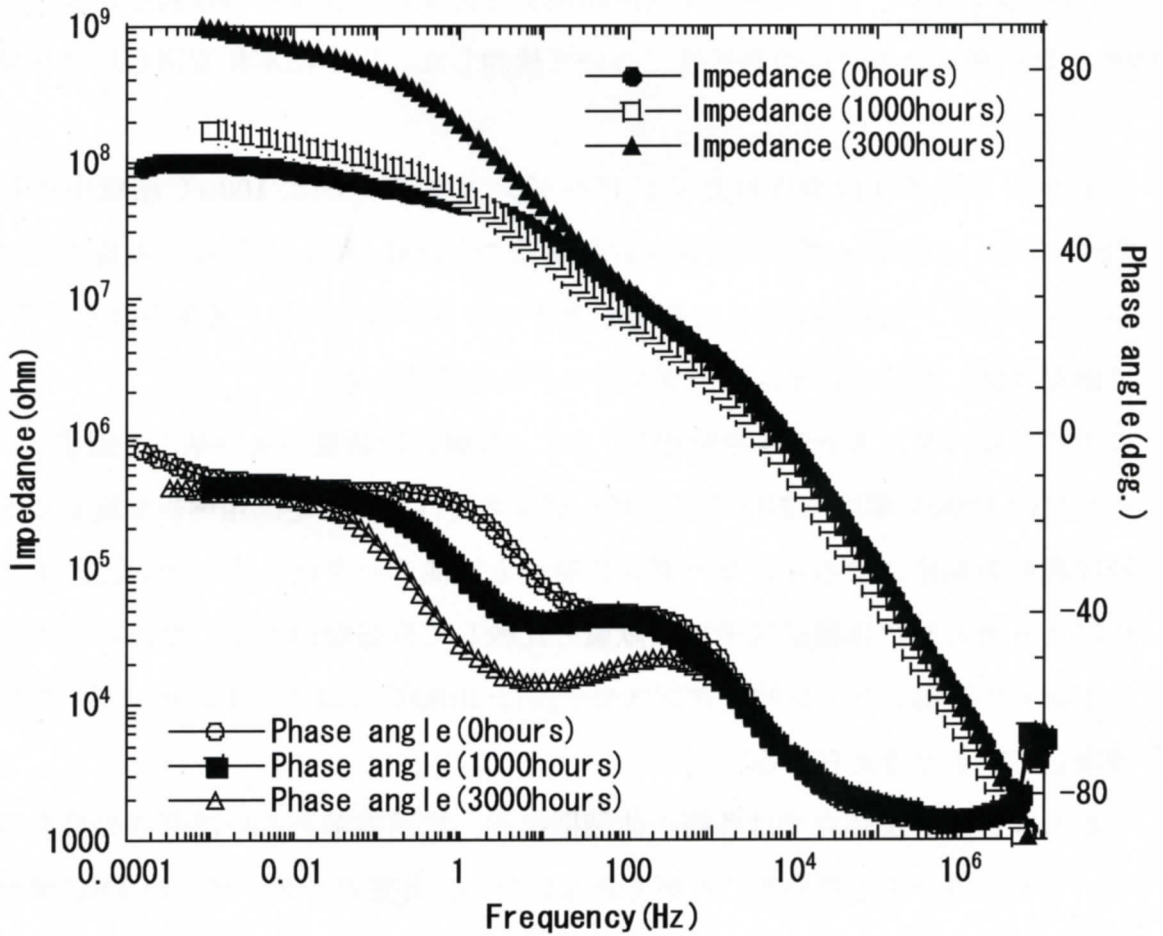


図 5-2 インピーダンス測定結果 (200°C で測定された場合)⁽²⁾

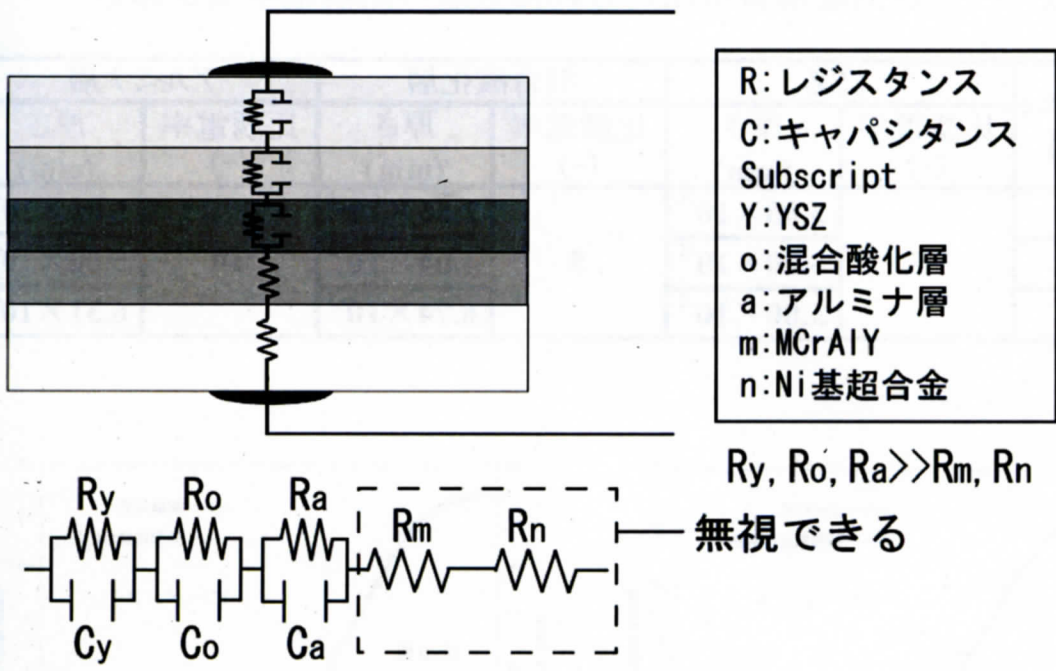


図 5-3 TBC 有材のインピーダンスモデル (小川らによる提案)⁽¹⁾⁽²⁾

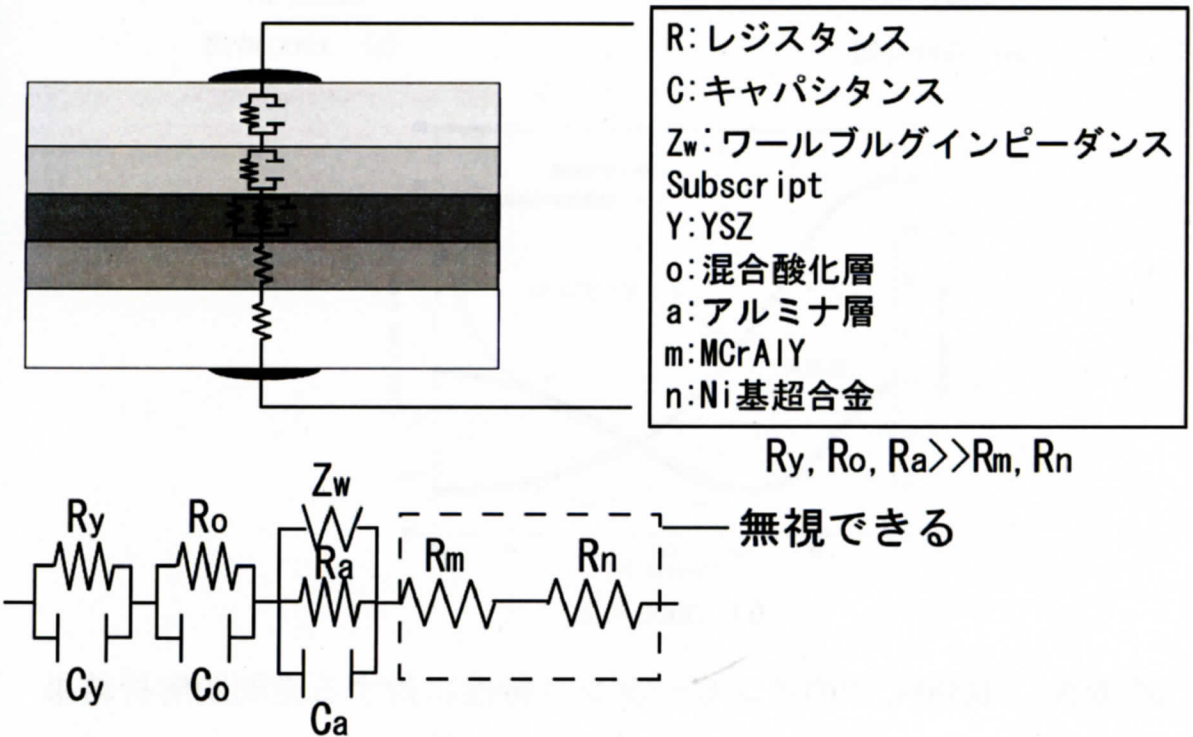
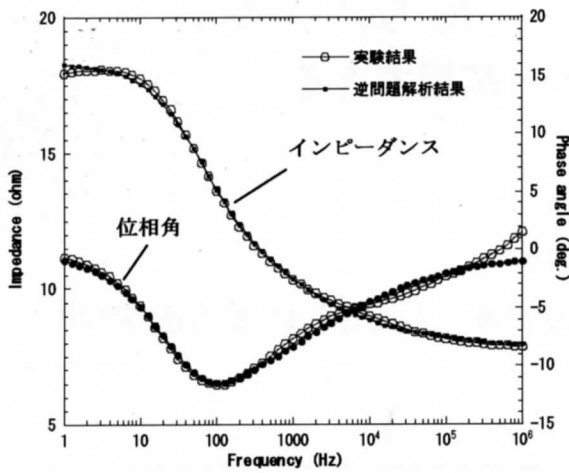


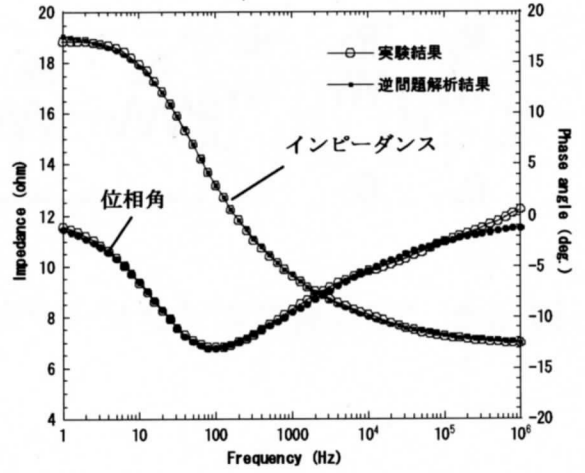
図 5-4 1000°C環境下における TBC 有材のインピーダンスモデル

表 5-1 逆問題解析に用いられた各層の比誘電率及び厚さ

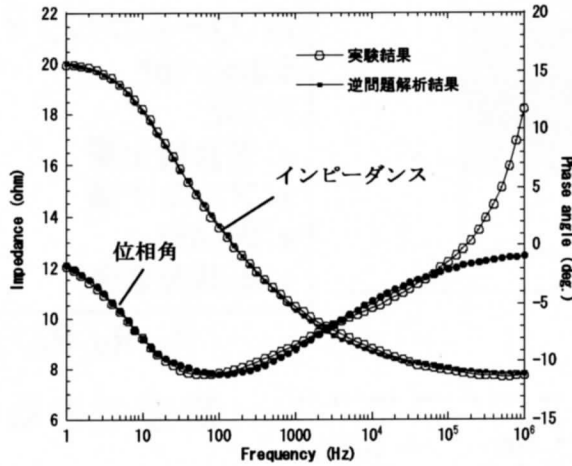
Aging time (hours)	YSZ		混合酸化層		アルミナ層	
	比誘電率 (-)	厚さ (mm)	比誘電率 (-)	厚さ (mm)	比誘電率 (-)	厚さ (mm)
500	25	3.00×10^{-1}	5	2.56×10^{-3}	10	5.01×10^{-3}
1000		3.00×10^{-1}		4.04×10^{-3}		5.50×10^{-3}
3000		3.00×10^{-1}		6.74×10^{-3}		6.31×10^{-3}



(a) 500 時間



(b) 1000 時間



(c) 3000 時間

図 5-5 1000°Cでのインピーダンス特性に対する逆問題解析結果

表 5-2 各層の厚さと解析により得られる体積抵抗率

時効時間 (hours)	YSZ		混合酸化層		アルミナ層	
	厚さ (mm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{mm}$)	厚さ (mm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{mm}$)	厚さ (mm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{mm}$)
500	3.00×10^{-1}	8.96×10^2	2.56×10^{-3}	1.18×10^4	5.01×10^{-3}	1.69×10^5
1000	3.00×10^{-1}	7.85×10^2	4.04×10^{-3}	6.53×10^3	5.50×10^{-3}	1.88×10^5
3000	3.00×10^{-1}	8.82×10^2	6.74×10^{-3}	4.40×10^3	6.31×10^{-3}	9.68×10^4

第5章 参考文献

- (1) Kazuhiro Ogawa, Dorian Minkov, Tetsuo Shoji, Minoru Sato, Hideo Hashimoto, *NDT&E International*, Vol.32 (1999), pp.177-185
- (2) Kazuhiro Ogawa, Noritake Gotoh, Dorian Minkov, Tetsuo Shoji, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Vol.20 (2001), pp.1140-1146
- (3) 日本ファインセラミックス技術資料
- (4) G. V. Samsonov, *THE OXIDE HANDBOOK*, IFI/Plenum Data Company, (1982)
- (5) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹, *電気化学測定法*, 技報堂出版株式会社, (1984)
- (6) 野田和彦, ふえらむ, *Vol.6, No.1 (2001)*, pp.20-26
- (7) 水流 徹, *電気化学*, Vol.62, No.4 (1994), pp.309-313

第6章 結論

地球温暖化抑制のためのCO₂量削減及び省エネルギーの観点から火力発電用ガスタービンの高効率化が求められ、熱効率50%以上を目標とした先進的火力発電用ガスタービンプラントの開発が進められている。このプラントにおいては必要不可欠な技術であるTBCの破壊の原因であるTGOがどのような機構で生成されるのか、またTBCの存在がTGOの生成・成長にどのような影響を及ぼすのかについて検討を行った。本研究により得られた知見を各章ごとにまとめ、以下に示す。

第1章においては、本研究の背景として地球温暖化及び省エネルギーの観点から高効率ガスタービンプラントの必要性を述べ、そのためにはTBCを施す技術が必要であることを示した。さらに、TBCを施すことによる効果について簡単に述べた。また、TBC破壊のメカニズムに関する研究において未解明な点を挙げ、本研究の目的および流れを示した。

第2章においては、TBCの有無によるTGOの成長挙動の変化を調査するために、熱時効処理を施したTBC有材及びTBC無材の断面観察を行い、TGOの厚さを評価した。また、熱時効処理を施したTBC有材及びTBC無材について1000℃環境中におけるインピーダンス測定を施し、TGO、特にアルミナ層、の分析を行った。第2章で得られた知見を以下に示す。

1. 1000℃環境中においてはTBC有材のほうがTBC無材に比べ混合酸化層の成長速度が速かった。一方、TBC有・無材におけるアルミナ層の成長速度に大きな相違は現れなかった。
2. TGO厚さ測定により得られた時効時間とTGO厚さの関係からアルミナ層及び混合酸化層の成長に関する速度式を提案した。
3. インピーダンスはTGOの成長と共に増加した。特にTBC無材のインピーダンスは急激に増加し3000時間時効材についてはTBC有材のインピーダンスを大きく上回った。インピーダンスの最大値はアルミナ層の体積抵抗率及び厚さを大きく反映していると考えられることから、このTBC有・無材のインピーダンス挙動の違いは生成・成長しているアルミナ層の体積抵抗率の違いに起因していると考えられる。
4. これらの事例から、TBC有材とTBC無材では界面に生成・成長するアルミナ層の構造に何らかの違いがあると考えられる。

第 3 章では、TGO の生成・成長機構を解明するために、また TBC 有材と TBC 無材における混合酸化層の成長速度の違いが何に起因しているかを調査するために、SEM-EDX および XRD を用い TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面及び TBC 無材の MCrAlY 表面に生成する TGO の詳細な分析を行った。第 3 章で得られた知見を以下に示す。

1. SEM-EDX による点分析からアルミナ層の内部に Ni、Co、Cr の金属部分およびイットリアアルミネートの存在が確認された。
2. 混合酸化層を対象に SEM-EDX による面分析及び線分析を行った。TBC 有材では混合酸化層内に Cr 酸化物と Ni および Co 酸化物がそれぞれ異なる位置に生成していた。TBC 無材においては混合酸化層全体を通して Ni、Co、Cr の酸化物が同位置に一樣に存在していた。
3. XRD による分析の結果、TBC 有材の混合酸化層は NiO、CoO、Cr₂O₃ により構成されており、TBC 無材の混合酸化層は (Ni, Co)(Al, Cr)₂O₄ で構成されていることがわかった。
4. これらの事象から TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面は TBC 無材の MCrAlY 表面に比べ酸素分圧が低いと考えられる。また、酸素分圧の違いにより界面に生成されるアルミナ層の緻密さにも違いがあると考えられる。

第 4 章においては、第 2 章、第 3 章で得られた知見及び Pt マーカー試験により得られた結果から TBC の有無による TGO の生成・成長機構の相違についてまとめた。さらに、TBC 有材の混合酸化層の成長速度が TBC 無材の混合酸化層の成長速度より速いことについて原因を解明した。また、TBC 有材及び TBC 無材における TGO の生成・成長機構を提案した。第 4 章で得られた知見を示す。

1. Pt マーカー試験の結果から TBC の有無に関わらず生成されるアルミナ層は内部酸化により成長し、混合酸化層は一部外部酸化であるものの概ね内部酸化により成長することがわかった。これより、アルミナ層は n 型半導体の酸化物であり、混合酸化層も大半は n 型半導体の酸化物により構成されている。
2. アルミナ層は n 型半導体の酸化物なので酸素分圧が高いほど原子空孔の少ないより緻密な酸化物となる。つまり、TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面は TBC 無材の MCrAlY 表面と比較して酸素分圧が低く、原子空孔の多いアルミナ層を生成していると考え

られる。

3. TBC 有材と TBC 無材の TGO の生成・成長機構についてモデルを提案した。TBC 有材における混合酸化層の成長速度が TBC 無材の混合酸化層の成長速度より速い理由としては、TBC 有材の混合酸化層が TBC 無材の混合酸化層に比べ保護性が劣っていることが考えられる。

第 5 章では 1000°C 環境中における TBC 有材のインピーダンス特性を評価するために新たにインピーダンスモデルの提案を行った。また、このインピーダンスモデルを用いて測定により得られるインピーダンス特性に逆問題解析を施すことにより物性値を評価し、さらにこのインピーダンスモデルの妥当性について検討した。以下に本章で得られた知見を示す。

1. 以前小川らにより提案されたインピーダンスモデルでは 1000°C 環境中における TBC 有材のインピーダンス特性を評価することは難しい。これは、高温中では拡散がインピーダンス特性に与える影響が大きくなるからであると考えられる。そこで、拡散を考慮した新しいインピーダンスモデルを提案した。
2. このインピーダンスモデルを使用し、また、各層の比誘電率及び厚さを固定し、TBC 劣化材の 1000°C 環境におけるインピーダンス特性に対し逆問題解析を施したところ逆問題解析結果によるインピーダンス特性と実測データはよく一致した。また、解析により得られた体積抵抗率は文献値と比較して良好な値を示した。以上のことから本研究で提案したインピーダンスモデルは 1000°C におけるインピーダンス特性を表現していると考えられる。
3. しかしながら、現時点では各層の体積抵抗率、比誘電率あるいは厚さの値を固定しないとその他の値を求めることができないため、実機ガスタービンの TBC 健全性の評価に適用することはできない。今後、物性値のデータベースを充実し、各酸化層の厚さ評価をするために更なる検討が必要である。

最後に、各章により得られた知見を総括し本研究のまとめとする。

1. TBC システムに生成する TGO の成長を評価する式を提案した。
2. 生成される混合酸化層の構造の違いから TBC 有材の TBC/MCrAlY 界面と TBC 無材の MCrAlY 表面における酸素分圧の違いがわかった。

3. TBC システムに生成する TGO を詳細に調査することにより得られた知見から TGO 生成・成長機構のメカニズムを提案した。
4. TBC の有無が TGO に与える影響について調査したところ、TBC 有材と TBC 無材における混合酸化層の成長速度の違いは酸素分圧の違いによる混合酸化層を構成する酸化物の違いに起因していることがわかった。酸素分圧が比較的低いと混合酸化層は比較的保護性の弱いものになり厚い混合酸化層を生成し、逆に酸素分圧が高いと混合酸化層はより保護性の強いものになり混合酸化層の生成を抑制する。
5. TBC の存在は混合酸化層の成長を促進していることがわかった。これは、TBC/MCrAlY 界面の酸素分圧が大気と比較して低いことに起因している。つまり、混合酸化層の成長を抑制するためにはトップコートに YSZ よりも酸素を透過しやすい材料を使用するか、又は、全く酸素を透過しない物質を使用すればよいと考えられる。
6. 1000°Cにおける TBC 劣化材のインピーダンスモデルを提案した。また、インピーダンススペクトロスコピー法と逆問題解析を用いて TGO の物性評価を行った。これらを用いた TBC の劣化評価を達成するには更なる検討が必要である。

Appendix

インピーダンスモデルを用いた感度解析

解析方法

感度解析には第 5 章、図 5-3 に示されているインピーダンスモデルを使用した。表 A-1 に感度解析に使用した YSZ、アルミナ層、混合酸化層それぞれの体積抵抗率、比誘電率及び厚さの基本値を示す。この基本値のうち一つのパラメータを増減させることによりインピーダンスの周波数特性がどのように変化するかを調査した。

解析結果

基本値から各層の体積抵抗率を変化させた場合におけるインピーダンス周波数特性の変化を図 A-1、各層の比誘電率を変化させた場合の変化を図 A-2、各層の厚さを変化させた場合の変化を図 A-3 に示す。図 A-1 から、YSZ とアルミナ層の体積抵抗率を変化させた場合、インピーダンス及び位相角は顕著な変化を示している。特にアルミナ層の体積抵抗率を変化させた場合は低周波数域のインピーダンスの最大値に変化を与えている。また、図 A-2 からわかるように各層の比誘電率を変化させた場合、インピーダンス特性の変化は比較的小さかった。しかしながら各層の比誘電率の変化は別々の周波数域においてインピーダンス特性に影響を与えているのが確認できる。各層の厚さ変化においても同様に異なる周波数域のインピーダンス特性に影響を与えていた。

表 A-1 感度解析に用いた各層の基本的な物性値

Layer	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{mm}$)	比誘電率 (-)	厚さ (mm)
YSZ	1×10^9	30	3×10^{-1}
アルミナ層	1×10^{12}	10	1.5×10^{-2}
混合酸化層	5×10^{10}	5	5×10^{-3}

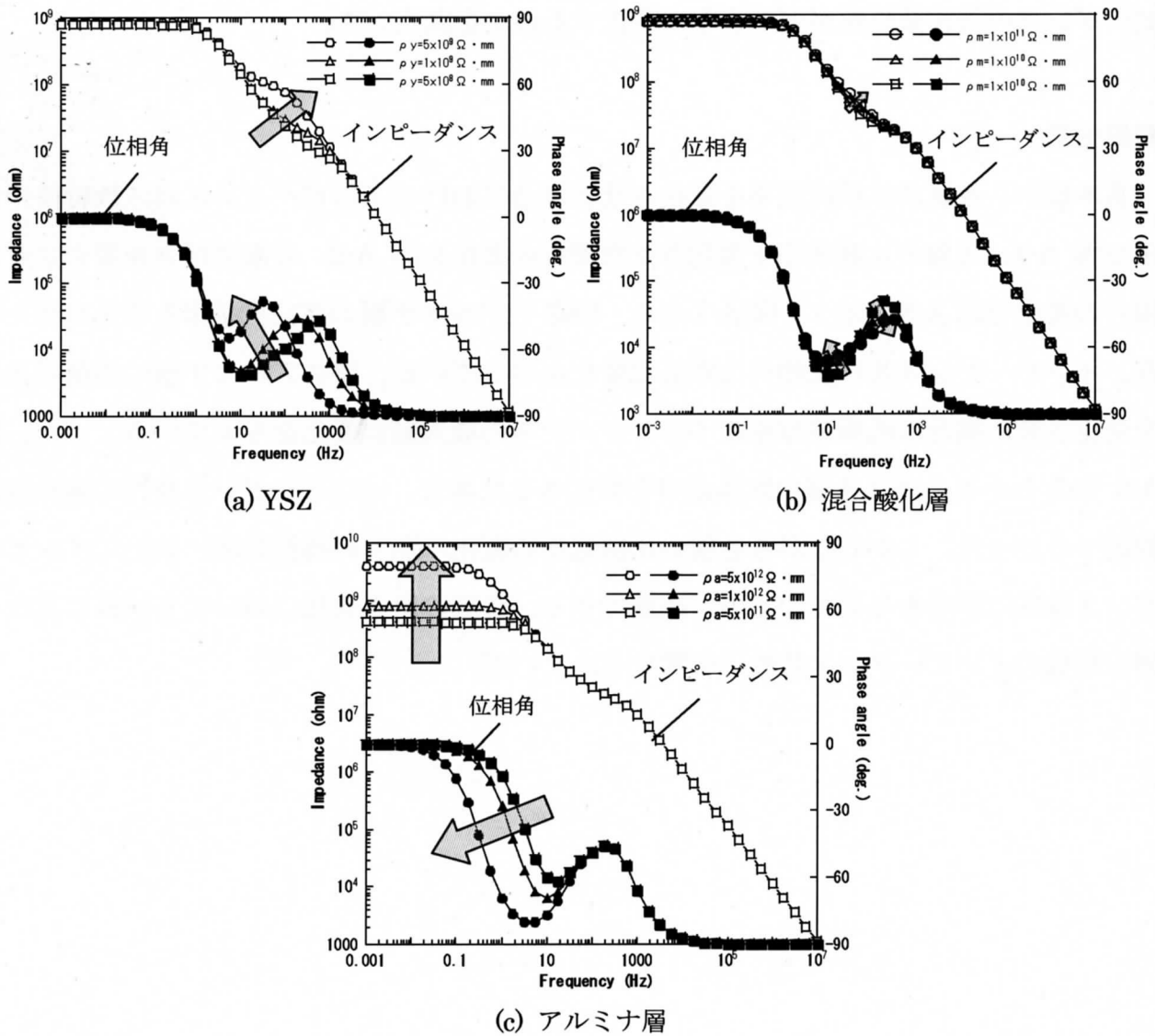
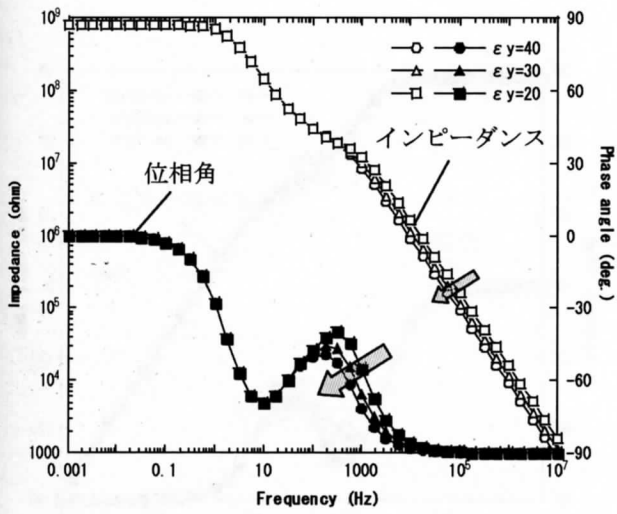
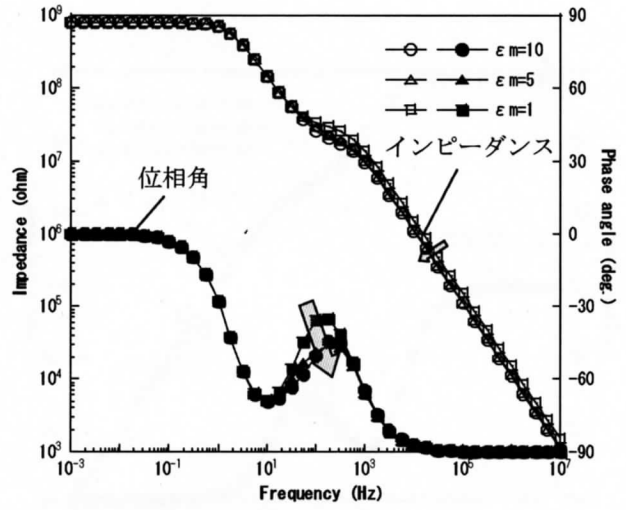


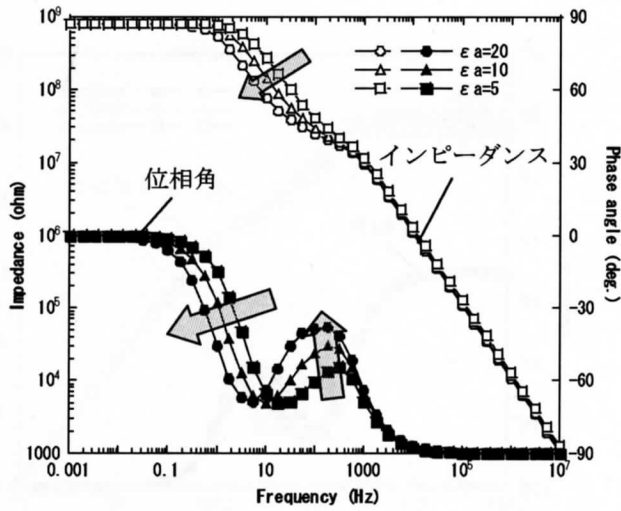
図 A-1 感度解析結果 (体積抵抗率を変化させた場合)



(a) YSZ

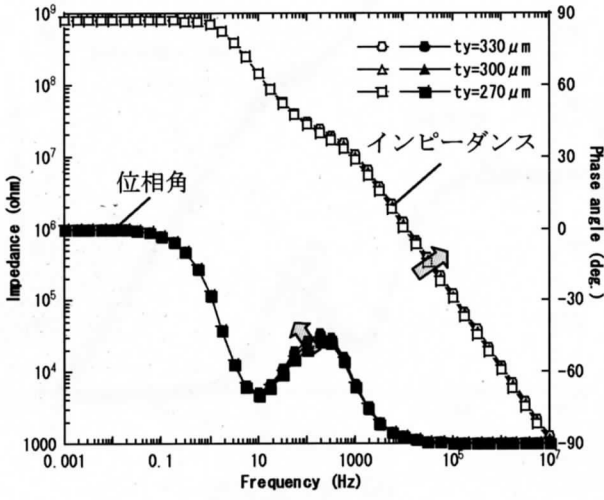


(b) 混合酸化層

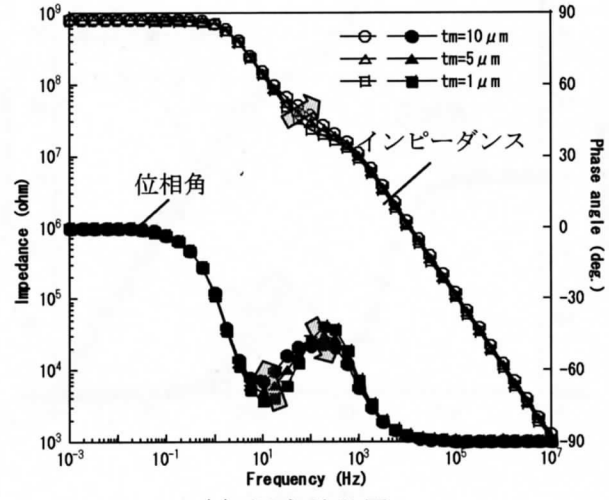


(c) アルミナ層

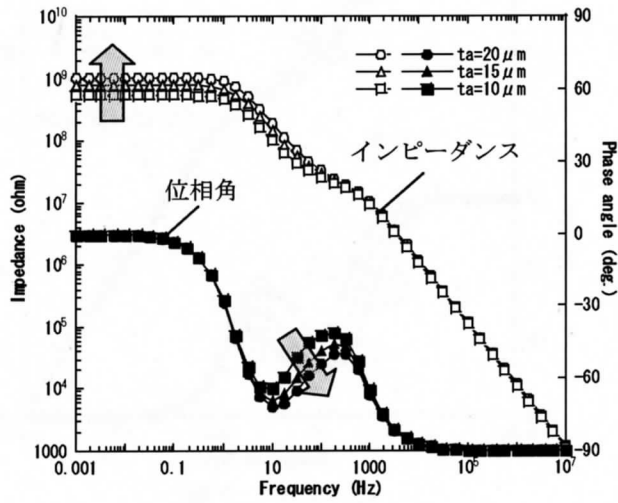
図 A-2 感度解析結果 (比誘電率を変化させた場合)



(a) YSZ



(b) 混合酸化層



(c) アルミナ層

図 A-3 感度解析結果 (厚さを変化させた場合)

B. MCrAlYCeSi ボンドコートを用いた耐酸化・耐はく離性に優れた熱遮へいコーティングの開発

目次

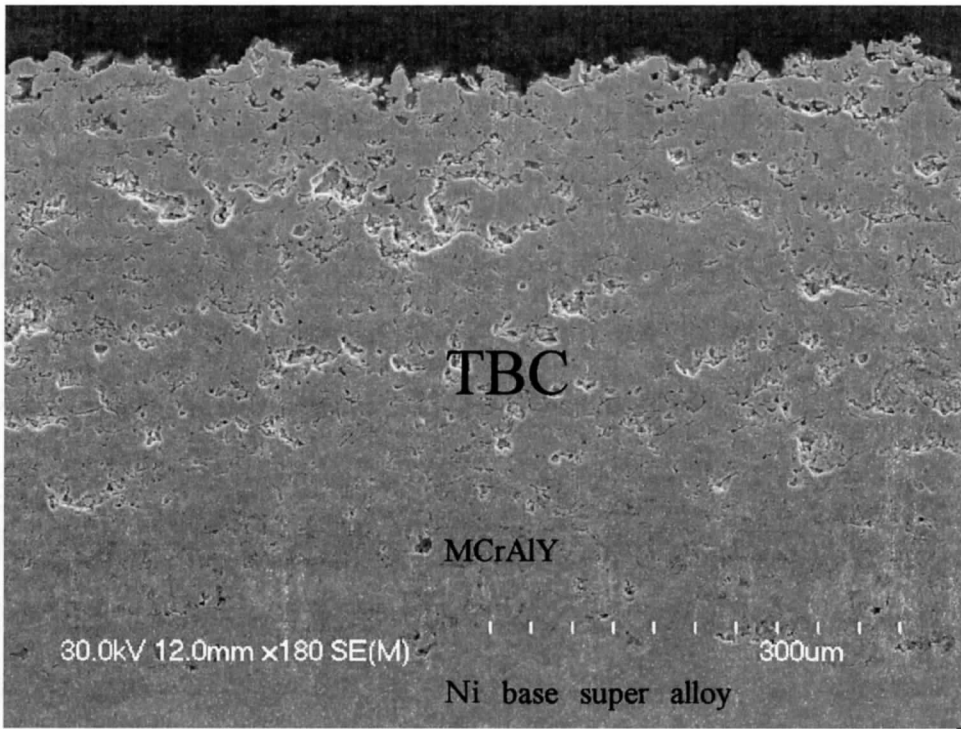
1. はじめに
 2. 試験片
 3. 実験
 - 3-1 溶射条件
 - 3-2 熱時効
 - 3-3 四点曲げ試験
 4. 結果と考察
 - 4-1 溶射条件の最適化
 - 4-1-1 ボンドコート
 - 4-1-1-1 MCrAlY
 - 4-1-1-2 MCrAlYCeSi
 - 4-1-2 トップコート
 - 4-1-2-1 YSZ
 - 4-1-2-2 CYSZ
 - 4-2 熱時効処理による酸化皮膜生成形態の観察および評価
 - 4-3 四点曲げ試験による耐はく離性の評価
 5. まとめ
- 参考文献

1. はじめに

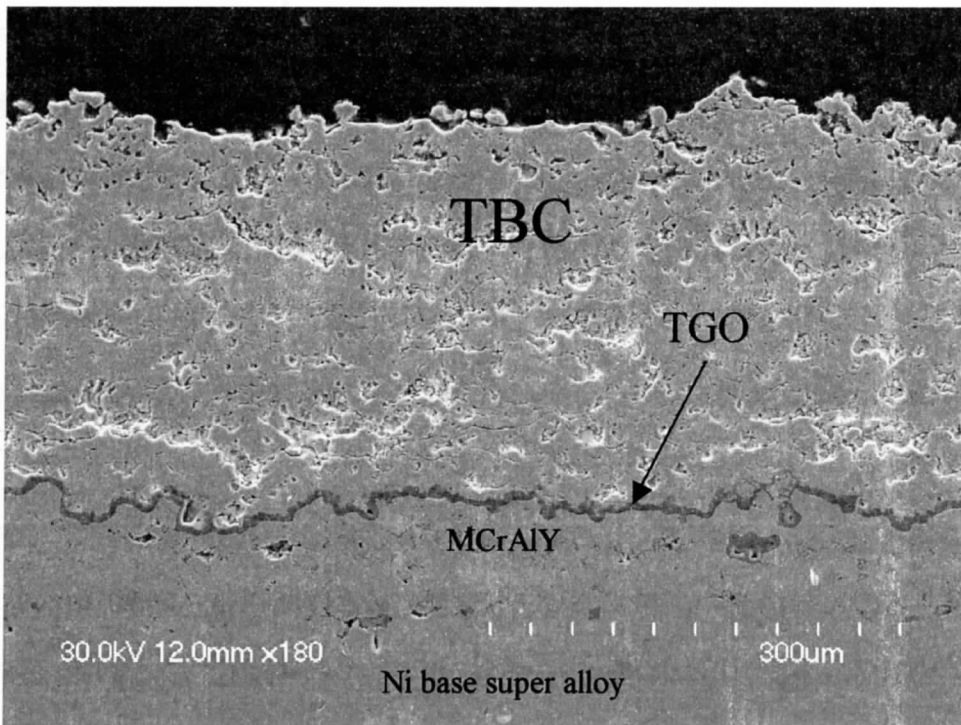
近年、地球温暖化、酸性雨、あるいはオゾン層の破壊等の地球規模での環境問題が世界的にクローズ・アップされており、その主要因となる CO_x や NO_x 等の温室効果ガス量を削減することが急務の課題となっている。特に、火力発電プラント等のエネルギー変換機器から排出されるガスは温室効果ガスの主要部分を占めるため、高温高圧等により効率の向上を図り、温室効果ガスを抑制する動きが世界的規模で活発に進められている。また、資源に乏しい我が国においては、省エネルギーの観点からも効率向上による使用燃料の抑制が必須となっている。火力発電プラントの中でも発電用ガスタービンにおいては、入口ガス温度を既存プラントの 1300°C から 1500°C まで上昇させ、効率 50% を目標としたプラントの開発が精力的に進められており、近年中に実用化される見通しとなっている。しかし、このような先進ガスタービンの構成要素は、極限環境に曝されるため、従来からの冷却技術と Ni 基超合金との組み合わせだけではその耐久限界を超えており、セラミックスを用いた熱遮へいコーティング (TBC) の適用が必要不可欠となっている。TBC の適用は下地金属の温度低減、燃焼ガス温度の上昇、基材寿命の延伸が可能となり、数百 μm の厚さであるにも拘わらず極めて効果的な技術である。すなわち、TBC は先進ガスタービンの高効率化を達成するために欠くことの出来ない必須技術である。

しかし、TBC の長期信頼性確保のためには未だいくつかの課題が残されており、極限環境で使用される TBC には図 1 に示すように基材(ボンドコート)-TBC 界面において酸化皮膜が生成し、この熱応力により微小き裂が発生することが危惧されている。これは TBC のはく離につながり、さらには熱疲労により界面はく離き裂進展が誘起され脱落破壊する可能性が考えられる。一般に、ボンドコートが酸化することにより生成する Al の酸化物であるアルミナは、緻密であれば、耐酸化性を向上させるために有効である。しかし、アルミナが保護性皮膜とならず、不安定に成長する場合には熱応

力は助長され、はく離・脱落破壊の確率が高くなる。また小川らにより、アルミナ以外の酸化物(TBC側に生成するCr, Ni,あるいはCoを含む熱成長酸化物(TGO))の生成も確認され、この酸化物は時効により多くの気孔が生成し、その気孔がき裂の起点となる可能性を有することが報告されている。このようにTBCとボンドコート界面に生成する酸化皮膜ははく離・脱落の主要因と成り得るため、緻密でかつ安定した酸化皮膜を生成させることがTBCの長寿命化に有効である。安定酸化皮膜の作製には、溶射条件あるいは溶射材料からのアプローチが有効であると考えられる。



未時効材



200 時間時効材

図 1 未時効材と時効材の界面の比較

一般に、TBCはNi基超合金基材上に、ボンドコートとして、MCrAlY(MはFe, Ni, Co 単独あるいはそれぞれの複合)と呼ばれる合金を減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spray: LPPS)により施工し、さらにトップコートとして、8wt%イットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ)を大気圧プラズマ溶射 (Air Plasma Spray: APS)により施す技術である。プラズマ溶射は、溶射ガンヘッド部にあるノズルと電極の間に Ar 等の不活性ガスを流し込み、通電させ、その時に生じるアークで不活性ガスを励起させ、ガスをイオン化しプラズマ状態にさせる。このときに放出する数万℃の熱プラズマを利用し、セラミックス等の高融点材料を溶融させ、基材に激突させることで緻密な皮膜を形成する手法である。プラズマ溶射は、化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)や物理気相蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD)に比べ、短時間で簡単に厚い皮膜を作れるという長所を有しており、TBC のような厚い皮膜を作製する場合には有効な手法である。一般に、トップコートは熱伝導を押さえるため、ポーラスな皮膜が好ましく、この場合には大気圧プラズマ溶射が用いられる。一方、ボンドコートである MCrAlY は、基材とトップコートの密着性を向上させる働き以外にも、耐酸化・耐硫化性の確保といった働きも有するため、減圧プラズマ溶射により気孔の少ない緻密な皮膜を作製することが可能である。このように、プラズマ溶射により、TBC を作製することが可能であるが、酸化皮膜生成・成長の抑制、耐はく離性の向上といった観点からプラズマ溶射条件の最適化を行った例はそれほど多くなく、改良の余地を残しているものと考えられる。

材料面においては、トップコート材料として、基材との熱膨張係数が近いこと、熱伝導が遅いこと、1000℃程度の高温においても変態による体積膨張・収縮が少ないことから YSZ が選定され、使用されている。一方、ボンドコート材料においては、基材のみで使用されてきた前世代のガスタービンプラントにおいて、高温酸化・硫化を抑制するために経験的に用いられてきた MCrAlY をそのまま使用しているのが現状である。したがって、TBC を施工した場合のボンドコートとして最適な材料であるかについ

ては、未確認な部分が多い。

以上のことから、安定酸化皮膜の生成、およびそれに伴う耐はく離性の向上について、溶射条件、溶射材料からのアプローチにより最適化することが TBC の長寿命化に関して、極めて重要である。本研究においては、特に材料面からのアプローチに着目し、TBC あるいはボンドコート材料を改善し、耐酸化性・耐はく離性に優れた TBC の確立を目的とする。これまで基材上に生成した酸化皮膜のはく離性を向上させるために、安藤らによって、Ce および Si 添加の効果が報告されている。そこで、本研究では Ce および Si をボンドコートに添加し、これらの添加による酸化皮膜の挙動について、詳細に検討した。さらに、Lee らによって $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 安定化 ZrO_2 の繰り返し熱時効に対する有効性が報告されており、本研究においては、ボンドコートを代えた場合の $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 安定化 ZrO_2 の有効性についても検討した。

2. 試験片

今回用いた試験片は基材として 74mm × 74mm × 4mm の Ni 基超合金 (Inconel601) を使用した。溶射するコーティング材としてはボンドコートとして MCrAlY、および MCrAlY に Ce、Si を添加した MCrAlYCeSi を使用した。またトップコートとして 8wt% イットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) および、YSZ に 25%CeO₂ を添加した、セリアーイットリア安定化ジルコニア (Cerium-Yttria Stabilized Zirconia: CYSZ) を使用した(table1)。また Inconel601 とそれぞれのコーティング材の組成を Table2～Table4 にまとめる。基材にボンドコートを LPPS で 100μm、トップコートを APS で 300μm になるように溶射条件を最適化し溶射した後、試験片をそれぞれの観察用に切断する。一つは走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散 X 線分光法 (EDX) でトップコート/ボンドコートの界面を観察するため 10mm × 10mm × 4mm の小片に、またトップコート/ボンドコートの界面強度を測定する四点曲げ試験用に 5mm × 74mm × 4mm の棒状の試験片にそれぞれ端部を避けて切断した。

Table 1

Combination of Bond coat & Top coat

No.	Bond coat (100 μ m)	Top coat(300 μ m)
①	MCrAlY	YSZ
②	MCrAlY	CYSZ
③	MCrAlYCeSi	YSZ
④	MCrAlYCeSi	CYSZ

Table 2

Chemical composition of base alloy

Alloy Class	Composition (wt%)								
	Ni	Cr	Fe	Al	Si	Mn	Cu	C	S
Inconel601	59.16	21.94	16.99	1.34	0.24	0.23	0.07	0.03	<0.001

Table 3

Chemical composition of bond coat

Powder	Composition (wt%)							
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ce	Si	
MCrAlY	Bal.	32	21	8	0.5	-	-	
MCrAlYCeSi	Bal.	32	21	8	0.5	0.5	1	

Table 4

Chemical composition of top coat

Powder	Composition (wt%)		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CeO ₂
YSZ	Bal.	8	-
CYSZ	Bal.	2.5	25

3. 実験

3-1 溶射条件

実際に発電用ガスタービンで用いられている動翼では、Ni 基超合金に 100 μm の MCrAlY を LPPS で、また 300 μm の YSZ が APS により施されている。本実験ではこの膜厚にできる限り近づけ、挙動を観察する。そのため溶射条件による膜厚変化あるいは膜の構造を測定、観察し、理想的な膜厚および膜構造に制御する必要がある。本実験に用いた溶射装置の概略図を図 2 に示す。溶射条件としては、溶射電流(A)、溶射ガン高さ(mm)、作動ガス圧力(psi)、溶射回数(セット)、パウダー供給量(rpm)を変化させた。それぞれのパラメータの説明を Table5 にまとめる。トップコートの膜厚はフィッシャー・インストルメンツ社製の膜厚測定器を用いた。また MCrAlY は磁性金属を含み、膜厚測定器は使用できないためマイクロメーターにより、基材の厚さを測定した後、溶射後の厚さを測定し、その差によって膜厚を求めた。

Table5 各パラメータの説明

溶射電流(A)	… 作動ガスを電離させるためにかける電流。
溶射ガン高さ(mm)	… 溶射ガン先端から試験片表面までの距離。
作動ガス圧力(psi)	… 作動ガスである Ar、He の圧力。
溶射回数(セット)	… 溶射ガンを移動させ試験片一面に一通り 溶射したらそれを 1 セットとする
パウダー供給量(rpm)	… 溶射するコーティング材は粉末である。そのため粉末供給装置から He などのキャリアガスによって溶射装置へ供給される。その粉末供給装置内の回転数を rpm で表している。

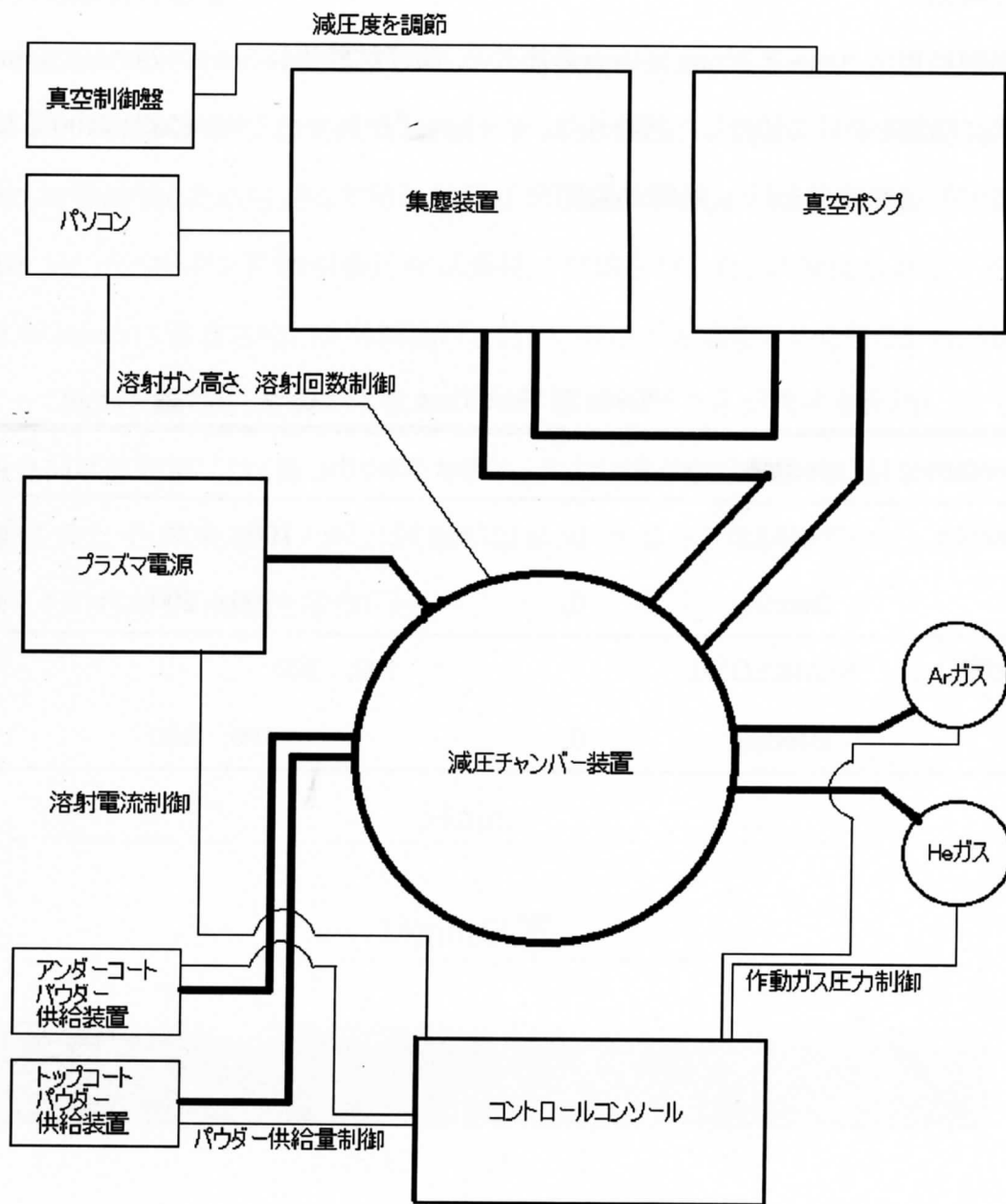


図2 溶射装置概略図

3-2 熱時効

界面観察用に10mm×10mm×4mmの小片と、曲げ試験用に5mm×74mm×4mmの棒状に端部を避けて切断した試験片は、ヤマト科学社製マッフル炉により1100℃および1200℃で熱時効を行う。熱時効時間をTable 5に示す。

Table 5 Heat Time

Temperature	specimen type	Heat Time (h)
1100℃	SEM&EDX	0, 1, 5, 10, 50, 100, 200
	Bending	0, 100, 200
1200℃	SEM&EDX0,	100, 200
	Bending	0, 100, 200

3-3 四点曲げ試験

本実験ではトップコート/ボンドコートの界面強度を測定するために、四点曲げ試験を行った。曲げ試験用に切断された試験片を 1100℃および 1200℃で 0 時間、100 時間、200 時間時効したのち、さらにその試験片を 5mm×34mm×4mm の試験片に切断し(図 3)、インストロン社製引張圧縮試験機で試験を行った。試験は治具を一定速度(0.002mm/s)で変化させ、10 分間曲げを行い、等ひずみ量を与えた後(図 4)、SEM によって断面を観察し、き裂の本数およびはく離の有無で界面強度を評価した。しかし四点曲げ試験前にはく離してしまったもの、および四点曲げ試験中に試験時間(10 分間)を待たずして比較的大きなはく離が観察された場合には試験を中止、あるいは中断しその時点での断面を観察した。

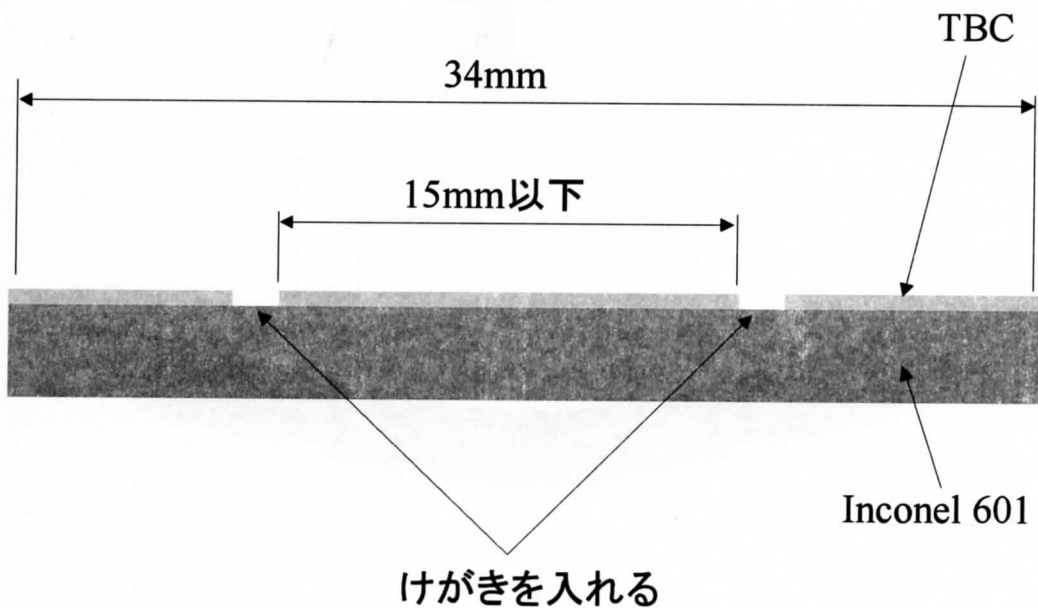


図 3 四点曲げ試験用試験片

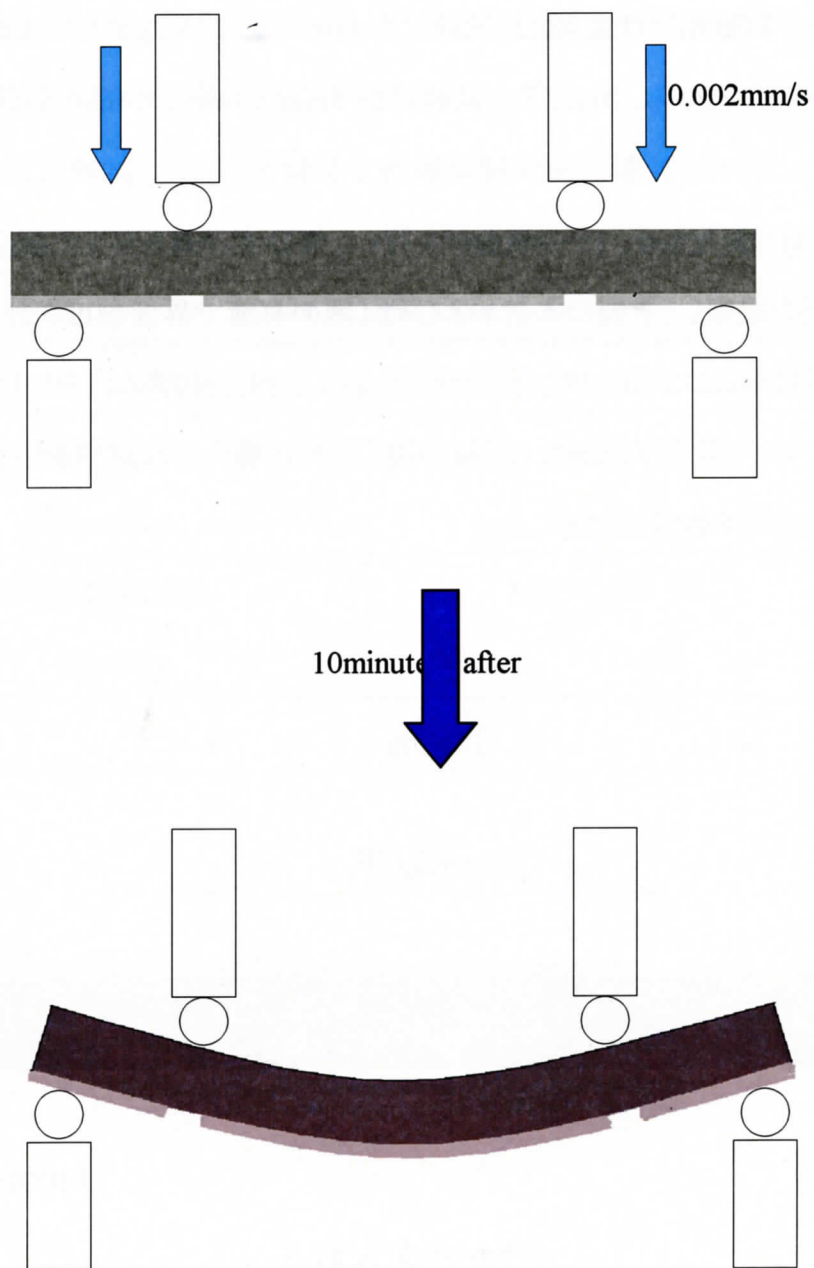


図 4 四点曲げ試験

四点曲げ試験はそれぞれの試験片に等ひずみ量を与えたため、曲率半径より求める界面に発生するひずみは、板厚の半分の所を中立軸と近似し計算した(図5)。

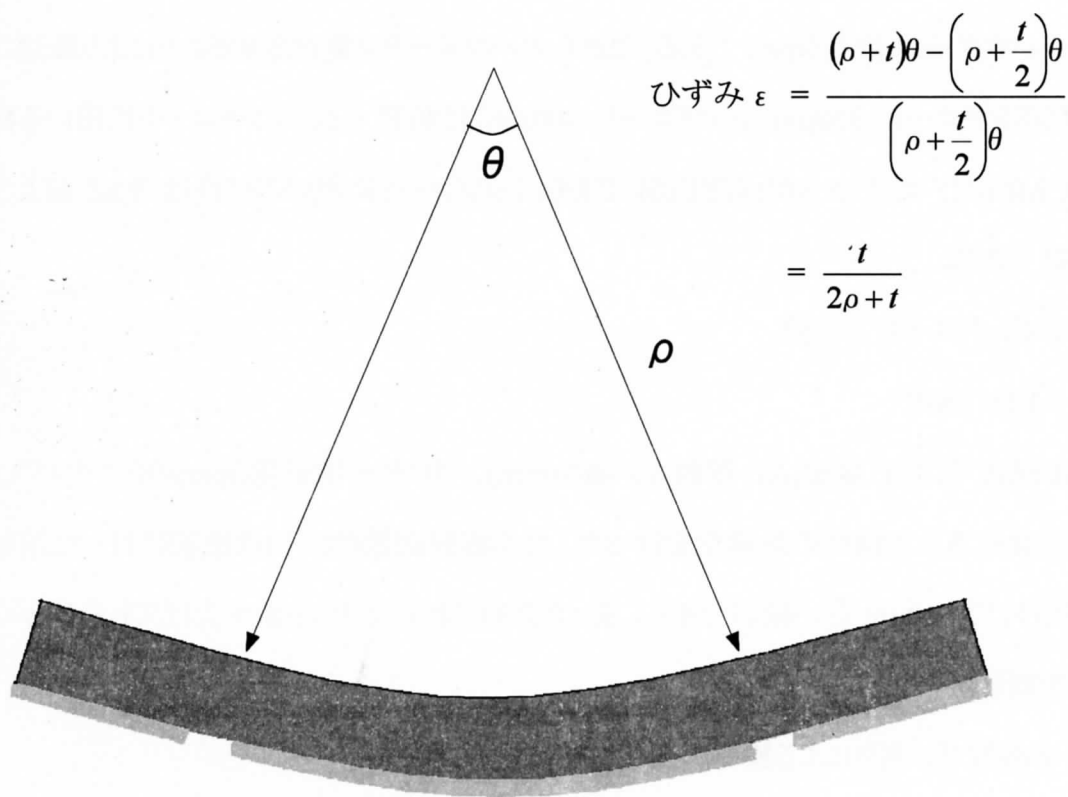


図5 ひずみの計算法

図5で $\rho = 41.106\text{mm}$ 、 $\theta = 3.202 \times 10^{-3}$ 、 $t = 4\text{mm}$ よりひずみは
 $\epsilon = 4.64 \times 10^{-3}$ という値が得られる。

4. 結果と考察

4-1 溶射条件の最適化

溶射条件は溶射電流(A)、溶射ガン高さ(mm)、作動ガス圧力(psi)、溶射回数(セット)、パウダー供給量(rpm)である。これらのパラメータを変化させることにより最適な膜厚(ボンドコート 100 μ m、トップコート 300 μ m)に制御する。ボンドコートに用いる材料は MCrAlY および MCrAlYCeSi であり、トップコートに用いる材料は YSZ および CYSZ である。

4-1-1 ボンドコート

4-1-1-1 MCrAlY

MCrAlY は溶射電流(A)、溶射ガン高さ(mm)、パウダー供給量(rpm)の3つのパラメータを変化させて膜厚の最適化を行った。なお溶射回数(セット)は最初に行った溶射(2セット)で 400 μ m 近い膜ができてしまったためこれ以上セット数を上げても意味がないと判断した。

まず溶射ガン高さによる膜厚の変化を検証する。(図 6)

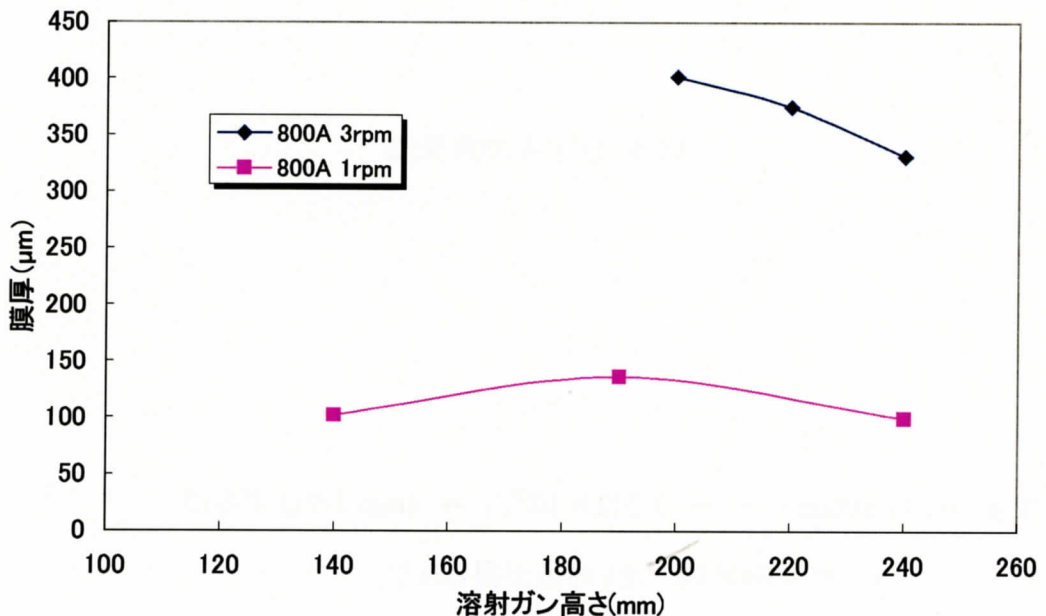


図6 溶射ガン高さと膜厚の関係

図 6 を見ると、溶射ガン高さを変化させても膜厚に大きな変化は見られなかった。ボンドコートの場合、減圧溶射(LPPS)で施工しているため、プラズマフレームが試験片にまで到達している。このためコーティング材粉末の冷却が溶射中には起こらず、いずれのガン高さでもあまり変化が見られなかったものとする。

次にパウダー供給量を変化させた時の膜厚の変化を検証する。(図 7)

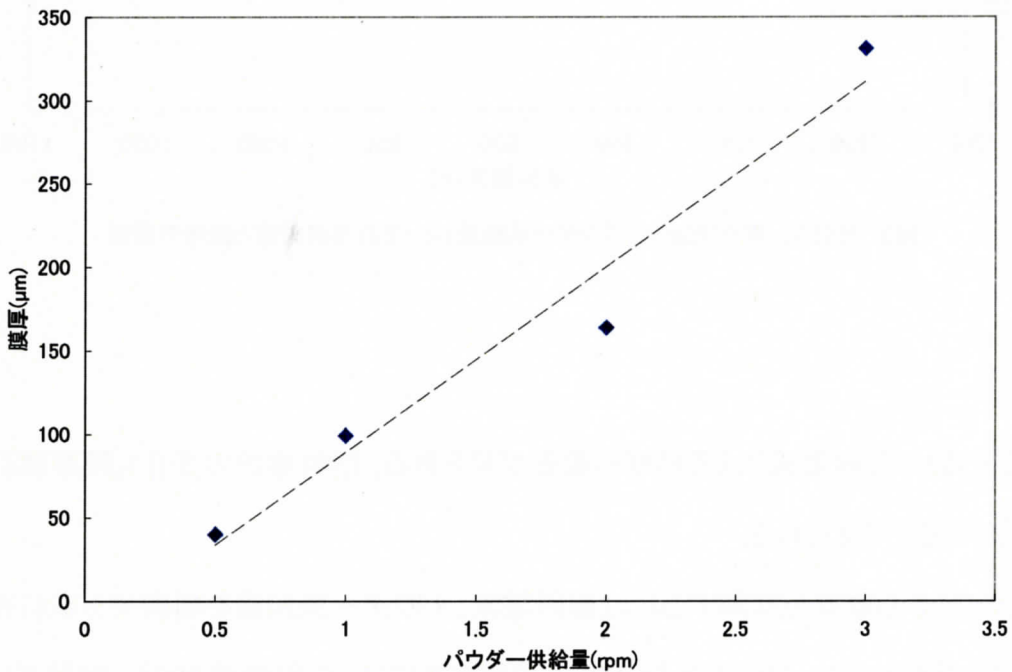


図7 溶射ガン高さ240mm溶射電流800Aにおけるパウダー供給量と膜厚の関係

図 7 の通りパウダー供給量を変化させると膜厚は大きく変化する。このため膜厚を大きく変化させるためにはパウダー供給量を変化させることが有効であることがわかった。

次に溶射電流を変化させたときの膜厚の変化を検証する。(図 8)

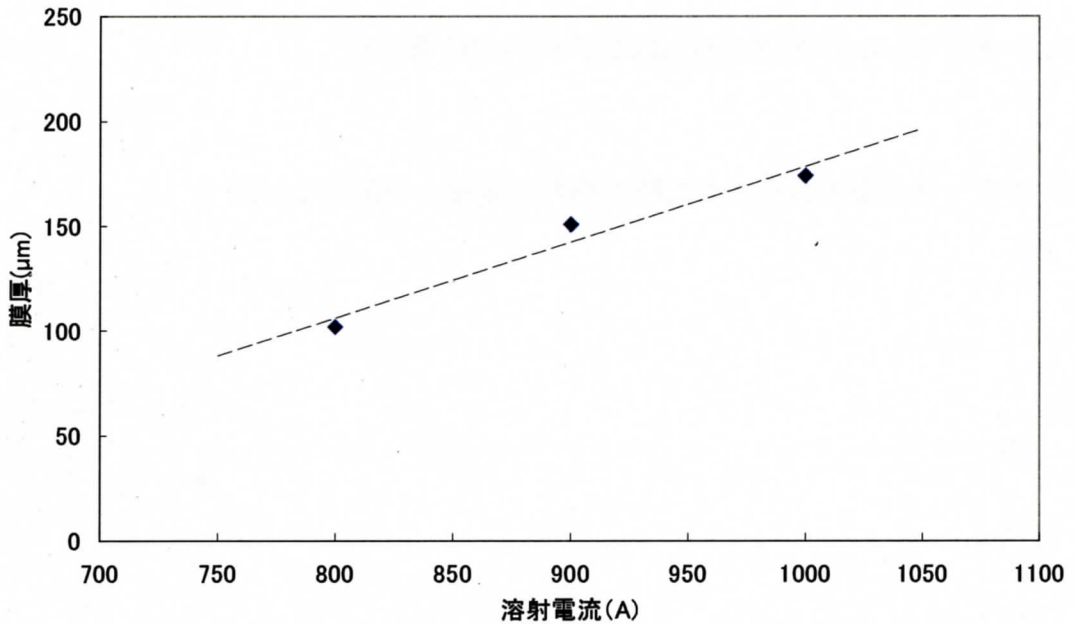


図8 溶射ガン高さ140mm、パウダー供給量1rpmでの溶射電流と膜厚の関係

図 8 を見ると、溶射電流による膜厚の変化が見られる。溶射電流の変化も膜厚制御には有効であると考えられる。

以上のことから膜厚を制御するには溶射電流、パウダー供給量を制御する事が有効であることがわかった。MCrAlYを100μm溶射するには、溶射電流800A、溶射ガン高さ140mm、溶射回数2セット、作動ガス圧力50psi、パウダー供給量1rpmが最適であることがわかった。

4-1-1-2 MCrAlYCeSi

MCrAlY は溶射電流(A)、溶射回数(セット)の2つのパラメータを変化させて膜厚の最適化を行った。

まず溶射電流を変化させたときの膜厚の変化を検証する。(図 8)

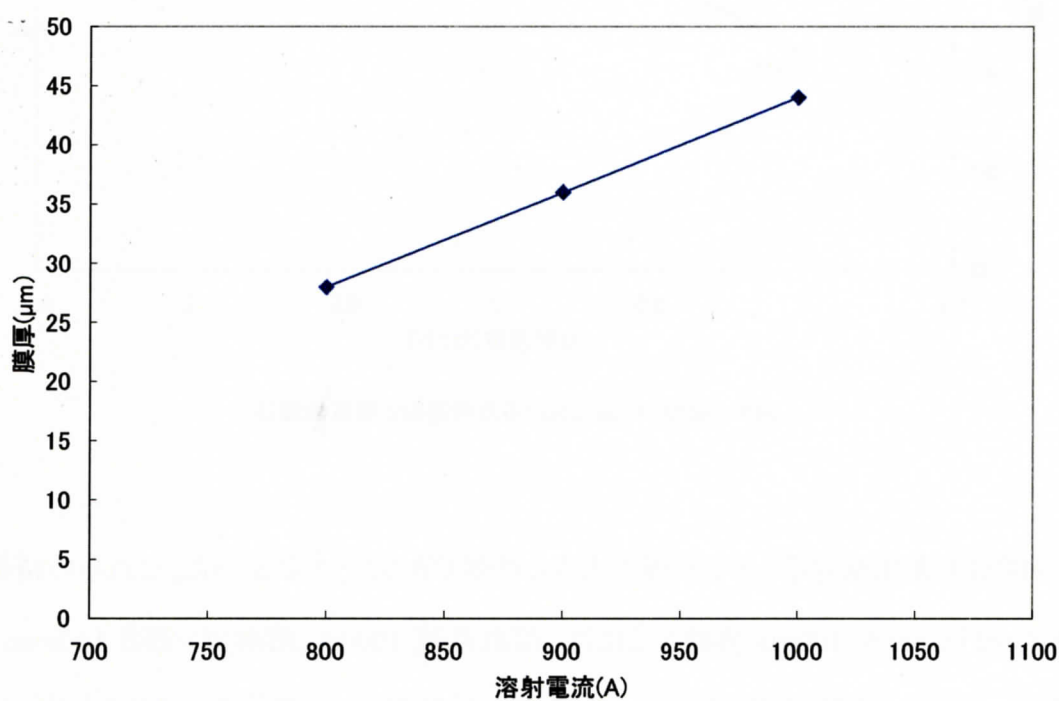


図8 800A 2セットにおける溶射電流と膜厚の関係

MCrAlY 同様溶射電流による膜厚の変化が見られる。しかし MCrAlY と比べ膜厚が小さいため、これの加えてセット数による膜厚の変化も検証した。(図 9)

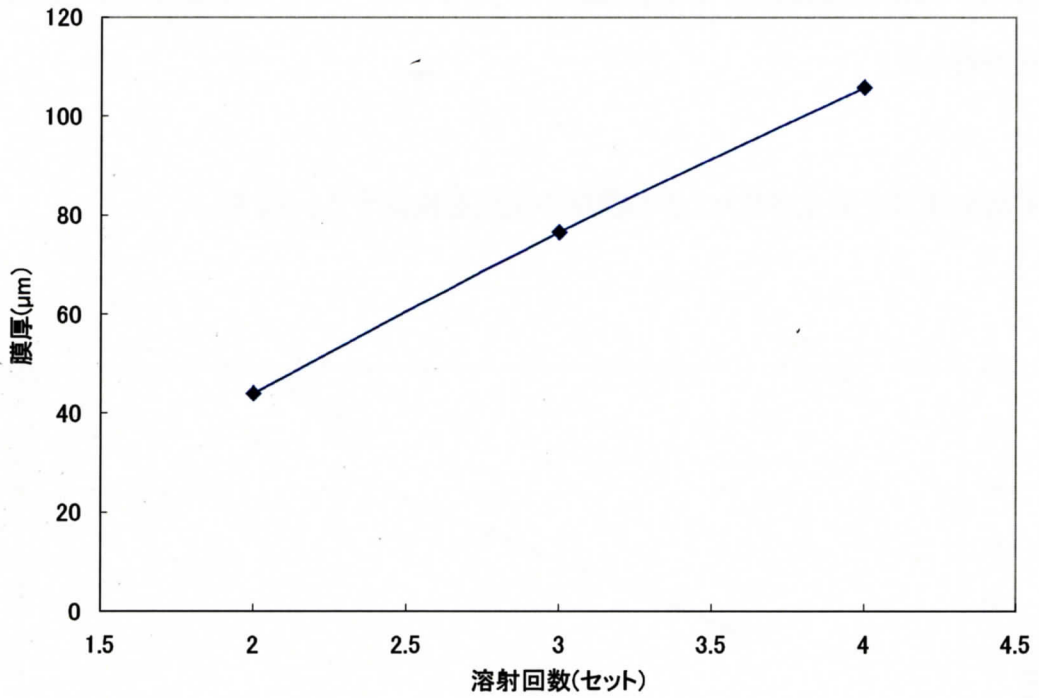


図9 1000A 1rpmにおける溶射回数と膜厚の関係

溶射回数を変化させることで膜厚を大きく制御できることがわかった。これらの結果より MCrAlYCeSi を 100μm 溶射するには、溶射電流 1000A、溶射ガン高さ 140mm、溶射回数 4 セット、作動ガス圧力 50psi、パウダー供給量 1rpm が最適であることがわかった。

4-1-2 トップコート

4-1-2-1 YSZ

YSZ は溶射電流(A)、溶射ガン高さ(mm)、溶射回数(セット)の3つのパラメータを変化させて膜厚の最適化を行った。

まず溶射電流、および溶射ガン高さを変化させたときの膜厚について検証する。

(図 10)

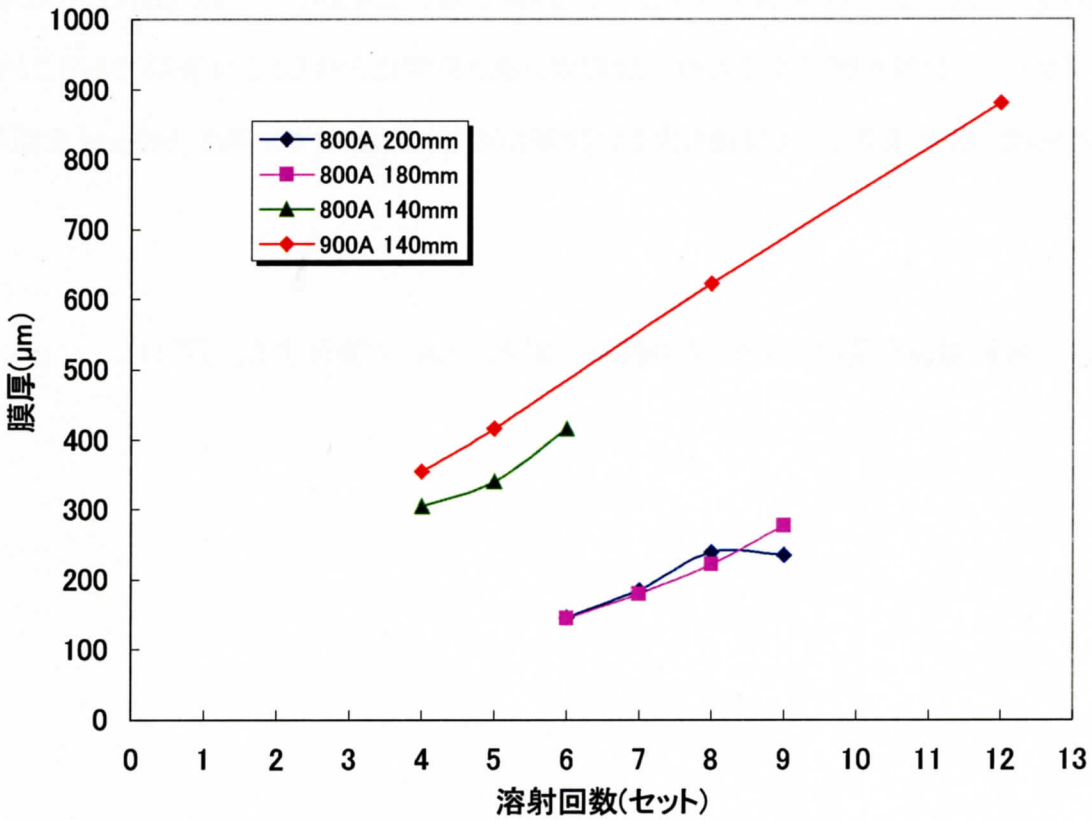


図10 パウダー供給量3rpmにおける溶射回数と膜厚の関係

図 10 より膜厚は溶射回数を増やすほど膜厚が増加していくのはボンドコートの場合と同様である。またボンドコートと異なる点は、溶射ガン高さを変化させると膜厚も大きく変化する点である。溶射ガン高さ 200mm および 180mm での膜厚はさほど変化しない。しかし溶射ガン高さが 140mm になると著しく膜厚が増加していることがわかる。これはトップコートが大気圧溶射 (APS) で施工されるためプラズマフレームが比較的短い。そのため溶射ガン高さ 180mm および 200mm ではプラズマにより溶融した粉末が、試験片に到達する前に冷却され試験片にぶつかったときに作動ガス圧力により吹き飛ばされてしまうためと考えられる。それに対して溶射ガン高さが 140mm の試験片は溶融粉末が冷却される時間が少ないため膜厚が著しく増加したと考えられる。つまりトップコートの膜厚を制御するために溶射ガン高さを変化させることは有効であることがわかった。溶射条件としては最も大きい膜厚が得られた溶射ガン高さ 140mm を採用する。

次に溶射電流を変化させたときの膜厚の変化について検証する。(図 11)

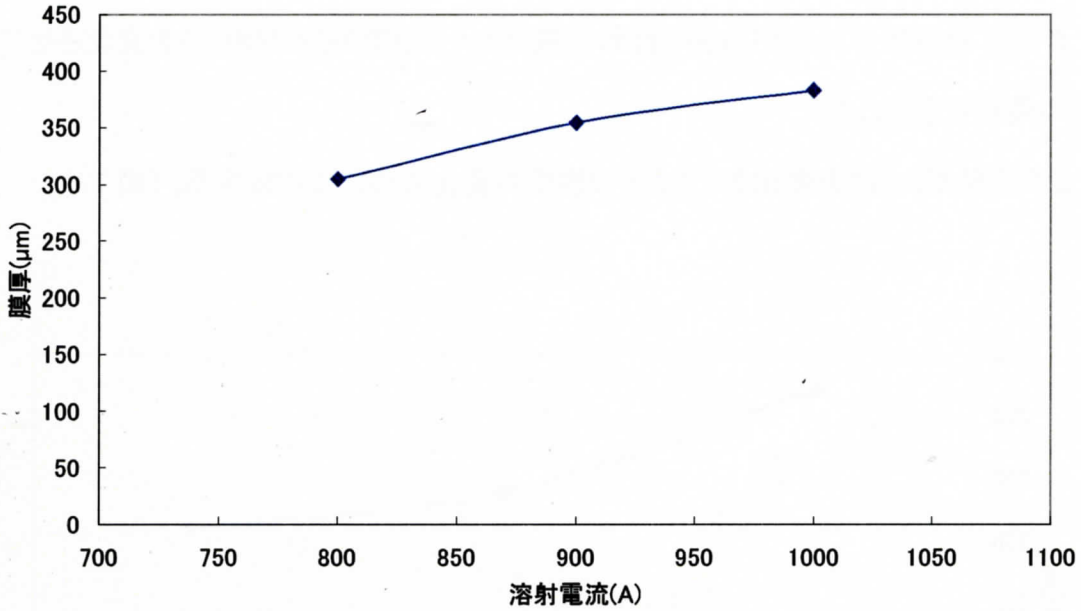


図11 溶射ガン高さ140mm、溶射回数4セットにおける溶射電流と膜厚の関係

図 11 より溶射電流を変化させると膜厚は微小ではあるが変化することがわかる。これは溶射電流値が増加するほど未熔融粉末が減少するためと考えられる。しかし電流値の変化の割には膜厚の変化が少ないのは 800A でも十分にコーティング材が熔融していることを表しており、YSZ の溶射条件として溶射電流は 800A を採用する。

以上の結果より YSZ を 300μm 溶射するには、溶射電流 800A、溶射ガン高さ 140mm、溶射回数 4 セット、作動ガス圧力 50psi、パウダー供給量 3rpm が最適であることがわかった。

4-1-2-1 CYSZ

CYSZ は溶射ガン高さ(mm)、溶射回数(セット)の2つのパラメータを変化させて膜厚の最適化を行った。

まず溶射ガン高さを変化させたときの膜厚の変化について検証する。(図 12)

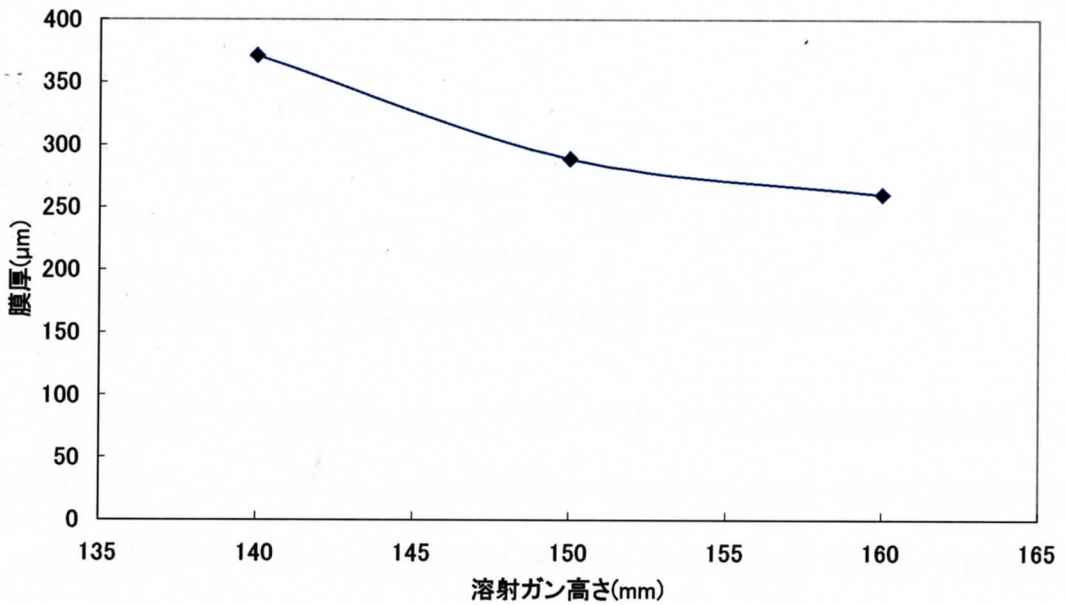


図12 溶射電流800A、溶射回数3セットにおける溶射ガン高さと膜厚の関係

図 12 より溶射ガン距離が減少するほど膜厚は増加していることがわかる。これも YSZ の時と同様、溶射ガン距離が小さいほどコーティング粉末の冷却が少なく、より多くのコーティング材が試験片に溶着するためと考えられる。溶射条件としては最も膜厚が大きかった、溶射ガン高さ 140mm を採用する。

次に溶射電流を変化させたときの膜圧の変化について検証する。(図 13)

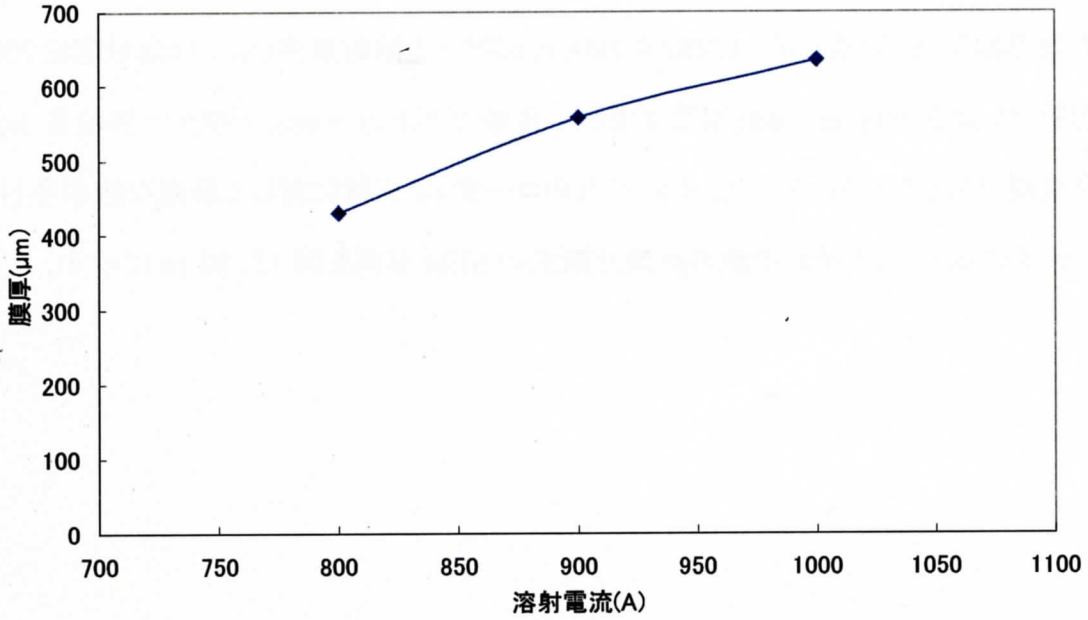


図13 溶射ガン高さ140mm、溶射回数4セットにおける溶射電流と膜厚の関係

図 13 より電流値の増加とともに膜厚も増加することがわかる。これも YSZ と同様の理由と考えられる。

次に溶射回数を変化させたときの膜圧の変化について検証する。(図 14)

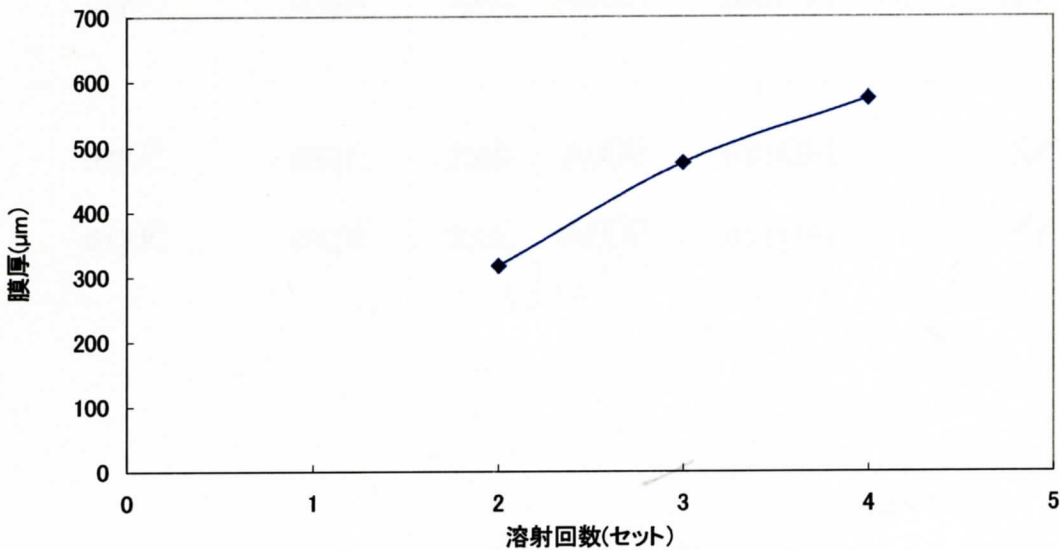
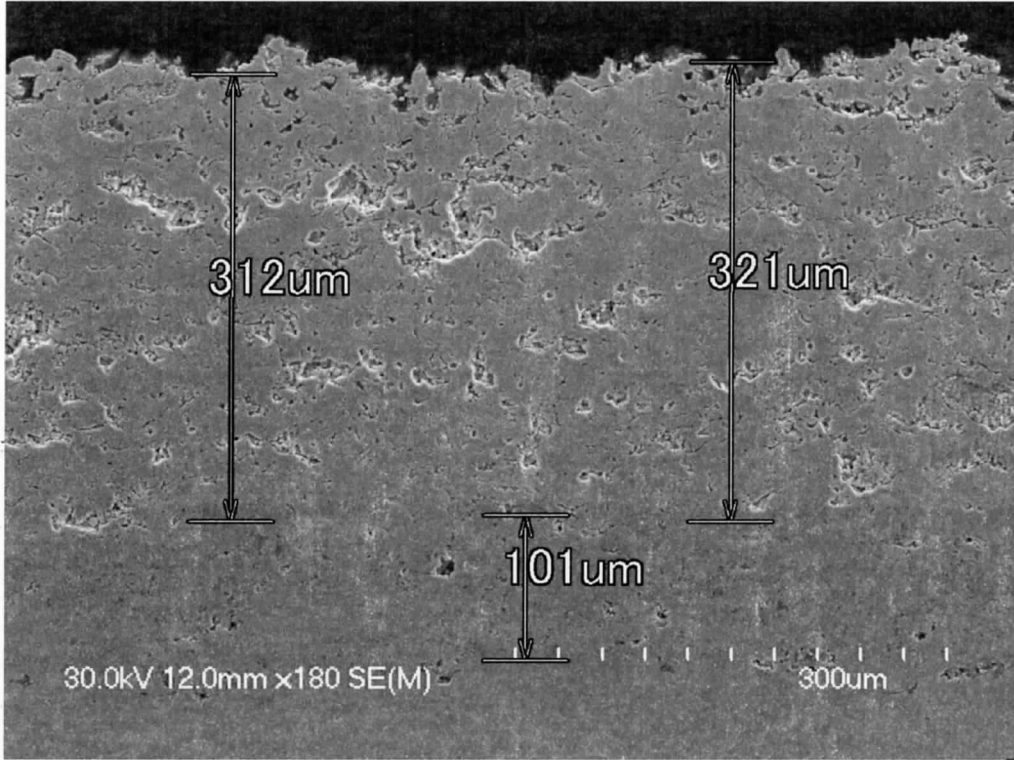


図14 溶射電流900A、溶射ガン高さ140mmにおける溶射回数と膜厚の関係

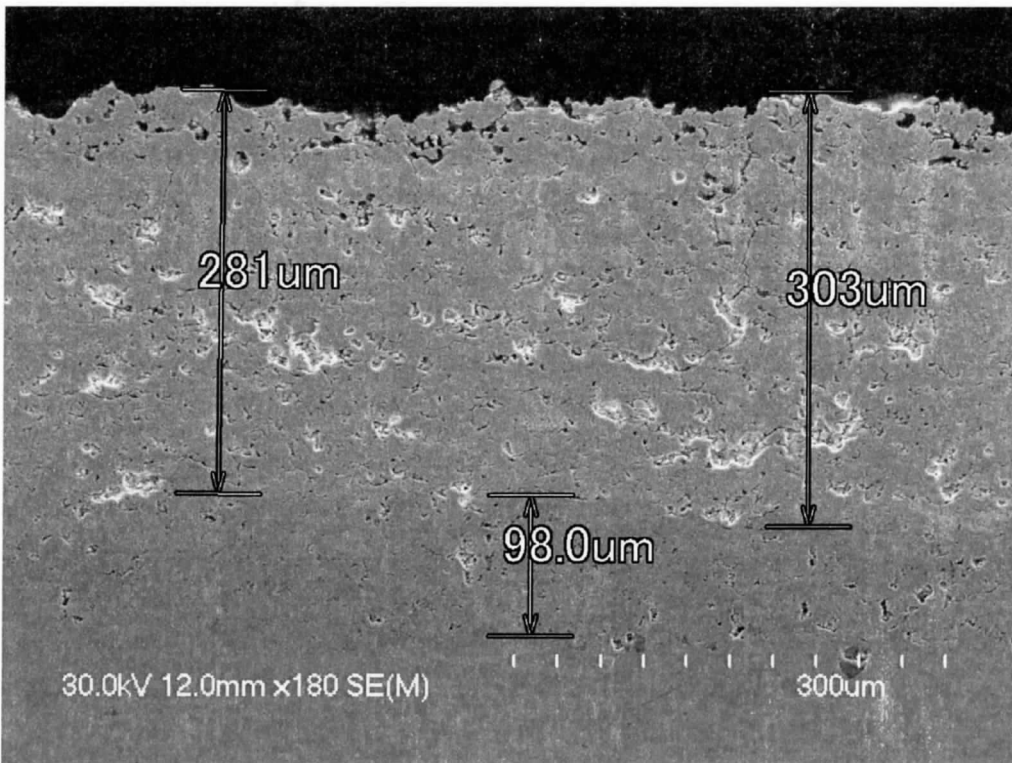
図 13、図 14 を見ると溶射電流および溶射回数の変化に対して膜圧は大きく変化している。つまり CYSZ の膜厚制御に関しては溶射電流および溶射回数の変化が特に有効であることがわかった。CYSZ を 300 μ m 溶射する溶射条件としては溶射電流 900A、溶射ガン高さ 140mm、溶射回数 2 セット、作動ガス圧力 50psi、パウダー供給量 3rpm が最適であることがわかった。それぞれのコーティング材に対して最適な溶射条件を Table6 に示す。またそれぞれの試験片断面の SEM 写真を図 15、図 16 に示す。

Table6 各コーティング材に対する最適溶射条件

	溶射ガン高さ	溶射電流	溶射回数	パウダー供給	溶射ガス圧力
MCrAlY	140mm	800A	2set	1rpm	50psi
MCrAlYCeSi	140mm	1000A	3set	1rpm	50psi
YSZ	140mm	900A	4set	3rpm	50psi
CYSZ	140mm	900A	2set	3rpm	50psi

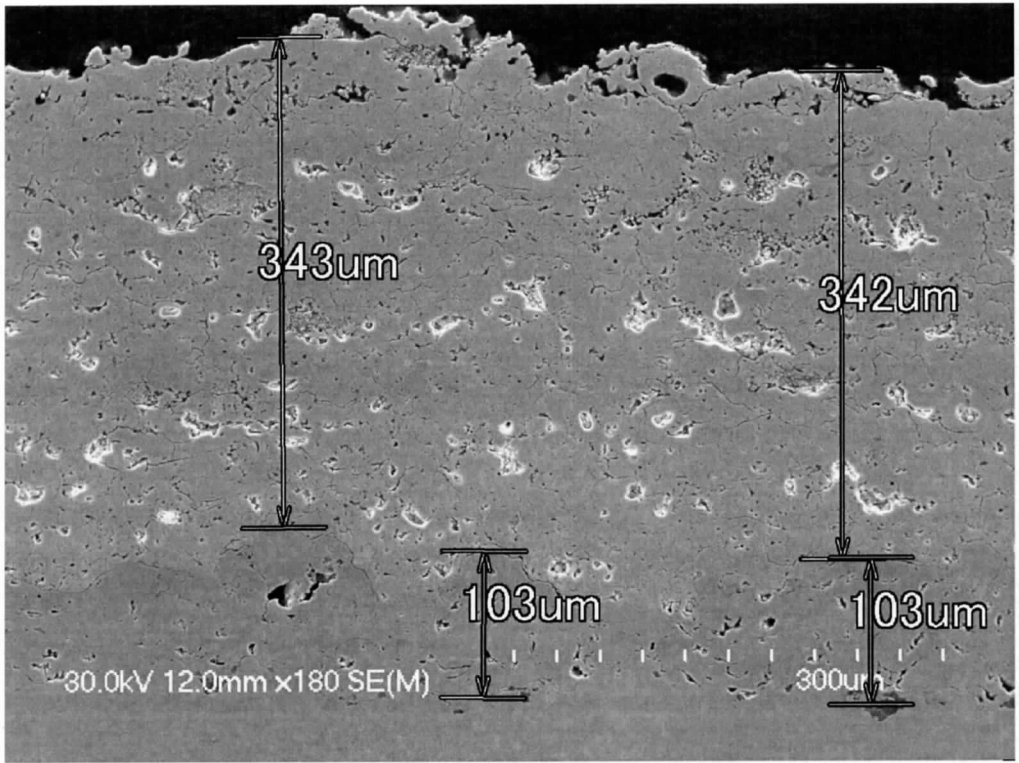


① MCrAlY+YSZ

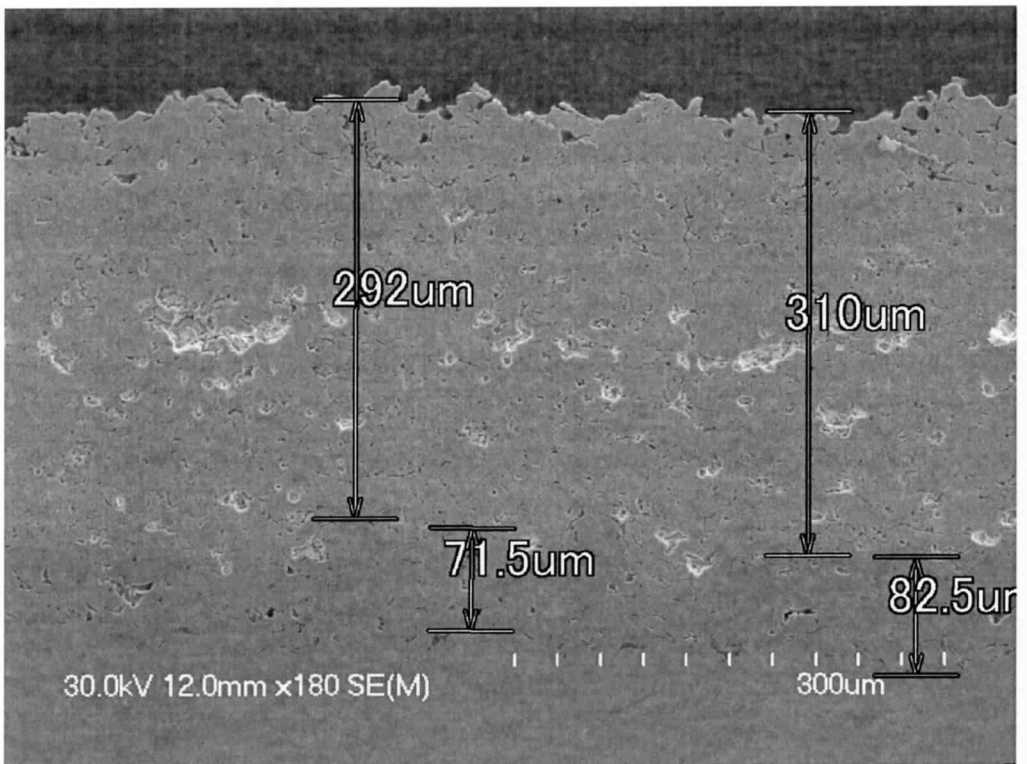


② MCrAlY+CYSZ

図 15 無時効材の SEM による断面図



MCrAlYCeSi+YSZ



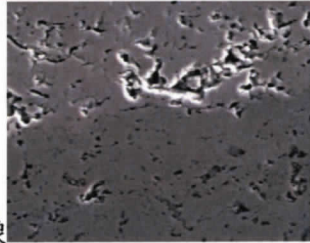
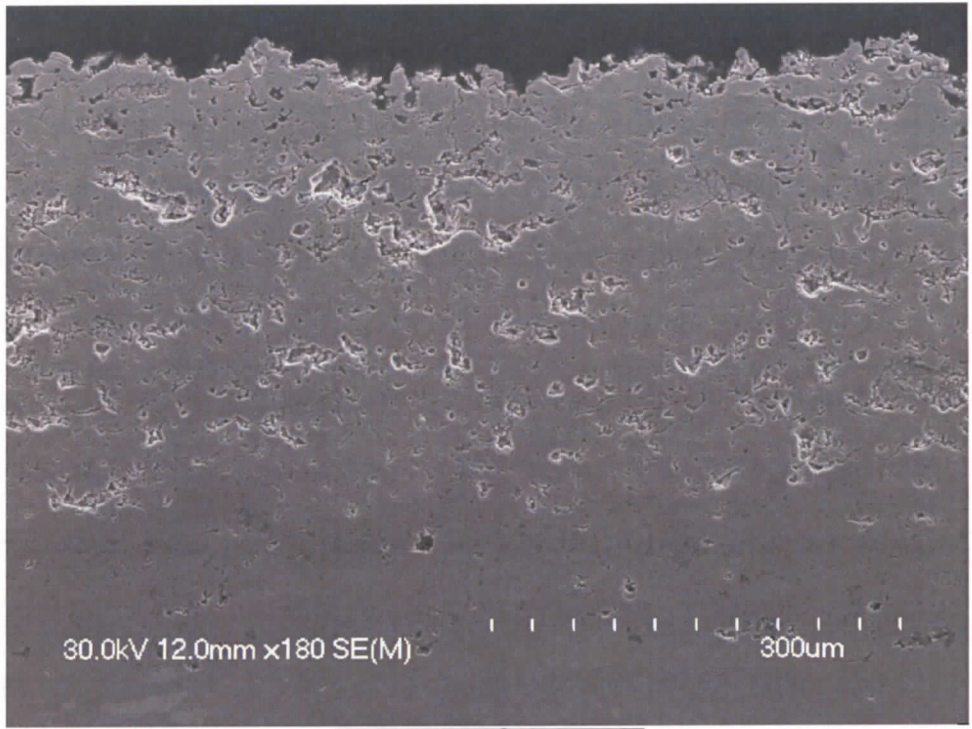
MCrAlYCeSi+CYSZ

図 16 無時効材の SEM による断面図

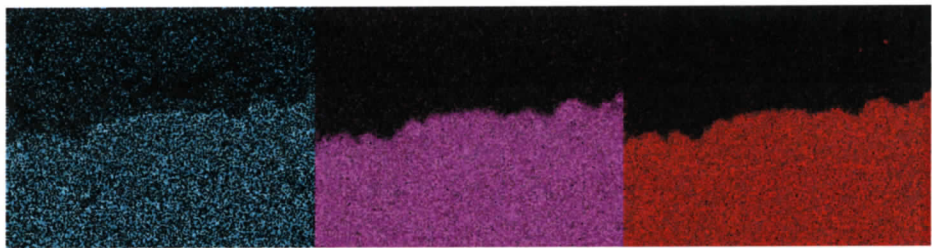
4-2 熱時効処理による酸化皮膜生成形態の観察および評価

SEM&EDX による界面観察用に切断された試験片を無時効材および 1100°C で 5, 10, 50, 100, 200, 500 時間、また 1200°C で 100 時間、200 時間時効したものについて観察する。その中で特に時効していないもの、および 1100°C で 50 時間、500 時間時効したものについて図 17～図 28 に示す。

無時効材は熱を加えていないので、当然酸化物の拡散は確認できない。1100°C で 50 時間熱時効したものは、まずアルミナの層がトップコート/ボンドコート界面に析出し、ついで Cr、Ni、Co の酸化物も析出していることが確認できる。しかしまだボンドコートに MCrAlY を用いた試験片と MCrAlYCeSi を用いた試験片の間に大きな相違は見られない。ところが 1100°C で 500 時間熱時効したものについて、ボンドコートが MCrAlY を用いた試験片の方は TGO がアルミナの層を突き破ってトップコート中に容易に析出してしまっているのに対し、MCrAlYCeSi をボンドコートに用いた試験片の方は、トップコート中に析出してしまっている TGO は極微量である。つまり Ce と Si が何らかの形で TBC はく離の起点になると考えられている TGO の拡散を抑え、安定した酸化皮膜の生成を促進させることがわかった。これにより TBC の耐酸化性、耐はく離性の向上が見込まれる。



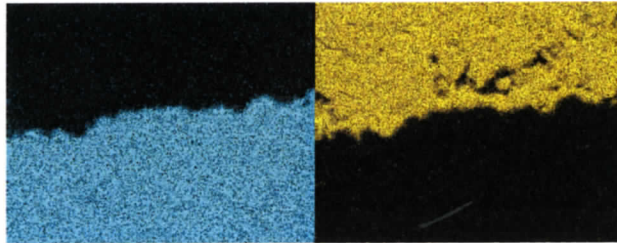
SEM 画像



Al

Cr

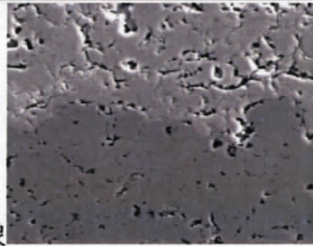
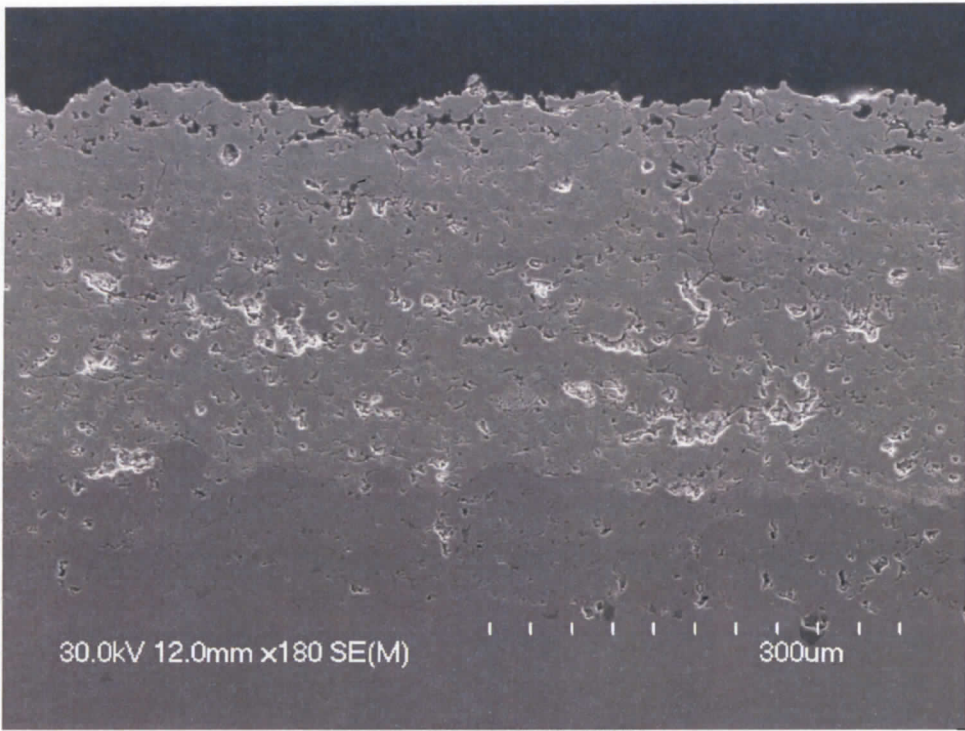
Ni



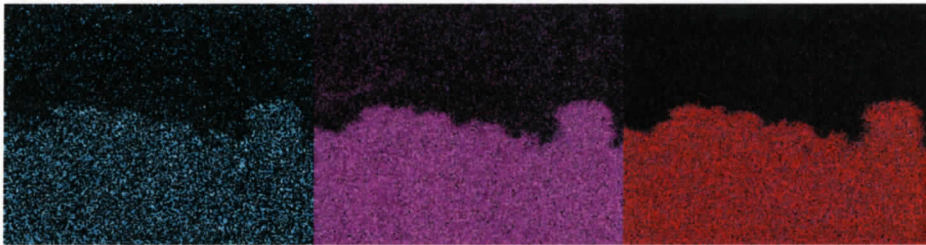
Co

Zr

図 17 MCrAlY+YSZ 無時効材



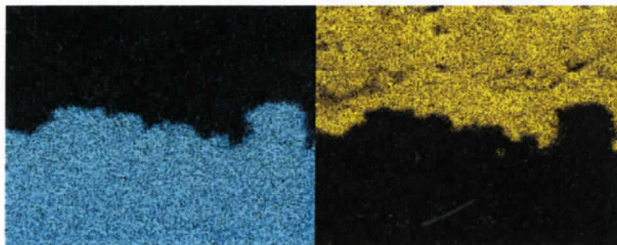
SEM 画像



Al

Cr

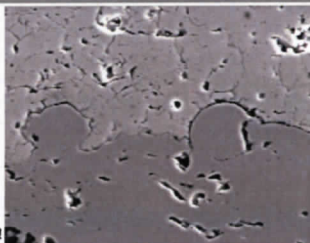
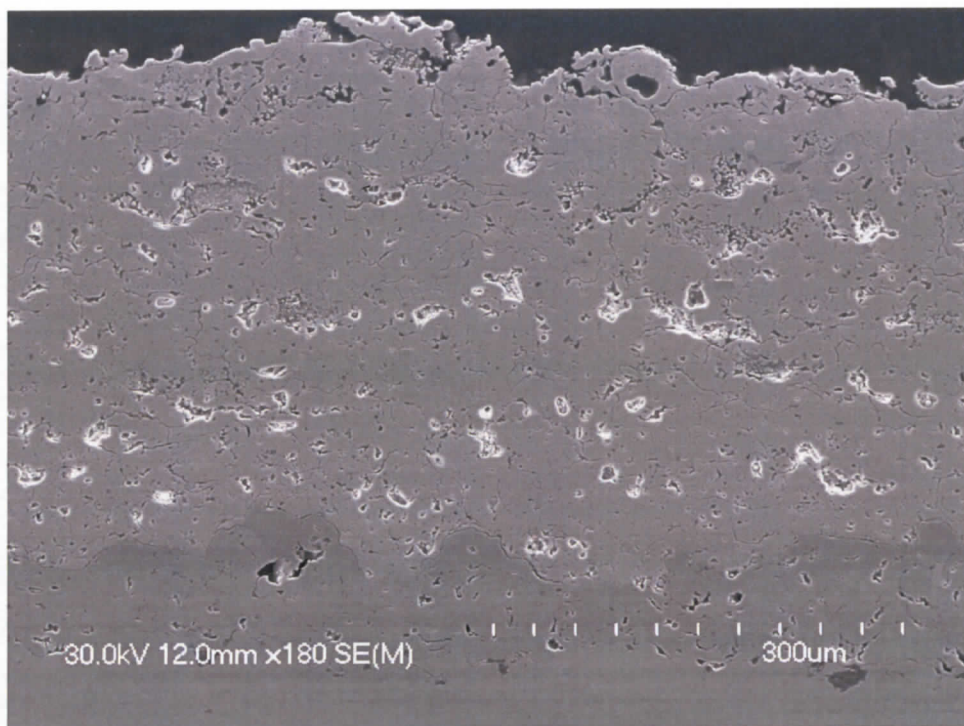
Ni



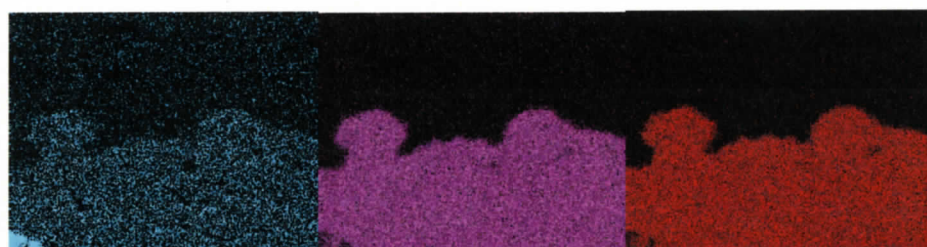
Co

Zr

図 18 MCrAlY+CYSZ 無時効材



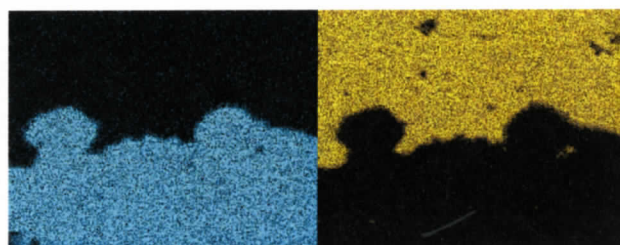
SEM 画像



Al

Cr

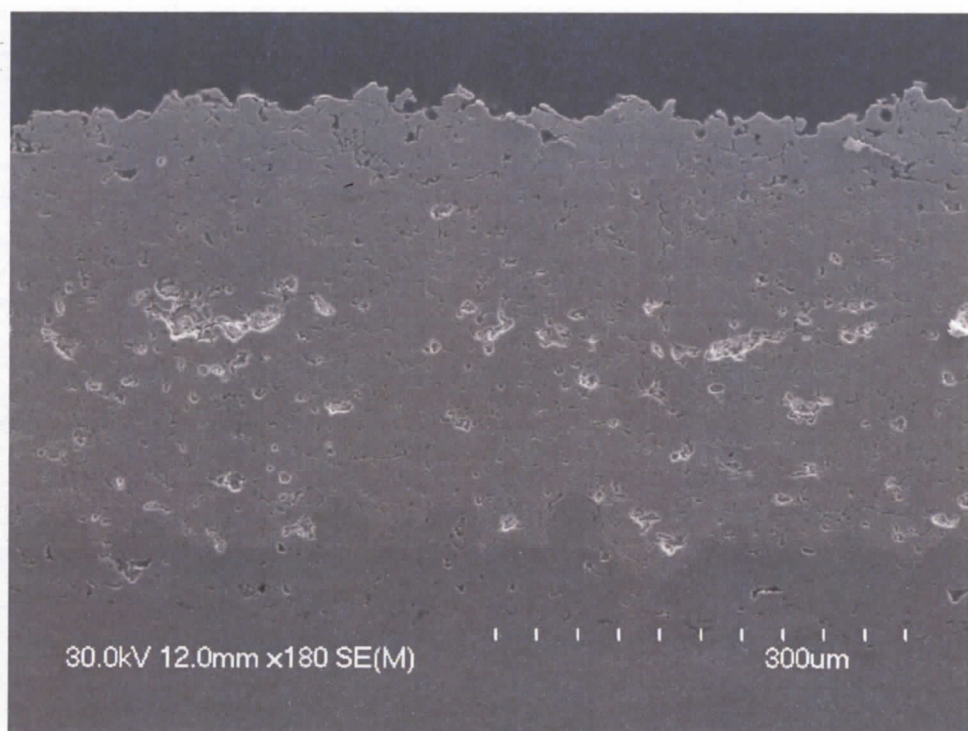
Ni



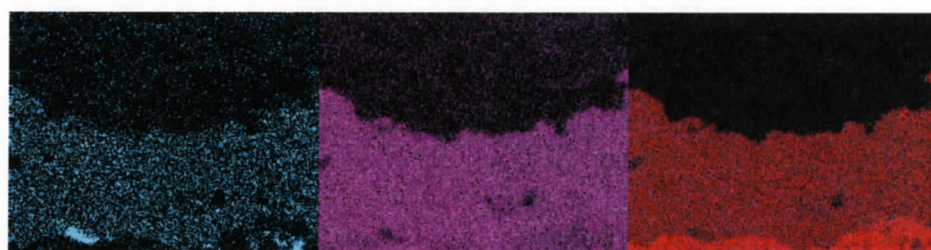
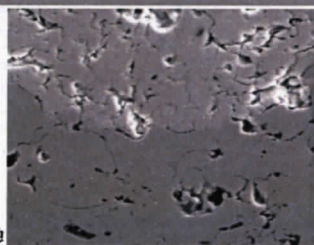
Co

Zr

図 19 MCrAlYCeSi+YSZ 無時効材



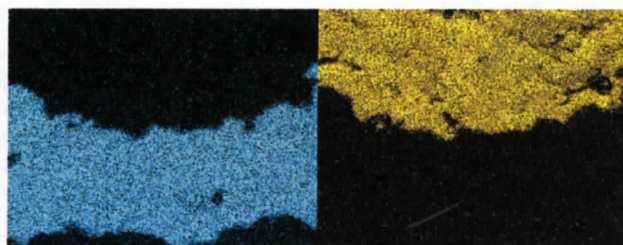
SEM 画像



Al

Cr

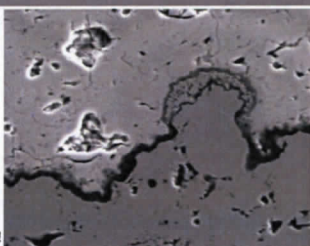
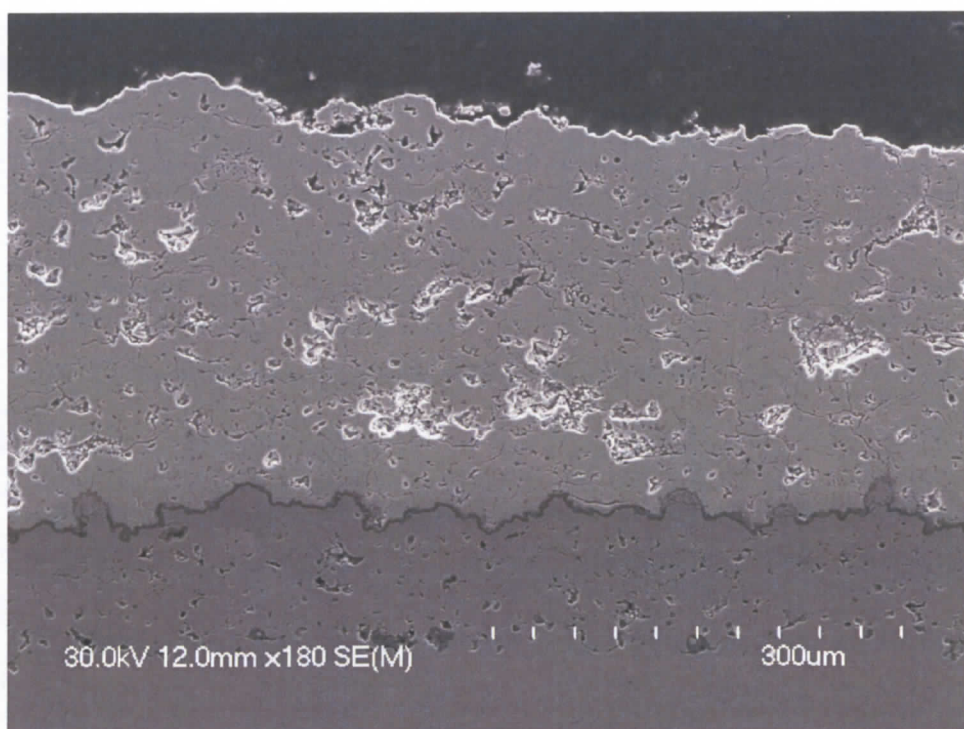
Ni



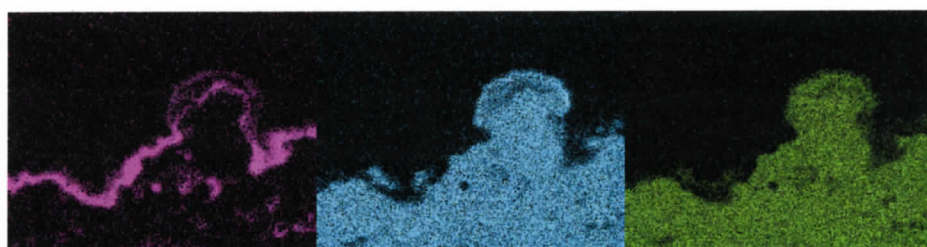
Co

Zr

図 20 MCrAlYCeSi+CYSZ 無時効材



SEM 画像



Al

Cr

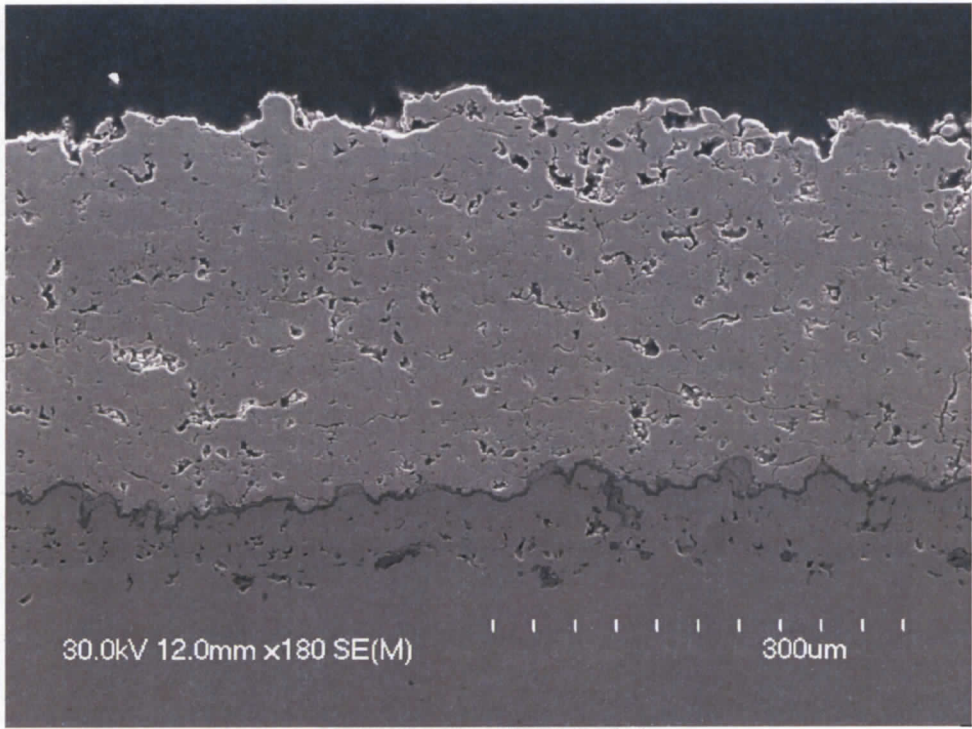
Ni

Co

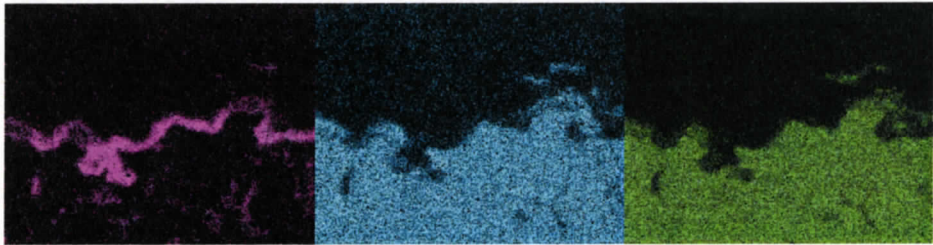
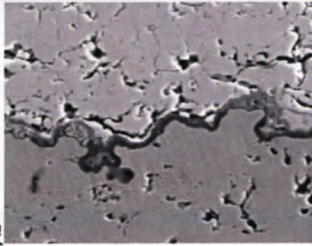
Zr

O

図 21 MCrAlY+YSZ 1100°C 50 時間時効材



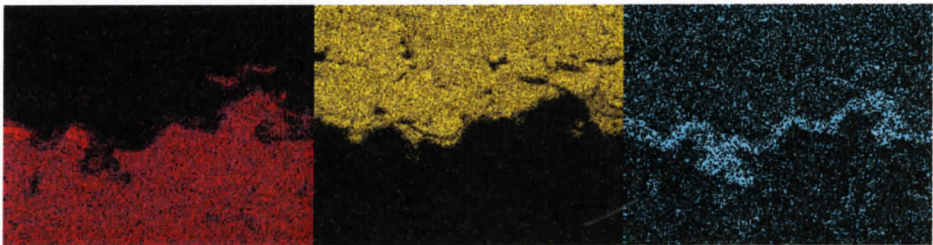
SEM 画像



Al

Cr

Ni

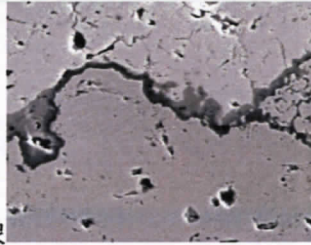
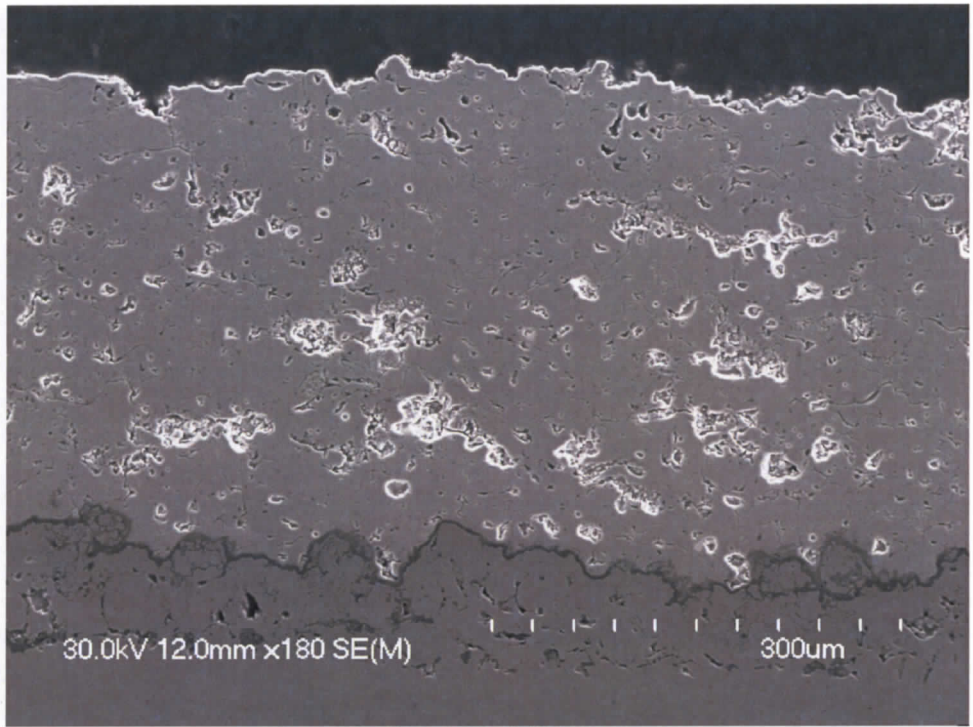


Co

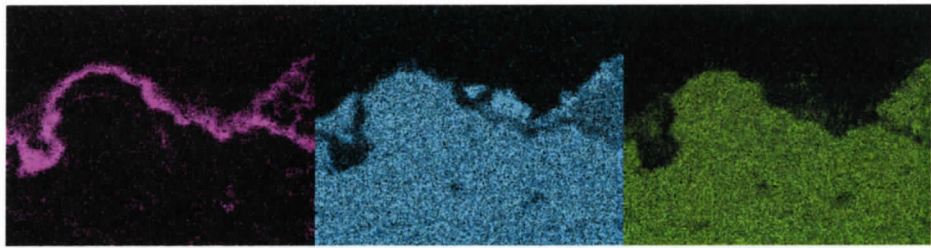
Zr

O

図 22 MCrAlY+CYSZ 1100°C 50時間時効材



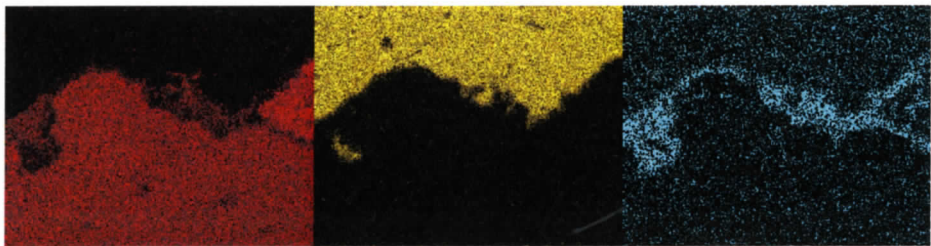
SEM 画像



Al

Cr

Ni

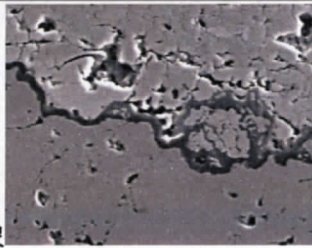
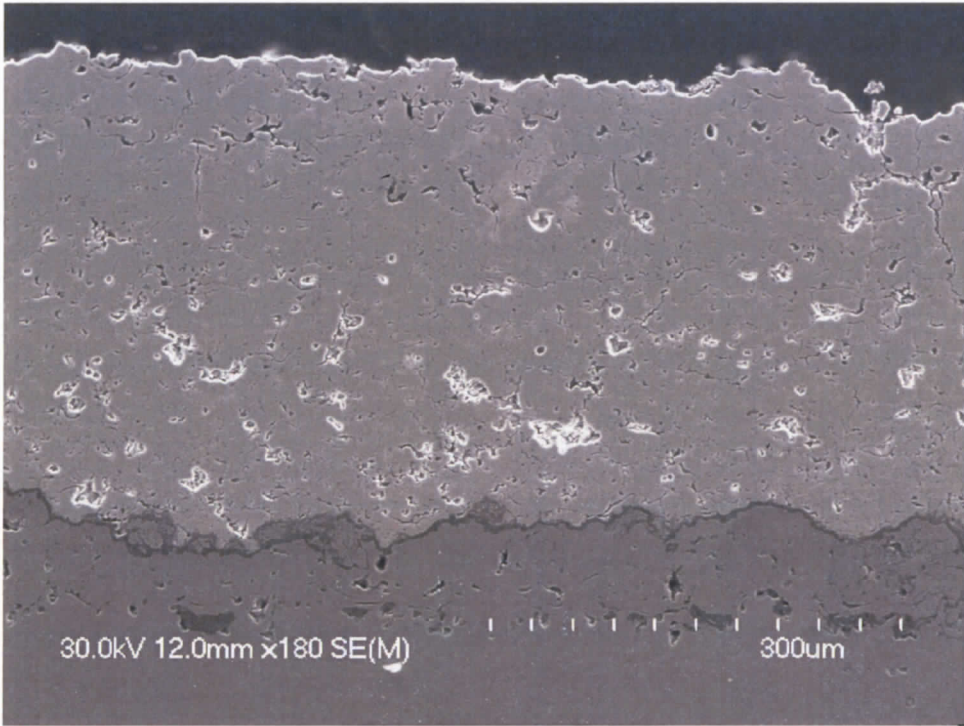


Co

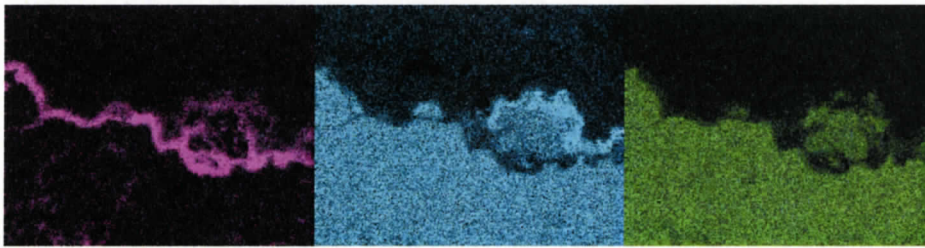
Zr

O

図 23 MCrAlYCeSi+YSZ 1100°C 50 時間時効材



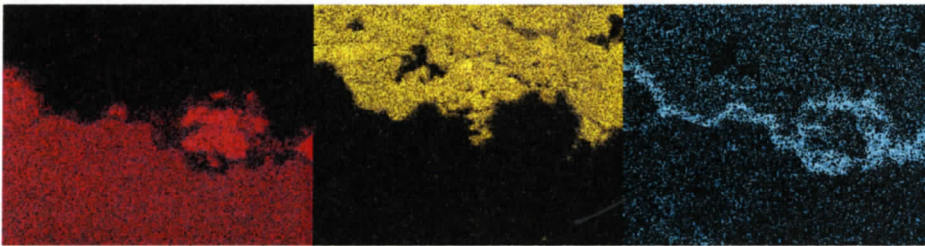
SEM 画像



Al

Cr

Ni

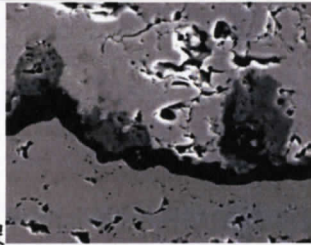
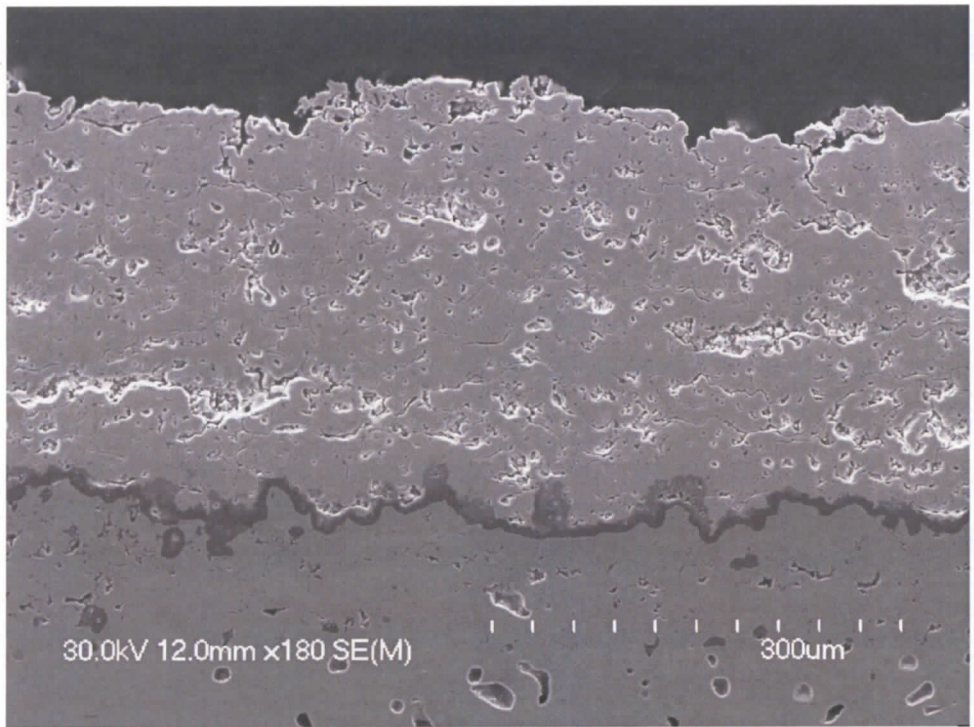


Co

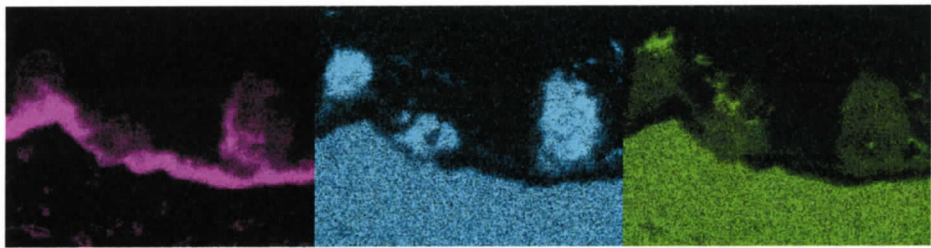
Zr

O

図 24 MCrAlYCeSi+CYSZ 1100°C 50 時間時効材



SEM 画像



Al

Cr

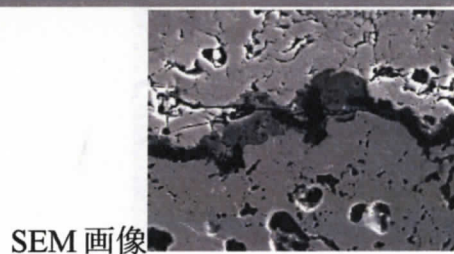
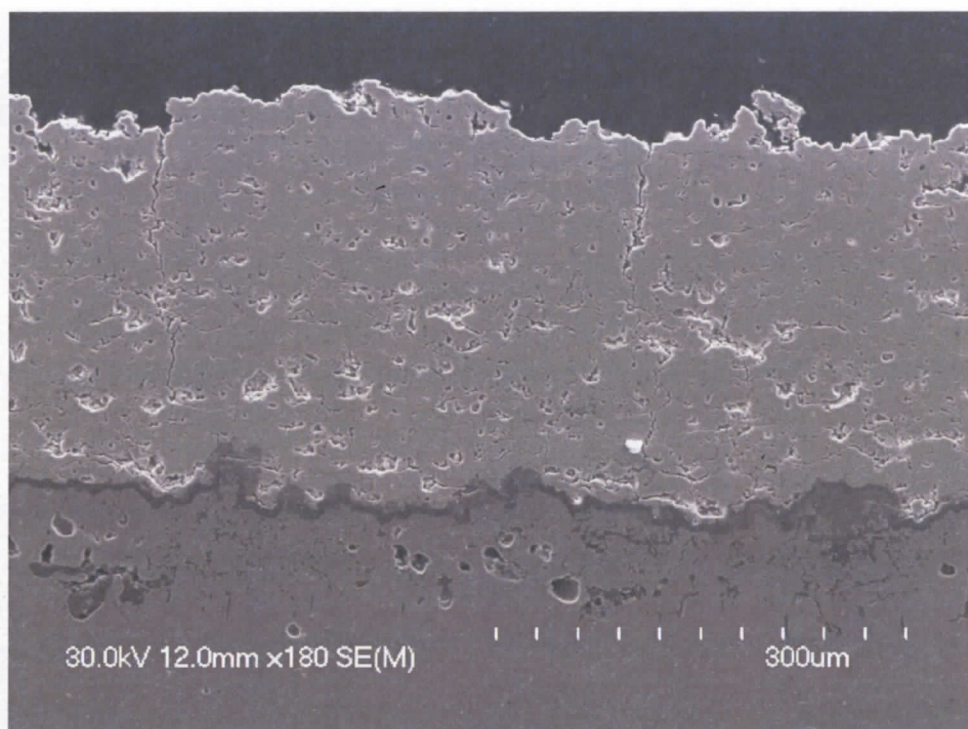
Ni

Co

Zr

O

図 25 MCrAlY+YSZ 1100°C 500 時間時効材



SEM 画像



Al

Cr

Ni

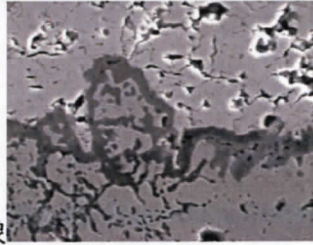
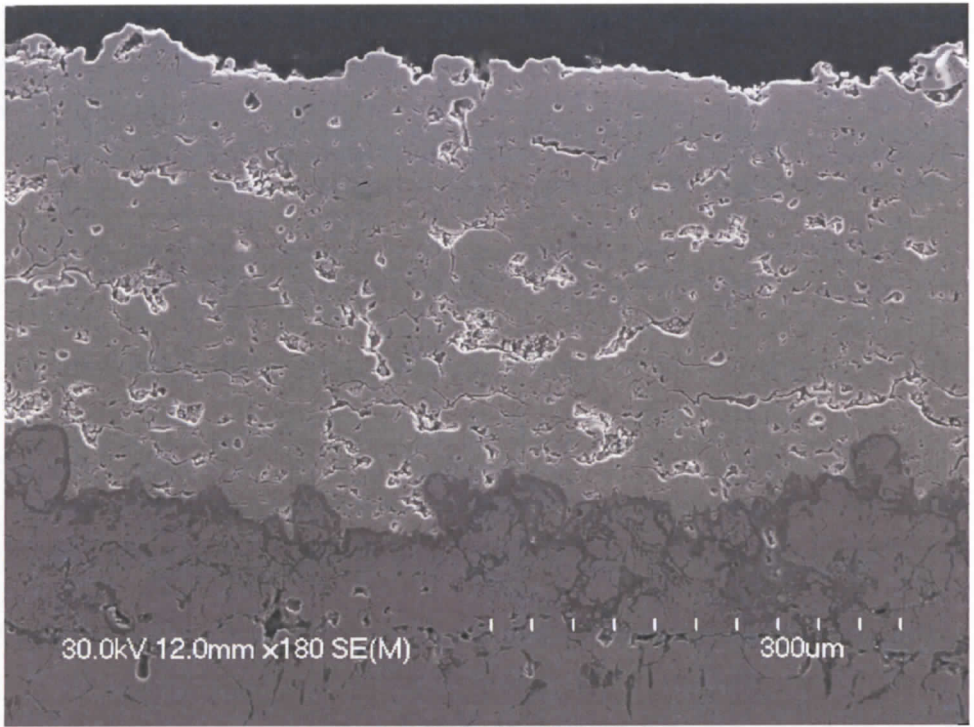


Co

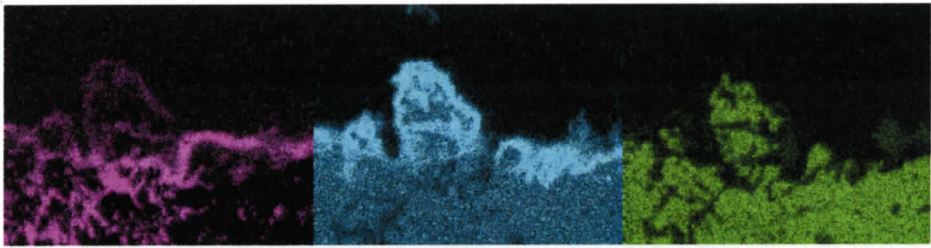
Zr

O

図 26 MCrAlY+CYSZ 1100°C 500時間時効材



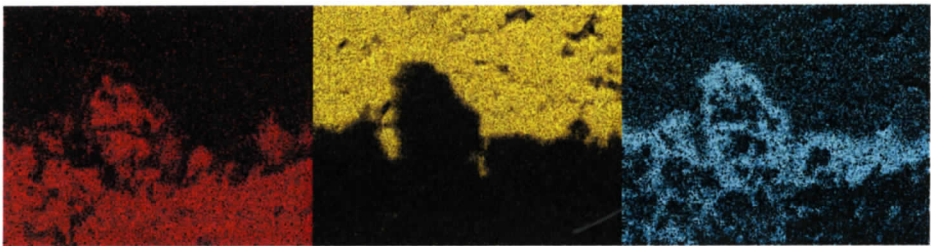
SEM 画像



Al

Cr

Ni

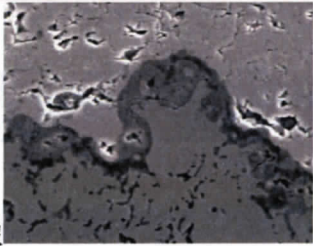
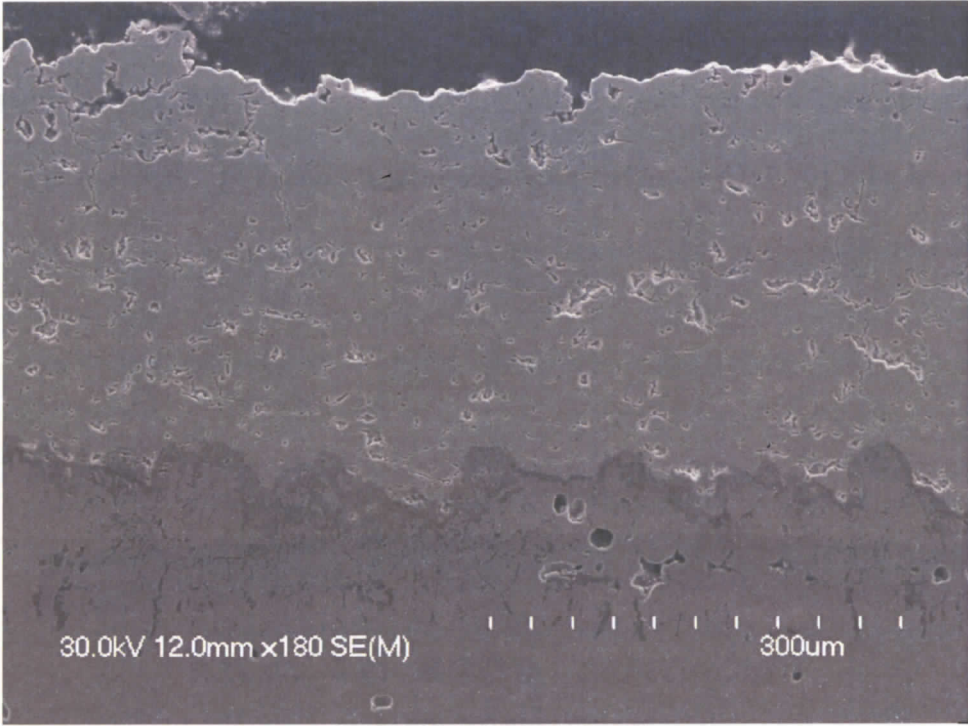


Co

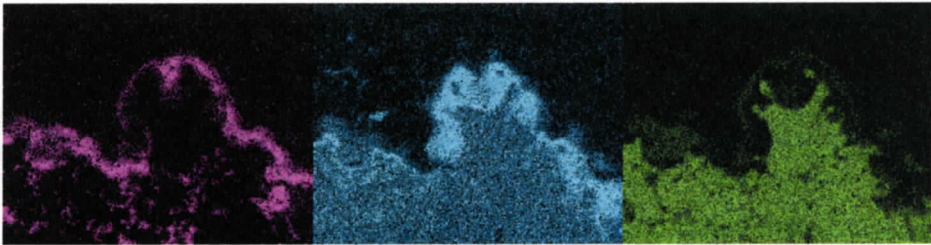
Zr

O

図 27 MCrAlYCeSi+YSZ 1100°C 500 時間時効材



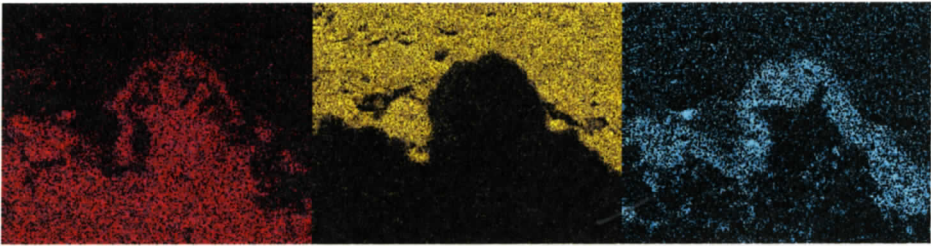
SEM 画像



Al

Cr

Ni



Co

Zr

O

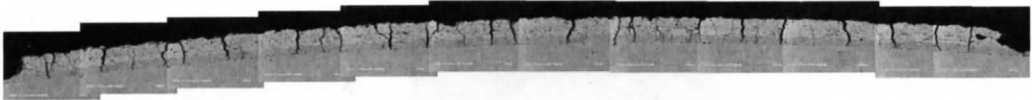
図 28 MCrAlYCeSi+CYSZ 1100°C 500 時間時効材

4-3 四点曲げ試験による耐はく離性の評価

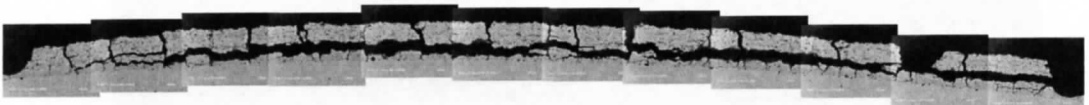
四点曲げは等ひずみ量を与え、き裂の本数およびはく離の有無で界面強度を評価する。 $\epsilon = 4.64 \times 10^{-3}$ のひずみ量を与えた後、断面をSEM写真で観察したものを図29～図32に示す。



①MCrAlY+YSZ き裂本数 19本 はく離有り



②MCrAlY+CYSZ き裂本数 23本 はく離無し

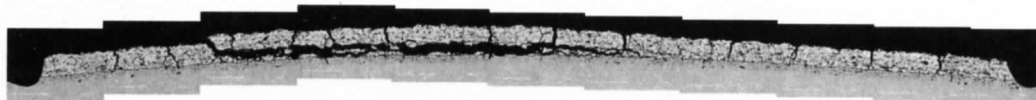


③MCrAlYCeSi+YSZ き裂本数 13本 はく離有り

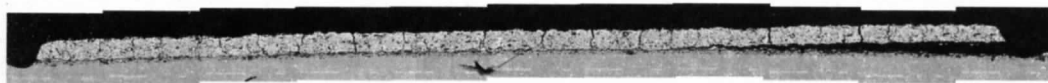


④MCrAlYCeSi+CYSZ き裂本数 19本 はく離有り

図29 無時効材の四点曲げ試験後のSEMによる断面観察



①MCrAlY+YSZ き裂本数 13本 はく離有り



②MCrAlY+CYSZ き裂本数 18本 はく離有り 4分30秒で中止

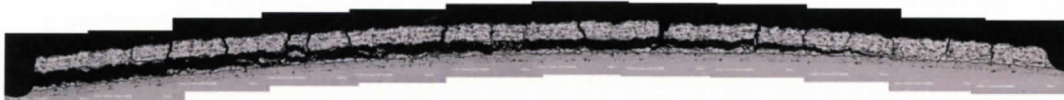


③MCrAlYCeSi+YSZ き裂本数 18本 はく離無し



④MCrAlYCeSi+CYSZ き裂本数 25本 はく離無し

図 30 1100°C、100 時間時効材の四点曲げ試験後の SEM による断面観察



① MCrAlY+YSZ き裂本数 17本 はく離有り



② MCrAlY+CYSZ き裂本数 25本 はく離有り 7分で中止



③ MCrAlYCeSi+YSZ き裂本数 17本 はく離無し



④ MCrAlYCeSi+CYSZ き裂本数 24本 はく離有り

図 31 1100°C、200 時間時効材の四点曲げ試験後の SEM による断面観察



①MCrAlY+YSZ き裂本数 19本 はく離有り



③MCrAlYCeSi+YSZ き裂本数 17本 はく離無し



④MCrAlYCeSi+CoYSZ き裂本数 23本 はく離無し

図 32 1200°C、100 時間時効材の四点曲げ試験後の SEM による断面観察

1200℃で200時間時効したものはマッフル炉から出した時点で熱応力によりTBCがはく離してしまったため試験は中止した(図 33)。四点曲げ試験ができたものについて、それぞれき裂の本数、およびはく離の有無を Table7 にまとめる。これによりボンドコートが MCrAlY である試験片と比べて、MCrAlYCeSi を用いた試験片の方がはく離し難いことがわかった。これは MCrAlYCeSi の試験片の方が、界面強度が増加していることを示している。また 1100℃、100 時間に限っては MCrAlY 使用試験片より MCrAlYCeSi 使用試験片の方が縦き裂の本数が多くなる傾向があった。これはひずみエネルギー解放が界面はく離よりも縦き裂生成の方へ優先的に働くためと考えられる。これもまた界面強度が増加したために起こる現象であると考えられる。また YSZ に CeO₂ を添加した CYSZ をトップコートに用いた試験片ではき裂本数が増加する傾向があった。すなわちトップコート自体が脆化してしまったものと考えられるが、この原因についてはまだ不明である。

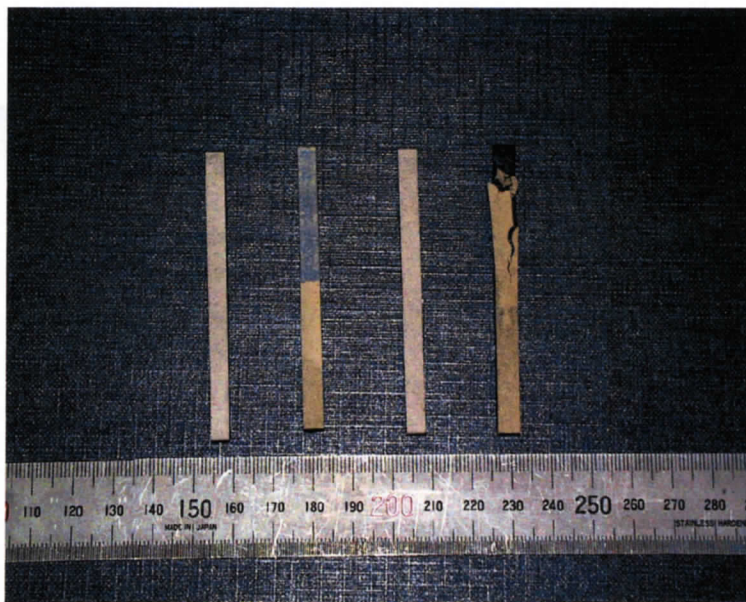


図 33 四点曲げ試験前にはく離した様子

Table7 四点曲げ試験によるき裂本数とはく離の有無

試験片No.	き裂本数	はく離	熱時効時間
① MCrAlY+YSZ	13	有	1100°C100時間
	17	有	1100°C200時間
	19	有	1200°C100時間
② MCrAlY+CYSZ	18	有	1100°C100時間
	25	有	1100°C200時間
③ MCrAlYCeSi+YSZ	18	無	1100°C100時間
	17	無	1100°C200時間
	17	無	1200°C100時間
④ MCrAlYCeSi+CYSZ	25	無	1100°C100時間
	24	有	1100°C200時間
	23	無	1200°C100時間

5. まとめ

1)溶射条件の最適化について

LPPS では溶射ガン高さによる膜圧に変化がなかった。そのかわりパウダー供給量、溶射電流および溶射回数で膜圧を制御することができた。また溶射電流を上げることで未熔融粉末が減少し、より緻密な皮膜が形成されることがわかった。

APS では LPPS と異なり、溶射ガン高さによる膜圧の変化が顕著であり膜厚制御には有効なパラメータであることがわかった。また溶射電流、溶射回数によっても膜圧は制御できることがわかった。

2)MCrAlY への Ce、Si 添加による変化

・界面の変化

MCrAlY へ Ce、Si を添加したものは、添加していないものに比べて TGO がトップコート中に拡散しにくくなっていることがわかった。これによりトップコート/ボンドコート界面の酸化皮膜をより安定にする事がわかった。つまり Ce、Si の MCrAlY への添加は TBC の耐酸化性を向上させるということがわかった。

・はく離強度の変化

Table7を見てもわかるとおり、Ce、Si を MCrAlY に添加した試験片の方は明らかに界面強度が上がっていることがわかった。これはトップコート/ボンドコート界面に生成した酸化層が Ce、Si を添加していない試験片より添加している試験片の方が安定であり、はく離の起点となっていると考えられている TGO を抑えることではく離強度も増したと考えられる。

以上のことより、MCrAlY への Ce、Si 添加は TBC の耐酸化性、耐はく離性を向上させるものと考えられる。

3)YSZ への CeO₂添加による変化

YSZ への CeO₂の添加は界面の変化には全く寄与しなかった。また四点曲げ試験においては、逆に TBC の縦き裂本数が多くなり、またはく離も発生しやすくなっていた。この原因についてはまだわかっていないが、YSZ への CeO₂の添加による TBC 劣化の改善は見られなかったといえる。

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編), Vol.66 (2000), pp. 1370-1376.
- 2) 天野、矢島、木村、斉藤 , 防食技術,24,pp.19-29(1975).
- 3) C.H.Lee, H.K.Kim, H.S.Choi, H.S.Ahn , Surface &Coatings Technology ,
124,pp.1-12 (2000)

C. ボンドコートをレーザー再溶融した TBC の界面強度
評価

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2. 1. 供試材料	2
2. 2. TGO の分析, 四点曲げ試験	2
3. 結果及び考察	4
3. 1. TGO の生成様相及び分析結果	4
3. 2. 四点曲げ試験結果	13
4. まとめ	17
参考文献	17

1. はじめに

発電用ガスタービンの効率向上のために、タービン翼表面に熱遮へいコーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)を適用することが不可欠となっているが、経年劣化によるはく離・脱落といった損傷が危惧される。トップコートにイットリア安定化ジルコニア(YSZ: Yttria Stabilized Zirconia), ボンドコートに MCrAlY を用いた TBC について、トップコート/ボンドコート界面に生成する熱成長酸化物(TGO Thermally Grown Oxide)が耐はく離性低下の一因であると一般的に考えられている。TGO は Al_2O_3 層と混合酸化物から構成され、混合酸化物は NiO, CoO, Cr_2O_3 やスピネル酸化物からなる多孔質な層である。よって TGO の生成による熱応力、混合酸化物の生成による接合力の低下・応力集中の発生が TBC のはく離のメカニズムであると報告してきた[1]。

したがって、TGO, 特に混合酸化物の生成を抑制・制御することが TBC の耐はく離性低下を防止する有効な手段であると考えられる。これまでに、耐酸化コーティングとしてのプラズマ溶射 NiCrAlY コーティングの表面をレーザーで再溶融することにより耐酸化性を向上させた例がある[2]。TBC の場合においても、MCrAlY を溶射後、その表面をレーザーで再溶融し、さらに YSZ を溶射することで YSZ と MCrAlY の界面にあらかじめ緻密な Al_2O_3 層を形成させ、その保護皮膜としての効果により TGO の生成を抑制させることで、耐はく離性が向上するものと期待できる。ボンドコート表面をレーザーで再溶融した TBC を作製し、 1000°C の大気環境で熱時効した後の TGO の生成様相を観察した結果、 Al_2O_3 層の生成は認められたが混合酸化物はほとんど生成されないことが確認された。よって本研究においてはボンドコートをレーザー再溶融した TBC について、TGO を詳細に分析することにより混合酸化物が生成しなかったメカニズムについて検討した。さらに四点曲げ試験により、レーザーで再溶融した TBC と通常の TBC の熱時効後の界面強度を比較し、混合酸化物生成の界面強度に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2. 1. 供試材料

基材には厚さ 4mm の Ni 基超合金 (Inconel 601) を使用した。TBC の材料としてボンドコートに MCrAlY (Sulzer Metco, Amdry 9951), トップコートに 8% イットリア安定化ジルコニア (YSZ, Sulzer Metco, Metco 204NS) を用いた。基材とボンドコートの化学組成を表 2-1, 表 2-2 に示す。ボンドコートは基材表面にショットブラスト処理を施してから減圧プラズマ溶射 (LPPS: Low Pressure Plasma Spray) に約 100 μ m 厚にて施工した。その後, ボンドコート表面をレーザー再溶融し, トップコートを大気圧プラズマ溶射 (APS: Air Plasma Spray) にて 300 μ m 厚に施工した。レーザー再溶融には YAG レーザーを用い, 出力 3 kW, 送り速度を 10mm/sec, レーザーサイズは 7 \times 7mm とした。比較材としてボンドコートを再溶融しない通常の TBC も用意した。

表 2-1. Ni 基超合金 (Inconel 601) の化学組成

Composition (wt%)								
Ni	Cr	Fe	Al	Si	Mn	Cu	C	S
59.16	21.94	16.99	1.34	0.24	0.23	0.07	0.03	<0.001

表 2-2. MCrAlY (Sulzer Metco, Amdry 9951) の化学組成

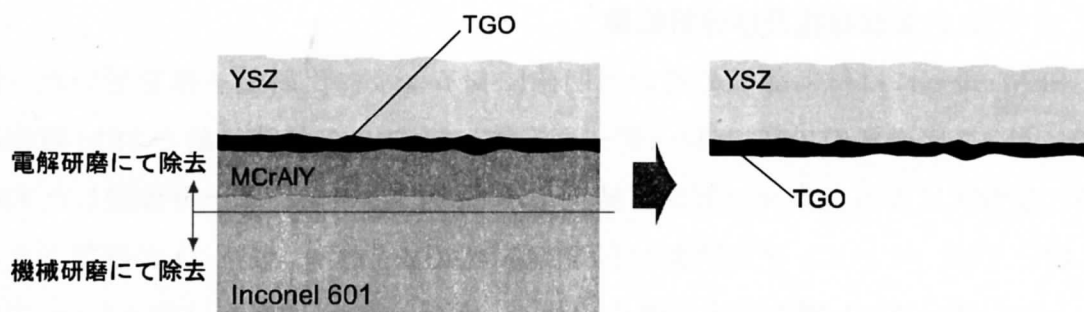
Composition (wt%)				
Co	Ni	Cr	Al	Y
Bal.	32	21	8	0.5

2. 2. TGO の分析, 四点曲げ試験

熱時効は, マッフル炉により 1000 $^{\circ}$ C の大気環境下で実施した。1000 時間時効後の TGO の生成様相は, 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, HITACHI S-4700) による断面観察により評価した。SEM 観察には 10mm \times 10mm \times 4mm の小片に切り出し, 時効した試験片を用いた。さらに, X線回折装置 (XRD: X-ray Diffraction, MAC Science, M21X), X線光電子分析装置 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, ULVAC PHI, QUANTUM 2000), 電子線マイクロア

ナライザ (EPMA : Electron Probe Microanalysis) を用いて, TGO の組成を詳細に分析した. EPMA 分析には SEM 観察用の試験片を用いた. XRD と XPS の試料には, 500 時間時効材について機械研磨および電解研磨にて基材とボンドコートを完全に除去し, TGO を表面に露出させたものを用いた(図 2-1).

界面強度は 40mm×5mm×4mm に切り出した試験片を 1000 時間時効した後, 四点曲げ試験にて評価した. 四点曲げ試験には MTS 社製 810Material Test System を用いた. 各支点間距離は 34mm および 15mm とし, 負荷速度は 0.005mm/sec とし, 10 分間負荷した. 試験中のき裂・はく離の発生はアコースティックエミッション(AE:Acoustic Emission, PHYSICAL ACOUSTIC CORROSION, DiSP-80)法にて評価した. AE センサーは治具の側面に取付け, 図 2-2 中に示す条件にて AE エネルギーを測定した.



電解研磨条件	
研磨液	過塩素酸1 : エタノール9
電圧	30~35V
温度	0~5℃

図 2-1. XRD, XPS 分析用試料の作製

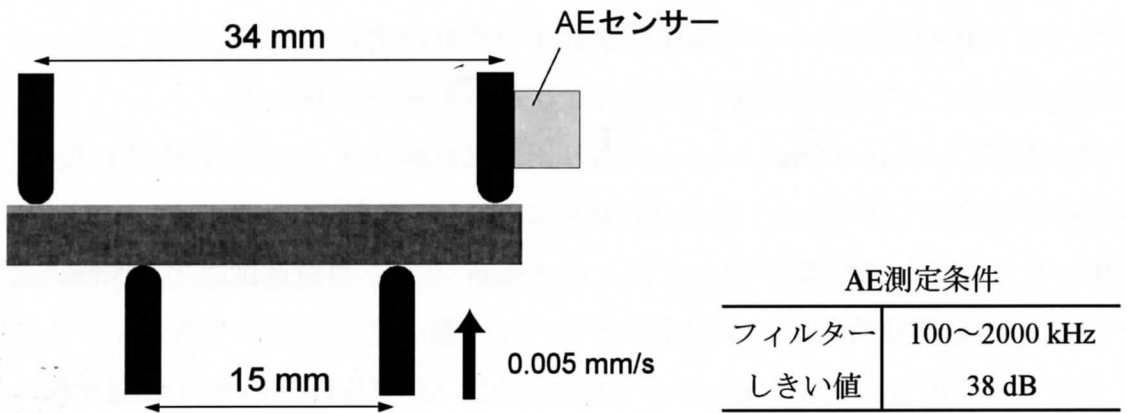


図 2-2. 四点曲げ試験

3. 結果及び考察

3. 1. TGO の生成様相及び分析結果

SEM 観察には材料組織の違いが明確に判るように反射電子像を用いた。図 3-1, 図 3-2 に通常の TBC とレーザー再溶融した TBC の熱時効前の SEM 観察結果と EPMA による元素マッピング結果を示す。図 3-2 のレーザー再溶融した TBC においては、マッピングの結果から YSZ/MCrAlY 界面に Al と O が確認できることから薄い Al_2O_3 層の形成が認められる。 Al_2O_3 層の平均厚さは約 $0.4 \mu\text{m}$ であった。

図 3-3, 図 3-4 に 1000°C の大気環境下で熱時効した後の通常の TBC とレーザー再溶融した TBC の様相とマッピングの結果を示す。通常の TBC において、TGO は黒色の領域とグレーの領域に分かれており、マッピングの結果から黒色の領域は Al_2O_3 であり、グレーの領域は Ni, Co, Cr の酸化物から構成される混合酸化物であることが確認された。 Al_2O_3 は層状に形成されており、その YSZ 側に混合酸化物が形成していた。一方、レーザー再溶融した TBC においては TGO のほとんどが黒色の Al_2O_3 であり、グレーの混合酸化物はわずかしかなら形成されていなかった。 Al_2O_3 層の平均厚さは通常の TBC とレーザー再溶融した TBC の場合ともに約 $4.5 \mu\text{m}$ であった。

図3-5に500時間時効材のTGOのXRDの分析結果を示す。通常のTBC，再溶融したTBCともに，TGO中の Al_2O_3 はほとんどが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であった。通常のTBCでは CoO ， Cr_2O_3 が確認されたが，再溶融したTBCにおいては，これらの酸化物は確認されなかった。また， NiO は両者ともに確認されなかった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折ピークを詳細に比較すると(図3-6)，再溶融したTBCにおいては，通常のTBCに比べて， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のX線回折強度は大きく，半価幅が小さくなる傾向を示した。よって，通常のTBCよりも緻密で，結晶性の高い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されていると推測される。

XPSの分析では，試料表面にアルゴンイオンビームを照射し，TGOをスパッタリングしながら，深さ方向の分析を行った。スパッタリングはボンドコート側からトップコート側へ行った。図3-7にスパッタリング時間に対する各元素の構成比を示す。 Zr の構成比が上昇する部分をTGOとYSZの界面と判断すると，通常のTBCでは界面付近において， Al の強度が減少し始め，それに対して Co ， Ni ， Cr の強度が上昇していることから，混合酸化物の形成が認められる。一方，再溶融したTBCでは，界面付近においてこれらの元素の強度はほとんど上昇せず， Al の強度は通常のTBCに比べて緩やかに減少していた。よって，再溶融したTBCにおいては混合酸化物がほとんど形成されていないことが確認できる。

以上の観察と分析の結果から，再溶融したTBCの場合，熱時効後に混合酸化物がほとんど生成しなかった一因として，レーザー再溶融によりボンドコートとトップコートの界面に Al_2O_3 層が形成され，熱時効により緻密な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が成長するために， Ni ， Co ， Cr のトップコート側への拡散が阻止され， NiO ， CoO ， Cr_2O_3 の生成が抑えられたということが考えられる。

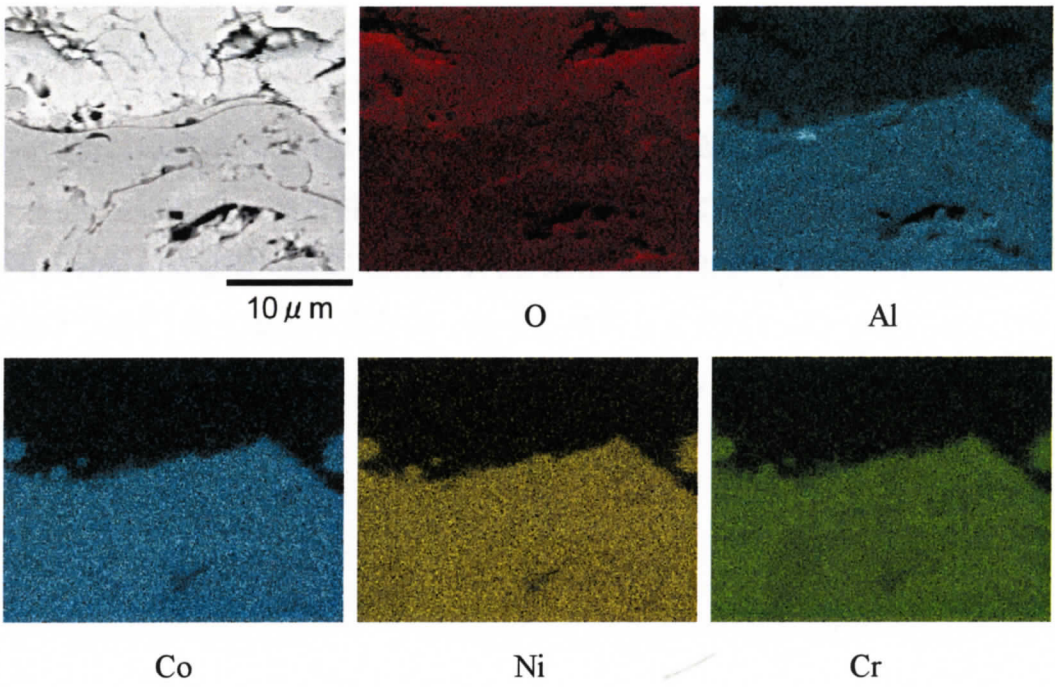
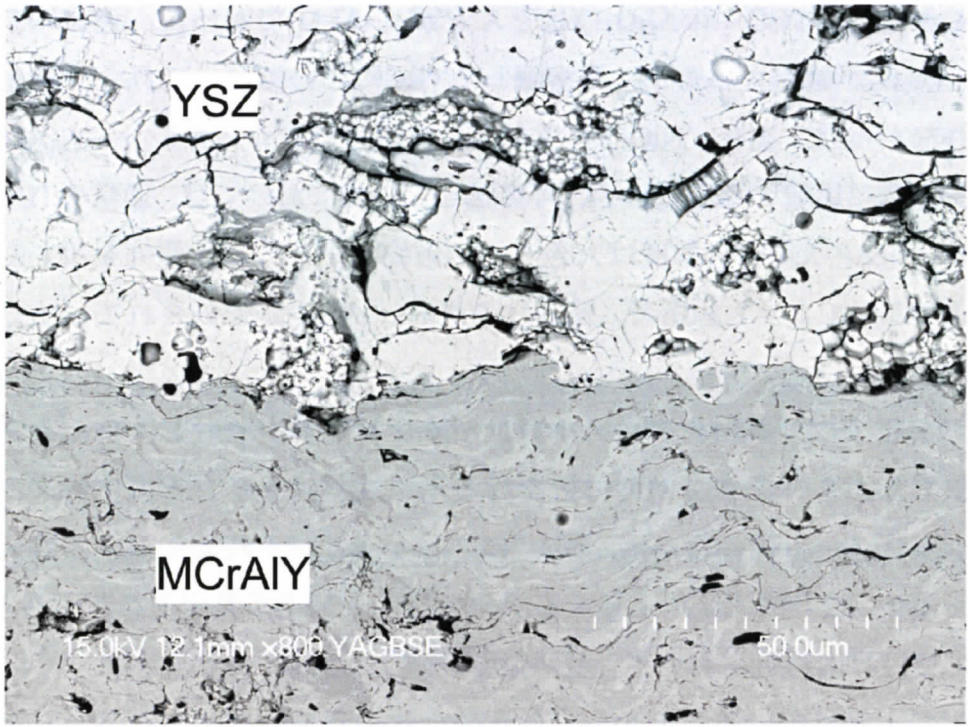


図 3-1. 時効前の断面の様相及びマッピング分析結果（通常の TBC）

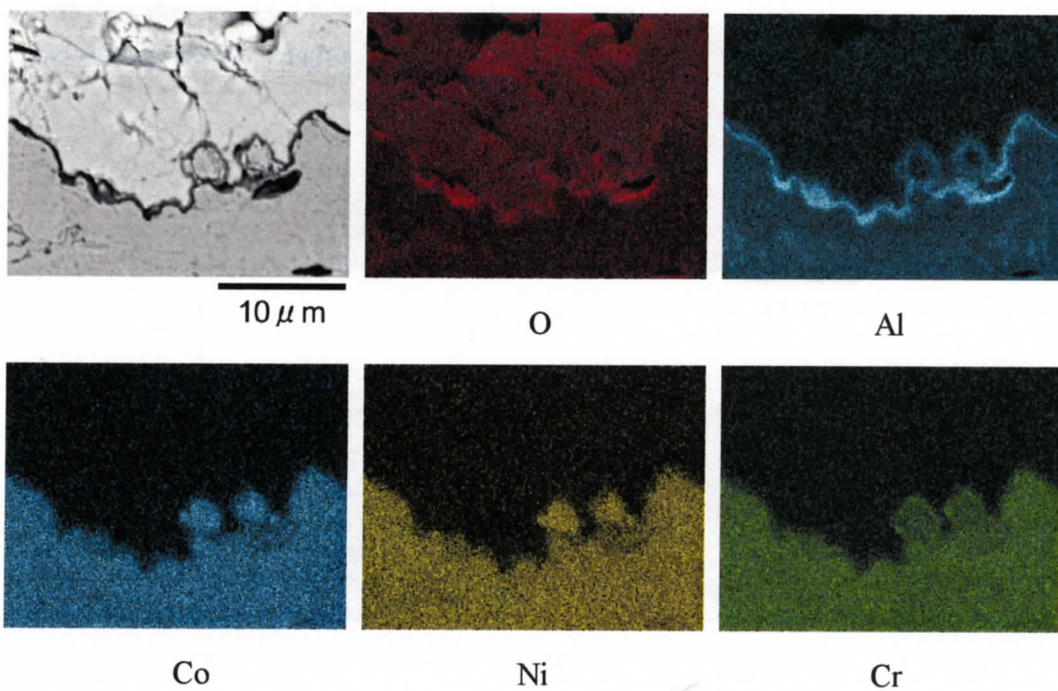
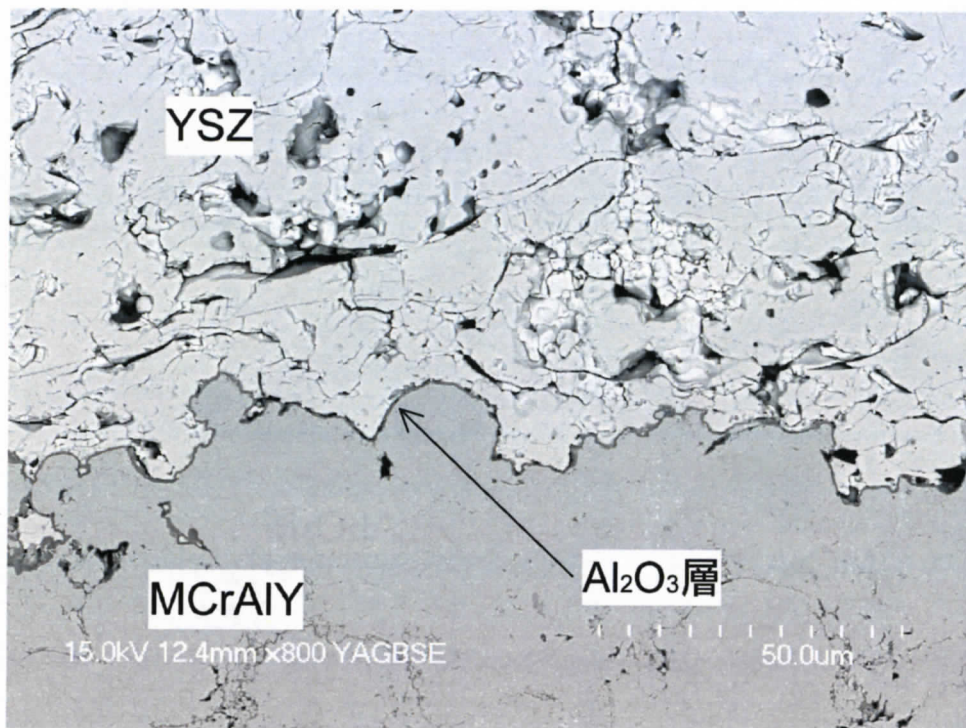


図 3-2. 時効前の断面の様相及びマッピング分析結果（再溶融した TBC）

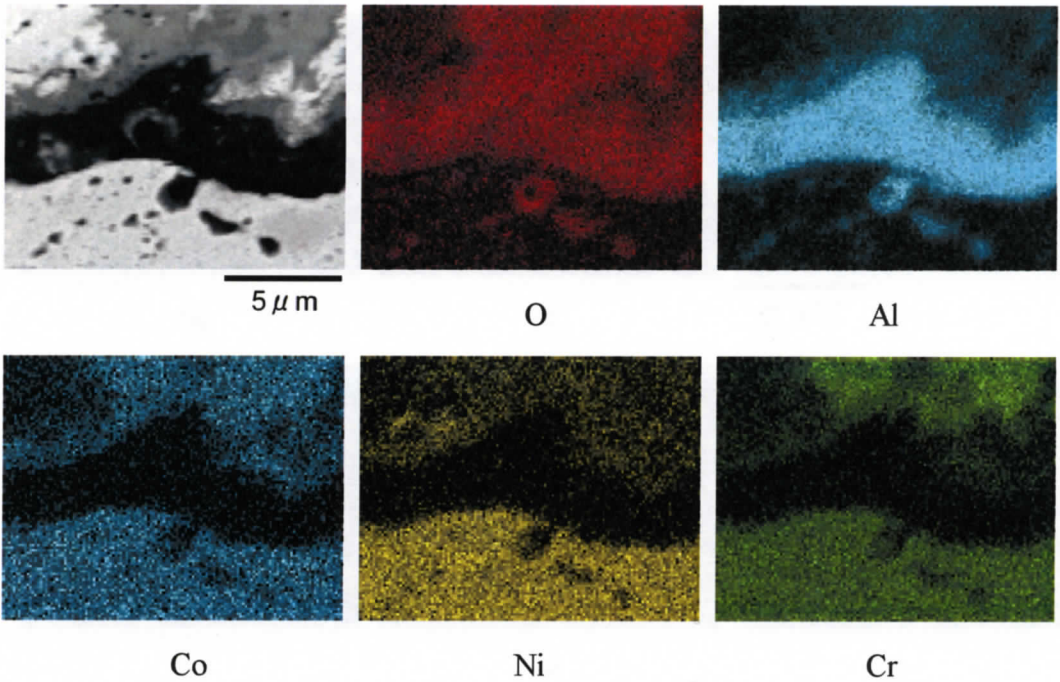
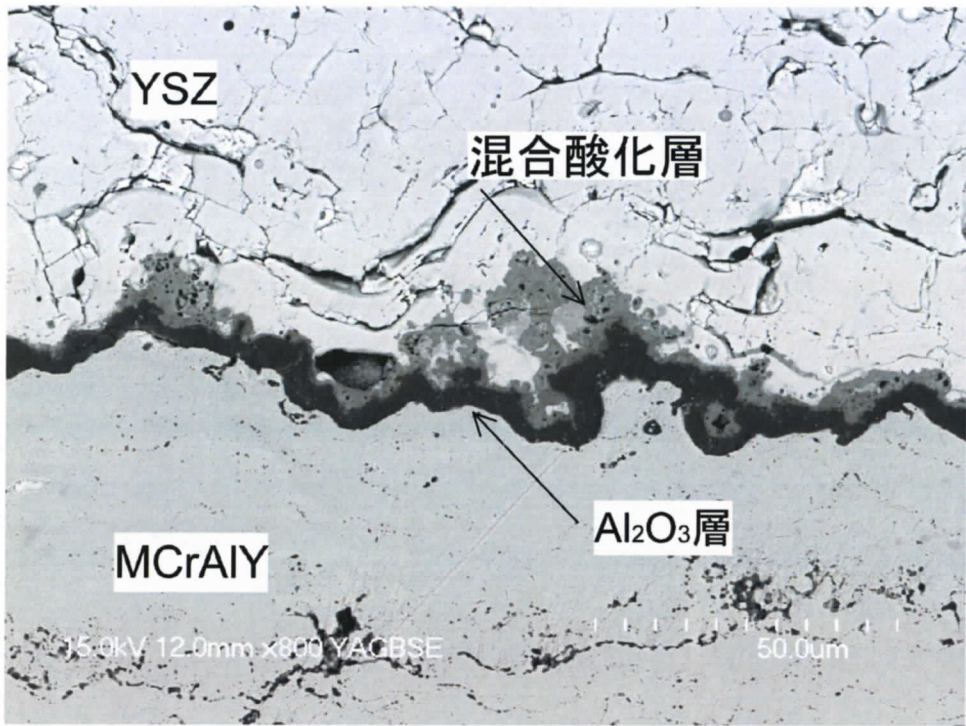


図 3-3. 1000°Cの大気環境下で 1000 時間時効後の断面の様相
及びマッピング分析結果 (通常の TBC)

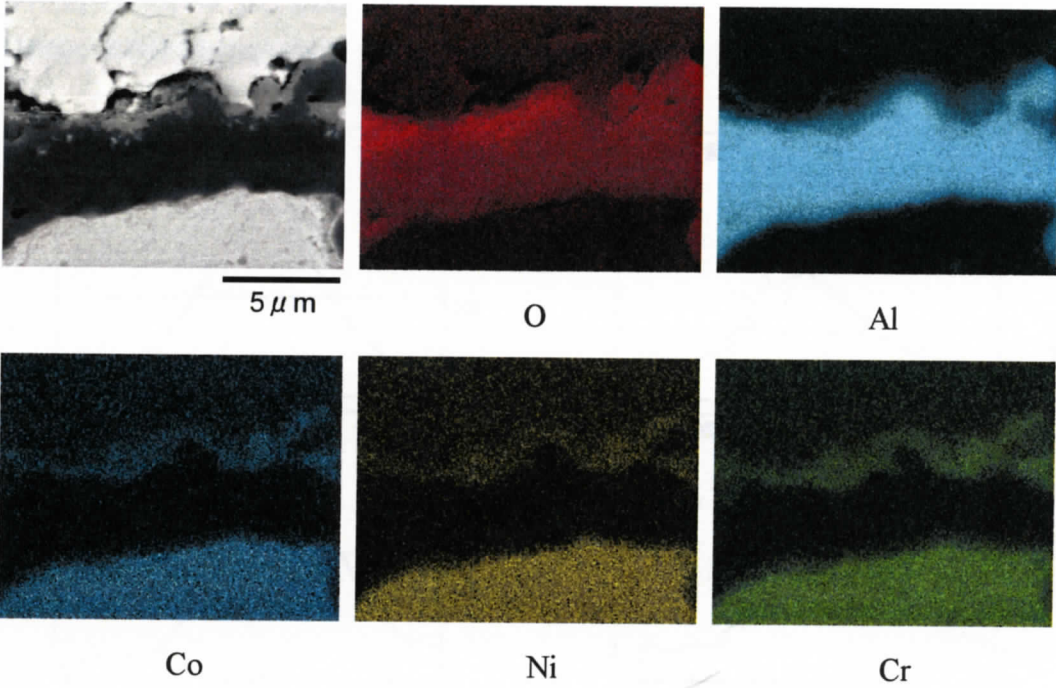
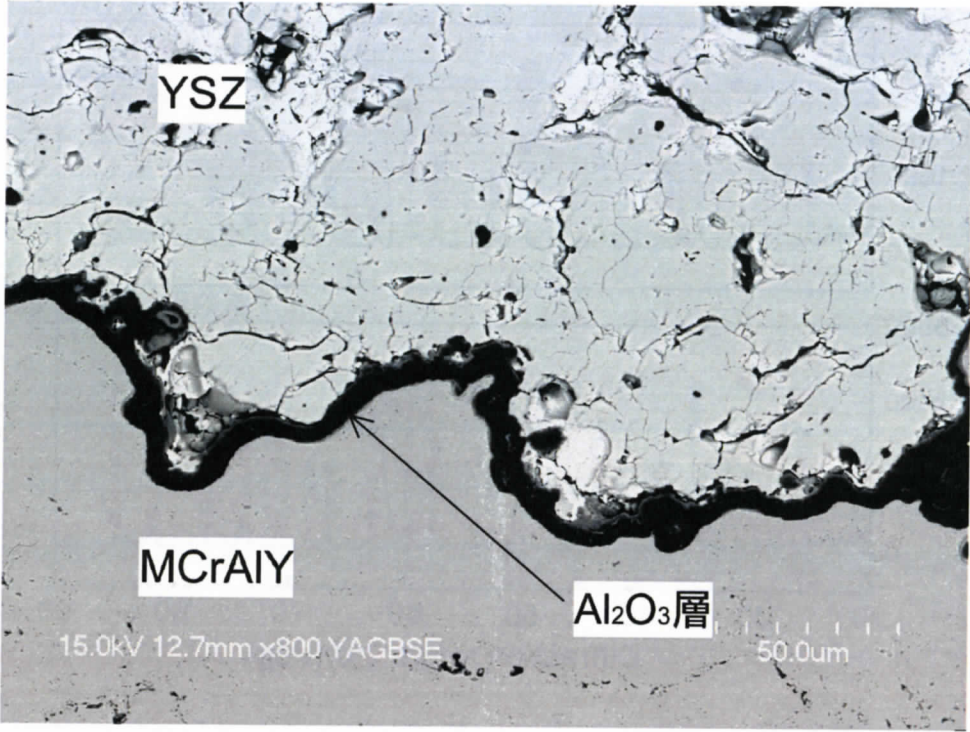


図 3-4. 1000°Cの大気環境下で 1000 時間時効後の断面の様相
及びマッピング分析結果（再溶解した TBC）

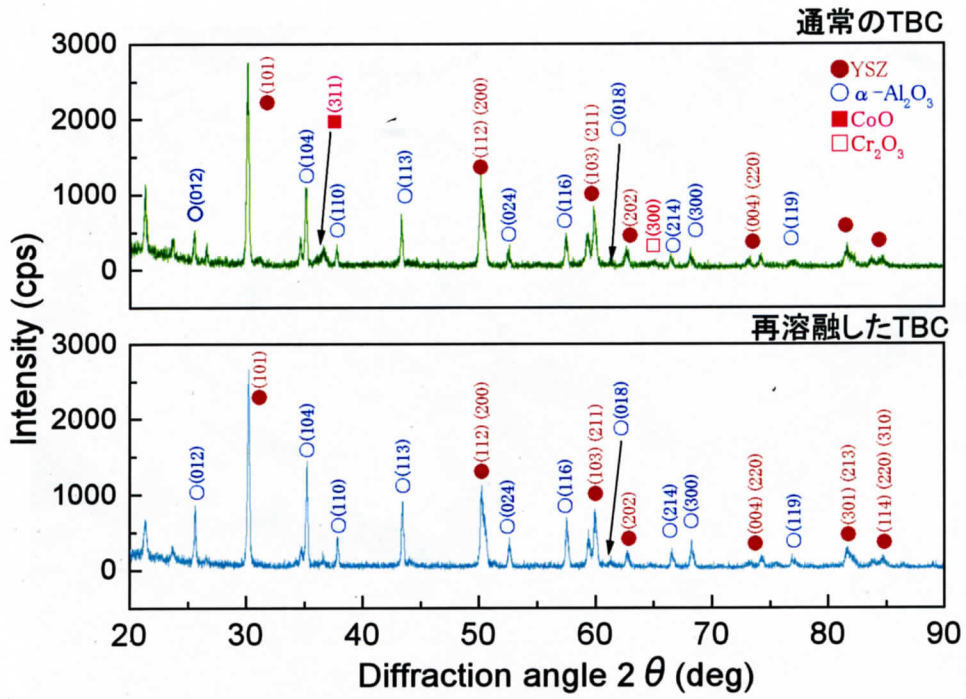


図 3-5. 500 時間時効材の TGO の XRD 分析結果

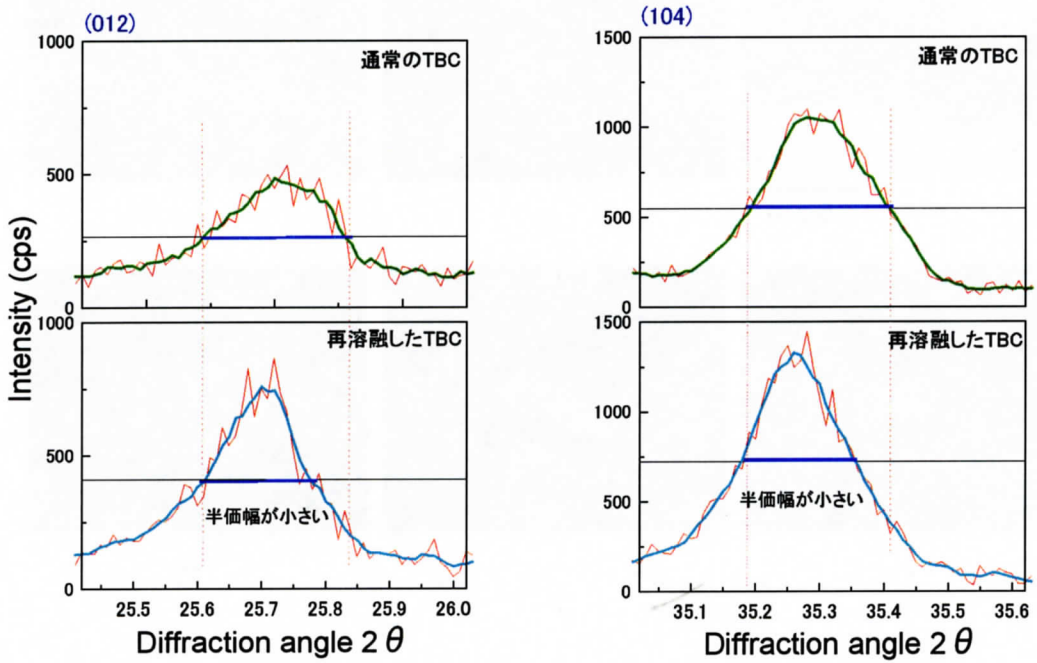
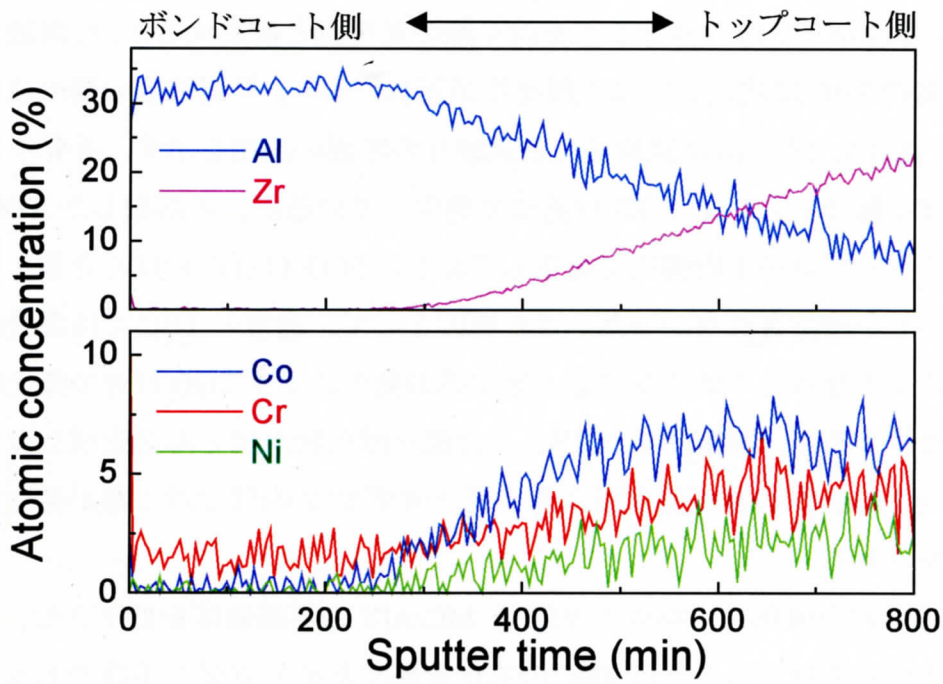
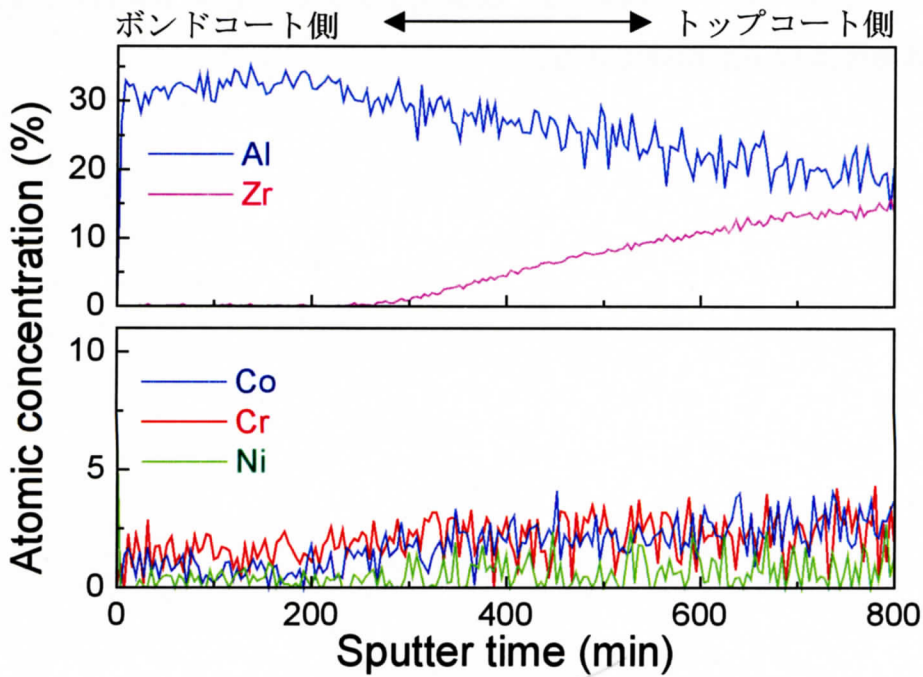


図 3-6. α - Al_2O_3 の回折ピークの詳細な比較



(a)通常の TBC



(b)再溶融した TBC

図 3-7. XPS による深さ方向の分析結果

3. 2. 四点曲げ試験結果

図 3-8 に四点曲げ試験における負荷時間と累積 AE エネルギーの関係を示す。累積 AE エネルギーが急上昇する点をはく離の発生点と仮定すると、再溶融した TBC は通常の TBC に比較してはく離発生が遅れており、界面強度の優位性が認められる。図 3-9, 図 3-10 に試験後の各試験片の断面の様相を示す。通常の TBC の場合、はく離は主として TGO 付近にて発生しているが、再溶融した TBC では主としてトップコート内部にて発生しており、TGO 付近におけるき裂・はく離はわずかしか確認されなかった。この原因として、通常の TBC では混合酸化物の存在による接合力の低下及び応力集中源の発生により TGO 付近で優先的にはく離が発生するが、再溶融した TBC では混合酸化物がほとんど生成しないために YSZ と MCrAlY の界面強度が大きく低下せず YSZ 内部ではく離が発生したものと推測される。

以上より、混合酸化物の形成は YSZ と MCrAlY の界面強度を低下させ、混合酸化物の生成を抑制することは TBC の劣化を防ぐための有効な手段であることが確認された。次のステップとして、トップコートの材料の改善や溶射電流の最適化により YSZ 内部でのき裂・はく離発生を抑えることができれば、TBC のさらなる界面強度向上が期待できる。

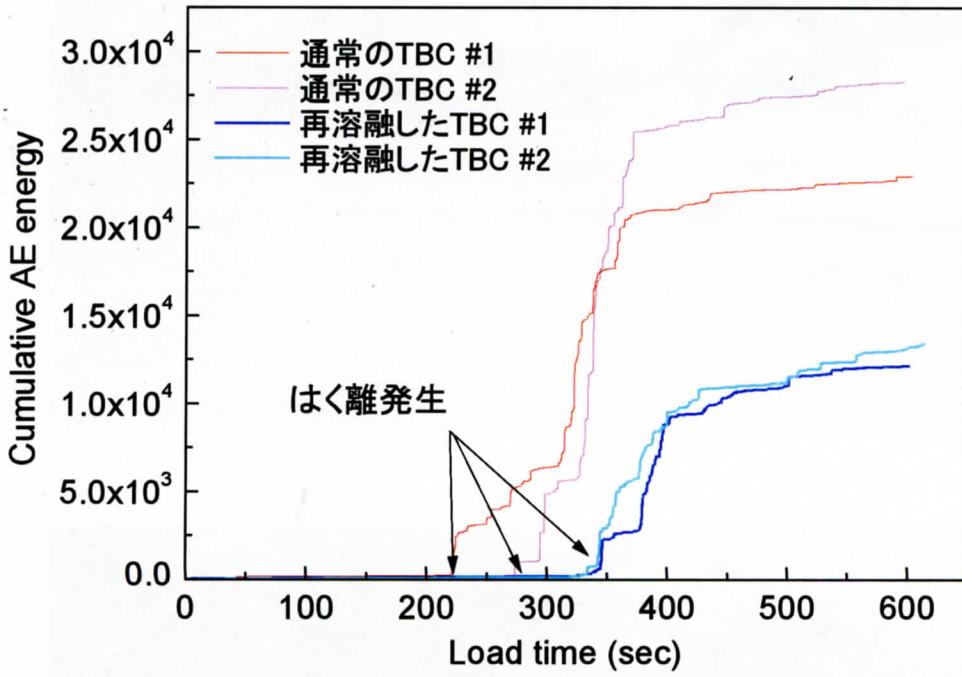


図 3-8. 四点曲げ試験結果

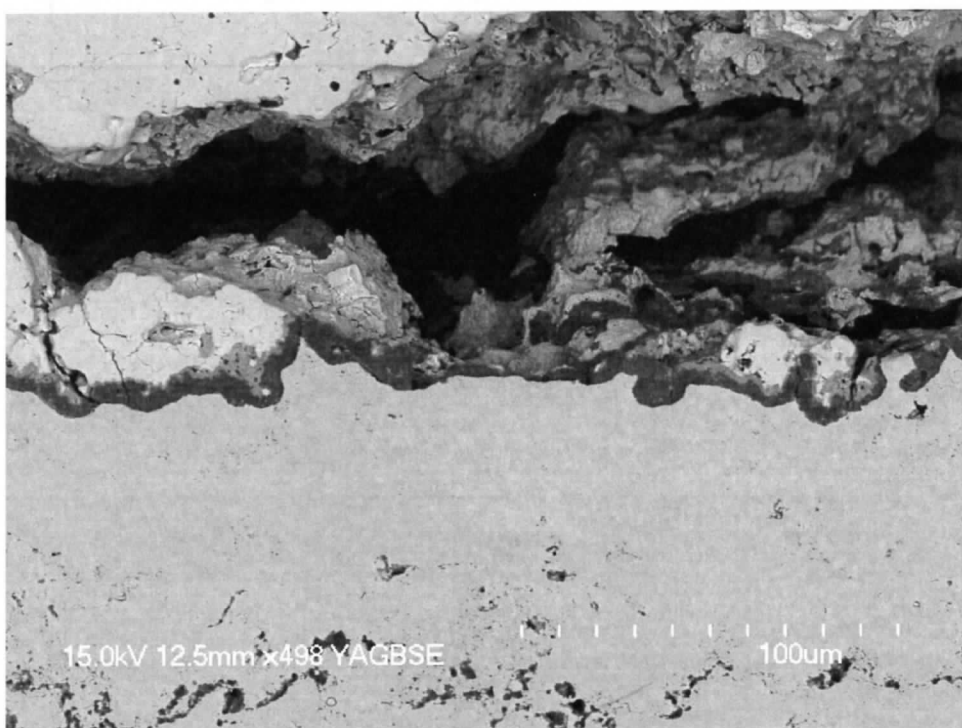
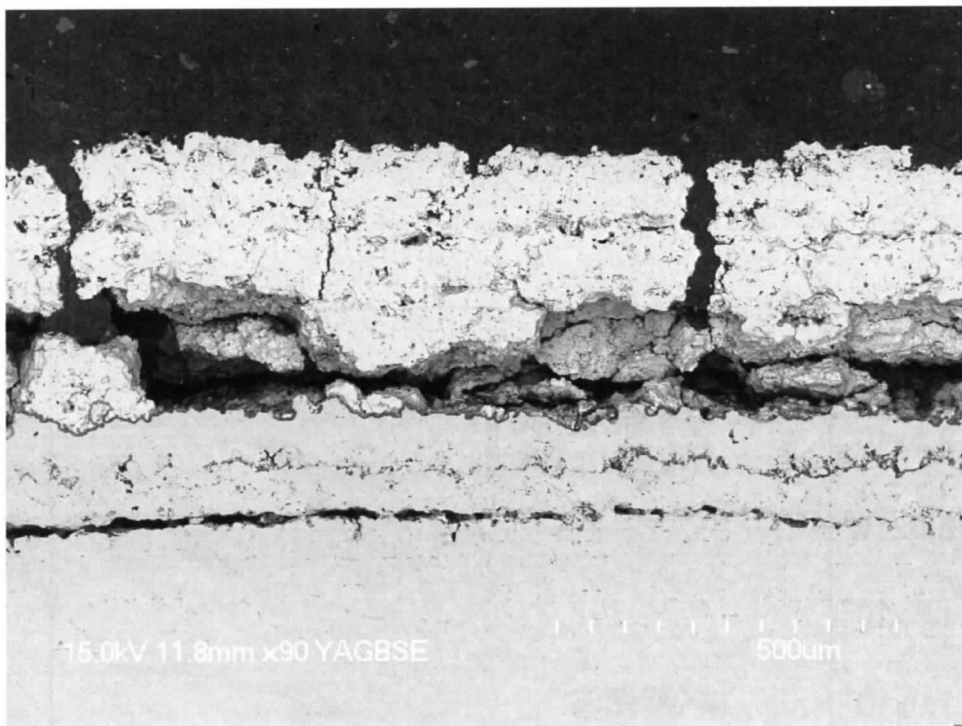


図 3-9. 四点曲げ試験後の様相 (通常の TBC)

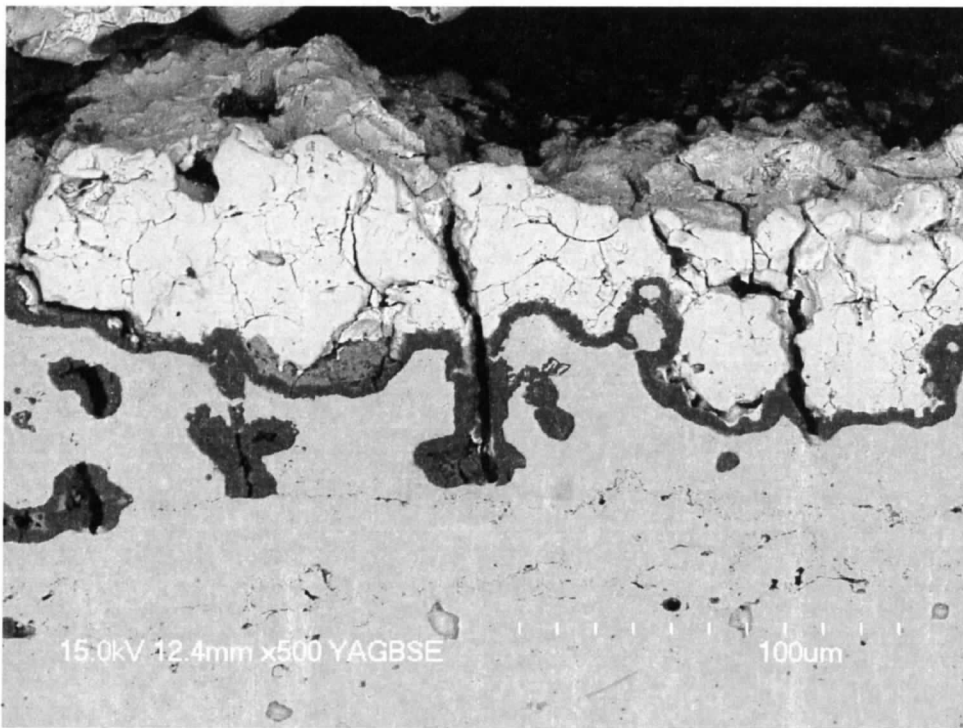
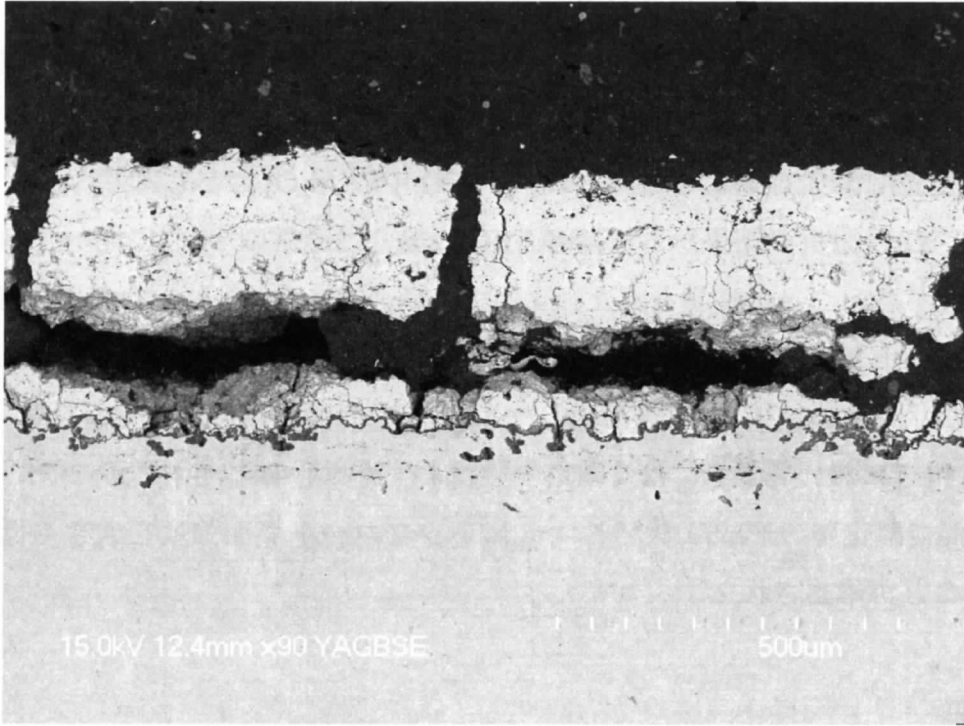


図 3-10. 四点曲げ試験後の様相（再溶融した TBC）

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1)レーザー再溶融により，ボンドコートとトップコート界面には Al_2O_3 層が形成され，熱時効させても混合酸化物はほとんど生成されなかった。
- (2)再溶融 TBC および通常 TBC における TGO 中の Al_2O_3 はともに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であった。XRD 分析の結果から再溶融 TBC の場合は通常の TBC に比べて緻密で結晶性が高いことが推測された。よって，Co, Ni, Cr のトップコート側への拡散が阻止され，混合酸化物が形成されにくくなったものと考えられる。
- (3)四点曲げ試験の結果から，再溶融した TBC では界面強度の優位性が認められ，TGO 付近においてき裂、はく離の発生はわずかし確認されなかった。よって，混合酸化層の形成はボンドコート/トップコート界面強度を大きく低下させることが確認された。

参考文献

1. K.Ogawa, T.Shoji, H.Aoki, N.Fujita, T.Torigoe : Mechanistic Understanding for Degraded Thermal Barrier Coatings, JSME int. J, 44A, 4(2001), 507-513
2. Y.N.Wu, G.Zhang, Z.C.Feng, B.C. Zhang, Y.Liang, F.J.Liu : Surface and Coatings Technology 138, (2001), 56-60

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。