

予備酸化処理による高温酸化物の成長抑制と 遮熱コーティングの長寿命化

Suppression of Thermally Grown Oxide by Pre-oxidation Treatment and Durability Improvement of Thermal Barrier Coatings

根上 将大^{*1}
NEGAMI Masahiro

日比野 真也^{*1}
HIBINO Shinya

川野 明人^{*1}
KAWANO Akihito

野村 嘉道^{*2}
NOMURA Yoshimichi

田中 良造^{*1}
TANAKA Ryoza

井頭 賢一郎^{*1}
IGASHIRA Kenichiro

ABSTRACT

Thermally grown oxide (TGO) formed on bond coat surface of thermal barrier coatings (TBC) is considered as one of the serious causes of TBC spalling. In this study, we focused on thermal pre-oxidation treatment of the bond coat as a means for forming an α -Al₂O₃ layer for suppressing the growth rate of TGO. Firstly, we investigated high temperature oxidation behaviors of the bond coat surface with the α -Al₂O₃ layer by means of in-situ synchrotron X-ray diffraction (XRD) analysis. We also performed durability evaluation tests of TBC with the monolithic α -Al₂O₃ layer formed by pre-oxidation of the bond coat. Isothermal oxidation tests confirmed that the growth of TGO in the pre-oxidated TBC was much slower than that in the non pre-oxidated TBC.

キーワード：ガスタービン、遮熱コーティング、熱成長酸化物、予備酸化、放射光

Key words: Gas Turbine, Thermal Barrier Coatings, Thermally Grown Oxide, Pre-oxidation, Synchrotron Radiation

1. はじめに

産業用ガスタービン分野においては、近年より一層の効率向上が求められており、タービン入り口ガス温度 (Turbine Inlet Temperature, TIT) の高温化が進められている。また、高温の燃焼ガスから保護するため、タービンの動静翼には遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings, TBC) が施工されている。しかしながら、TBCはしばしば運用中に損傷を生じることから、健全性及び耐久性の向上 (長寿命化) が求められている。

TBCの損傷形態には様々なものがあるが、トップコートの剥離が特に問題となる。トップコートの剥離要因の1つとして、ボンドコートの高温酸化によってトップコートとの界面に形成される熱成長酸化物 (Thermally Grown Oxide, TGO) の影響が一般に認知されている^{(1),(2)}。したがって、TGOの成長を抑制することができれば、TBCの長寿命化につながると考えられる。

TGOの成長抑制方法としてこれまでにいくつかの手法が提案されているが、その一つにボンドコート表面に

緻密な酸化物皮膜を形成する手法がある⁽³⁾。これは、酸化物皮膜がボンドコート表面の酸化を防ぐと同時に、ボンドコート中のAlの外方拡散障壁として作用しさらなる酸化物の成長を抑制することで、TGOの成長速度を低減するとされている。特に、 α -Al₂O₃皮膜をボンドコートの予備酸化処理により形成する手法は、他の手法に比べ簡単に酸化物皮膜を形成することができ、かつTGOの成長抑制に大きな効果をもたらすことが示されている⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾。一方で、予備酸化処理によって形成される酸化物皮膜とガスタービンの運用中に形成されるTGOの保護機能の違いやそのメカニズムについては、十分に解明されているとは言い難い。特に発生初期のTGOの成長挙動の評価は、従来法では限界があった。しかし近年になって、シンクロトロン放射光を用いることで金属表面のごく初期の高温酸化生成物を逐次検出、分析できることが報告されている⁽¹⁰⁾。SPRING-8のような第三世代の大型放射光施設で発生させたX線は、汎用的なX線回折装置の管球の10¹⁰倍もの輝度を持ち、極めて短時間での分析が可能である。つまり、発生初期の高温酸化生成物の経時的变化をもとらえることができる。また、高輝度であることから酸化生成物の検出感度も非常に高い。したがって、前述のボンドコート酸化挙動の分析にも有効と考えられる。

本研究ではTBCの長寿命化の手法として、上記のボ

原稿受付 2019年12月5日

査読完了 2020年7月28日

*1 川崎重工(株)
〒673-8666 明石市川崎町1-1
E-mail: negami_masahiro@khi.co.jp

*2 川崎重工(株)
〒651-2271 神戸市西区高塚台2-8-1

ンドコートの予備酸化処理に着目した。予備酸化の有無による大気環境でのTGO成長挙動の違いについて、シンクロトロン放射光を光源としたX線回折実験 (X-Ray Diffraction, XRD) によって解明することを試みた。

また、予備酸化処理によりボンドコート表面に α - Al_2O_3 を形成したTBCサンプルを作製し、静的酸化試験を行うことで、予備酸化の有無が長期的なTGOの成長速度に与える影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 予備酸化処理したNiCoCrAlY表面の酸化挙動評価

Ni基合金 (CMSX-4, 標準的組成をTable 1に示す) を基材として用いた。この基材にボンドコートとしてNiCoCrAlY (Ni-23Co-17Cr-13Al-0.45Y) 合金粉末を高速フレイム溶射 (High Velocity Oxi-Fuel, HVOF) により約100 μm 施工した。この溶射皮膜を鏡面となるまで研磨したものを酸化挙動分析用のサンプルとして用いた (サンプルサイズ: 15×10×1.5 mm)。

Sample Aは、予備酸化処理せず上記のまま酸化挙動分析に供した。Sample Bに対しては、前報¹²⁾で調査した条件で予備酸化処理を行った。すなわち、真空雰囲気条件 (P_{O_2} = 約 10^{-14} Pa) 下で1080℃, 4 hour熱処理しNiCoCrAlY表面に酸化膜を形成させた。なおこの熱処理温度、時間は一般的な時効処理の条件¹¹⁾である。

大気中でのボンドコート表面の酸化物の生成、成長挙動は、その場X線回折 (in-situ XRD) 測定で評価した。測定は大型放射光施設SPring-8のBL16XUにて実施した。Fig. 1にin-situ XRD実験のセットアップを示す。サンプルは高温ステージ (Anton Paar社 DHS1100) 上に設置した。サンプルホルダには乾燥空気を通気して雰囲気を管理した。サンプルは昇温速度10℃ /minで1100℃まで加熱後1 hour保持し、この間連続してXRD測定を行うことでボンドコート表面に形成する酸化物を逐次分析した。XRD測定には、10 keVのX線を用いた。また、サンプル最表面の情報を敏感に検出するため、微小X線入射角での測定を行った。すなわち、X線の入射角は0.5°, 2θ 角は1°に固定し、 $2\theta_H$ 軸をスキャンしてin plane方向の回折を測定した。XRD測定は5～7.5 minの時間間隔で行った。

2.2 予備酸化処理のTBCへの適用とTGO成長速度評価

Ni基合金 (MarM247, 標準的組成をTable 1に示す) の基材 (75×25×5 mm) の表面にNiCoCrAlYを減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spraying, LPPS) で施工したのち、2.1節のサンプルと同じ真空雰囲気下の条件で1080℃, 4 hourの予備酸化処理を行い、さらに8 wt.%イットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 粉末を大気プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spraying, APS) で施工してTBCサンプルを作製した。このサンプルに対し、大気炉中での静的酸化試験を実施した。本試験は、より実機に近い温度環境で

の長時間試験を目的とするため、試験温度を2.1節の実験より低い1050℃に設定した。10℃ /minで1050℃まで昇温、200 hour保持したのち炉冷するサイクルを繰り返し累計保持時間が3000 hourに達するまで試験を行った。途中で数度サンプルを取り出して端部を幅約5 mmずつ切断し、切断片から断面観察用サンプルを作製し、断面をSEM観察した。この断面SEM像からTGO厚さを計測し酸化速度を評価した。TGOの厚さは、SEM像からTGO部の面積を画像解析にて算出し、SEM像の横方向長さで除した値と定義し、400倍のSEM像10枚に対して計算して平均した値を用いた。

Table 1 Chemical composition of Ni-base superalloys used for substrates of TBC specimens.

	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	B	Zr	Hf	Re
CMSX-4	-	6.5	Bal.	9	0.6	6	6.5	1	5.6	-	-	0.1	3
Mar M 247	0.16	8.2	Bal.	10	0.6	10	3	1	5.5	0.02	0.05	1.5	-

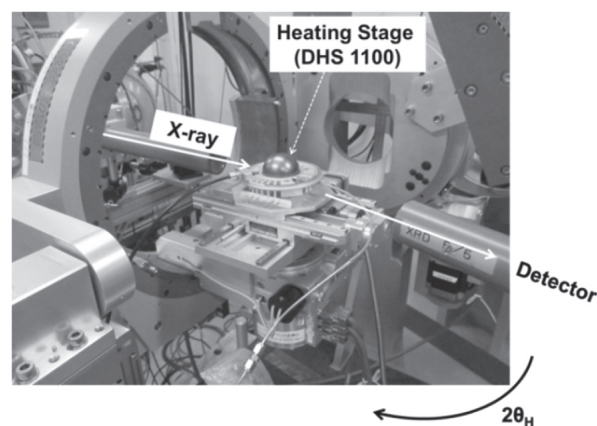


Fig. 1 Configuration of in-situ XRD test equipment (SPring-8 BL16XU)

3. 結果と考察

3.1 予備酸化処理したNiCoCrAlY表面の酸化挙動評価

Fig. 2に、予備酸化処理後のサンプルの断面SEM画像を示す。サンプル表面に約0.2 μm の厚さの酸化皮膜が形成されていることがわかる。また、Fig. 3に、この酸化皮膜の微小角X線回折測定結果を示す。サンプル表面に形成された酸化皮膜が α - Al_2O_3 単相であることがわかる。つまり、予備酸化処理により α - Al_2O_3 膜がボンドコート表面に形成されたことが確認できた。

Fig. 4 (a) は、予備酸化処理を適用していないサンプル (Sample A) の1100℃までの昇温、および1100℃保持中のNiCoCrAlY表面の酸化挙動をin-situ XRDで測定した結果である。

昇温中サンプル温度が1000℃に達するまでの間は酸化物の発生は確認されなかった。1000℃を超えた時点から、 β -NiAlピークが消失し、またほぼ同時期に酸化物のピークが出現した。出現した酸化物は回折ピーク位置から θ - Al_2O_3 であると考えられる。1100℃保持中にはさらに α - Al_2O_3 ピークが出現したが、保持終了時まで θ - Al_2O_3

のピークが消失することはなかった。なお、 θ - Al_2O_3 は多数の弱い回折ピークを生じるため、これら2種以外の酸化物の有無については判別できなかった。Fig. 4 (b)は、予備酸化処理を適用したサンプル (Sample B) で同じin-situ XRD測定を行った結果である。1100℃保持開始直後から徐々に α - Al_2O_3 ピークの強度が増加しており、酸化皮膜の成長によるものと考えられる。一方で、Sample Aで見られた θ - Al_2O_3 の形成はいずれの時点でも確認されなかった。

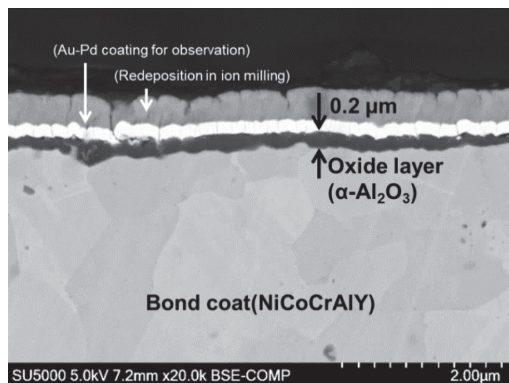


Fig. 2 Cross-section SEM image of NiCoCrAlY surface after pre-oxidation at 1080℃ for 4 hour in vacuum (before in-situ XRD oxidation measurements)

Fig. 5に、in-situ XRD試験後の各サンプル表面酸化物の断面SEM像を示す。Fig. 5 (a) に示す予備酸化処理を適用していないサンプル (Sample A) では、表面酸化皮膜が1 μm 以上に成長しており、かつ酸化物中に多数の気孔がみられる。これは θ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相変態での体積収縮により生じたと考えられる。(θ - Al_2O_3 から α - Al_2O_3 への相転移は約12%の体積収縮を伴う⁽¹³⁾。) 一方Fig. 5 (b) に示す予備酸化適用サンプル (Sample B) では、表面酸化皮膜の厚さは0.4 μm 程度に

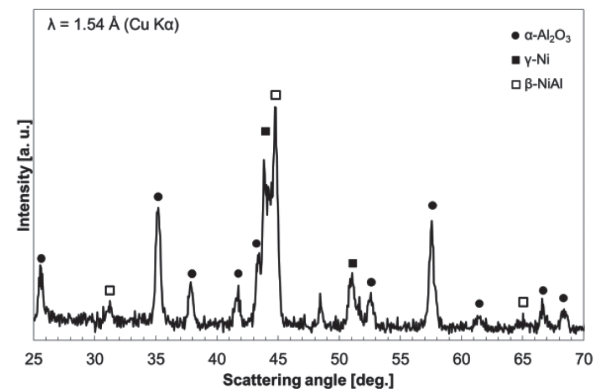


Fig. 3 XRD pattern of NiCoCrAlY surface after pre-oxidation at 1080℃ for 4 hour in vacuum (before in-situ XRD oxidation measurements)

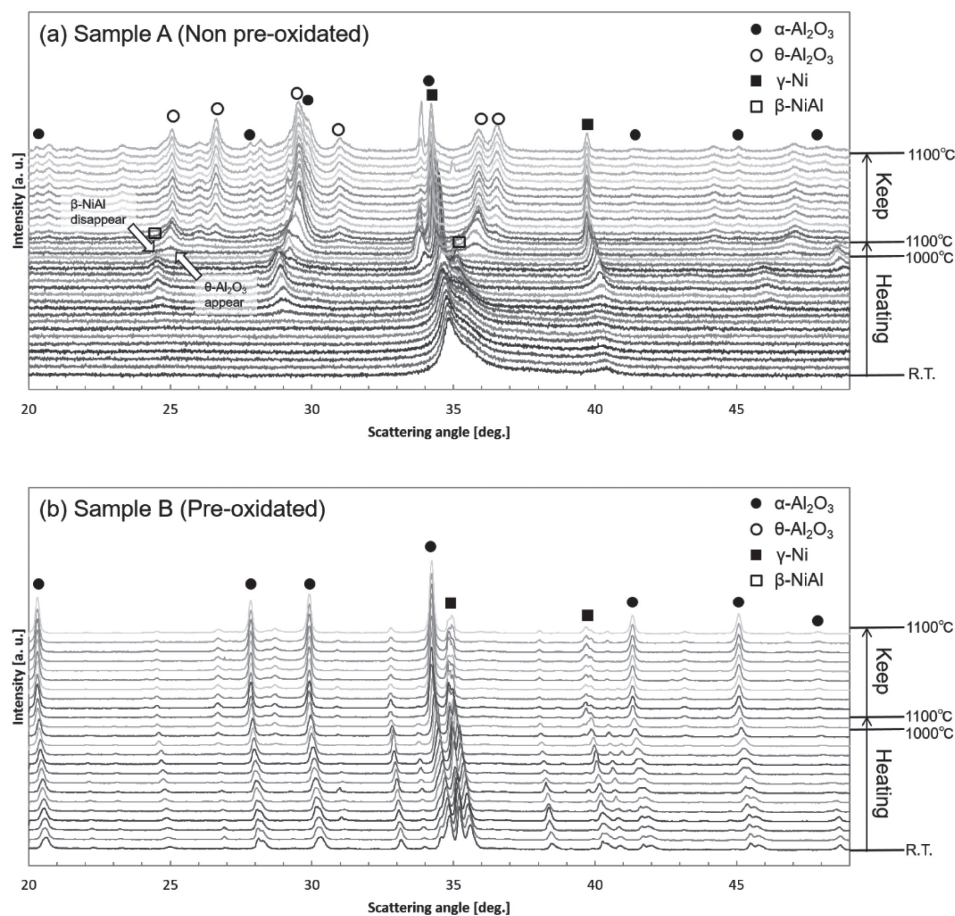


Fig. 4 Results of in-situ XRD analysis of oxide formation behavior when NiCoCrAlY thermal-sprayed coat was heated in ambient air environment, (a) Sample A (Non pre-oxidated), (b) Sample B (Pre-oxidated)

抑えられており、かつ酸化皮膜中には気孔等は見られず、予備酸化で形成された酸化皮膜と同様の緻密な皮膜が維持されていた。

α - Al_2O_3 は皮膜成長速度が小さく、高温酸化において良好な保護性を持つ酸化皮膜であるとされるが、一方で準安定相である θ - Al_2O_3 の皮膜成長速度は、 α - Al_2O_3 に比べ2桁以上速いとされている^[4]。予備酸化処理を適用することにより、酸化初期における θ - Al_2O_3 の形成を抑制できており、TGOの成長速度の低減が期待できる。また、Fig.5 (a) に示す通り、大気中酸化で生じたSample Aの酸化皮膜は比較的ポーラスである一方、Fig. 5 (b) に示す予備酸化処理を適用したSample Bの酸化皮膜は緻密であり、保護皮膜としてより有用であろうと考えられる。

なお、予備酸化処理を適用したサンプルに θ - Al_2O_3 等の準安定アルミナが形成しなかった理由であるが、過去の研究において、 α - Al_2O_3 種結晶が存在する場合、 θ - Al_2O_3 等の準安定 Al_2O_3 の α 化転移を促進することが示されている^[5]。よって、予備酸化処理によって形成された α - Al_2O_3 が種結晶として作用することで、 α 化転位が即座に進行し、結果的に準安定アルミナがほとんど形成しなかったと考えられる。

3.2 予備酸化処理のTBCへの適用とTGO成長速度評価

次に、TBCとしての長時間酸化環境におけるTGO成長抑制効果を検証するため、予備酸化処理を適用したTBCのサンプルを作製し、静的酸化試験を行った。1050℃の大気中炉での静的酸化試験によるTGOの成長速度を評価した結果をFig. 6に示す。なお、予備酸化処理無しのサンプルは、ボンドコートの熱履歴をそろえるためトップコートの溶射後、 α - Al_2O_3 が連続皮膜として形成しなかった低酸素分圧雰囲気 ($\text{P}_{\text{O}_2} = 10^{-16}$ Pa)^[12]で熱処理したものである。また、Fig. 7, Fig. 8は、それぞれ200 hour, 3000 hourの静的酸化試験後のTBCサンプルの断面のSEM像である。ボンドコートの予備酸化処理を行ったサンプルは、予備酸化無しのサンプルに比べ、著しくTGO成長が抑制されることが確認された。また、Fig. 6 (b) に示す通り、予備酸化処理を行ったサンプルのTGOの成長は放物線則に沿った形となり、次式における速度定数 k は、約0.45 $\mu\text{m}/\text{hour}$ であった。放物線則に沿ったTGOの成長挙動は、TGO成長がスケール中のOもしくはAlの拡散律速になっていることを示すと考えられる。

$$x = (kt)^{1/2}$$

(x : TGO thickness [μm], t : Exposure time [hour])

一方、予備酸化無しのサンプルについては、おおむね1000 hour以降のTGO成長速度は予備酸化したサンプルとほぼ同じであったが、酸化初期に大きなTGO成長速度を示している。これは、3.1節で示したように準安定 Al_2O_3 (θ - Al_2O_3 等)の形成によるものと考えられる。つ

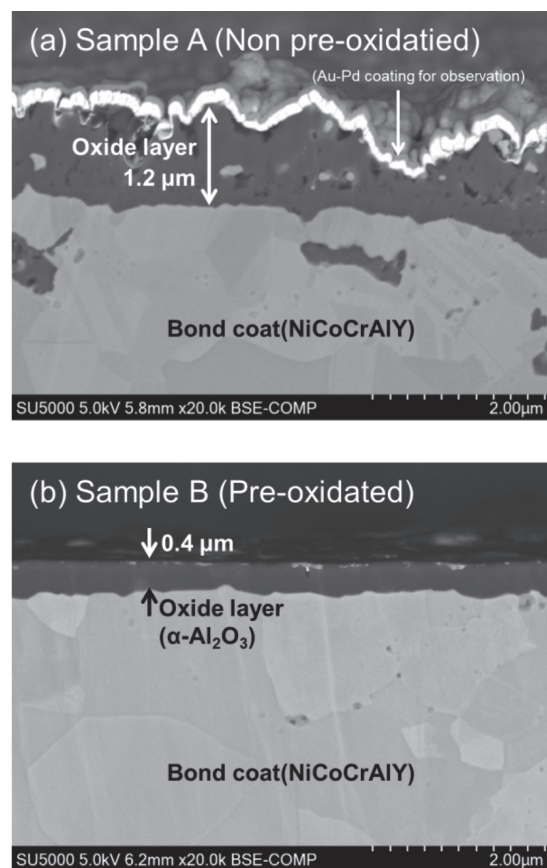


Fig. 5 Cross-section SEM images of NiCoCrAlY surface after in-situ XRD oxidation measurements, (a) Sample A (Non pre-oxidated), (b) Sample B (Pre-oxidated)

まり、準安定 Al_2O_3 が形成している間は大きな成長速度を示している一方、準安定 Al_2O_3 から α - Al_2O_3 へ変態が完了した段階でTGOの成長速度が低下したと考えられる。実際に、1400 hour時点での予備酸化処理無しのサンプルのTGO部は、Fig. 9のXRD測定の結果に示す通り、 α - Al_2O_3 単相となっていることが確認された。また、Brummらは Al_2O_3 スケール形成合金の酸化試験において、1100℃以下では $\theta \rightarrow \alpha$ の相変態によって酸化速度定数が試験途中に大きく低下することを示しており^[6]、合金組成は異なるものの本実験で確認された成長速度の変化も同様の現象と考えられる。ただし、予備酸化無しのサンプルにおいて、準安定 Al_2O_3 がどの時点まで残留していたのかについては詳細には確認できておらず、これを調べることは今後の課題である。

以上をまとめると、初期の酸化過程で、予備酸化で生じた α - Al_2O_3 膜が θ - Al_2O_3 等の準安定 Al_2O_3 スケールの成長を抑制することが、予備酸化処理によるTGO抑制効果として大きな役割を果たしていると考えられる。

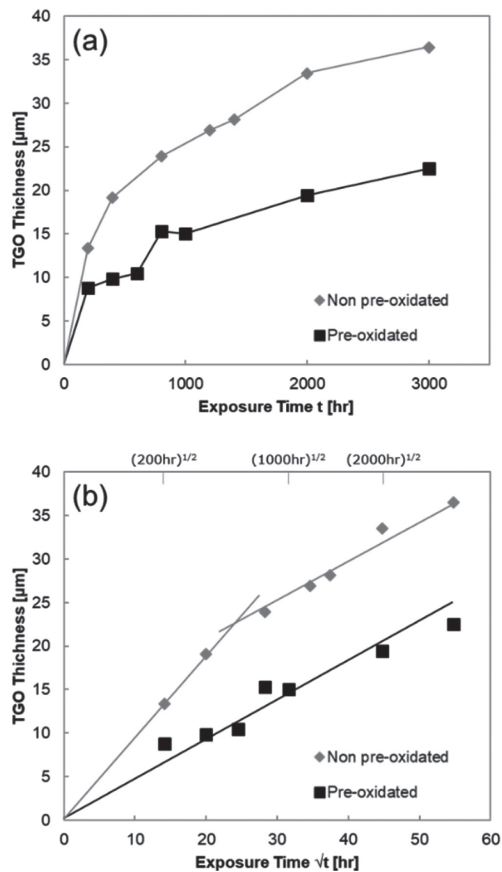


Fig. 6 (a) Thickness of TGO of various samples during isothermal oxidation test at 1050°C, (b) Thickness of TGO vs. exposure time $t^{1/2}$

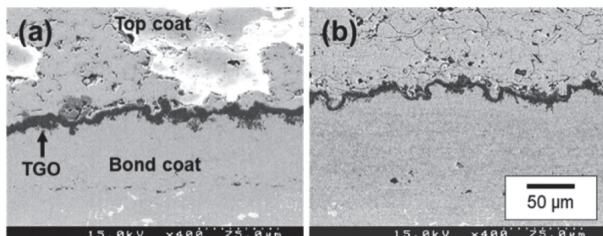


Fig. 7 SEM images of top coat/bond coat boundary of the TBC samples after isothermal oxidation at 1050°C for 200 hour, (a) non pre-oxidated sample, (b) pre-oxidated sample

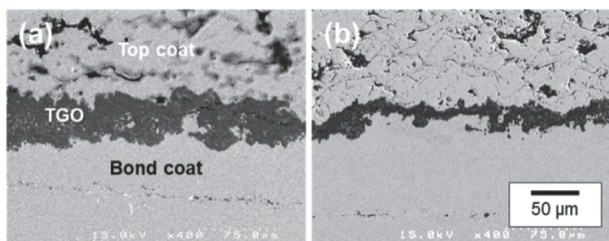


Fig. 8 SEM images of top coat/bond coat boundary of the TBC samples after isothermal oxidation at 1050°C for 3000 hour, (a) non pre-oxidated sample, (b) pre-oxidated sample

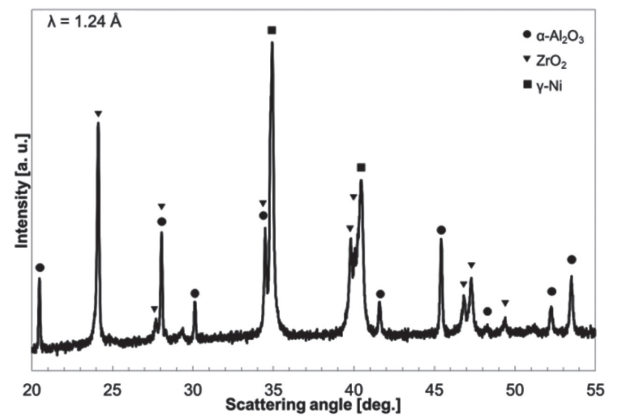


Fig. 9 XRD pattern of non pre-oxidated TBC sample between bond coat and top coat after isothermal oxidation at 1050°C for 1400 hour

4. まとめ

TBCのTGO成長抑制方法として、ボンドコートの子備酸化処理に着目し、予備酸化処理後のNiCoCrAlYボンドコートの酸化挙動の分析を行った。その結果、以下のことが判明した。

- NiCoCrAlY表面の酸化挙動を放射光を用いたin-situ XRD測定で評価した。その結果、NiCoCrAlY表面に予めα-Al₂O₃予備酸化皮膜を形成しておくことで、大気中での酸化初期過程においてθ-Al₂O₃等の準安定Al₂O₃の発生を抑制することができ、かつ初期の酸化生成物の成長を抑制できることがわかった。
- 大気炉中での3000 hourにわたる静的酸化試験により、予備酸化処理でボンドコート表面にα-Al₂O₃膜を初期に形成させたTBCは、予備酸化処理していないTBCに比べTGOの成長速度が有意に低下していることがわかった。

以上の結果より、適切な条件でのボンドコートの予備酸化処理は、TBCの耐久性向上に有効であると考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「戦略的省エネルギー技術革新プログラム／実用化開発／高速負荷応答性を備えた高効率中小型ガスタービンの開発」によって行われたことを付記して謝意を表します。

また、本研究の放射光実験については、大型放射光施設（SPring-8）のBL16XUを用いて、公益財団法人高輝度光科学研究センター共同利用研究で実施されたものであり（課題番号：2016A5010, 2015B5010, 2015A5010）、ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- (1) DeMasi-Marchin, T. J., Sheffler, D. K., Bose, J., Mechanisms of Degradation and Failure in a Plasma-

- Deposited Thermal Barrier Coating, J. of Gas Turbines and Power, Vol. 112, (1990), pp. 521-526.
- (2) Freborg, M. A., Freguson, B. L., Brindley, W. J., Petrus, G. J., Modeling Oxidation Induced Stresses in Thermal Barrier Coatings, Mater. Sci. A, Vol. 245, (1998), pp. 192-190.
- (3) Schmitt-Thomas, Kh. G., Dietl, U., Thermal Barrier Coatings with Improved Oxidation Resistance, Surf. Coat. Technol., Vol. 68/69, (1994), pp. 113-115.
- (4) Sun, J. H., Chang, E., Wu, B. C., Tsai, C. H., The Properties and Performance of (ZrO_2 -8wt.% Y_2O_3) (Chemically Vapour-deposited Al_2O_3) (Ni-22wt.%Cr-10wt.%Al-1wt.%Y) Thermal Barrier Coatings, Surf. Coat. Technol., Vol. 58, (1993), pp. 93-99.
- (5) 高橋智, 吉葉正行, 原田良夫, プラズマ溶射コーティングシステムの高温酸化特性に及ぼすコーティングプロセスの影響, 日本金属学会誌, Vol. 68, No. 7, (2004), pp. 438-446.
- (6) Matsumoto, M., Hayakawa, K., Kitaoka, S., Matsubara, H., Takayama, H., Kagiya, Y., Sugita, Y., The Effect of Preoxidation Atmosphere on Oxidation Behavior and Thermal Cycle Life of Thermal Barrier Coatings, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 441, (2006), pp. 119-125.
- (7) Nijdam, T. J., Sloof, W. G., Combined Pre-annealing and Pre-Oxidation Treatment for the Processing of Thermal Barrier Coatings on NiCoCrAlY Bond Coatings, Surf. Coat. Technol., Vol. 201, (2006), pp. 3894-3900.
- (8) Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Lima, R. S., Patnaik, P. C., Pre-oxidation and TGO Growth Behavior of an Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating, Surf. Coat. Technol., Vol. 202, (2008), pp. 3787-3796.
- (9) Tolpygo, V. K., Clarke, D. R., The Effect of Oxidation Pre-Treatment on the Cyclic Life of EB-PVD Thermal Barrier Coating with Platinum-Aluminide Bond Coats, Surf. Coat. Technol., Vol. 200, (2005), pp. 1276-1281.
- (10) Yoneda, S., Hayashi, S., Ukai, S., Takeyama, M., In-situ X-ray diffraction analysis of Fe-Cr-Al alloys during initial oxidation using synchrotron radiation, JSPS Report of the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys (Proceedings of 123-HiMAT-2015), (2016), pp. 375-378.
- (11) Harris, K., Erickson, G. L., Schwer, R. E., "Directionally Solidified and Single-Crystal Superalloys" Metals Handbook Tenth Edition, Volume 1, AMS International, Materials Park, OH, (1990), pp. 995-1006.
- (12) Negami, M., Hibino, S., Kawano, A., Nomura, Y., Tanaka, R., Igashira, K., Development of Highly Durable Thermal Barrier Coating by Suppression of Thermally Grown Oxide, J. of Gas Turbines and Power, Vol. 140, (2018), pp. 082101-1-082101-8.
- (13) 佐藤太一, 水酸化アルミニウムとアルミナについて, 鉱物学雑誌, Vol. 19, No. 1, (1989), pp. 21-41.
- (14) 林重成, 高温酸化アルミナスケールの相変態に及ぼす種々の要因, 日本金属学会誌, Vol. 77, No. 6, (2013), pp. 200-209.
- (15) 藤原進治, 田村泰章, 真木一, 東紀史, 竹内美明, 高純度アルミナの新規開発, 住友化学技術誌, 2007-II, (2007), pp. 24-32.
- (16) Brumm, W. M., Grabke, H. J., The Oxidation Behavior of NiAl-I. Phase Transformations in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys, Corrosion Science, Vol. 33, (1992), pp. 1677-1690.