

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14109

研究課題名(和文) 激甚型高温酸化利用経年強化傾斜機能遮熱コーティング

研究課題名(英文) Functionally gradient thermal barrier coatings

研究代表者

小川 和洋 (Ogawa, Kazuhiro)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：50312616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：遮熱コーティング(TBC)は、高温環境下における長期使用により、トップ/ボンドコート界面には熱成長酸化物(TGO)が生成・成長し、熱膨張係数の違いからTBCのはく離・脱落の発生が危惧されてきた。そのため、TGOを如何に発生させないかという点で研究が進められてきたが、本研究では、逆転の発想により、ボンドコート材に酸化物生成を促進させる元素・化合物を微量添加し、高温酸化物を積極的に生成させることで耐はく離性の顕著な改善を試みた。その結果、TGOが厚くなるほど界面強度が向上するTBCの開発に成功した。これは、厚いTGO内部に微細な縦割れが発生し、内部応力を逃がすためと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまで問題とされてきた遮熱コーティング(TBC)のはく離・脱落に対し、トップ・ボンドコート界面における酸化物を積極的に生成・成長させることで、界面強度を従来材の2～3倍まで向上させることに成功したものである。この成果は、更なる高温化による高効率化を可能とし、地球温暖化に関与する温室効果ガス排出量の抑制、省エネルギー化に大きく貢献する技術である。さらに、酸化物が厚くなるほど界面強度が向上することから、経年的な強化が図れ、メンテナンスコストの軽減も図れる。

研究成果の概要(英文)：Thermal grown oxide (TGO) can be formed at the top/bond coat interface of thermal barrier coatings (TBCs) by the long term use under the high temperature environment. There is a possibility that the TGO induces delamination or spallation of the TBC, because of different thermal expansion coefficient. Therefore, many researchers had studied for suppression of TGO formation and growth. However, in this study, the TGO was aggressively formed and grown by small amount addition of the accelerated oxidation elements or chemical compound. And then, delamination resistant property of TBC was made an attempt. As a result, it was successful to improve the interface strength of TBC, even if TGO grew thicker. It is thought that internal stress can be released by generated small vertical cracks inside the TGO.

研究分野：材料強度学

キーワード：遮熱コーティング 熱成長酸化物 ボンドコート 耐はく離性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

先進火力発電ガスタービンの更なる高効率化のため、燃焼温度の高温化が急務の課題であり、タービン動静翼に必要な遮熱コーティング(TBC)の厚膜化が求められている。厚膜化は運転-停止時の熱応力等が原因で生じるため、厚膜化による内部応力の上昇ははく離を加速させる。そこで、全く新しいコンセプトで厚膜化させてもはく離の生じない傾斜機能 TBC を開発し、従来よりも 2 倍程度厚く、100~150°C 程度遮熱能が高い TBC を得る。この際、従来の金属ボンドコートでは高温酸化により、良好な傾斜機能を得られないため、本研究では、高温酸化を積極的に利用し、酸化しても傾斜機能性を失うことのないボンドコートの開発と、ボンドコートとトップコートの混合比率を連続的に変化させた経年強化型傾斜機能 TBC を世界に先駆け創製する。

2. 研究の目的

福島第一原子力発電所の事故以降、原子力発電再稼働に関して未だ渾沌とした状況が続いており、火力発電が担う役割はこれまで以上に大きいものとなっている。本研究は、今後も発電の主力と位置付けられる火力発電の高効率化を目指すもので、我が国の最重要かつ緊急のエネルギー課題の解決への一助となり得るものである。本研究は、次世代型 1700°C 級ガスタービンで利用可能な厚膜遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) の創製に着手した。これまで申請者らの研究結果から、ボンドコート材料への Ce 添加により、TBC の熱成長酸化物(Thermally Grown Oxide: TGO)がボンドコート内部へ根を張るように成長し(くさび状酸化物)、トップコート/ボンドコート界面強度が向上することを明らかとしている。Ce 添加により、TGO の形態が大きく変化し、TGO 厚さが従来材のそれよりも顕著に厚くなることがわかった。通常、熱応力を抑えるため、TGO は薄い方が望ましいが、この Ce 添加材は逆に厚くなる傾向を示した。ただし、4 点曲げ試験によるはく離発生ひずみを求めたところ、Ce 添加材のはく離発生ひずみは、TGO 厚さが厚くなるほど向上することがわかった。この理由としては、Ce 添加材のくさび状 TGO に応力が負荷すると微細なき裂が TGO 内部に発生し、はく離方向の応力を緩和させるためと考えられる。

そこで、Ce 添加ボンドコート(BC)を用い、耐はく離性を向上させ、TBC の厚膜化を試みる。また、Ce 添加 BC とトップコート(TC)材料を混合させ、混合比を変化させた傾斜機能 TBC を開発する。従来の傾斜機能 TBC は、高温での使用により各層間に酸化皮膜が生成し、層間にはく離を助長することが問題であった。本研究では Ce 添加 BC を利用することで、高温環境下での使用により酸化を積極的に生じさせることで傾斜機能層間を強化し、使用すればするほどはく離強度が上昇する全く新しいコンセプトの経年強化型傾斜機能 TBC を得る。

3. 研究の方法

本研究においては、高温酸化しても強度が低下せず、応力緩和が可能な傾斜機能遮熱コーティング(TBC)開発技術を確立し、次世代型ガスタービンで利用可能な厚膜遮熱コーティングを実現化させることにある。その達成のために、Ce 添加ボンドコートの利用ならびに傾斜機能化技術に注力し、以下の手順で研究を進めた。1) 高温酸化することでくさび状酸化物が生成し、酸化の進行に伴い皮膜強度が向上する Ce 添加ボンドコートの Ce 添加量の最適化と傾斜機能皮膜の創成、2) 高温酸化試験による酸化物形態の観察と材料開発へのフィードバック、3) 他元素添加の可能性検討、4) 得られた TBC 皮膜の静的強度/クリープ強度特性、高温酸化特性等評価による強度信頼性の確保を実施した。

4. 研究成果

(1) はじめに

高温下に曝される燃焼器やタービン動静翼等の高温保安部材の信頼性確保には、低熱伝導性のセラミックス材料を用いた遮熱コーティング(TBC)の適用が不可欠となっている。しかし、高温・長時間の運転による経年的な劣化により TBC のはく離、脱落等が危惧され、耐はく離性に優れた TBC の開発が極めて重要となっている。遮熱コーティング(TBC)の耐はく離特性向上手段の一つとして、ボンドコートへの添加元素により、トップコート(TC)/ボンドコート(BC)界面に生成・成長する熱成長酸化物(TGO)の形態を制御することが有効である。特に、これまでの代表者らの検討から、Ce 添加により、TGO の生成が顕著になり、ボンドコート内部厚く成長するくさび状 TGO が有効であることがわかってきた。本研究では、Ce 添加および Ce 酸化物(CeO_2)添加による激甚酸化生成の可能性評価、および界面強度評価を行い、傾斜機能 TBC の可能性を検討した。

(2) 供試材料

ボンドコート材には、従来材である CoNiCrAlY、Ce 添加 Y 無添加 CoNiCrAlCe に加え、 CeO_2 を混合させた CoNiCrAlY+1.8wt.% CeO_2 (一部、CoNiCrAlY+3.6 wt.% CeO_2 も使用)を用いた。以後、CoNiCrAlY をボンドコートに用いた試験片を STD、CoNiCrAlCe をボンドコートに用いた試験片を CE、1.8wt.% CeO_2 添加ボンドコートを用いた試験片を 1.8 CeO_2 、3.6wt.% CeO_2 添加ボンドコートを 3.6 CeO_2 略称する。この際、Ce 添加 BC 内の析出した Ce 酸化物の大きさと配置に近い形状となるよう CoNiCrAlY 粉末より粒径の小さい CeO_2 粉末(高純度化学製：CEO002、粒径約 200 nm)を用いた。混合量は、100 g 中の Ce 質量が一致する量とした。また、混合にはボールミルを用いた。ボールミル条件は、5:3 の比率で 5mm のアルミナ球と 98.2wt%CoNiCrAlY+1.8wt% CeO_2 粉末 (1.8 CeO_2 の場合)を混合させ、400rpm で 1 時間実施した。なお、このミル条件は、予備試験の結果から、 CeO_2 が粒子表面に確認できた中で最も時間が短く、形状変化が少ない時間を選定した。まず、この粉末を用い高温酸化挙動の評価を、トップコートを施工していない各種 BC 材料の焼結材で評価した。焼結は、放電プラズマ焼結(SPS)装置を用いてバルク試験片を作製した。この際の条件は、これまでの予備実験の結果を参考にし、25MPa の荷重を負荷し、1000 °C で 10 分間加熱した。その後、得られたバルク試験片を高温炉内で 1100°C、20 時間曝露試験し、TGO を生成させた。

(3) TGO 成長挙動および界面強度評価

各 BC 材を用いた TBC を 10mm×10mm×3mm に機械加工により切断し、高温曝露試験を実施した。高温曝露処理は、高温マuffle炉にて、1) 1100°C、2) 1000°C の大気環境下で行った。高温曝露後の高温酸化物を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察し、各試料に対する TGO の生成状態を評価した。その後、TGO の厚さを SEM 画像から任意に 30 点計測し、平均値を TGO 厚さとした。また、 CeO_2 添加量を変化させた試験片の検討では、高温曝露温度を 1000°C とし、300 時間まで試験を実施した。また、界面強度評価は 4 点曲げ試験により評価し、ボンドコート材料を高速フレイム溶射(HVOF)で約 100 μm 厚さで成膜後、大気圧プラズマ溶射(APS)にて約 300 μm 厚で施工した試験片を供した。高温曝露させた試料に対し、四点曲げ試験による界面強度評価を行った。はく離の検出にはアコースティックエミッション(AE)法を用い、予備試験の結果から累積 AE カウントが急上昇した点のはく離発生と一致することから、この急上昇点に対応するひずみをはく離発生ひずみとした。ひずみの計測は、基材側へ貼付したひずみゲージにより評価した。試験片サイズは、50 mm×5 mm×3.4 mm (皮膜：トップコート 300 μm 、ボンド

コート 100 μm を含む)となるよう機械加工により切断し、以下に示す高温暴露試験料に対して評価を行った。クロスヘッド速度を 0.01 mm/sec の一定とした。

(4) Ce および CeO_2 の効果

1100 $^{\circ}\text{C}$ -20 h の熱処理後における STD, CE, 1.8 CeO_2 を断面 SEM 画像から評価した。STD では、極表層のみで厚い高温酸化は認められなかった。CE に関しては材料内部に成長する高温酸化物の生成が確認された。また 1.8 CeO_2 では、CoNiCrAlY の周囲に存在する CeO_2 粒子に沿って高温酸化が生成しており、他の試験片と比較し、顕著な酸化が確認された。1.8 CeO_2 と CE の酸化挙動では、1.8 CeO_2 がより顕著なくさび状 TGO の成長が確認された。この結果より、くさび状 TGO の成長には Ce よりも酸素拡散パスとなる CeO_2 が効果的と考えられる。

(5) CeO_2 添加量の影響

上述の結果から、酸素の拡散しやすさがくさび状 TGO の生成速度に大きく影響すると考えられた。この結果から、Ce 添加 BC を有する TBC 試験片に 1000 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理を加えても十分にくさび状 TGO が生成しなかった理由としては、 CeO_2 の生成が不連続で TGO/BC 界面への酸素の供給が不十分であったことが考えられる。この仮説が正しいならば、TGO/BC 界面への酸素拡散を促進することでくさび状 TGO の成長を促進し、くさび状 TGO 生成温度を低減できる可能性がある。酸素拡散の促進策としては、 CeO_2 混合 BC 材を用いて連続的に CeO_2 を配置することや CeO_2 を増量することが考えられる。そこで、実機に近い温度で CeO_2 混合 BC 材と従来材及び Ce 添加材の酸化挙動を観察し、 CeO_2 混合 BC 材を用いたくさび状 TGO 生成温度低減の可能性を BC のみの試験片に対する酸化試験により検討した。ここでは、1.8 CeO_2 に加え、 CeO_2 添加量を 2 倍に増やした 3.6 CeO_2 添加ボンドコートを用意し、 CeO_2 添加量が高温酸化挙動に及ぼす影響を評価した。また、ここでの高温酸化試験は、実機の第一段動翼表面温度に近い 1000 $^{\circ}\text{C}$ とした。

Fig.1 に、STD, CE, 1.8 CeO_2 および 3.6 CeO_2 各種試験片における 1000 $^{\circ}\text{C}$ で 300 時間高温暴露後の断面 SEM 観察例を示す。

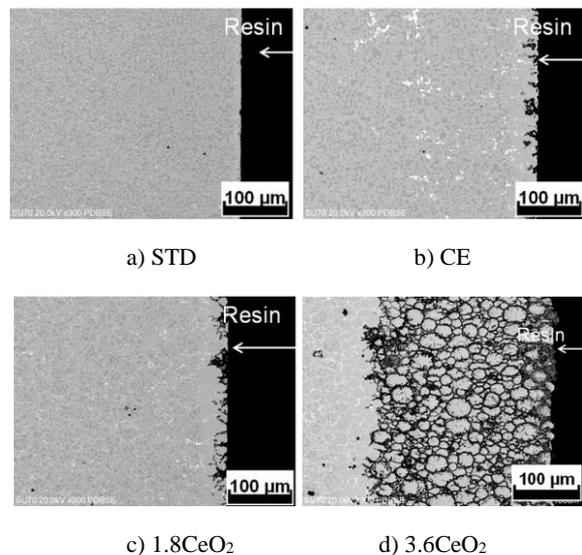


Fig.1 Typical SEM images of thermal exposed specimens at

これらの図より、CE 及び 1.8 CeO_2 で Ce 酸化物に沿って不均一な TGO が生成していることが確認できる。特に、1.8 CeO_2 では粒子間界面に沿って細長く成長している様子が伺える。このことから、1000 $^{\circ}\text{C}$ においても 1.8 CeO_2 でくさび状 TGO が生成可能と判断する。

また、Fig.1(d) に示した 3.6 CeO_2 の断面 SEM 画像より、1.8 CeO_2 と比較して 3.6 CeO_2 で顕著にくさび状 TGO が成長していることが確認できた。このことから、 CeO_2 混合量を変化させることでくさび状 TGO の程度および生成温度を制御できるものと考えられる。

(6) 四点曲げ試験による界面強度評価

金属より脆いセラミックスである CeO_2 を混合した BC を用いることで TBC の耐はく離特性が低下することが懸念される。そこで、 CeO_2 混合 BC 材を用いた TBC 試験片を作製し、熱時効後、静的四点曲げ試験による耐はく離特性の評価を行った。

その結果、STD は 0.5-1%、CE は 1.5%、1.8 CeO_2 及び 3.6 CeO_2 は 2.5-3.5% でのひずみ量ではく離が生じた。すなわち、STD 及び CE と比較して CeO_2 混合 BC を有する TBC 試験片で良好な

はく離特性を示したと言える。今回の結果から、 CeO_2 混合 BC の添加量を最適化することで、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層の形態を制御可能であり、それに伴う界面強度の改善も可能になるものと考えられる。

(7) まとめ

本研究では、TBC に用いられるボンドコート(BC)の化学組成を変化させ、トップコート/ボンドコート界面強度の制御に関し検討を行った。検討した BC 材料は、従来粉末材料である CoNiCrAlY とこれまでに開発した Ce を添加した BC 材料に加え、Ce 酸化物である CeO_2 添加したボンドコート材料を開発し、熱成長酸化物の生成挙動、四点曲げ試験による界面強度特性を評価した。本研究によって得られた知見を以下にまとめる。

- ① 放電プラズマ焼結法により作製した CoNiCrAlY+ CeO_2 混合 BC 試験片(1.8 CeO_2)に 1100°C -20 h の熱処理を加えるとくさび状 TGO が成長することが確認された。また、CoNiCrAlCe の BC 試験片(CE)と比較してもくさび状 TGO はより顕著に成長していることから、くさび状 TGO の成長には金属 Ce よりも拡散パスとなる CeO_2 が効果的と考えられる。
- ② CeO_2 混合 BC 試験片(1.8 CeO_2)で CoNiCrAlCe の BC 試験片(CE)よりも顕著にくさび状 TGO が成長した要因としては、前者では CeO_2 が連続的に生成しておりスムーズに酸素が TGO/BC 界面に供給されたためと考えられる。
- ③ CeO_2 添加ボンドコートを用いた TBC の界面強度は、静的な四点曲げ試験の結果から、界面強度の低下は認められず、従来の CoNiCrAlY や Ce 添加ボンドコートを用いた TBC よりも強くなる傾向を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 柳岡遼太郎, 市川裕士, 小川和洋, 益田敬也, 佐藤和人, サスペンションプラズマ溶射施工シリケート系耐環境コーティングに関する基礎的検討, 溶射, 査読有, 56 巻, 2019, pp.2-7, DOI: <https://doi.org/10.11330/jtss.56.2>.
- ② 小川和洋, サスペンションプラズマ溶射法による耐環境セラミックコーティング成膜技術の開発, 機能材料, 38 巻, 2018, pp.38-48, https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=5449.
- ③ 市川裕士, 堀内真之介, 小川和洋, 及川光洋, 田附匡, 山崎裕之, コールドスプレーで施工した Ce 添加ボンドコートを有する遮熱コーティングのマイクロ組織変化と耐はく離特性, 材料, 査読有, 66 巻, 2017, pp.142-149, DOI: <https://doi.org/10.2472/jsms.66.142>
- ④ 小川和洋, 優れた耐はく離性を有する遮熱コーティング, 日本材料科学学会誌, 査読有, 55 巻, 2017, pp.6-9, <http://mssj.gr.jp/zk/zk.htm>.
- ⑤ 小川和洋, コールドスプレー法を用いたガスタービン高温部材補修の可能性, 日本ガスタービン学会誌, 査読有, 45 巻, 2017, pp. 470-475, <http://www.gtsj.org/journal/vol45no6.html>.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 北原匠, 市川裕士, 小川和洋, 益田敬也, 佐藤和人, SiC 添加自己治癒 Yb シリケート皮膜の開発, 日本材料学会高温強度部門委員会第 56 回高温強度シンポジウム, 2018 年 12 月 7 日, 石垣島, 沖縄.
- ② Yujun Chai, Kazuhiro Ogawa, Yueming Li, Effects of Internal Oxide Growth on the Stress Evolution in Thermal Barrier Coatings, 日本溶射学会第 108 回全国講演大会, 2018 年 11 月 21 日, 大阪.
- ③ 小川和洋, 柳岡遼太郎, 北原匠, 市川裕士, 益田敬也, 佐藤和人, サスペンションプラズマ溶射を用いた耐環境コーティングの開発, 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 2018 年 9 月 6 日, 名古屋, 愛知.
- ④ Kazuhiro OGAWA, Takumi KITAHARA, Yuji ICHIKAWA, Kazuto SATO, Functionally Graded Thermal Barrier Coatings Fabricated by Cold Spray, 15th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGMs2018) Kitakyushu International, August 8, 2018, Kokura, Fukuoka.
- ⑤ Kazuhiro OGAWA, Gota KATAYANAGI, Yuji ICHIKAWA, Development of thermal barrier coatings with excellent delamination resistant property by extreme internal oxidation, Thermal Barrier Coatings V, June 25, 2018, Irsee, Germany.
- ⑥ 北原匠, 市川裕士, 小川和洋, 佐藤和人, CoNiCrAlY - YSZ サーメット粒子を用いたコールドスプレー傾斜機能遮熱コーティングの開発, 日本機械学会 東北学生会第 48 回

- 学生員卒業研究発表講演会, 2018年3月7日, 秋田, 秋田.
- ⑦ 片柳 豪太, 市川 裕士, 小川 和洋, 山崎 裕之, 菅原 由貴, 田附 匡, 熱成長酸化物の形態制御による遮熱コーティングの耐はく離特性改善, 日本材料学会 第55回高温強度シンポジウム, 2017年12月8日, 熊本, 熊本.
 - ⑧ Kazuhiro Ogawa, New Concepts of Thermal Barrier Coatings, 8th Asian Thermal Spray Conference, Nov. 2, 2017, Jeju, Korea.
 - ⑨ 小川 和洋, 片柳 豪太, 市川 裕士, 山崎 裕之, 菅原 由貴, 田附 匡, 高温酸化を利用した遮熱コーティングの耐はく離性改善, 第45回日本ガスタービン学会定期講演会, 2017年10月18日, 松山, 愛媛
 - ⑩ Kazuhiro OGAWA, Kangil LEE, Yuji ICHIKAWA, Kazuto SATO, Functionally Graded Thermal Barrier Coatings Fabricated by Cold Spray Technique, The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2017, May 25, 2017, Hawaii, USA.
 - ⑪ Kazuhiro Ogawa, Cold Spray Fabricated Functionally Graded Thermal Barrier Coatings (FG-TBCs), European Cold Spray Symposium 2016, Dec. 12, 2016, Paris, France.
 - ⑫ 小川和洋, 激甚高温酸化を利用した遮熱コーティングの界面強度改善, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月7日, 東広島, 広島

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rift.mech.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:
ローマ字氏名:
所属研究機関名:
部局名:
職名:
研究者番号 (8桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:
ローマ字氏名: