

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560863

研究課題名(和文) ガスタービン長寿命化のための新しい遮熱溶射皮膜の開発

研究課題名(英文) Development of Thermal Barrier Coating System with an intermediate layer containing MoSi<sub>2</sub> with Superior Thermal Cyclic Properties

研究代表者

園家 啓嗣 (SONOYA, Keiji)

山梨大学・医学工学総合研究部・教授

研究者番号：80550805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：現状の遮熱溶射皮膜に、耐高温酸化性の優れたMoSi<sub>2</sub>とNiCrAlYを混合した中間層を導入して、ボンドコートに酸化を防止することによって、溶射皮膜の熱サイクル疲労寿命を延伸する手法について検討した結果、従来型の2層構造の遮熱溶射皮膜(皮膜C)は20回の熱サイクル付加で皮膜ははく離した。これに対して、MoSi<sub>2</sub>とNiCrAlYとの混合皮膜を中間層に導入した3層構造の遮熱溶射皮膜(皮膜D)は60回の熱サイクルを付加しても皮膜ははく離せず、皮膜Dの熱サイクル特性は皮膜Cよりも優れていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The authors have developed the method of improving the thermal cyclic resistance of the thermal barrier coating system that is deposited on gas turbine components. Conventional thermal barrier coating consists of duplex system, top coating and bond coating. The developed system has a protective intermediate layer of MoSi<sub>2</sub> for preventing oxidation of the bond coating. Conventional duplex plasma sprayed coating was delaminated after 20 thermal cycles. On the other hand, the developed triple layered coating system was not delaminated up to 60 cycles. The reason of the enhanced resistance to thermal cycles for the developed triple layered coating system is that the MoSi<sub>2</sub> layer existing between the top coating and the bond coating has the self-repairing property. MoSi<sub>2</sub> oxidizes to form SiO<sub>2</sub> which seals the cracks and pores formed between the top coating and the bond coating.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：TBC プラズマ溶射 ガスタービン 自己修復 熱サイクル特性 高温酸化

### 1. 研究開始当初の背景

近年、地球環境保護、省エネルギーの観点から常用自家発電設備においては、発電機駆動機関の廃熱を蒸気形で再利用するコージェネレーションプラントが主に利用されるようになった。その中でもガスタービンは、コンパクトで軽量であり、排気がクリーンである等の優れた特徴があるため、コージェネレーション用発電機駆動機関として需要が伸びてきている。

ガスタービンでは出力の増大を図り、変換効率の向上、環境付加の低減等のため、タービン稼働温度の高温化が推進されており、タービン動・静翼には遮熱溶射皮膜が不可欠である<sup>1)</sup>。しかし現状のガスタービンは、遮熱溶射皮膜が稼働中の熱応力や燃焼ガス等により MCrAlY ボンドコート (M: 金属) と部分安定化ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>+8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 以後 YSZ と呼ぶ) トップコートの間不安定に成長する酸化膜 (Thermally Grown Oxide: 以後 TGO と呼ぶ) が生じ、TGO は、脆く熱ひずみの付加で容易にはく離するため、熱サイクル疲労寿命が短くなるという課題がある。

### 2. 研究の目的

現状 2 層構造である遮熱溶射皮膜に、酸化で生じる SiO<sub>2</sub> が自己修復性 (き裂内を SiO<sub>2</sub> で充填する機能) を有すると報告されている MoSi<sub>2</sub><sup>2)</sup> と NiCrAlY との混合皮膜を中間層に導入して、ボンドコートの酸化を防止して TGO の生成を抑えることにより溶射皮膜の熱サイクル寿命を延伸する技術の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材料

基材は Co 基超合金 (Co-25%Cr-10%Ni-7.5%W) を用いた。試験片 (100×40×5mm) の表面にブラスト処理 (#24, アルミナグリッド) を施した後、下地のボンドコートには NiCrAlY (Ni-21%Cr-8%Al-0.5%Y) を、トップコートのセラミックスに YSZ を用いた。また、MoSi<sub>2</sub> を主成分とし、MoSi<sub>2</sub> の冷却中の熱膨張

を緩和するため延性のある NiCrAlY を混合した中間層を、耐酸化性を向上する目的でボンドコートとトップコートに間に導入した。その皮膜構成を表 1 に示す。また、従来型の遮熱溶射皮膜 (皮膜 C) 及び 3 層構造皮膜 (皮膜 D) の代表的皮膜組織をそれぞれ 図 1 及び 図 2 に示す。トップコートには大気プラズマ溶射 (APS) を、ボンドコートには成膜中の酸化を低減する目的で減圧プラズマ溶射法 (LPPS) をそれぞれ用いた。

#### (2) 熱サイクル試験

溶射試験片を 1273K に保った炉の中で 2 時間加熱、大気中で 10 分冷却する加速的試験を繰り返して熱ひずみを付加し、皮膜のはく離状況を調査した。

#### (3) 予き裂の自己修復試験

MoSi<sub>2</sub> は、酸化により生成する SiO<sub>2</sub> が自己修復性を有するとの報告があり、その検証を行った。試験材には、溶射試験片表面に、ボンドコートとして NiCrAlY を LPPS 溶射し、その上に MoSi<sub>2</sub> に NiCrAlY を 30% (重量) 混合した粉末を LPPS 溶射したものを用いた。溶射試験片の表面にピッカース硬さ計を用いて 98N の圧痕を付け、その周りに予き裂を生じさせた。溶射試験片は、1273K に保った炉の中で 100 時間保持した後、溶射皮膜の EPMA 分析を行って予き裂近傍に析出する化合物を調査した。

表 1 供試溶射材料

材質	A	B	C	D	E
ボンドコート	NiCrAlY (LPPS)	NiCrAlY (LPPS)	NiCrAlY (LPPS)	NiCrAlY (LPPS)	NiCrAlY (LPPS)
中間層	MoSi <sub>2</sub> +YSZ (APS)	MoSi <sub>2</sub> (APS)	-	MoSi <sub>2</sub> + NiCrAlY (APS)	-
トップコート	YSZ (APS)	YSZ (APS)	YSZ (APS)	YSZ (APS)	YSZ +MoSi <sub>2</sub> (APS)

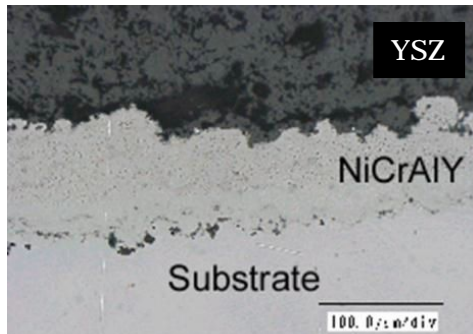


図1 従来の2層溶射皮膜

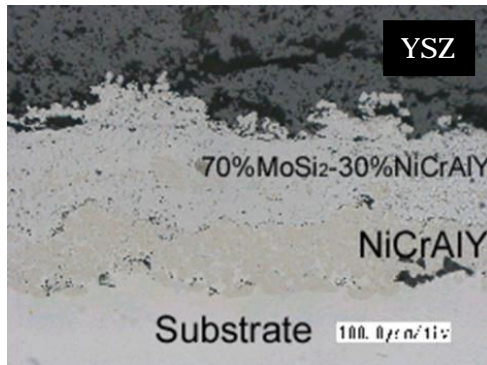


図2 開発した3層溶射皮膜

#### 4. 研究の成果

##### (1) 熱サイクル特性

熱サイクル試験結果を表2に示す。従来型の遮熱溶射皮膜である NiCrAlY（金属層）と YSZ（セラミックス層）からなる 2 層構造の皮膜 C では、20 回の熱サイクル付加で皮膜がはく離した。これに対して、MoSi<sub>2</sub> を中間層に導入した皮膜 D は 60 回の熱サイクルを付加しても皮膜ははく離せず、熱サイクル特性が改善されていることが分かった。しかし、皮膜 A、B は 1 回の熱サイクル付加により中間層とボンドコートの境界で、皮膜 E はトップコートとボンドコートとの境界ではく離が生じ、皮膜 C は 20 回熱サイクル付加によりトップコートとボンドコートの境界ではく離が生じた。

表2 熱サイクル試験結果

Material	A	B	C	D	E
破断寿命	1	1	20	60 (変化なし)	1

##### (2) 予き裂の自己修復

SiO<sub>2</sub> 膜形成状況の直接観察を行った MoSi<sub>2</sub> 皮膜表面（基材面に並行）にマイクロピッカース硬さ計を用いて、98N の荷重で圧痕を付け、その周りに予き裂を生じさせた。そのサンプルを 1273K で 100 時間酸化処理した後、き裂近傍での SiO<sub>2</sub> 形成状況を調査した。き裂内部及び皮膜マトリックスの 2 箇所について、Mo、Si 及び O の EPMA 点分析を行った結果を図3に示す。皮膜マトリックスには Mo、Si 及び O が認められたのに対し、開口したき裂内部には Si と O が認められたことから、き裂内部には SiO<sub>2</sub> 膜が形成されたと判断される。このことから、酸化処理した皮膜内に潜在的に存在する微小き裂は、その内面に沿って酸化が進行し、き裂が封孔されていたと考えられる。

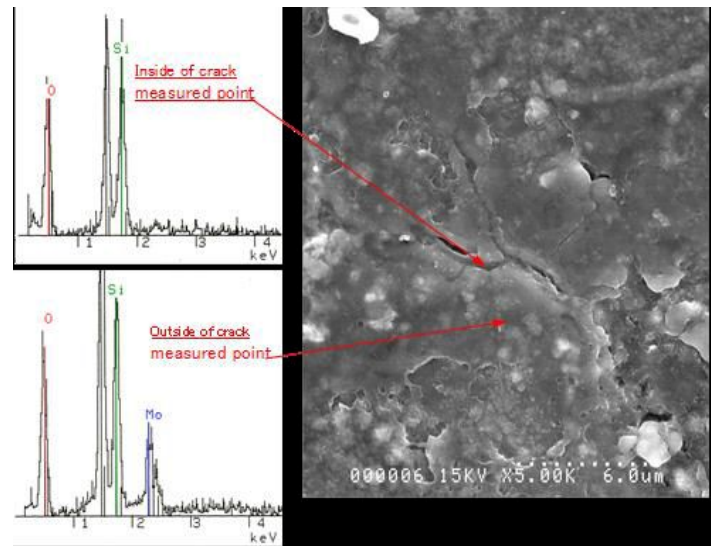
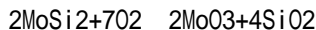


図3 溶射皮膜表面の EPMA 分析結果

SiO<sub>2</sub>皮膜の自己修復メカニズムは、図4の如くなると推定される。き裂発生形態は、ボンドコートと中間層の境界近傍に皮膜と平行に発生する場合（図4内 ケースI）、及び熱サイクルにより生じる引張熱応力によってトップコートと既存の縦方向のき裂が中間層へ伝播する場合（図4内 ケース

II)が考えられるが、いずれの場合も高温で下式の反応が起こり、MoSi<sub>2</sub>の酸化により緻密で保護性のあるSiO<sub>2</sub>皮膜が形成されてき裂（気孔）等の内面に析出し、ボンドコートへの大気からの酸素侵入を抑える。



き裂（気孔）以外の皮膜マトリックス中を大気からの酸素が浸透する場合もあるが、その割合は 1/10 以下と言われており、大部分の酸素はき裂（気孔）等を経由して侵入すると考えられる<sup>3)</sup>。その結果、ボンドコートの酸化が阻止されて、ボンドコートと中間層の間ではく離の主原因となる TGO の成長が抑えられる。MoSi<sub>2</sub> の酸化によるき裂（気孔）等の内面への緻密な SiO<sub>2</sub> 皮膜形成がボンドコートの酸化を阻止してはく離の原因となる TGO の成長を抑えるため、熱サイクル特性が向上すると推定される。

(2)皮膜Dの中間層に導入したMoSi<sub>2</sub>は、酸化により形成される緻密で保護性のあるSiO<sub>2</sub>皮膜が熱応力などで生じるき裂（気孔）等を封孔する特性を有していることから、主にき裂等を経由する大気からの酸素侵入が阻止されてボンドコートの酸化が防止される。その結果、はく離の主原因となるTGOの生成が抑えられるため、皮膜Dの熱サイクル特性が向上したと推定される。

### 参考文献

- 1) 大村秀樹：航空機ジェットエンジンへのプラズマ溶射技術の応用，溶射技術，9，2(1989)，42-61
- 2) S.M.Tuominen and J.M.Dakl：Cyclic oxidation testing of molybdenum protected by silicide coating，J.of Less-Common Metals，81(1981)249-260
- 3) 福本昌宏，植田登志郎，岡根功：溶射皮膜の耐酸化保護特性，溶射，30，4(1993)，20-25

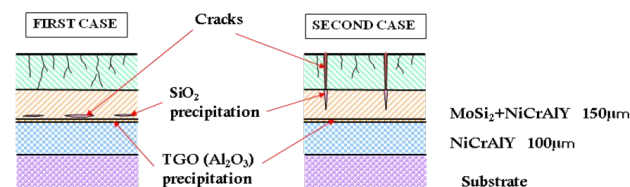
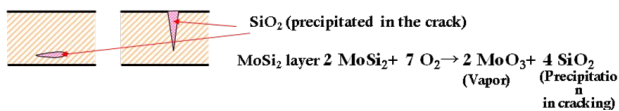


Fig 1.6. Developed type after heating



### 図4 自己修復のメカニズム（皮膜D）

現状の遮熱溶射皮膜に、MoSi<sub>2</sub>を中間層に導入することにより、ボンドコートの酸化を防止し、遮熱溶射皮膜の熱サイクル特性の延伸の可能性を検討した。その結果を以下に要約する。

(1) 本実験の範囲では、従来型の2層構造の遮熱溶射皮膜（皮膜C）に対して、MoSi<sub>2</sub>を中間層に導入した3層構造の遮熱溶射皮膜（皮膜D）は付加する熱サイクル数が多くても皮膜ははく離せず、皮膜Dの熱サイクル特性は皮膜Cよりも優れている。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

園家啓嗣、砂原宏光、中村正信、石田和義：耐熱性プラズマ溶射皮膜の熱サイクル特性に及ぼす基材の影響、溶射、Vol.48, No.4, (2011), pp. 162-167

〔学会発表〕(計 1 件)

K.SONoya, M.Nakamura and M.SEKINE  
:Development of thermal barrier coating system with an intermediate layer containing MoSi<sub>2</sub> with superior thermal cyclic properties, The proceedings of 2014 IEEE 8<sup>th</sup> international power engineering and optimization conference, Lagkawi, Malaysia, 24-25 March 2014

〔図書〕(計 1 件)

園家啓嗣：コロナ社、溶射技術とその応用、154 ページ、2013 年 9 月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ms.yamanashi.ac.jp/lab/sonoya/HP/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

園家 啓嗣 (SONOYA Keiji)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部  
(教授)

研究者番号：80550805

(2) 研究分担者

石田 和義 (ISHIDA Kazuyoshi)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部  
(準教授)

研究者番号：70324176

中村 正信 (NAKAMURA Masanobu)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部  
(助手)

研究者番号：00155855