

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：特別推進研究  
 研究期間：2004～2008  
 課題番号：16001004  
 研究課題名（和文） 長寿命・高信頼性遮熱コーティングを実現する拡散バリヤ型ボンドコート  
 の創製  
 研究課題名（英文） Formation of Diffusion Barrier Bond Coat to Realize High Reliable  
 and Long Life Thermal Barrier Coatings  
 研究代表者  
 成田 敏夫（NARITA TOSHIO）  
 北海道大学・大学院工学研究科・名誉教授  
 研究者番号：60001252

研究成果の概要：タービンの燃焼ガス温度上昇は省エネと炭酸ガス排出抑制の実効的手段である。本研究では、拡散バリヤ型ボンドコート（DBC システム：基材/Re-Cr-W-Ni バリヤ/Al リザバ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/雰囲気）を提案し、システムの最適解を決定する手法を採用して、高効率 GT、JE に適用できる長寿命・高信頼性ボンドコートを開発した。本 DBC システムは Fe、Ni、Nb 等の耐熱合金にも適用できることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	138,300,000	41,490,000	179,790,000
2005 年度	145,900,000	43,770,000	189,670,000
2006 年度	94,500,000	28,350,000	122,850,000
2007 年度	66,200,000	19,860,000	86,060,000
2008 年度	51,800,000	15,540,000	67,340,000
総計	496,700,000	149,010,000	645,710,000

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：遮熱コーティング、拡散バリヤ、高温酸化、タービン、Ni 基合金

## 1. 研究開始当初の背景

- (1) 我国では、熱効率 65% を目指した次世代型ガスタービンの開発プロジェクトが開始した。
- (2) 欧米では、高効率ジェットエンジンを実現する遮熱コーティングの開発が行われていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、高効率タービンに適用する長寿命・高信頼性遮熱コーティング（TBC）の実現を目指し、耐酸化性と基材の機械的特性を両立させた拡散バリヤ型ボンドコート〔応力緩和/拡散バリヤ/Al リザバ、DBC システム〕を開発する。

## 3. 研究の方法

拡散バリヤとして、Re 基合金（Re-Cr-W-Ni 系σ相）を採用し、電気めっきと熱処理を複合化した低コストプロセスを採用した。単層バリヤをマルチ構造にすることによって、耐酸化性と基材の機械的特性を兼備した DBC システムを開発した。Al リザバとして、β-NiAl、Pt 含有β-NiAl、Pt 含有γ'-Ni<sub>3</sub>Al を形成することが出来る。

#### 4. 研究成果

Ni 基単結晶超合金 (IHI-NIMS 製 TMS-138) に DBC システムを形成し、熱サイクル (1100°C ; 1hr ⇄ 室温 ; 20min) 条件で酸化試験を行った結果を図 1 に示す。これより、バリア/γ'-Ni<sub>3</sub>Al と Pt 含有γ'-Ni<sub>3</sub>Al は 100 サイクルまでは優れた耐酸化性を示すが、その後、スケールの剥離が生じた。一方、バリア/Pt 含有γ'-Ni<sub>3</sub>Al 系の DBC システムは 400 サイクルまで優れた耐酸化性を示し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の剥離は観察されない。

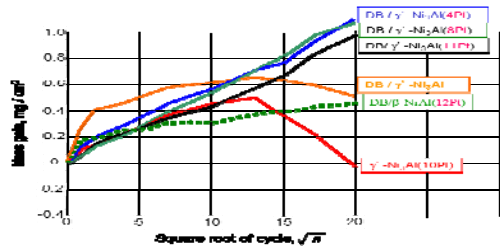


図 1

本研究の DBC システムと現用のβ-Ni (Pt) Al の酸化後の断面組織を図 2 に示す。これより、β-Ni (Pt) Al はγ'-(Ni, Pt)<sub>3</sub>Al に変化し、同時に、合金に Secondary Reaction Zone (SRZ) と Topologically Closed Phase (TCP) 相が生成しているのに対して、DBC システムでは、SRZ と TCP の形成は抑制されていることがわかる。

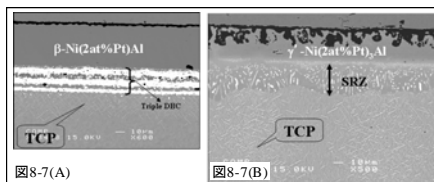


図 2

本研究で提案した DBC システムは、Ni 基超合金 (γ+γ')/σ相 (Re-Cr-W-Ni)/Al リザバ (γ', β) で構成され、このσ相の高温安定性は拡散係数と合金組成に支配される。図 3 に示すように、Re-Cr-Ni-Al 系の実験状態図から、σ [4. 研究の主な成果 (続き)] 相は Ni 基超合金と Al リザバ相に挟まれて、安定に存在できることが理解される。

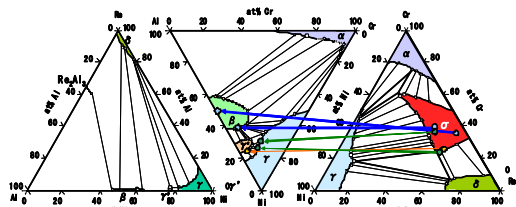


図 3

本研究で提案した拡散バリア層は Re-Cr-W-Ni を主体とするσ相である。従来、Re は昇華性の酸化物を形成することから、その合金

の耐酸化性が劣ることが指摘されている。バリア層自身の耐酸化性について調査した結果、図 4 に示すように、バリア層は薄い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜で覆われ、局部的な酸化消耗を生じないことが明らかとなった。

このことは、DBC システムを実機に施工した際、たとえ、亀裂等が発生しても、壊滅的な酸化破壊を生じないことを意味し、大変重要な結果です。

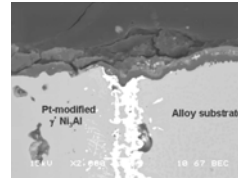


図 4

#### 各種耐熱合金への適用

DBC システムをステンレス鋼 (SUS310S) と Hastelloy 合金に形成し、その耐酸化性とクリープ特性を調査した。図 5 にステンレス鋼の結果を示す。なお、比較のため、従来のβ-NiAl の結果も示す。

DBC システムは 1000 サイクルの耐酸化性を有し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜の剥離等も観察されず、優れた耐酸化性を有することが実証された。また、DBC システムはステンレス鋼のクリープ破断時間を延し、合金内部のクラック等の発生を抑制している。

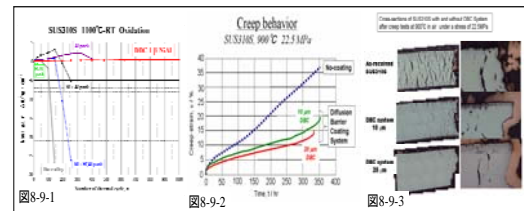


図 5

本研究で提案した DBC システムを燃焼器のノズルに応用した例を図 6 に示す。ノズルの内面にコーティングされており、優れた耐酸化性を有することがわかる。

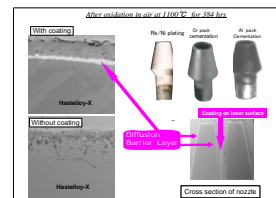


図 6

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 6 件)

- ① M. Fukumoto, T. Ono, T. Meguro, M. Hara and T. Narita : Formation of Ni Aluminide Containing Hf by Simultaneous Electro-deposition of Al and Hf and Cyclic-oxidation Resistance, *Materials Transactions*, 51, No.4 (2010) 720~726.
- ② T. Izumi, T. Yoshioka, and T. Narita: Effect of Re-W- Cr-Ni Diffusion Barrier on High-Temperature Oxidation of Pt-Modified  $\beta$ -NiAl Coated Superalloy, *J. Japan Inst. Metals*, **72**, No.9 (2008), pp.728~732.
- ③ S. Saito, K. Kurokawa, T. Takashima, and T. Narita: Tie-Lined Compositions of the  $\sigma$  and ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\beta$ ) Phases in a Ni-Al-Re-Cr System at 1423K, *J. Japan Inst. Metals*, **72**, No.9(2008), pp.639~643.
- ④ Y. Wang, S. Ohnuki, S. Hayashi, T. Yoshioka, M. Hara, and T. Narita: Thermal Stability of a Rhenium-Based Diffusion Barrier Coating Layer on a Ni-based Superalloy, *Materials Transactions*, **48** No.2 (2007), pp.127~132.
- ⑤ S. Miura, K. Ohkubo, T. Mohri, T. Yoshioka, and T. Narita: Deformation behavior of ReCr Sigma Phase Diffusion Barrier on Ni-Based Superalloy, 980 (2007), *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, #0980-1108-07.
- ⑥ S. Kawata, K. Kurokawa, A. Yamauchi, S. Watanabe, and T. Narita: Effect of Alloying Element on Microstructure of NiAl-X / Oxide Scale Interface, *J. Japan High-Temperature Materials*, **32** No.2 (2006), pp.118~122

[学会発表] (計 5 件)

①

発表者 : T. Narita

日付 : 2009 年 12 月 1 日

学会名 : ASEAN-INDIA Workshop and Annual Meeting on Surface Engineering II -2009, Bandung, Indonesia

発表 : Plenary Presentation

発表テーマ : Diffusion Coating of Hf and Al on Ni-base Alloys by Co-packing Process

②

発表者 : T. Narita

日付 : 2009 年 7 月 29 日

学会名 : Golden Research Conference -*High Temperature Corrosion*-New London, NH, USA

発表 : Invited Presentation

発表テーマ : The Use of Diffusion Barrier Coating System to Extend the Life of  $\beta$ -phase and  $\gamma'+\gamma$  Coatings Under Cyclic Oxidation

③

発表者 : T. Narita, T. Izumi, T. Yoshioka, S. Ford, S. Hayashi, and T. Nishimoto

日付 : 2009 年 7 月 15 日

学会名 : The 12<sup>th</sup> International Conference on Fracture, Ottawa, Canada

発表 : Keynote Presentation

発表テーマ : Creep and Oxidation Behavior of Heat-Resistant Alloys with Diffusion Barrier Coating System

④

発表者 : T. Narita

日付 : 2009 年 6 月 10 日

学会名 : International Workshop on Advanced Materials for New and Renewable Energy, Jakarta, Indonesia

発表 : Plenary Presentation

発表テーマ : Strategic Research Collaboration in Materials for Energy

⑤

発表者 : T. Narita, T. Nishimoto, Y. Kitazima, and S. Hayashi

日付 : 2009 年 5 月 27 日

学会名 : The 2<sup>nd</sup> Workshop on Thermal barrier Coating for Gas Turbines, Kyoto, Japan

発表 : Keynote Presentation

発表テーマ : Beneficial Effect of Ti on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formation of Coatings at 1173K

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

成田 敏夫 (NARITA TOSHIO)  
北海道大学・大学院工学研究科・名誉教授  
研究者番号：60001252

### (2) 研究分担者

原 基 (HARA MOTOI)  
秋田大学・工学資源学部・教授  
研究者番号：50156494

高島 敏行 (TAKASHIMA TOSHIYUKI)  
北海道工業大学・機会システム工学科・教授  
研究者番号：20094815