

遮熱コーティングの酸化挙動に及ぼすボンドコート 表面処理およびボンドコート中のイットリウムの影響

吉岡隆幸¹ 有川秀行² 岡田満利¹ 久松 暢¹ 児島慶享²

¹財団法人電力中央研究所材料科学研究所

²株式会社日立製作所日立研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 1 (2006), pp. 7-13

© 2006 The Japan Institute of Metals

Influence of Surface Treatment of Bondcoat and Yttrium in Bondcoat on Oxidation Behavior of Thermal Barrier Coatings

Takayuki Yoshioka¹, Hideyuki Arikawa², Mitsutoshi Okada¹,
Tohru Hisamatsu¹ and Yoshitaka Kojima²

¹Central Research Institute of Electric Power Industry, Yokosuka 240-0196

²Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 319-1292

This paper focuses on the oxide layer formed at bondcoat/topcoat interface of thermal barrier coatings (TBCs), which grows faster in comparison with the oxide layer formed on overlay coatings, although both bondcoat and overlay coating are made of MCrAlY alloy (M is Ni or Co, or combination of Ni and Co). The authors clarify the influence of ① the surface treatment (shot peening) of bondcoat and ② yttrium in bondcoat on the oxidation behavior of the thermal barrier coatings. Oxidation tests were carried out at 950°C in air by means of TBC specimens. The specimen consists of Ni-base superalloy (Inconel738LC), CoNiCrAlY bondcoat and ZrO₂-Y₂O₃ topcoat. In the TBC specimen with as-sprayed bondcoat, the oxide layer consisted of "wart-like oxide" and "continuous alumina layer". The wart-like oxide is caused due to un-melted particles of CoNiCrAlY alloy that remained at the bondcoat/topcoat interface in spraying process. The surface treatment of bondcoat prevented the formation of wart-like oxide because the unmelted particles were removed. In the TBC specimen with as-sprayed bondcoat, yttrium-rich oxide particles were included in the continuous alumina layer. The surface treatment of bondcoat and/or the removal of yttrium from the chemical composition of bondcoat in TBC specimen prevented the formation of the yttrium-rich oxide particles in the continuous oxide layer, and as a result, the growth of continuous alumina layer was decreased. There is a possibility that the application of the bondcoat without yttrium restrains the growth of the continuous oxide layer in TBC.

(Received July 25, 2005; Accepted October 26, 2005)

Keywords: gas turbine, thermal barrier coating, thermally grown oxide, surface treatment, yttrium

1. 緒 言

ガスタービンをを用いた複合発電の熱効率を向上させるため、タービン入口ガス温度の高温化が進められ、最近では1500°C級ガスタービンが開発されている。このような過酷な熱的条件に耐え得るため、ガスタービンの高温部品(燃焼器、タービン翼)には、高温強度に優れるCo基やNi基超合金が用いられるとともに、一層の耐熱性の向上を図るため、遮熱コーティング(以下TBCと表記)が適用されている。

TBCは一般に、トップコート(以下TCと表記)とボンドコート(以下BCと表記)の二層から構成されており、TCにはイットリア部分安定化ジルコニア(YSZ)が、またBCには耐食コーティングとしても用いられているMCrAlY合金(M=CoあるいはNi、およびその組み合わせ)が使用されている¹⁾。

ガスタービンの運転中、TBCは高温酸化雰囲気に曝され、BCの高温酸化によって、TC/BC界面に酸化物層(TGOと

称される)が成長する。この酸化物層の成長はTBCのはく離損傷を助長することが懸念されており²⁻⁶⁾、酸化物層の成長を抑制することは、ガスタービン高温部材の信頼性向上と長寿命化を図る上で重要な課題の一つと考えられる。

TBC界面に形成される酸化物層は、耐食コーティング(MCrAlY合金)の表面に形成される酸化物層より速く成長することが報告されている²⁾。この原因については、NiやCoなどのBC合金成分を含む瘤状の混合酸化物の形成^{3,4)}、あるいは酸化物層中のイットリウム(Y)の偏析が大きな影響を及ぼす⁵⁾という報告がある。瘤状の混合酸化物の形成については、溶射の際に生じる未溶融粒子が要因であり、表面研磨およびクロメート処理によって抑制することが可能であるという報告⁶⁾があるが、これらの処理を行った際の酸化挙動の詳細は明らかになっていない。また、酸化物中のYの偏析については、酸化促進に及ぼす影響は必ずしも明確になっていない。このようにTBCにおける酸化物層の加速成長の原因については不明確な点が多く残されている。

本研究では、TBCにおける界面酸化物層の成長抑制を目

的に、BC 施工時の未熔融粒子を除去した場合と BC より Y 成分を除去した場合の TC/BC 界面の酸化挙動について、耐食コーティング表面の酸化挙動と比較し、界面酸化物層の成長要因を検討するとともに、BC の未熔融粒子除去と Y 成分除去の界面酸化物層成長抑制効果について検討した。

2. 試験方法

Fig. 1 に試験片の寸法と断面の模式図を示す。20 mm × 70 mm × 3 mm の Inconel738LC 板材両面に、BC として厚さ 100 μm の CoNiCrAlY (Co-32.0Ni-21.2Cr-8.0Al-0.5Y (mass%)) 合金を減圧プラズマ溶射し、その後拡散熱処理を施した。ここで BC 表面処理の影響を検討するため、一方には BC 表面処理を施さず(Fig. 1(a))、他方には BC 表面にショットピーニング処理を施した(Fig. 1(b))。その後、それぞれの試験片の片面に厚さ 200 μm の YSZ (ZrO₂-8 mass% Y₂O₃) を大気プラズマ溶射し、もう一方の面には TC を施工しなかった。このように片面にのみ TC を施工することで、TC 有面と TC 無面の相違を検討できるようにした。以後図中では、BC 表面処理の有無を区別する記号として、BC 表面処理無しを「AS」、BC 表面処理有りを「SP」と表記し、また、TC 施工の有無を区別する記号として、TC 有面を「T」、TC 無面を「NT」と表記する。例えば BC 表面処理無し試験片の TC 施工面は「AS-T」、BC 表面処理有り試験片の TC 無し面は「SP-NT」と表す。

また、BC 中の Y が酸化挙動に及ぼす影響を検討するため、CoNiCrAlY 合金から Y を取り除いた合金粉末 (Co-31.7Ni-20.7Cr-7.8Al (mass%)) を作製し、上記と同様の条件で Y 無し BC を施工した試験片を作製した。以後、Y 無し試験片についてはコーティング条件の記号の後ろに「YF」と表記することとする。

これらのコーティングをそれぞれ施工した後、一枚の板材から 4 個の試験片を切り出し酸化試験に供した。

酸化試験は大気中で行い、試験温度は 950°C とした。試験時間は、試験温度に保持した時間と定義し、最長 1000 h まで行った。試験片はある一定の試験時間後に取り出し、試験片を切断、研磨し、試験片断面の微視組織を分析した。組織分析は、走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 ボンドコート表面処理およびトップコートが酸化物層の成長に及ぼす影響

3.1.1 ボンドコート表面処理が酸化層の酸化形態に及ぼす影響

Fig. 2 に各酸化時間における BC 表面処理無し試験片の断面組織を示す。図中上段が TC 有面 (AS-T)、下段が TC 無面 (AS-NT) の断面である。なお、試験片の切断、研磨工程において、TC 無面には形成した酸化物層を保護するために最表面に Ni めっきを施した。TC 有面では、TC/BC 界面に沿って連続して形成している酸化物層 (以下、連続酸化物層と称す) が観察される。EPMA による分析の結果、連続酸化物層は、主にアルミナで構成されることが明らかになった。さらに連続酸化物層の上に、特異的に瘤状酸化物が点在して形成していた。このような瘤状酸化物の形成は TBC において特徴的に認められることがこれまでに報告されており、その発生原因として、溶射時に BC/TC 界面に残留する BC 未熔融粒子の存在が指摘されている^{4,6)}。本試験においても、Fig. 2 に示すように BC 表面処理無し試験片では、酸化前に BC 未熔融粒子の存在が確認された。また、瘤状酸化物の組成を EPMA によって別途分析したところ、100 h で形成し

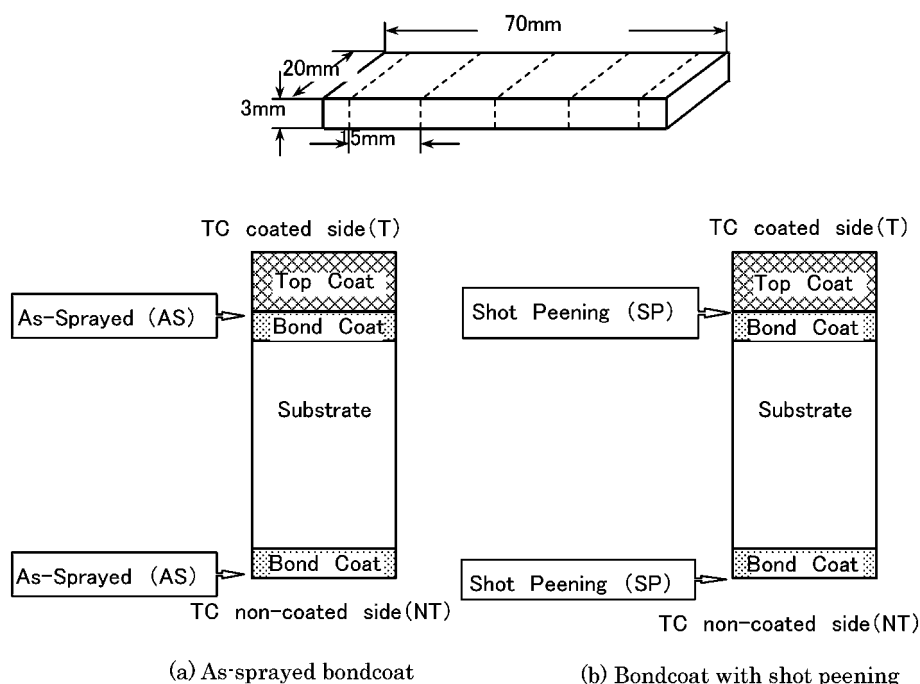


Fig. 1 Schematics of specimen size and cross-section of the coatings.

ていた瘤状酸化物は外周部が Al および Cr の酸化物，中心部は Co, Ni の金属相であった．さらに，500 h で形成していた瘤状酸化物では，中心部の金属相はほぼ消失し，Al, Cr, Co, Ni の混合酸化物となっていた．以上の観察，分析の結果から，瘤状酸化物はコーティング溶射時の BC 未熔融粒子が起点となっており，その形成過程は，BC との接触が不十分な未熔融粒子が酸化される際，酸化初期にアルミナ主体の保護層が形成するものの，その後 Al 供給が枯渇するため，Co や Ni の混合酸化物が形成したものと考えられる．一方，TC 無面においても，BC 表面に連続酸化物層と瘤状酸化物の形成が認められる．

次に各酸化時間における BC 表面処理有り試験片の断面組織を Fig. 3 に示す．上段が TC 有面 (SP-T)，下段が TC 無面 (SP-NT) の断面であり，TC 無面には Fig. 2 と同様に最

表面に Ni めっきが施されている．BC 表面処理を施すことで，TC 有面，TC 無面いずれにおいても，Fig. 2 に見られた瘤状酸化物の形成が抑制され，連続酸化物層のみが形成している．1000 h 酸化後においても瘤状酸化物の形成は認められない．

以上より，TC の有無によらず，BC 表面処理無しでは瘤状酸化物が形成し，BC 表面処理有では瘤状酸化物の成長が抑制された．これは，BC 表面処理を施すことによって瘤状酸化物形成の起点となる BC 未熔融粒子が取り除かれるためと考えられる．

3.1.2 トップコートが連続酸化物層厚さに及ぼす影響

トップコートの有無が酸化挙動に及ぼす影響について検討するにあたり，前節において観察された連続酸化物層と瘤状酸化物を区別し，連続酸化物層の厚さを比較した．これは，

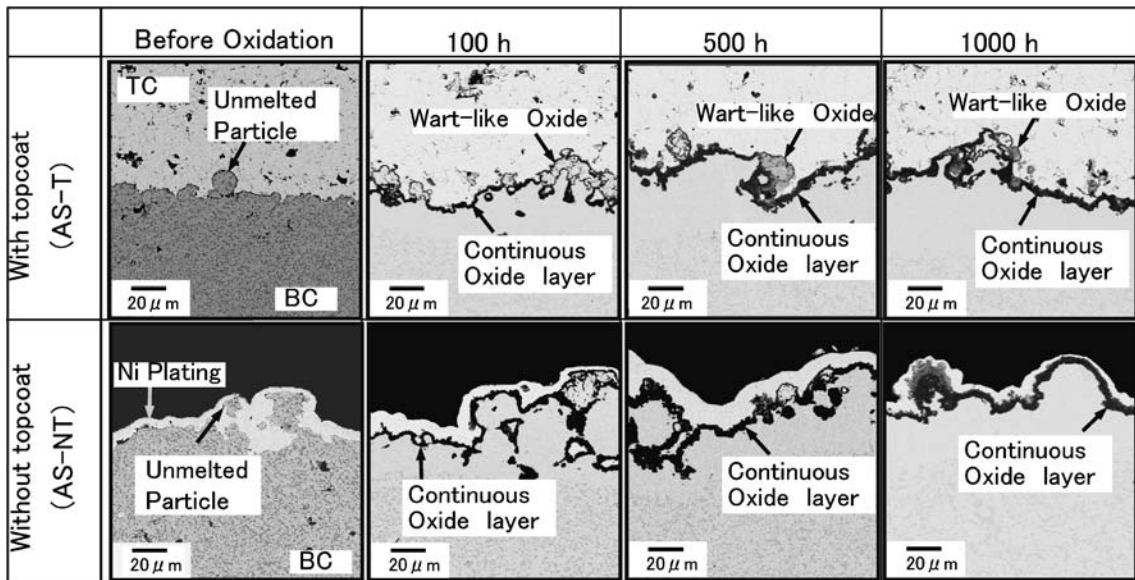


Fig. 2 Cross-sectional morphologies of the specimens with as-sprayed bondcoat after oxidation test at 950°C in air.

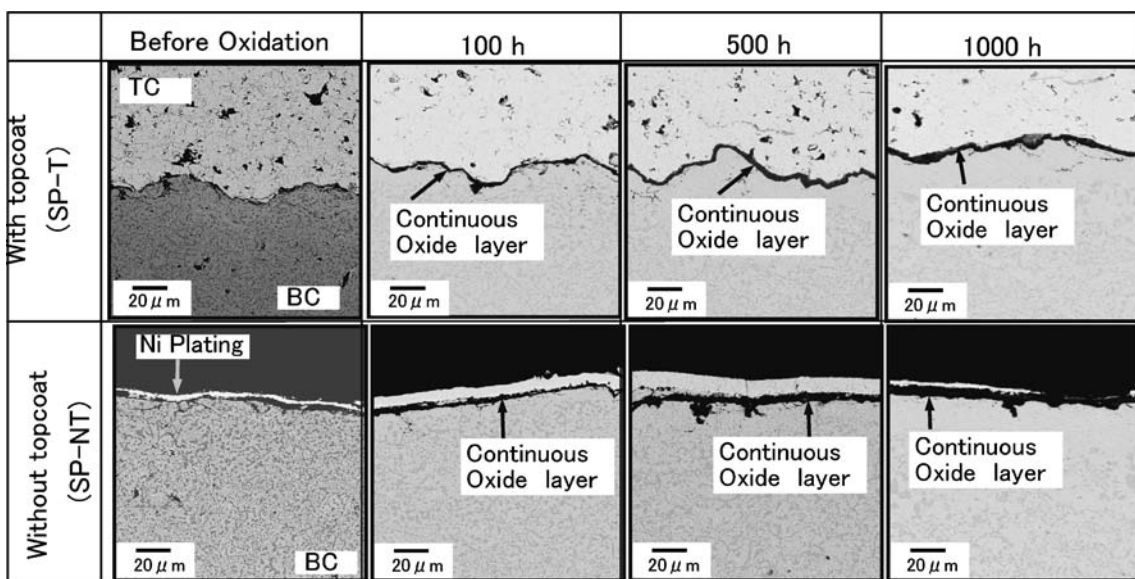


Fig. 3 Cross-sectional morphologies of the specimens with shot peening treatment on bondcoat surface after oxidation test at 950°C in air.

前節で述べたように瘤状酸化物と連続酸化物層では、成長要因が異なると考えられるからである。

連続酸化物層の厚さは、断面写真から連続酸化物層の面積を測定し、BC/TC 界面の長さで除した値と定義し、500 倍写真 10 視野分の値の平均値で整理した。本方法で本論文中のすべての試験片の連続酸化物層厚さを測定した結果、不偏分散の平方根の平均値は約 0.4 μm であった。また、酸化試験前の試験片にも、熱処理の際に形成されたと考えられる酸化層が認められたが、厚さが十分ではなく、本方法では測定できなかった。

Fig. 4 に BC 表面処理無しおよび表面処理有り試験片の連続酸化物層厚さをそれぞれ示す。図中黒塗りのプロットは TC 有面、白抜きのプロットは TC 無面の値を示している。本試験条件では、BC 表面の状態が同じ条件であれば、TC 有面と TC 無面で連続酸化物層厚さに有意差が認められない。したがって、同じボンドコート表面処理条件下では TC 有面と TC 無面に有意差が認められないことから、TC を施工することによる TC 成分との化学的作用や BC 表面における酸素分圧の変化などは、本試験条件の範囲では連続酸化物層厚さの成長挙動にほとんど影響していないと考えられる。

3.1.3 ボンドコート表面処理が連続酸化物層の成長挙動に及ぼす影響

Fig. 4 においてボンドコート表面処理が連続酸化物層厚さに及ぼす影響について検討すると、連続酸化物層の厚さは、トップコートの有無に関わらず、BC 表面処理有り試験片の方が薄くなっている。このように BC 表面処理を施すことによって、前節に示した瘤状酸化物の形成を抑制する効果に加えて、連続酸化物層の厚さも薄くなることが明らかとなった。

ボンドコートの表面処理によって連続酸化物層厚さの相違が生じた原因を検討するため、連続酸化物層の詳細な観察と元素分析を行った。Fig. 5 と Fig. 6 に、950℃ で 1000 h 酸化後における、BC 表面処理有り試験片と BC 表面処理無し試験片の断面写真と元素分析の結果をそれぞれ示す。

Fig. 5 に示した BC 表面処理無し試験片 (AS-T) では、連

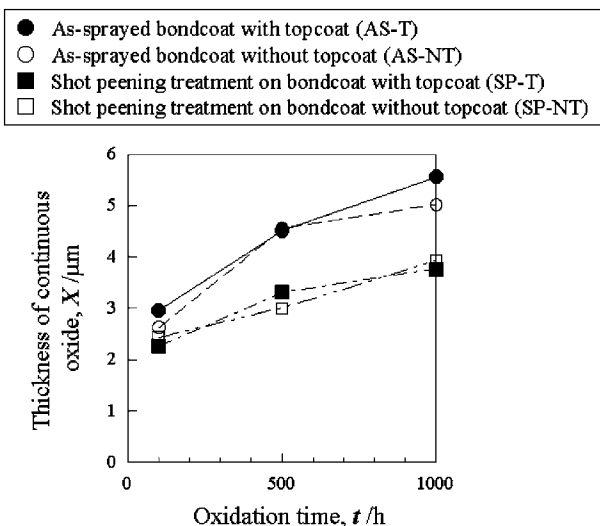
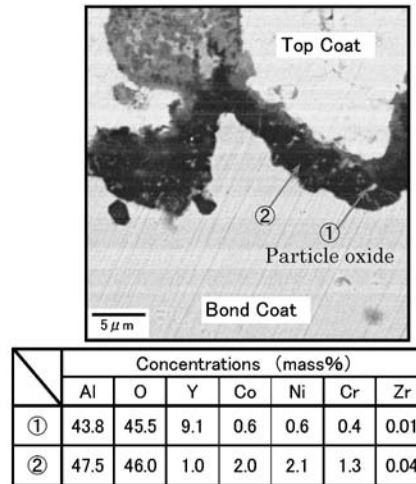
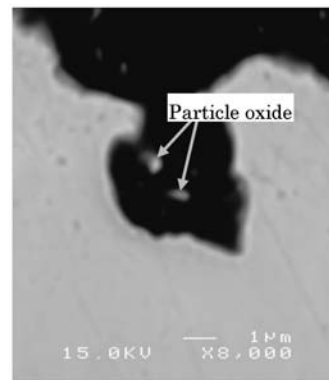


Fig. 4 Thickness of continuous oxide layer in oxidation tests in oxidation tests at 950°C in air.



(a) Cross-sectional micrograph and results of quantitative analysis by EPMA



(b) Morphology of the boundary between continuous oxide layer and bondcoat

Fig. 5 Cross-sectional micrograph and results of quantitative analysis by EPMA of TBC specimen with as-sprayed bondcoat (AS-T) after oxidation test at 950°C for 1000 h in air.

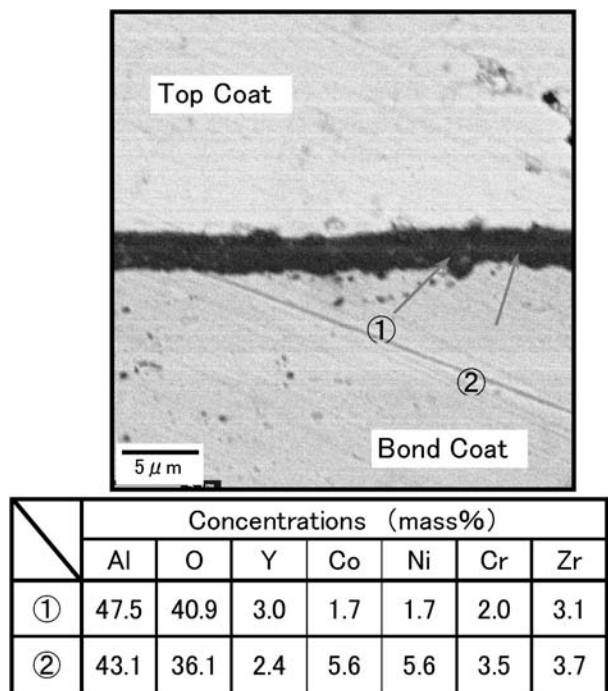


Fig. 6 Cross-sectional micrograph and results of quantitative analysis by EPMA of TBC specimen with shot peening treatment on bondcoat surface (SP-T) after oxidation test at 950°C for 1000 h in air.

連続酸化物層中に図中で白く見える粒状の組織が分散して含まれている。この粒状の組織 (Fig. 5(a) 中①) と粒状組織の無い部分 (Fig. 5(a) 中②) について EPMA を用いて元素分析した結果、①は Y が富化した酸化物であることが明らかとなった。また、連続酸化物層と BC の界面近傍において、Fig. 5(b) に示すように、上述した粒状の組織を取り囲むような形態で連続酸化物層が BC 中へ局所的に成長している個所が観察された。

一方、Fig. 6 に示した BC 表面処理有り試験片 (SP-T) では、BC 表面処理無し試験片に見られた白い粒状の組織はほとんど観察されない。また、連続酸化物層中の元素分析を行ったが、Fig. 5 に見られる Y の富化は認められなかった。なお、Fig. 5 および Fig. 6 の分析結果には Zr が検出されているが、これは TC 中の Zr を検出したためと推察される。

以上のように、BC 表面処理をしていない試験片と BC 表面処理を施した試験片では、連続酸化物層の微視組織に違い (Y 富化酸化物の有無) が認められ、これが連続酸化物層厚さの違いに反映していると考えられる。すなわち、Y が富化した酸化物中、あるいは Y 富化酸化物とアルミナの界面における酸素の拡散速度が比較的高いなどの可能性があるため、Y が富化した粒状酸化物が酸化の起点となって TBC の界面酸化物層が成長することが指摘されている^{5,7)}。本研究においても、BC 表面処理をしていない試験片では、Y が富化した粒状酸化物を多く含んでおり、この粒状酸化物が酸化の起点となっていることが確認された。しかし、Y が酸化を促進するメカニズムの詳細は明らかになっておらず、さらに詳細な検討が必要である。一方、BC 表面処理を施した試験片では、不純物の少ないアルミナ皮膜が形成するため連続酸化物層の成長が抑制されたと考えられる。この原因としては、表面処理によって、表面近傍に格子欠陥が生じ、Al の酸化が促進された可能性が指摘されている⁶⁾が、原因については今後詳細に検討する必要がある。

3.2 ボンドコート中の Y が連続酸化物層の成長に及ぼす影響

Fig. 7 に、ボンドコートから Y を除いた試験片の断面写真を示す。Fig. 7(a) が BC 表面処理無し・TC 有面 (AS-T-YF) の断面であり、Fig. 7(b) が BC 表面処理有り・TC 有面 (SP-T-YF) であり、それぞれ大気中、950°C で 1000 h 酸化後の様相である。表面処理を施した試験片は、Fig. 3 に示した BC 表面処理有り・TC 無面試験片 (SP-NT) と同様に、TC/BC 界面にアルミナの連続酸化物層のみが形成している。表面処理無し試験片 (AS-T-YF) では、未熔融粒子と思われる部分も存在したが、界面の凹凸形状に沿って連続酸化物層が形成しており、Co や Ni を含む瘤状の混合酸化物は形成していなかった。

Y 無し BC 試験片の連続酸化物層の厚さを BC 表面処理の有無で比較した結果を Fig. 8 に示す。BC から Y を除いた試験片 (AS-T-YF と SP-T-YF) では、表面処理の有無によらず連続酸化物層厚さはほぼ同じ値を示した。BC 表面処理無し Y 無しおよび BC 表面処理有り Y 無し試験片における、大気中 950°C 1000 h 酸化後の連続酸化物層の断面観察

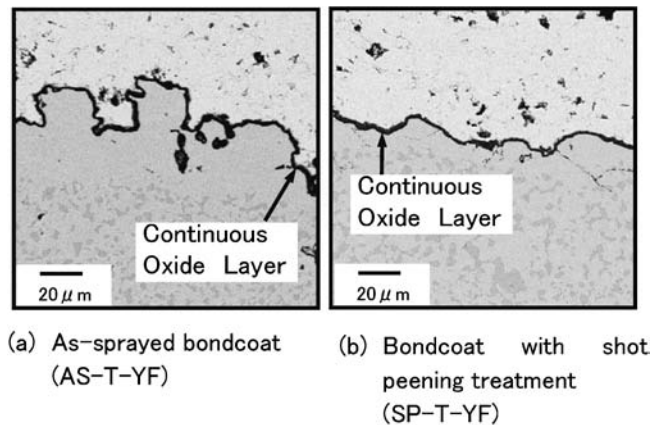


Fig. 7 Cross-sectional morphologies of TBC specimens with Y-free bondcoat after oxidation test at 950°C for 1000 h in air.

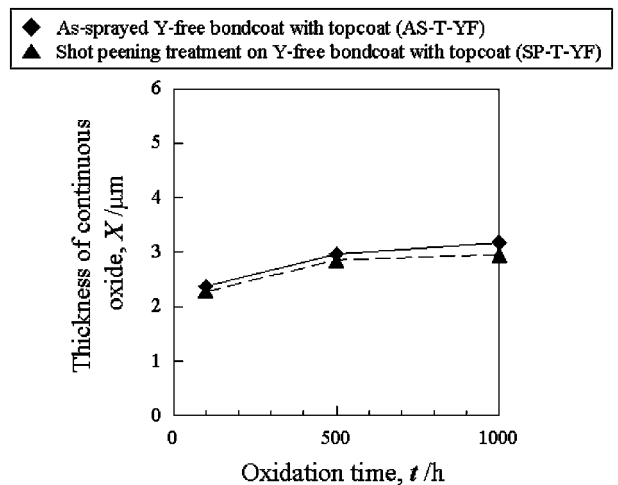
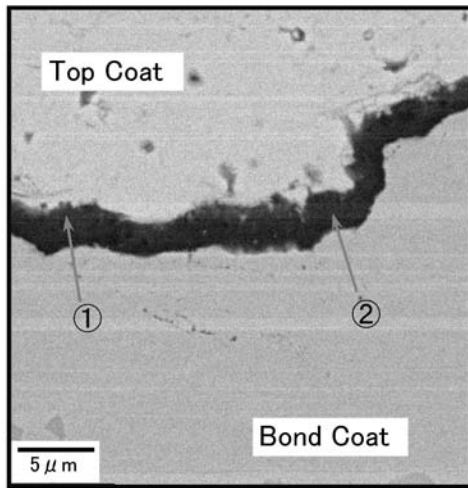


Fig. 8 Thickness of continuous oxide layer of TBC specimens with Y-free bondcoat in oxidation test at 950°C in air.

および元素分析結果を Fig. 9 (AS-T-YF) および Fig. 10 (SP-T-YF) にそれぞれ示す。BC 表面処理の有無によらず、連続酸化物層中には Fig. 5 に見られたような粒状組織の包含は観察されない。また、連続酸化物層/BC 界面の形状はいずれの試験片においても比較的平坦で、Fig. 5(b) で観察されたような酸化物が BC 中へ局所的に成長している個所は観察されなかった。さらに、元素分析の結果、連続酸化物層はアルミナで、Y が富化した箇所は観察されなかった。

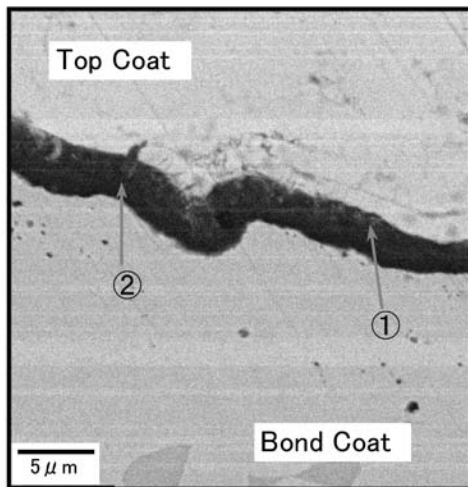
Fig. 11 は、BC 表面処理無し試験片の連続酸化物層厚さを BC 中の Y の有無 (AS-T と AS-T-YF) について比較した結果を示す。Y 有り BC の場合、3.1 で述べたように Y を包含した連続酸化物層が形成するため連続酸化物層は厚く成長する。一方、Y 無し BC の場合は比較的不純物の少ないアルミナが形成し、成長速度は低いと考えられる。

Fig. 12 は、BC 表面処理有り試験片の連続酸化物層厚さを BC 中の Y の有無 (SP-T と SP-T-YF) について比較した結果を示す。3.1 で述べたように BC 表面処理した試験片では Y 包含の少ない連続酸化物層が形成するため、Y 有り BC においても Y 無し BC の場合と同程度の厚さとなっている。しかし、長時間酸化した試験片において、Y 無し BC 試



| | Concentrations (mass%) | | | | | | |
|---|------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Al | O | Y | Co | Ni | Cr | Zr |
| ① | 43.8 | 47.4 | 0.3 | 1.7 | 1.4 | 2.6 | 2.8 |
| ② | 46.8 | 39.0 | 0.2 | 5.0 | 4.1 | 4.1 | 0.8 |

Fig. 9 Cross-sectional micrograph and results of quantitative analysis by EPMA of TBC specimen with as-sprayed Y-free-bondcoat (AS-T-YF) after oxidation test at 950°C in air.



| | Concentrations (mass%) | | | | | | |
|---|------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| | Al | O | Y | Co | Ni | Cr | Zr |
| ① | 47.4 | 44.6 | 0.3 | 1.7 | 1.3 | 1.8 | 3.0 |
| ② | 47.8 | 46.0 | 0.02 | 1.7 | 1.4 | 2.4 | 0.6 |

Fig. 10 Cross-sectional micrograph and results of quantitative analysis by EPMA of TBC specimen with Y-free-bondcoat and shot peening treatment (SP-T-YF) after oxidation test at 950°C in air.

験片の連続酸化層厚さは Y 有り BC 試験片に比べて薄い。

以上のように、BC から Y を除いた試験片では、BC 表面処理の有無に関わらず連続酸化物中に Y は含まれず、連続酸化層厚さが薄くなることから、Y が連続酸化層の成長を促進することが明らかとなった。また、BC から Y を除

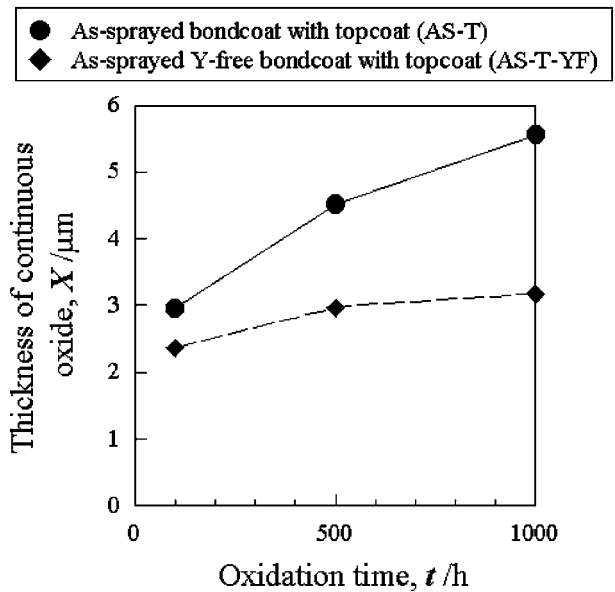


Fig. 11 Thickness of continuous oxide layer in the TBC specimens with CoNiCrAlY bondcoat and Y-free CoNiCrAl bondcoat in oxidation test at 950°C in air. Bondcoat is as-sprayed.

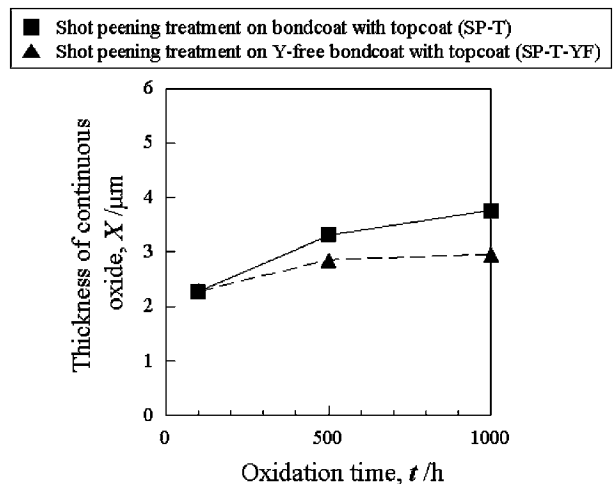


Fig. 12 Thickness of continuous oxide layer of the TBC specimens with CoNiCrAlY bondcoat and Y-free CoNiCrAl bondcoat in oxidation test at 950°C in air. Shot peening was carried out on bondcoat surface.

くことで連続酸化層中の Y 包含がなくなることから、この Y は BC から供給されるもので TC の Y 成分は影響していないと考えられる。

Fig. 13 は、今回の試験より TBC の酸化物成長要因をまとめた結果を示す。TBC における界面酸化層の成長は、①瘤状酸化物の形成および②ボンドコート中の Y の二つの要因によって促進されることが明らかとなった。瘤状酸化物の形成は、BC 表面の未熔融粒子に起因しており、表面処理によって取り除くことが可能であると考えられる。しかし、TBC では BC と TC の密着力を得るために界面の凹凸形状は必須の条件となることから、TBC の酸化層成長を抑制させるためには、界面形状を損なわずに、BC 未熔融粒子を取り除く表面処理法の開発が望まれる。

一方、ボンドコート中の Y は、酸化層に取り込まれ

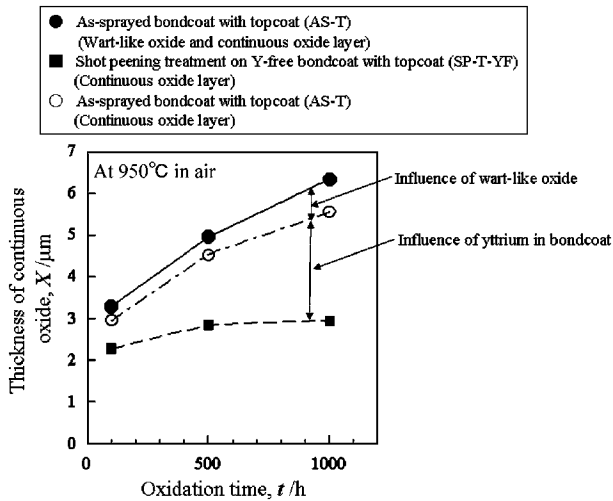


Fig. 13 Factors of oxide growth acceleration in TBC.

て、界面酸化層の成長を促進すると考えられる。したがって、表面処理あるいは Y を含まない BC を用いることで、連続酸化物層の成長を抑制することが可能であると考えられる。しかしながら、CoNiCrAlY 合金中の Y は、耐食コーティング表面に形成するアルミナ保護皮膜の耐はく離性を改善する目的で添加された合金元素である⁸⁾。しかし、TBC の BC として用いる場合に Y が耐はく離性に及ぼす影響については明らかになっておらず、今後検討する必要がある。

4. 結 論

遮熱コーティング (TBC) のボンドコート (BC) / トップコート (TC) 界面における酸化物層の成長に及ぼす BC 表面処理の影響を明らかにするため、BC 表面をショットピーニ

ング処理した TBC 試験片を作製し、表面処理を施さない TBC 試験片と大気中の高温酸化挙動を比較した。さらに BC からイットリウム (Y) を除いた TBC 試験片の大気中酸化試験を行い、酸化物層の成長に及ぼす Y の影響について検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) BC に表面処理を施さない試験片の酸化試験後の TC/BC 界面には、連続酸化物層が形成されており、その上には BC の未熔融粒子に由来すると考えられる瘤状酸化物が観察された。また、連続酸化物層では、Y が富化した粒状組織が観察された。

(2) BC 表面をショットピーニング処理することにより、BC 未熔融粒子が取り除かれ、TC/BC 界面における瘤状酸化物の形成が抑制された。また、連続酸化物中に存在する Y が少なくなり、連続酸化物層の成長が抑制された。

(3) BC 中に Y を含まない TBC では、連続酸化物層中に Y は存在せず、表面処理の有無によらず連続酸化物層の厚さの成長が抑制された。Y を含まない BC を用いることで、連続酸化物層の成長を抑制できる可能性が見出された。

文 献

- 1) H. Hideyuki and Y. Kojima: J. the Surface Finishing Soc. Japan **52**(2001) 11-15.
- 2) M. Narumi, Z. Yu, K. Taumi and T. Narita: Zairyo-to-Kankyo **50**(2001) 466-471.
- 3) A. Rabiei and A. G. Evans: Acta mater. **48**(2000) 3963-3976.
- 4) S. Takahashi, M. Yoshida and Y. Harada: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 372-380.
- 5) L. Lelait, S. Alperine and R. Mévrel: Journal of Materials Science **27**(1992) 5-12.
- 6) T. Teratani, T. Suidzu, K. Tani and Y. Harada: J. High Temperature Soc. **29**(2003) 247-252.
- 7) J. Klöwer: Materials and Corrosion **51**(2000) 373-385.
- 8) Y. Itoh: Science of Machines **44**(1992) 369-376.