

# 遮熱コーティング技術の開発

松本一秀<sup>1)</sup> 川岸京子<sup>2)</sup> 原田広史<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

近年、エネルギー資源の節約やCO<sub>2</sub>削減による地球温暖化防止などの観点から、発電やジェットエンジンなどに用いるガスタービン機関の効率向上が重要課題となっている。これらの効率向上にはタービン入口ガス温度(Turbine Inlet Temperature: TIT)の高温化が最も有効である。民間航空機用エンジンの離陸時のTITは1500°Cを超えているが、今後一層の高温化、高効率化が必要となる。高効率エンジンの設計の際、CO<sub>2</sub>削減という環境面に加えて経済的にも重要な因子となるのがエンジンの燃料消費効率(Specific Fuel Consumption: SFC)である。昨今の燃料費高騰を受けてSFC向上は非常に重要となっており、このためにもTITの上昇が求められている。一方、日本における発電分野においては、2011年3月11日に発生した東日本大震災の原子力発電所の事故により、火力発電プラントへの依存度が格段に高まってきた。さらにCO<sub>2</sub>削減に寄与するためにも、1700°C級高効率複合発電ガスタービンの開発と普及が期待されている。TITの高温化には、タービンに用いられるNi基超合金の耐用温度向上に向けた研究と耐酸化・耐食コーティングの適用が必須となっている。

本稿では、コーティング技術の開発経緯および遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating: TBC)における最近の研究について述べる。

## 2. コーティング技術の開発経緯

1950年代には高温酸化や硫化腐食によるタービン翼の肉厚減少を防ぐための溶融Alめっきと、基材表面に数μm厚さのAlやCrの高濃度領域(リザーバー層)を作り、これにより保護性酸化膜を形成する拡散浸透処理が適用された。拡

散浸透処理法の一つであるパック拡散浸透処理によるアルミナ化は、ハロゲン化アルミニウムをNi基超合金表面で化学反応させ、β-NiAlを主体としたコーティング皮膜を形成する方法である。また5~10μm厚のPtメッキ処理と組み合わせるPt-Al拡散浸透処理は、アルミナ化の耐酸化性と寿命を改善することができる。このパック拡散浸透処理は、動静翼の冷却孔内面にもコーティング可能な方法であることから、現在でも適用されている。しかし高強度超合金開発の発展に伴い、合金中の高温強度向上に効果の少ないCr濃度は減少傾向を示し、硫化腐食に対する抵抗が低下し始め、Crのパック拡散浸透処理による表面リザーバー層のみでは対処が困難となった。Crパック拡散浸透処理による耐腐食性は、約750°C以下においてクロミアCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が比較的の不活性のため達成されるが、750°Cを超えるとクロミアは解離し、被覆表面からのCrO<sub>3</sub>ガスの発散、続いて酸化物スケールの剥離を生じる。タービンの高温化に伴う硫化腐食や高温酸化の環境変化に対して、拡散浸透処理では処理元素が限定されるため、1960年頃には基材の組成に制約されず、かつタービンの様々な要求に応えることができるMCrAlX合金が開発され、オーバーレイコーティングとして使用されるようになった。MはNi, Coなどの基本構成成分、CrとAlは基材表面に保護性の高い酸化皮膜を形成する成分、元素XはY, Hf, Si, Taなどの成分であり、YとHf<sup>(1)</sup>は酸化物スケールの密着性向上、Si<sup>(2)(3)</sup>とTa<sup>(4)(5)</sup>は繰返し酸化特性を改善する効果を有している。

更にTITの高温化が進むに伴い、TBCが開発されてきた。TBCは翼基材に耐酸化性を有する金属ボンドコートと低熱伝導率のセラミックトップコートの2層構成となっており、その機能は燃焼ガスから翼への熱流束を低減して翼基材の温度上昇を抑制することであり、その分だけTITの高温化を図ることができる。図1にTBCの概念図を示す。

TBCは1963年にPratt & Whitney社がフレーム溶射によ

\* 独物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

1)NIMS 特別研究員 2)主任研究員 3)NIMS 招聘研究員

Development of Thermal Barrier Coating Technology; Kazuhide Matsumoto, Kyoko Kawagishi and Hiroshi Harada (Environment and Energy Materials Division, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: thermal barrier coating, electron beam physical vapor deposition, plasma spraying, ceramic top coating, equilibrium bond coating

2013年3月19日受理[doi:10.2320/materia.52.469]

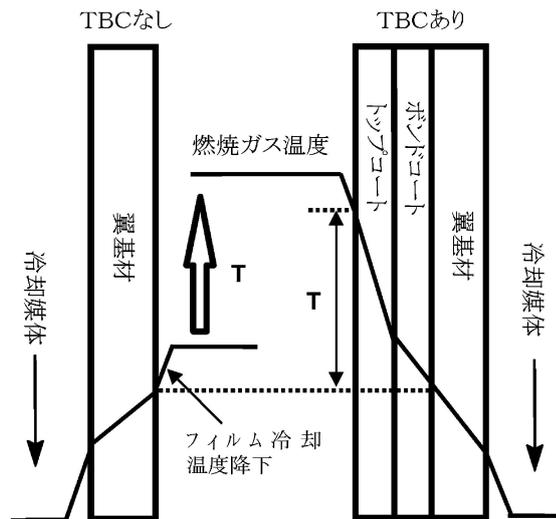


図1 遮熱コーティングの概念図。

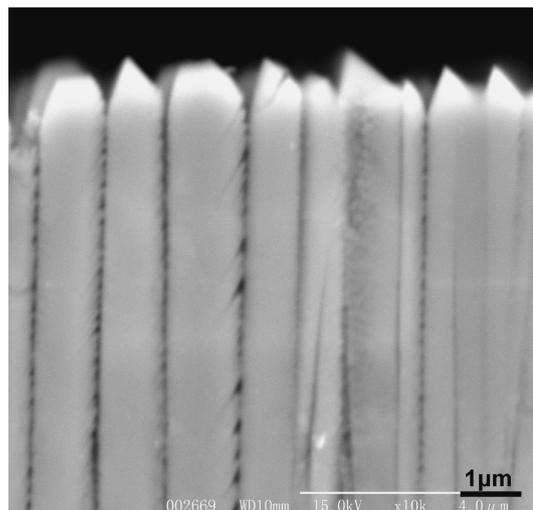


図2 EB-PVDによるトップコートの組織。

り NiAl ボンドコートと 22 mass% MgO-ZrO<sub>2</sub> セラミックトップコートをエンジンの燃焼器に適用したのが始まりである<sup>(6)</sup>。この後、1970年代にタービン部品に使われ、1980年代にトップコートのセラミックスとしてイットリア部分安定化ジルコニア (7-8 mass% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> : YSZ) が適用されて以来<sup>(7)</sup>、30年間その低熱伝導率、結晶の安定性および高靱性を有することから広くスタンダードの材料として使われてきている。TBCを施した翼では通常、翼表面にTBCを施し、さらに内部から空冷あるいは蒸気冷却することによってメタル温度を調節し、融点以上の温度のガス流中で使用されるようになってきている。現在使用されている Ni 基超合金の耐用温度は約 1050°C である。TIT が 1500°C の環境下では、冷却技術と TBC によって基材温度をこの温度以下にまで下げ、タービン翼の機械的強度の低下を防がねばならない。現在の TBC では、コーティング部分のみで 100~200°C の遮熱効果が期待されている。冷却技術および TBC 技術は超合金自体の耐用温度を超えたガス温度中での使用を可能にする重要な技術であり、次世代 Ni 基超合金の開発とともに、さらなる開発が期待される分野である。

TBC における金属ボンドコートには、翼基材の耐酸化性や耐腐食性を向上させ、さらにセラミックトップコートとの密着性を確保することが要求されるが、1970年代に Pt を電気めっきした後にアルミナイズ処理を施す Pt-Al の拡散浸透処理に始まり、CoCrAlY, CoNiCrAlY, NiCoCrAlY などの MCrAlY 合金がプラズマ溶射で施工されるようになってきた<sup>(8)(9)</sup>。

溶射装置は 1910 年頃に初めて開発され、1959 年にはプラズマトーチの製作、1979 年に減圧プラズマ溶射 (Low Pressure Plasma Spray: LPPS) が発表された。プラズマ溶射プロセスには LPPS の他、大気プラズマ溶射 (Air Plasma Spray: APS)、高速ガス炎溶射 (High Velocity Oxygen Fuel: HVOF) 等があり、使用環境や経済性により使い分けられている。

セラミックトップコートのコーティングプロセスは、現在、APS と電子ビーム物理蒸着 (Electron Beam-Physical Vapor Deposition: EB-PVD) が主流となっている。EB-PVD によるトップコートの組織は図 2 に示すように柱状晶となるため、加熱・冷却による熱応力緩和作用に優れており、1980 年代初頭に熱・機械的特性が高く要求される航空機エンジン翼で成功を収めて以来、広く受け入れられてきた。表 1 に世界における EB-PVD 技術の状況を示す。EB-PVD 装置は日本では 3 台しかないが、欧米では大型の生産装置が稼働している。APS によるトップコートは、その経済性と大型部品への適用が可能なることから、発電用ガスタービンで使われている。

### 3. TBC の金属ボンドコート開発

超合金基材上に施工される金属ボンドコートは、それ単体で耐酸化コーティングとして用いられる場合もあり、多くの特性が要求される重要な部材である。この材料に必要な特性は、高温での繰返し酸化に対する耐酸化性、硫化腐食に対する耐腐食性以外に熱応力に対する抵抗があること、基材の変形に対してクラックを発生しない程度の延性を持つこと、基材の機械的特性を劣化させないことが挙げられる。

金属ボンドコートの問題点の一つとして、コーティング層と Ni 基超合金基材の相互拡散による部材劣化がある。Re などの高融点金属を多く含む単結晶超合金に、Pt-Al や MCrAlY の耐酸化コーティングを適用すると、高温においてコーティングと基材間での元素の相互拡散に起因する二次反応層 (Secondary Reaction Zone, SRZ) が生成し、脆弱な組織である SRZ は基材のクリープ強度の低下をもたらす<sup>(10)(11)</sup>。図 3 に、1100°C で 300 時間加熱した後の (a) アルミナイズコーティングと (b) CoNiCrAlY コーティングの基材との界面における断面観察写真を示す<sup>(18)</sup>。基材はそれぞれ NIMS 開発の第 4 世代 Ni 基超合金の TMS-138 および

表1 世界におけるEB-PVD装置・技術の状況.

開発国/メーカー, 研究所	内 容
アメリカ: P & W (Aircraft)	独自のプロセスを開発し, これを SPEC としている
アメリカ: GE (Aircraft Engines)	独自のプロセスを開発し, これを SPEC としている
アメリカ: Praxair Surface Technologies	大型装置 4 台を所有, GE にセラミックコーティング翼を供給
アメリカ: Alcoa Howmet	大型装置を所有
アメリカ: ペンシルバニア州立大学 ARL	パトン溶接研究所と契約し, 装置とプロセスを開発
アメリカ: TACR 社 (旧クロマロイ)	EB-PVD の最大 Job Shop
アメリカ: Honeywell	大型装置を所有 コーティング翼の補修
イギリス: TACR 社 (旧クロマロイ)	R & R のジェットエンジン, GT 高温部品の製造・補修
オランダ: Interturbine 社	GT 補修 Job Shop
ドイツ: ALD (旧ライボルト) 社	大型 EB-PVD 装置メーカー
ドイツ: アルデンス社	大型, 小型 EB-PVD 装置メーカー (電子銃に実績あり)
ドイツ: DLR (German Aerospace Research)	EB-PVD 技術開発 (長年の実績あり)
ドイツ: SIEMENS・Westinghouse	170 MW model V84.3A (1300°C 級) 第 1 段動静翼に適用
フランス: Ceramic Coating Center	大型生産装置所有, MTU Aero Engines & Snecma JV
オランダ: Interturbine 社	GT 補修 Job Shop
ポーランド: Rzeszow University of Technology	ALD 製小型装置 (SMART)
ウクライナ: パトン溶接研究所	EB-PVD 装置を開発 (シンプルで低コストの装置)
ウクライナ: P & W-PATON Joint Research Center	コーティング材, 施工, 装置販売
シンガポール: Praxair Surface Technologies	大型装置 3 台を所有, GE にセラミックコーティング翼を供給
日本: 東芝	小型実験装置でハフニア TBC を開発
日本: JFCC	アルデンス社 EB-PVD 装置 (TUBA150) で技術開発
日本: NIMS	独自 EB-PVD 装置 (低コスト, 基材加熱・ルツボに特徴)

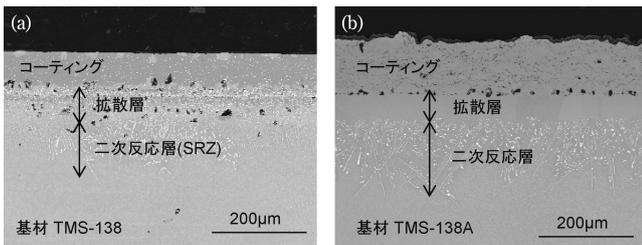


図3 1100°C, 300時間熱処理後の断面組織.

TMS-138A である. ともにコーティングと基材の界面にカーケンダールポイドと厚い拡散層 (Primary Diffusion Zone, PDZ) が観察され, 白い針状の有害相が大量に析出する SRZ が厚く生成している. この SRZ は高温保持時間と共に厚くなり, 1100°C, 1000時間では 200 µm 近くに及ぶと推定される. 脆弱な SRZ は, 高温環境下において荷重を負担できず強度低下を引き起こし, 翼基材の有効断面積が減少する. 特に 1 mm 以下の薄肉中空翼では, 長時間使用に当たって基材の有効断面積が減少することになる. また使用済みタービン翼の再利用に際しては, 生成した SRZ を取り除く必要があるため, 再コーティングによる再生も 1 回あるいは 2 回などに限定される. この SRZ の生成を防ぐために, いくつかの技術が提案されている<sup>(12)-(16)</sup>. しかしこれらの提案は, 基材およびコーティング中の合金元素の化学ポテンシャルの差が存在するため, 内部拡散を本質的に防ぐものではなく, 高温化での長時間使用においては最終的に劣化を避けられない. またプロセスの複雑化も工業的に問題になると考えられる.

筆者らは, このような問題点を解決する方法として, Ni 基超合金基材と熱力学的平衡 (Equilibrium, EQ) する EQ コ

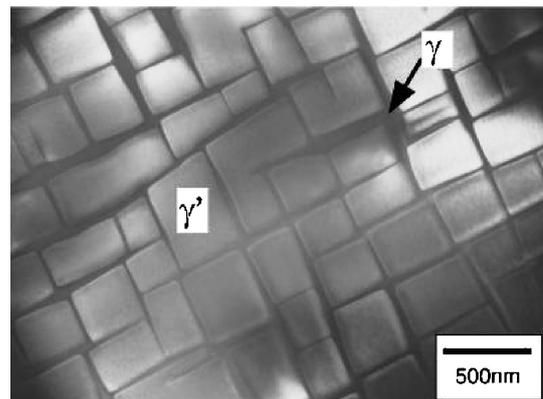


図4 単結晶 Ni 基超合金の組織.

ーティングを開発した<sup>(17)-(20)</sup>. 図 4 に示すように単結晶 Ni 基超合金は, マトリックスである  $\gamma$  相中に  $\gamma'$  相が規則的に析出した 2 相組織を有する. 図 5 に (Ni, X)-(Al, Y) 系擬二元系平衡状態図を示す. Ni 基超合金基材の組成を S とすると, 使用温度における  $\gamma$  相,  $\gamma'$  相の組成はそれぞれ A, B で表すことができる. このタイライン上の任意の合金組成を C とすると, 合金 A, B, C はいずれも基材 S と熱力学的に平衡である. つまり, 基材 S と合金 A, B, C の間には拡散の駆動力となる合金元素の化学ポテンシャルの差がない. したがって, 合金 A, B, C をコーティングとして用いれば, 基材とコーティング間に相互拡散は理論上起こらない.

この知見を基に, 原理確認試験を行った結果を図 6 に示す. 第 2 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-82+ に, 合金設計で組成を決定した EQ ボンドコートを施工した試料では, 1100°C, 300時間加熱後も拡散層をほとんど生じず, SRZ の発生がないことを確認することができた<sup>(17)</sup>. 既存のボンド

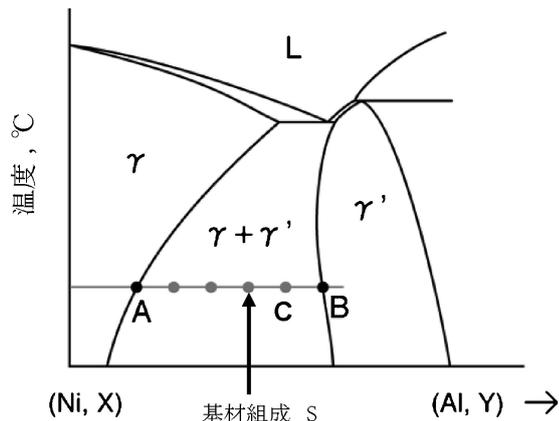


図5 擬二元系状態図.

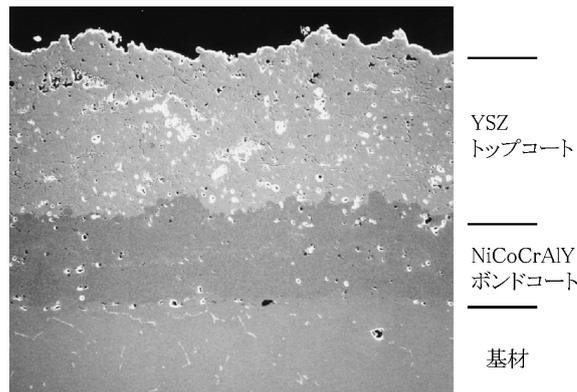


図7 大気プラズマ溶射によるYSZトップコート.

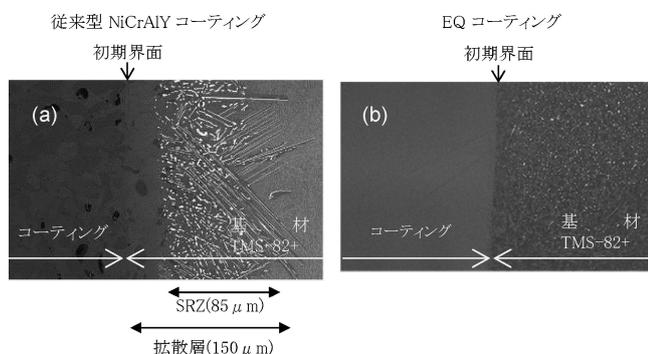


図6 原理確認試験結果.

コート材(図6(a))では100 μm以上の拡散層を形成していることと比較するとEQコーティングは格段の安定性を有することがわかる。Reを含む第4世代TMS-138Aおよび第5世代TMS-196基材にEQコーティングを適用した場合も、SRZの形成は観察されなかった<sup>(18)(19)</sup>。また、図5に示すように、Alをより多く含むγ'相は合金自体よりも耐酸化性に優れているので、耐酸化コーティングとして機能する。さらにAl量の多いβ相を、同様にEQコーティングとして用いることが可能であることもわかった<sup>(20)</sup>。EQボンドコートを適用したTBCシステムは、熱サイクルによる剥離メカニズムが従来のNiCoCrAlYボンドコートとは異なり、加熱による凹凸変形が生じないことが実験的に明らかとなった<sup>(21)</sup>。

このEQボンドコートTBCは、基材に適合したボンドコート組成を用いることにより、発電やジェットエンジン等の実翼に十分適用可能と考えている。さらに、高価なタービン翼のコーティングの寿命が延長されるだけでなく、再コーティングが繰り返し可能になれば、資源と修理点検費用の削減という大きなメリットを持つと期待している。

#### 4. TBCのセラミックトップコート開発

##### (1) トップコートの成膜技術

Ni基超合金材に耐酸化性を有する金属ボンドコートと低

熱伝導率のセラミックトップコートからなるTBCは、今後とも標準システムであると考えられる。YSZは正方晶ZrO<sub>2</sub>がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により部分安定化され、強度、破壊靱性、熱サイクル抵抗に優れた材料である。発電用ガスタービンの大型翼へのトップコートの製造プロセスは主にAPSを使用している。図7にAPSにより施工したYSZトップコートの断面を示す。ボンドコートはLPPS施工NiCoCrAlYである。APS施工のトップコート組織の特徴は、熔融した酸化物が密に積層し、気孔や微小クラックを多く含む。これらの気孔や微小クラックは熱応力の分散を助けるが、腐食性ガスのパスを伴ってコーティングを劣化させる。しかし気孔率の低い密な溶射を行った場合は、ボンドコートを含めた金属基材との熱膨張率の差が大きくなり、熱サイクル負荷によって残留応力が発生し、コーティングのはく離を生じる。この問題を解決するために、近年溶射トップコート中にコーティング表面と垂直方向にセグメント・クラックを導入し、熱応力を緩和させる試みがなされている<sup>(22)</sup>。しかしこの技術には溶射中の基材温度制御が重要であり、クラック密度の制御が困難である。

溶射とともに近年多く実用化されているEB-PVDは、皮膜の結晶制御性に優れ、セラミックを基材表面に垂直で互いに独立した微細柱状晶群として成長させることが可能である。図8に示すEB-PVD装置はNIMSが独自に開発した装置である。本装置の特徴は、(1)コーティングチャンパー内に30 kWカーボンヒータを3セット設置しており、コーティング中の基材温度を精密に制御できること、(2)セラミックインゴットを載せるルツボは左右回転および上下駆動ができ、安定したインゴットからの蒸発および開発段階の不定形インゴットでも使用可能なことであり、長さ350 mmまでの発電用ガスタービン動翼にコーティングすることができる<sup>(23)</sup>。図9はYSZをコーティングした発電用第一段ガスタービン動翼である。図10にYSZトップコートをEB-PVDで施工したTBCの断面組織を示す。ボンドコートはLPPS施工EQコーティング、基材はTMS-138Aである。それぞれの柱状晶は基材と強く結合しているが柱状晶間の結合は弱く、この柱状晶同士の間隙により基材合金およびボンド層と

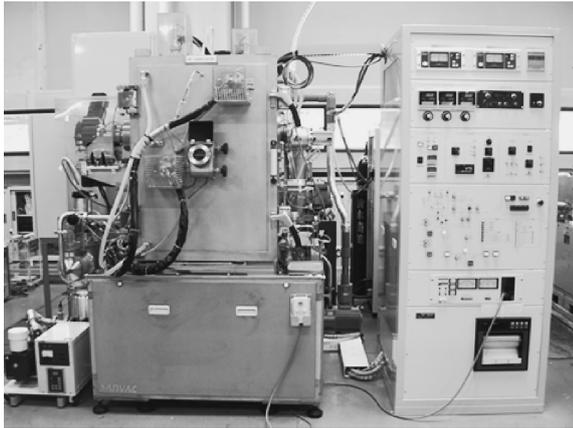


図8 NIMS 開発の EB-PVD 装置.

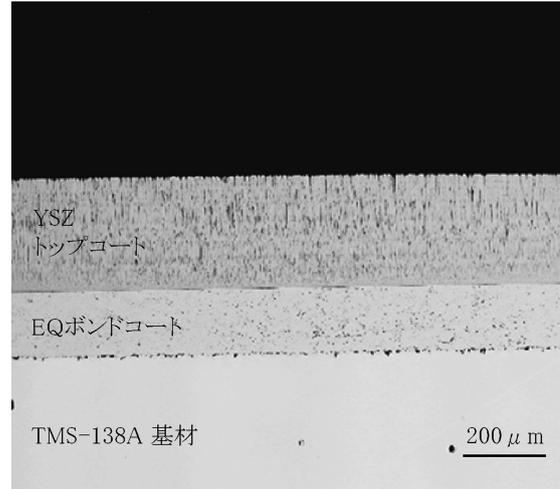


図10 YSZ トップコートを EB-PVD で施工した TBC の断面組織.



図9 YSZ コーティング発電用第一段動翼.

セラミックコーティング層との熱膨張率の差による応力を緩和することができる。しかし、異方性を持った構造は表面と垂直方向の熱伝導率を高くするという問題を持つ。この点を解決するために、蒸着条件を制御することによってボンドコート層界面近傍での柱状晶密度を大きくする、また柱状晶を基材と垂直方向に直線的ではなくジグザグ曲げる「杉綾模様」のような組織を作る<sup>(24)</sup>ことで、熱伝導率を下げる試みが行われている。

## (2) セラミックトップコート材料探索

TIT の高温化が更に進展するに従い、TBC 表面温度が 1200°C を超えると焼結の発生や相安定性が劣化し、熱伝導率の増加、クラック発生、TBC の剥離等が生じてくる<sup>(25)</sup>。セラミックトップコートの開発課題は、(a)低熱伝導率化、(b)高温下での相安定性、(c)耐エロージョン性向上、(d)耐焼結性向上、(e)ボンドコートとの熱膨張差の低減、さらにエンジン特有の現象であるが、火山灰等には CMAS (Ca, Mg, Al, Si 等の酸化物) と呼ばれる物質が含まれており、高温での運転中に CMAS が溶融してコーティング層に浸透し、コーティングの劣化や剥離を引き起こす。このため、(f)トップコート

表面に付着する粉塵や火山灰等による耐久性向上がある。最近では TIT の高温化に加え、ライフサイクルコストの低減も求められてきている。これらの課題を解決するため、ジルコニア系酸化物の開発や全く新しい酸化物の探索、ポア組織制御、多層構造、プロセス改良などが精力的に行われている。例えば、低熱伝導率と高温安定性を目指した  $Dy_2O_3-ZrO_2$  系や  $Y_2O_3-HfO_2$  系<sup>(26)</sup>、耐食性や粉塵・火山灰の対策として  $Gd_2Zr_2O_7$  系や  $La_2Hf_2O_7$ 、その他  $CeO_2-ZrO_2$  系<sup>(27)</sup>、 $Gd_2O_3-ZrO_2$  系<sup>(28)</sup>、 $La_2O_3-ZrO_2$  系<sup>(29)</sup>、 $Sm_2Zr_2O_7$  など多くの酸化物が溶射あるいは EB-PVD によりトップコートとして施工され、熱サイクル耐久性や機械的特性、耐腐食性等について評価が行われている。

## 5. ま と め

金属コーティングである拡散コーティング、オーバーレイコーティング、さらにセラミックスを用いた TBC システムと発展していくに伴い、翼基材の耐用温度と寿命は向上してきた。また各コーティングにおいても微量元素添加や不純物の排除、組成の最適化などが行われている。しかしボンドコート、トップコートはそれぞれ単独の特性のみが重要なのではなく、基材/ボンドコート/トップコートの組み合わせによって界面での反応や応力の発生等が異なるため、系全体の設計を行うことが今後求められる。Re などを含む先進 Ni 基超合金では、従来型のコーティングにはなかった SRZ 等の問題が発生するため、それぞれの合金に即したコーティングの開発が必要となってくる。TBC も材料の使用条件に即したコーティングシステムとして最適な構造を構築することが望ましい。

## 文 献

- (1) I. M. Allam, D. P. Whittle and J. Stringer: Oxidation of Metals,

