

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料  
〔事後評価用〕

平成 16 年度採択分

平成 22 年 3 月 31 日現在

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  
拡散バリア型ボンドコートの新製

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・特任教授



研究の概要: 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、拡散バリア型ボンドコート(DBCシステム: 基材/Re-Cr-W-Ni バリア/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。

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、拡散バリア、高温酸化、タービン、Ni 基超合金

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ア型ボンドコート〔応力緩和/拡散バリア/Al リザバ、DBC システム〕を開発する。

3. 研究の方法

拡散バリアとして、Re 基合金(Re-Cr-W-Ni 系  $\sigma$  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。単層バリア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、 $\beta$ -NiAl、Pt 含有 $\beta$ -NiAl、Pt 含有 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al を形成することが出来る。

4. 研究の主な成果

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 $\leftrightarrow$ 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/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al と Pt 含有 $\gamma'$ -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 $\gamma'$ -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。

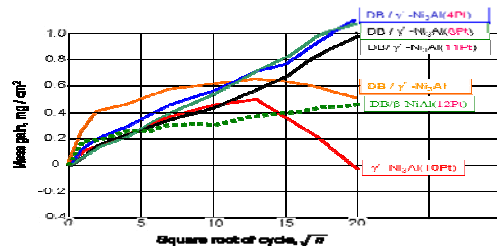


図 1

本研究の DBC システムと現用の $\beta$ -Ni(Pt)Al の酸化後の断面組織を図 2 に示す。これより、 $\beta$ -Ni(Pt)Al は $\gamma'$ -(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。

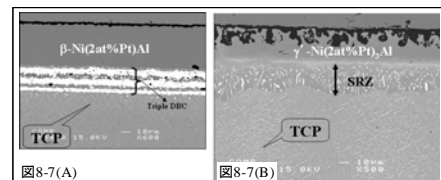


図 2

本研究で提案した DBC システムは、Ni 基超合金( $\gamma$  $\gamma'$ )/ $\sigma$ 相(Re-Cr-W-Ni)/Al リザバ( $\gamma'$ ,  $\beta$ )で構成され、この $\sigma$ 相の高温安定性は拡散係数とタイライン組成に支配される。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 リア相に挟まれて、安定に存在できることが理解される。

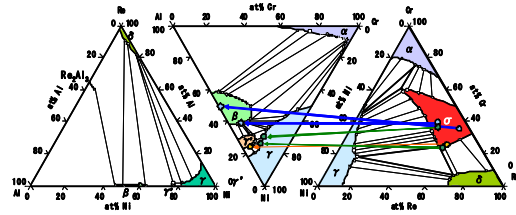


図 3

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、局所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。

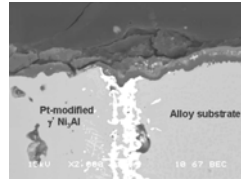


図 4

#### 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。

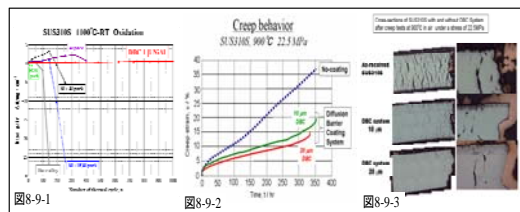
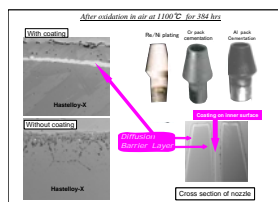


図 5

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. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

DBC システム(基材/Re 基合金/Al リア相/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/雰囲気)では、システム全体の最適解を求める、という新規な概念に基礎をおき、材料科学と高温腐食・防食の合目的設計が可能である。: 現在、この概念の検証と発展は日米欧と中国において進められており、新しい世界的潮流を構築しつつあります。

本研究で提案する DBC システムの概念は、Ni 基超合金(本特進研究)のみならず、Ni 基耐熱合金、鉄基耐熱合金、さらには、耐火金属(Nb, Mo, W)へのコーティングとして適用できることを提案し、企業との共同研究として、研究開発を進めている。

6. 主な発表論文

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

@ T. Izumi, T. Yoshioka, and T. Narita: Effect of Re-W- Cr-Ni Diffusion Barrier on High-Temperature Oxidation of Pt-Modified β-NiAl Coated Superalloy, J. Japan Inst. Metals, **72**, No.9 (2008), pp.728~732.

@ 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.

@ S. Saito, K. Kurokawa, T. Takashima, and T. Narita: Tie-Lined Compositions of the σ and (γ, γ', β) Phases in a Ni-Al-Re-Cr System at 1423K, J. Japan Inst. Metals, **72**, No.9(2008), pp.639~643.

@ 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.

@ 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

@ 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.