

航空ジェットエンジン用熱遮へいコーティングシステムの現状

Current Status of Thermal Barrier Coating System for Aero Engines

佐藤 彰 洋 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 博士 (工学)
松 永康 夫 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部
吉澤 廣 喜 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 部長 Ph. D
高橋 耕 雲 航空宇宙事業本部技術開発センター材料技術部 主査
森 信 儀 航空宇宙事業本部生産センター生産企画部 主査

航空ジェットエンジンでは、燃費効率改善などのためにタービン入り口温度の上昇が進んでおり、高圧タービン翼などへの熱遮へいコーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) システムの適用は有効になっている。本稿では、航空ジェットエンジンにおける TBC システムの発展およびその課題とボンドコートに関する最近の研究動向について述べる。

The turbine inlet temperature of aero engines has increased progressively to improve the specific fuel consumption of engines. The Thermal Barrier Coating (TBC) system for high pressure turbine blades has now become essential to overcome the severe operating conditions. This article introduces development progress and some issues with the TBC system for aero engines, and discusses recent research on bond coats.

1. 緒 言

航空ジェットエンジンの熱効率を向上させるための効果的な方法として、タービン入り口温度 (Turbine Inlet Temperature : TIT) を高めることがある。昨今のエアライン間の競争激化から、より燃料消費効率の向上が求められ、また環境面でも規制によって低い NO_x 値が要求されていることを背景に、ジェットエンジンの TIT は年々上昇し、近年では軍用エンジンのみならず民間用エンジンにおいても 1600°C を超えたものが開発されている^{(1), (2)}。この高い TIT を実現するためには、高圧タービン翼や燃焼器に熱遮へいコーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) システムを適用することが有効である。

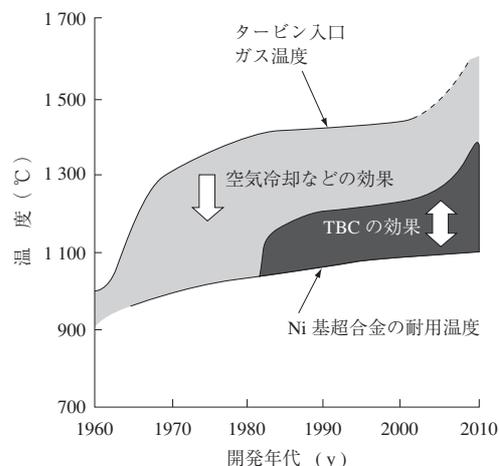
本稿では、航空ジェットエンジンにおける TBC システムの発展と課題を述べるとともに、ボンドコートに関する最近の研究動向と成果について紹介する。

2. 航空ジェットエンジン用熱遮へいコーティングの発展と課題

2.1 熱遮へいコーティングの効果

ジェットエンジンの TIT と高圧タービン翼における Ni 基超合金の耐用温度、TBC の熱遮へい効果、冷却効果の変遷を第 1 図に示す⁽³⁾。TIT 上昇に伴い、高圧タービン

翼では、① 使用される Ni 基超合金の高性能化 ② TBC システムの適用 ③ 冷却の効率化、などの対策が図られている⁽⁴⁾。TBC の適用は 200°C 程度までの熱遮へいを可能とし、TIT の上昇に大きな効果を発揮することが示されている。また、燃焼温度を一定とした場合、TBC の熱遮へい効果によって基材温度を低く保つことができるため、部品寿命を延ばすことができる。さらに、TBC がいない場合に比べ空気冷却量の低減を可能にすることもエンジン効率の改善につながる。



第 1 図 航空ジェットエンジンのタービン入り口ガス温度の変遷と TBC システムの効果⁽³⁾

Fig. 1 Schematic drawing of the increase in turbine inlet temperature of aero engines and the effect of the TBC system⁽³⁾

近年、Ni 基超合金に関しては、独立行政法人物質・材料研究機構（NIMS）と当社（IHI）によって第4世代 Ni 基超合金 TMS-138⁽⁵⁾、第5世代合金 TMS-162⁽⁶⁾ が共同開発された。それぞれの耐用温度は 1 083℃、1 100℃ を示し、本分野で世界をリードするに至っている。これら新合金と優れた TBC システム、冷却技術を組み合わせることによって、より高い TIT の実現が期待される。このような期待から我が国では、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の主導で進められた「環境適合型次世代超音速推進システムの研究開発」（ESPR プロジェクト）において、TBC の適用が検討され、要素技術開発（地上でのエンジン実証試験）まで実施された。ESPR プロジェクトで TBC を施工したタービン動翼を第 2 図⁽⁷⁾、⁽⁸⁾ に示す。

2.2 熱遮へいコーティングシステムの構造

TBC システムは、最外層（燃焼ガス側）に位置するトップコートとその内層（基材側）に位置するボンドコートで構成される。

トップコートは、熱遮へい効果を目的としたセラミックコーティングで、6～8 wt% Y₂O₃ 部分安定化 ZrO₂（Yttria-Stabilised Zirconia：YSZ）が最も一般的に用いられている。トップコートの製造プロセスは大気プラズマ溶射法（APS）が主流であったが、現在では電子ビーム蒸着法（EB-PVD）も用いられている⁽⁹⁾。

第 3 図に Ni 基超合金を基材として Pt-Al ボンドコートと EB-PVD による YSZ トップコートからなる TBC システムの断面 SEM 写真を示す。EB-PVD で成膜された YSZ トップコートは第 3 図に示すように、厚さ方向に成長した柱状組織をもつ。このような組織は、縦方向のすき間が熱ひずみを吸収するため、溶射で成膜された縦割れの

(a) TBC 動翼⁽⁷⁾

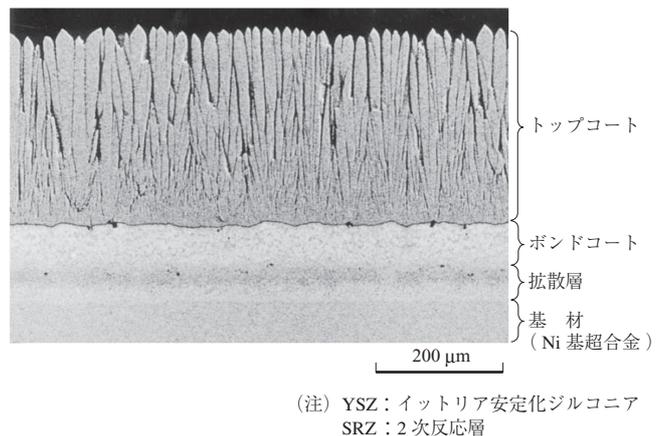


(b) エンジンテスト⁽⁸⁾



第 2 図 ESPR プロジェクトのエンジン試験に搭載した TBC-タービン動翼外観

Fig. 2 TBC Blade for High Temperature Core Engine (HTCE) in the ESPR Project



(注) YSZ：イットリア安定化ジルコニア
SRZ：2次反応層

第 3 図 Ni 基超合金を基材として Pt-Al ボンドコートと EB-PVD による YSZ トップコートからなる TBC システムの断面 SEM 写真

Fig. 3 Cross-sectional SEM image of the thermal barrier coating system; Ni-base superalloy substrate, Pt-Al bond coat and YSZ coating produced by the EB-PVD process

ないコーティングと比べて長い離寿命を示す⁽¹⁰⁾。ただし、皮膜内横方向にほとんど空げきがないため、空げきを多量に含む溶射皮膜に比べて熱遮へい特性が低い。このため、YSZ よりも熱伝導率の低いセラミックス組成の探索が行われている。具体的には La、Gd、Sm などの金属酸化物を添加した Zr 酸化物⁽¹¹⁾や HfO₂⁽¹²⁾などの検討がされている。

我が国では、NEDO の主導で進められている「ナノコーティング技術プロジェクト」において、EB-PVD 成膜装置を導入し、先進の TBC 研究開発がされている。本プロジェクトにおいて、財団法人ファインセラミックスセンター（JFCC）と IHI は、YSZ に La₂O₃ を添加することによって熱伝導率が従来の YSZ の 1/3 程度にまで低下することを明らかにしている⁽¹³⁾。これは主に La₂O₃ を添加することで成膜中の焼結を抑制することによってナノ組織を安定化し、熱遮へいに有効なナノポアを柱状晶内部に多く導入したためであり、EB-PVD におけるナノレベルの組織制御技術は注目に値する。

一方、ボンドコートは耐酸化を目的とした金属コーティングで、アルミ拡散コーティングが代表的なものである。アルミ拡散コーティングは、AlCl₃ などのハロゲン化アルミを Ni 基超合金表面で化学反応させることで β-NiAl を中心とした皮膜を成膜する方法であり、この工程はアルミナイズと呼ばれる。また、アルミナイズ工程の前に 5～10 μm 程度の厚さの Pt を施し拡散させておくことで、Pt を含むコーティングが生成し、アルミナイズ層の耐酸化性と寿命が改善できることが知られている⁽¹⁴⁾。このコー

ティングは Pt-Al コーティングと呼ばれ、現在、航空用タービン翼のボンドコートとしては最も一般的なコーティングである。

さらに、耐腐食性や耐酸化性を付与するため、MCrAlY オーバレイコーティングが用いられる場合もある。ここで“M”は Ni, Co, あるいは Ni + Co を表す。MCrAlY オーバレイコーティングは、減圧プラズマ溶射 (Low-Pressure (Vacuum) Plasma Spray : LPPS or VPS) や高速ガス炎溶射 (High Velocity Oxy-Fuel : HVOF) などによって成膜される。一度に大量のコーティング処理が可能なアルミ拡散コーティングより製造コストが高くなるといわれるが、コーティング組成の自由度が大きいメリットがある。

2.3 熱遮へいコーティングシステムの課題

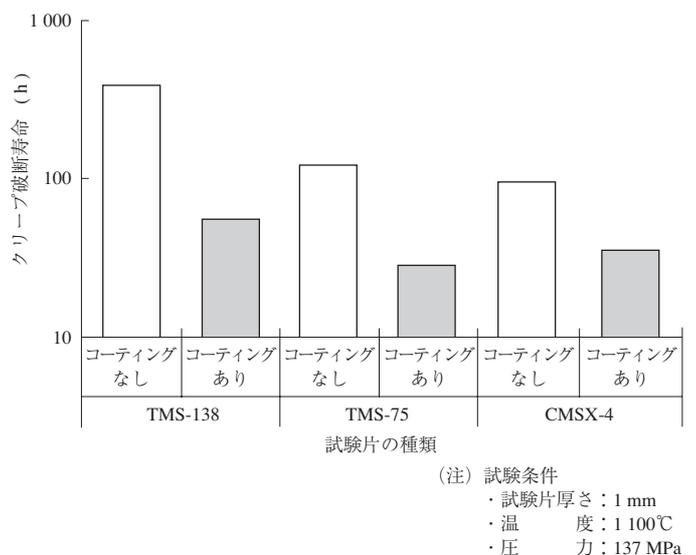
TBC システムはトップコートとボンドコートからなる複雑なシステムであるため劣化原因は多岐にわたる。TBC システムの劣化原因としては、

- (1) ボンドコートの酸化皮膜 (Thermally Grown Oxide : TGO) の成長による基材 / TGO 間のはく離^{(14), (15)}
- (2) 酸化や基材への内部拡散によるコーティング中のアルミ欠乏で TGO がち密なアルミナから変質することによる TGO / トップコート間のはく離⁽¹⁶⁾
- (3) Thermo-Mechanical Fatigue (TMF) によるボンドコートの割れとそれに起因する基材の損傷⁽¹⁷⁾
- (4) トップコート表面に低融点の CMAS (Calcium, Magnesium, Aluminum, and Silicon) がたい積することに起因するトップコートのはく離⁽¹⁸⁾

などが挙げられる。このように TBC システムの劣化原因は多岐にわたるが、ボンドコートの特性が重要であることが分かる。

一方、ボンドコートと基材間の元素の相互拡散に起因する 2 次反応層 (Secondary Reaction Zone : SRZ) の形成⁽¹⁹⁾ も近年注目されている。SRZ は第 3 図に示すように、ボンドコート直下に形成され、特に Re などの重金属を多量に含む先進 Ni 基超合金に顕著である。

第 4 図に Ni 基超合金 TMS-138, TMS-75 および CMSX-4 の厚さ 1 mm の試験片において、温度 1 100°C, 圧力 137 MPa の条件下でクリープ寿命に対するアルミ拡散コーティングの影響を示す⁽²⁰⁾。いずれの合金においてもコーティングの適用によってクリープ寿命は大きく低減し、コーティングなしの寿命の約 15 ~ 40% になる。筆



第 4 図 Ni 基超合金 TMS-138, TMS-75, CMSX-4 のクリープ寿命に対するアルミ拡散コーティングの影響⁽²⁰⁾

Fig. 4 Creep rupture life at 1 100°C -137 MPa of bare and aluminide coated TMS-138, TMS-75 and CMSX-4⁽²⁰⁾

者らは寿命低減の原因が SRZ 成長による有効断面積の減少であることを定量的に明らかにした⁽²⁰⁾。今後のタービン翼は冷却効率の向上のために薄肉化が進み、Re を多量に含む先進合金が適用される傾向があることから SRZ 形成の抑制は解決すべき重要課題となりつつある。

また、実機への適用という点では、非破壊検査技術の確立が期待される。非破壊検査技術については、「ナノコーティング技術プロジェクト」のなかで、東京大学によって、蛍光分光による研究が進められている⁽²¹⁾。

3. ボンドコートの研究開発動向

ボンドコートに関する最近の研究動向を第 1 表に示す。大きく分けると、ボンドコートの耐酸化性向上 (TGO の成長抑制) を目的としたものと基材との相互拡散の抑制 (SRZ の形成抑制) を目的としたものに分かれる。例えば、耐酸化性向上を目的とした研究では、① MCrAlY への Pt⁽²²⁾ や Cr, Si, Y, Hf, Re, Ta などの添加⁽²³⁾ ② NiAl, PtAl コーティングへの Hf, Zr などの添加⁽²⁴⁾ ③ アルカリ土類金属の添加⁽²⁵⁾、などがある。

一方、基材との相互拡散の抑制を目的とした研究では、① Ru あるいは Ru 合金を基材表面に付着させた後アルミナイズする方法^{(26), (27)} ② ボンドコートと基材の間に σ 相などの熱力学的に安定な層を設ける拡散バリアコーティング⁽²⁸⁾ ③ 化学ポテンシャル勾配を制御する Pt 改良型 $\gamma + \gamma'$ コーティング⁽²⁹⁾ ④ 基材と熱力学的に平衡

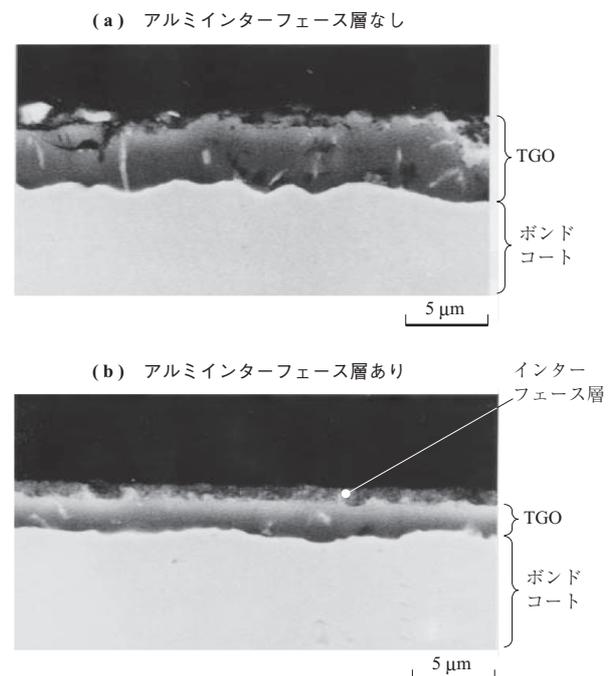
第1表 最近のボンドコート研究動向
Table 1 Recent research on bond coats

手 段	コーティング種類	目 的	研 究 機 関	参考文献番号
ボンドコート 自体の 材料開発	MCrAlY + Pt 添加	耐酸化性向上	Chromalloy UK Ltd. など	(22)
	MCrAlY - Re	機械特性改善	Siemens	(23)
	NiAl, NiPtAl + Hf, Zr	耐酸化性向上	Oak Ridge National Lab. など	(24)
	NiAl + Ca, Mg, Ba	耐酸化性向上	GE	(25)
	Ru 合金 + アルミナイズ	基材との相互拡散抑制, 耐酸化性向上	GE, Michigan Univ., IHI	(26), (27)
	基材 γ' 相 (溶射など)	基材との相互拡散抑制	NIMS	(30)
ボンドコート/ 基材界面拡散バリア	Pt - $\gamma + \gamma'$	基材との相互拡散抑制, 相安定性	RR/Chromalloy UK Ltd. など	(29)
	σ 相 (めっきなど)	基材との相互拡散抑制	北海道大学	(28)
トップコート/ ボンドコート 酸素バリア	Al-O-N (スパッタリング)	基材との相互拡散抑制	Aachen Univ. of Tech.	(3)
	アルミナ (CVD)	耐酸化性向上	National Cheng Kung Univ. など	(3)
	アルミナ (EB-PVD)	耐酸化性向上	株式会社日立製作所, BUAA, DLR, JFCC-IHI	(3)

する tie-line 合金をコーティング材として選定することでコーティング/基材間の元素の相互拡散を防ぐコーティング^{(30), (31)}, などが代表的なものとして挙げられる. 耐酸化性やクリープ特性・疲労特性など機械特性とのバランスから先進 Ni 基超合金に適したバリアコーティングを選定, 改良することが, 今後の課題である.

また, ボンドコートの耐酸化性向上を目的としたもので, トップコート/ボンドコート界面へアルミナ層 (以下, インターフェース層と呼ぶ) を付与して界面制御する方法もある. JFCC と IHI は, 「ナノコーティング技術プロジェクト」のなかで, このインターフェース層について研究を進めている. 成膜するインターフェース層のアルミナは容易に組織制御でき, ボンドコートの酸化が抑制される.

第5図に EB-PVD によって α -インターフェース層を適用した CoNiCrAlY 皮膜と適用していない皮膜の 1100°C, 200 時間酸化試験後の断面写真を示す⁽³⁾. インターフェース層を適用した試料では適用していない試料に比べ, 40%近く TGO 厚さが減少することが確認されている. EB-PVD による方法はトップコートの製造と同じ装置を使う利点もある. 前述のように, 実際の TBC のはく離においてはさまざまな因子が関係する. このため, TGO 厚さが減少した結果のみからアルミナインターフェース層を適用した TBC のはく離挙動を論ずるのは困難である. しかし, EB-PVD によるアルミナインターフェース層の付与によって, はく離要因の一つである TGO 成長を抑制できることが明らかにされている.



(注) 試験条件
・温度: 1100°C
・時間: 200 h

第5図 酸化試験後の CoNiCrAlY 皮膜の表面断面写真⁽³⁾
Fig. 5 Cross sections of CoNiCrAlY bond coating after high temperature oxidation test at 1100°C for 200 hours⁽³⁾

4. 結 言

現在, TBC システムは航空ジェットエンジンの高圧タービン翼などへの適用が有効な技術となっている. しかし, トップコートとボンドコートからなる複雑なシステムであるため劣化原因は多岐にわたる. 実機への適用という点では, そのさらなる信頼性向上や劣化メカニズムに対する理解, 非破壊検査技術の確立が望まれる.

一方, 本文で述べたように我が国においても優れた特性

が期待できるコーティング技術が多数出始めている。今後、残された課題を解決することで実機への適用を進めたい。先進 Ni 基超合金や新冷却技術とともにコーティング技術を進化させることで、さらなる航空エンジンの性能向上や部品寿命の延伸の実現が期待できる。

— 謝 辞 —

本稿をまとめるに当たっては、独立行政法人物質・材料研究機構 (NIMS), 財団法人ファインセラミックスセンター (JFCC) の関係各位から多くのご助言とご協力をいただきました。ここに記し、深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 竹川光弘, 荒井幹也, 細谷昌厚, 正木彰樹: 航空エンジン用タービンディスク材料開発の現状と課題 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告 第 42 巻 2001 年 7 月 pp. 183 - 188
- (2) 高橋 聡, 石毛健吾: 航空エンジン用超合金の現状と課題 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告 第 47 巻 2006 年 11 月 pp. 305 - 311
- (3) 松永康夫, 松本晃一, 茂垣康弘, 佐々 正, 松原秀彰: 航空機ジェットエンジンシステム セラミックス 第 39 巻第 4 号 2004 年 4 月 pp. 286 - 290
- (4) 細谷昌厚, 青木祥宏: 航空エンジン用超合金の将来 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告 第 47 巻 2006 年 11 月 pp. 313 - 321
- (5) 小泉 裕, 張 建新, 小林敏治, 横川忠晴, 原田広史, 青木祥宏, 荒井幹也: 白金族元素ルテニウムを含む次世代 Ni 基単結晶超合金の開発 日本金属学会誌 第 67 巻第 9 号 pp. 468 - 471
- (6) Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, J. X. Zhang, M. Osawa and H. Harada : Development of Next-Generation Ni-Base Single Crystal Superalloys Superalloys 2004 (2004. 9) pp. 35 - 43
- (7) 宮澤宏治, 夏村 匡: TBC タービン翼の研究開発 第 2 回環境適合次世代超音速推進システムシンポジウム予稿集 2004 年 6 月
- (8) 満岡次郎, 小林健児, 小見淳介: ESPR プロジェクト研究総括 石川島播磨技報 第 44 巻第 4 号 2004 年 7 月 pp. 251 - 253
- (9) 吉葉正行: ガスタービン用耐熱コーティング (1) 日本ガスタービン学会誌 第 25 巻第 97 号 1997 年 6 月 pp. 57 - 64
- (10) N. P. Padture, M. Gell and E. H. Jordan : Thermal barrier coatings for gas-turbine applications Science 296 (2002. 4) pp. 280 - 284
- (11) J. Wu et al. : Low thermal conductivity rare-earth zirconate for potential thermal-barrier coating applications Journal of the American Ceramic Society 85 (2002. 12) pp. 3 031 - 3 035
- (12) K. Matsumoto, Y. Itoh and T. Kameda : EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating Science and Technology of Advanced Materials 4 (2003. 3) pp. 153 - 158
- (13) 松本峰明, 山口哲央, 松原秀彰: EB-PVD 法で合成した ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 皮膜の相安定性と熱サイクル特性 日本金属学会誌 第 69 巻第 1 号 2005 年 1 月 pp. 43 - 47
- (14) K. Bungardt, G. Lehnert and H. W. Meinhardt : U.S. Patent 3819338 (1974)
- (15) P. K. Wright : Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC Materials Science and Engineering A245 (1998. 5) pp. 191 - 200
- (16) U. Schulz, M. Menzebach, C. Leyens and Y. Q. Yang : Influence of substrate material on oxidation behaviour and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems Surface and Coatings Technology 146-147 (2001. 9) pp. 117 - 123
- (17) 斉藤大蔵, 吉岡洋明, 伊藤勝康, 岡本浩明, 石橋和利: 1100℃級ガスタービン初段動翼コーティング層の劣化・損傷解析 (2) 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告 第 46 巻 2005 年 7 月 pp. 131 - 138
- (18) W. S. Walston : Coating and surface technologies for turbine airfoils Superalloys 2004 (2004. 9) pp. 579-588
- (19) W. S. Walston, J. C. Schaeffer and W. H. Murphy : A new type of microstructural instability in superalloys - SRZ Superalloys 1996 (1996. 9) pp. 9 - 18

- (20) 佐藤彰洋, 青木祥宏, 荒井幹也, 原田広史: Ni 基単結晶超合金のクリープ寿命に及ぼすアルミ拡散コーティングの影響 日本金属学会誌 第 70 巻第 3 号 2007 年 3 月
- (21) T. Tomimatsu, S. Zhu and Y. Kagawa : Effect of thermal exposure on stress distribution in TGO layer of EB-PVD TBC Acta Materialia 51 (2003. 5) pp. 2 397 – 2 405
- (22) D. S. Rikerby, A. R. Bell and R. G. Wing : U. S. Patent No. 5667663 (1997)
- (23) W. Beele, N. Czech, W. J. Quadackers and W. Stamm : Long-term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY coating Surface Coatings and Technology 41-45 (1997. 10) pp. 94 – 95
- (24) R. Darolia and W. S. Walston : U. S. Patent No. 6190471 (2001)
- (25) J. D. Rigney, R. Darolia and W. S. Walston : U. S. Patent No. 6514629 (2003)
- (26) I. T. Spitsberg, R. Darolia, M. R. Jackson, J.C. Zhao and J. C. Schaeffer : U. S. Patent No. 6306524 (2001)
- (27) Y. Matsuoka, Y. Aoki, K. Matsumoto, A. Sato, T. Suzuki, K. Chikugo and K. Murakami : The formation of SRZ on a forth generation single crystal superalloy applied with aluminide coating Superalloys 2004 (2004. 9) pp. 637 – 642
- (28) T. Narita, S. Hayashi, H. Yukawa, M. Noguchi and M. Miyasaka : U. S. Patent 6830827 (2004)
- (29) 林 重成, 成田敏夫: 耐酸化コーティング—化学ポテンシャルと相互拡散の利用— 材料と環境 第 55 巻第 11 号 2006 年 11 月 pp. 476 – 482
- (30) 佐藤彰洋, 原田広史, 川岸京子: 先進 Ni 基超合金用コーティングの開発 日本金属学会誌 第 70 巻第 2 号 2006 年 2 月 pp. 192 – 195
- (31) 川岸京子, 佐藤彰洋, 松本一秀, 小林敏治, 原田広史, 青木祥宏, 荒井幹也: 溶射 EQ コーティングの組織安定性及び機械的特性 日本金属学会秋期 (第 138 回) 大会講演集 2006 年 9 月 p. 205