

遮熱コーティングの熱酸化検出におけるトップコート膜厚補正法

Topcoat thickness correction in detection of thermal oxidation of thermal barrier coating

福地哲生, 江藤修三, 岡田満利, 藤井智晴

電力中央研究所

T. Fukuchi, S. Eto, M. Okada, T. Fujii

Central Research Institute of Electric Power Industry

Abstract The thermally grown oxide (TGO) layer forms below the topcoat of thermal barrier coating (TBC) and is an important factor which causes topcoat delamination. The TGO layer can be detected using laser-induced photoluminescence (PL). Since the laser light and PL must transmit through the topcoat, the PL signal must be corrected for the topcoat thickness. In this report, the topcoat attenuation coefficient α was measured by comparing the PL intensities from the TGO layer in the presence and absence of the topcoat, which resulted in $\alpha=7.3 \text{ mm}^{-1}$. The topcoat thickness of TBC samples were measured using terahertz reflectometry. When the PL signals from TBC samples were corrected using the measured values of α and the topcoat thickness, the correlation between the PL intensity and heating time was improved.

1. はじめに

ガスタービン火力発電設備において、ガスタービン翼や燃焼器などの高温部品には合金製である基材を保護するために遮熱コーティング (TBC: thermal barrier coating) が施されている。TBC は Fig.1 に示すように、セラミックス製のトップコート (TC: topcoat) と合金製のボンドコート (BC: bondcoat) から成り、Ni 基合金製の基材上にプラズマ溶射で施工される。TC にはイットリア部分安定化ジルコニア、BC には NiCrAlY 合金 (又は CoCrAlY, NiCoCrAlY) が一般的に用いられている。TC 表面が接する燃焼ガス温度は 1000°C を超えるが、TBC の遮熱効果と基材の内部冷却によって、基材温度は機械的に安全な温度に保たれる。TC の厚さは $200\sim 600\mu\text{m}$ 、BC の厚さは $100\sim 200\mu\text{m}$ であり、近年においては熱効率向上のための入口温度の高温化に伴い TC の厚膜化が進んでいる。

TC 剥離は経年使用による TBC の主たる損傷劣化であり、TC 剥離に大きな影響を与える要因として、TC と BC 間の界面に形成される熱酸化物 (TGO: thermally grown oxide) の層 (以下、界面酸化層) が挙げられる。TC 剥離検査には赤外線加熱とサーモグラフィの組み合わせが通常用いられるが、検査時間がかかる。TC 剥離の可能性が高い箇所には TGO が存在することが多いことから、剥離検査を TGO 検出箇所に限定すれば剥離検査の効率化が図れる。

2. 光ルミネッセンス法の概要

界面酸化層は BC を構成する元素の酸化物から成り、BC 構成元素の中で Al は最も酸化しやすいため、界面酸化層は Al_2O_3 を多く含む。Cr は Cr^{3+} として Al_2O_3 中に混在するため、界面酸化層は $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ に似た光学的性質を示す。 $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ のエネルギー準位図を Fig.2 に示す。

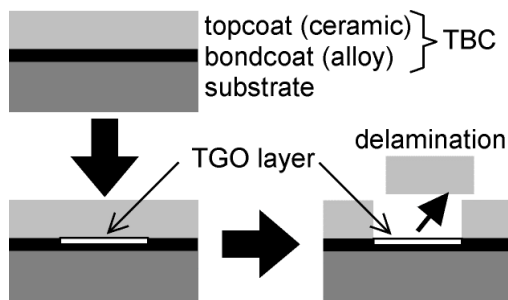


Fig. 1 Schematic diagram of TBC (thermal barrier coating) and topcoat delamination following formation of the TGO (thermally grown oxide) layer

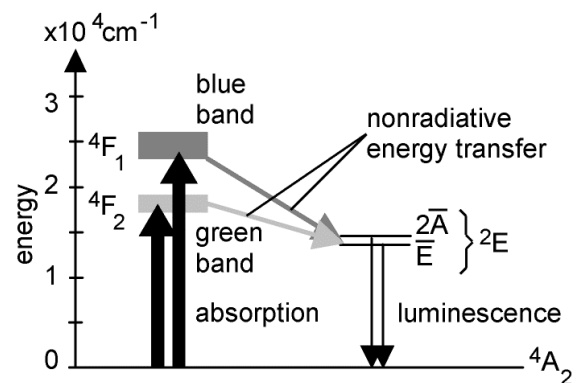


Fig. 2 Energy level diagram of $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Al₂O₃ 中の Cr³⁺ が青色または緑色の光を吸収すると、基底準位 ⁴A₂ から ⁴F₁ または ⁴F₂ へ励起され、内部エネルギー緩和を経て ²E へ遷移する。²E の放射寿命は 3ms であり、赤色の光 (R₁ 線: 694.3nm, R₂ 線: 692.9nm) を放射して ⁴A₂ へ緩和する。光ルミネッセンス (PL: photoluminescence) 法はこの性質を利用して界面酸化層中の Cr³⁺ を検出する。界面酸化層が存在しない場合、Cr は合金を形成する状態にあり、発光しない。これまでに、パルスレーザーを用いて界面酸化層中の Cr³⁺ の放射寿命などを評価し^[1,2]、連続発振レーザーを適用して励起光源の小型化を図った^[3,4]。

PL 法では、励起光 (レーザー光) と Cr³⁺ の発光が TC を透過する必要があるため、測定される PL 強度は TC の厚さに依存する。TC 厚さは部位によって異なるため、界面酸化層中の Cr³⁺ の総数に対応する信号強度を得るには、TC 厚さに対する補正が必要である。補正を行うには、TC 中の励起光と発光の減衰係数、および TC 厚さを測定する必要がある。

3. 減衰係数測定

TC 中の減衰係数を測定するために、直径 25mm、厚さ 3mm の基板上に厚さ約 100μm の BC と厚さ約 300μm の TC を施工した TBC 試験体を用いた。界面酸化層を形成するために、TBC 試験体を 1100°C において 1000hr 加熱した。その後、TC と BC の界面に応力を加えた結果、界面酸化層を境に TC が剥落し、TC 側と基板側に分割された。界面酸化層は TC 側の裏側、基板側の表側の双方に付着している。

測定実験構成を Fig.3 に示す。Nd:YAG レーザ (HC Photonics 社製, GLMP-0200A, 波長 532nm, cw, 最大出力 200mW) からの光を拡げ、ビーム径が 25mm となる位置に TBC 試験体を設置した。カットオフ波長 600nm のロングパスフィルタで TC 表面からのレーザー反射光を除去し、光ファイバを介して分光器 (Acton 社製, Spectra-Pro 2300i) および ICCD カメラ (Roper Scientific 社製, PI-MAX 1k) で PL 測定を行った。露光時間は 20 秒間 (積算時間 2 秒×10 回平均) とし、ゲインは使用しなかった。

減衰係数を得るために、界面酸化層が露出した基板側の PL 測定 (Fig.4 の配置 A) を行った後、界面酸化層が露出していない TC 側表面の測定 (Fig.4 の配置 B) を行った。レーザー波長を λ₀, PL 波長を λ_L とした場合、配置 A で測定される光強度 I_A(λ_L) は式(1)、配置 B において測定される光強度 I_B(λ_L) は式(2)で与えられる。ここで I₀(λ₀) は入射光強度、N は単位面積あたりの Cr³⁺ の数、σ(λ₀) は Cr³⁺ の吸収断面積、η は ⁴F→²E の遷移割合、C(λ_L) は光ファイバの集光率・ロングパスフィルタと光ファイバの透過率・分光器の量子効率などを含む受光効率、T(λ₀) および T(λ_L) はそれぞれ波長 λ₀ および λ_L における TC の透過率である。

$$I_A(\lambda_L) = I_0(\lambda_0) N \sigma(\lambda_0) \eta C(\lambda_L) \dots\dots\dots (1)$$

$$I_B(\lambda_L) = I_0(\lambda_0) T(\lambda_0) N \sigma(\lambda_0) \eta T(\lambda_L) C(\lambda_L) \dots\dots\dots (2)$$

配置 A, B における測定条件は同一であるため装置に起因する因子 I₀, C は不変である。また、同じ界面酸化層を対象としているため N は不変である。η, σ は Cr³⁺ の物理的性質であり、実験条件に依存しない。よって、式(1)と式(2)の比から TC の透過率が求まる。

$$T(\lambda_0) T(\lambda_L) = I_B(\lambda_L) / I_A(\lambda_L) \dots\dots\dots (3)$$

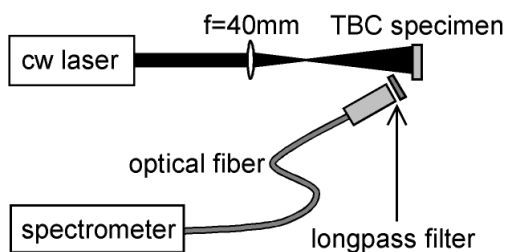


Fig. 3 Experimental setup of photoluminescence measurement of TBC specimen

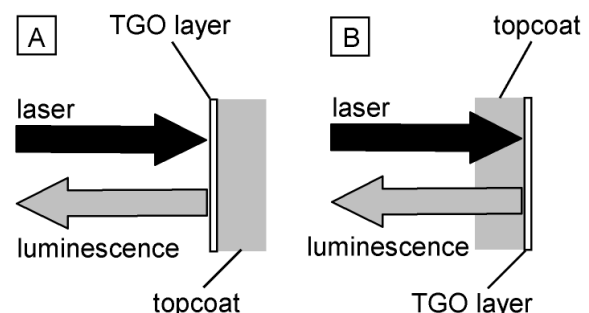


Fig. 4 Experimental setup for measurement of the attenuation coefficient of the topcoat

TC 厚さ d , 減衰係数 α , 往復の透過率 T_r は $T_r = T(\lambda_0)T(\lambda_L)\exp[-(\alpha_0 + \alpha_L)d]$ の関係にある。ここで α_0 は $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$, α_L は $\lambda_L = 694 \text{ nm}$ における減衰係数である。TC の減衰係数 α をこれらの平均値とすると, α は式(3)から求まる。

$$\alpha = -\frac{\ln(T_r)}{2d} = -\frac{1}{2d} \ln \left[\frac{I_B(\lambda_L)}{I_A(\lambda_L)} \right] \dots\dots\dots (4)$$

配置 A, B で得られた PL のスペクトルを Fig.5 に示す。配置 A における PL は配置 B における PL よりも極めて強い (TC による減衰が存在しないため), Fig.5 では配置 A において ND フィルタで PL 強度を 1% に減衰させた場合のスペクトルを示した。配置 A, B におけるスペクトルの極大値の比は 0.0127, 波長 690~698nm における積分値の比は 0.0125 であった。透過率を $T_r = 0.0126$ とすると, 式(4)から $\alpha = 7.3 \text{ mm}^{-1}$ となる。

TC 材料であるイットリア安定化ジルコニアの可視域における吸収係数は約 10 mm^{-1} であることが報告されている^[5]。しかし, これは結晶体を対象とした場合であり, プラズマ溶射された TC は空孔を含むことから, 減衰係数はこの値よりも低くなることが予想され, 上記の値 $\alpha = 7.3 \text{ mm}^{-1}$ は妥当と考えられる。

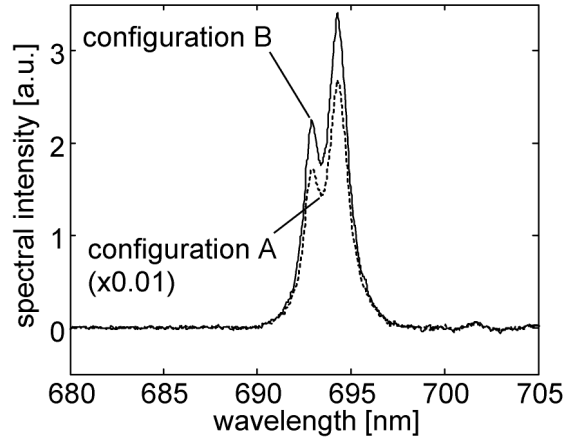


Fig. 5 Luminescence spectra of Cr^{3+} in configurations A and B shown in Fig. 4 (the spectrum for configuration A was measured by attenuating the laser light and photoluminescence with a ND filter)

4. TC 膜厚補正法

同一の界面酸化層 (単位面積あたりの Cr^{3+} の数 N が同じ界面酸化層) が形成された場合, TC が膜厚が大きいくほど TC 中の減衰が大きくなり, 測定される PL 強度は小さくなる。ガスタービン翼などに施工されている TBC の TC 膜厚は部位によって異なるため, 界面酸化層の形成状況を把握する (N に比例する値を得る) には TC 膜厚に対する補正を行う必要がある。

式(2)および式(4)から, PL 強度の TC 膜厚 d に対する依存性は式(5)となり, これの差分から, TC 厚さ変化 Δd ($\Delta d \ll d$) に対する PL 強度の相対変化 $\Delta I/I$ は式(6)で表される。

$$I(\lambda_L) = I_0(\lambda_0) N \sigma(\lambda_0) \eta C(\lambda_L) e^{-2\alpha d} \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta I(\lambda_L) / I(\lambda_L) = -2\alpha \Delta d \dots\dots\dots (6)$$

TC の減衰係数を $\alpha = 7.3 \text{ mm}^{-1}$ とすると, 例えば TC 膜厚が $\Delta d = 10 \mu\text{m}$ 増すと, PL 強度は 15% 減少する。

TC 膜厚に対する補正を行うには, 基準 TC 膜厚値 $d^{(0)}$ を決める。次に, 部位 j における TC 膜厚 d_j を他の手段で測定し, 同時に PL 測定を行う。部位 j で得られた PL 強度 I_j を式(7)に基づき, $d^{(0)}$ に相当する強度 $I_j^{(0)}$ に変換する。ここで, $I_j^{(0)}$ は部位 j の TC 膜厚が $d^{(0)}$ であったと仮定した場合の PL 強度に相当する。

$$I_j^{(0)}(\lambda_L) = I_j(\lambda_L) \exp[2\alpha(d_j - d^{(0)})] \dots\dots\dots (7)$$

5. TC 膜厚補正結果

一例として, 温度 1100°C において 200hr, 1000hr 加熱した TBC 試験体, および加熱しなかった試験体からの PL 強度の測定結果を TC 膜厚に対して補正した。個々の TBC 試験体の TC 膜厚測定にはテラヘルツ (THz: terahertz) 波を用いた。

THz 波イメージング装置 (Picometrix 社製, T-Ray 4000, 周波数帯域約 0.1~約 1.2THz) を用いて SUS 板および各 TBC 試験体からの反射波形を測定した結果を Fig.6 に示す。SUS 板は完全導体と見なせるため (反射係数 $r = -1$), 反射波形は入射波形を反転させたものに相当する。ここで S は TC 表面, R1 は TC 裏面からの反射波, R2 は TC 中を 2 往復する多重反射波であり, 時間軸は S の到達時間が $t=0$ となるように調整した。S と R1 の時間差 Δt は THz 波が TC 中を 1 往復する (距離 $2d$ を伝搬する) 時間に相当することから, TC 膜厚 $d = c\Delta t / 2n$ が得られる。ここで n は THz 帯における

TC の屈折率で、 $n=4.8$ である^[6]。なお、加熱時間 1000hr の TBC 試験体は上記 3. の減衰係数測定に用いたもの (TC 側) であり、TC の裏面が TC と空気の界面となっている。他の TBC 試験体の TC の裏面は TC と合金の界面となっているため、反射係数の符号が異なり、その結果 R1 の極性が逆になっている。

各 TBC 試験体からの反射波 S と R1 の時間差 Δt 、加熱しなかった TBC 試験体の TC 膜厚値 $d^{(0)}$ に対する TC の相対膜厚値 $d-d^{(0)}$ 、および PL 強度の補正係数を $y=\exp[2\alpha(d-d^{(0)})]$ を Table 1 に示す。ここで、 $\alpha=7.3\text{mm}^{-1}$ とした。式(7)から、 y は TC 膜厚が $d^{(0)}$ であった場合の PL 強度 $I^{(0)}$ を求める際に、測定した強度 I に乗算する係数である。例えば、加熱時間 200hr の TBC 試験体の TC 膜厚は加熱しなかった TBC 試験体よりも大きく、見かけの PL 強度が低くなるが、1.28 倍することで補正できる。

各 TBC 試験体からの PL 強度の測定結果、および TC 膜厚補正を行った結果を Fig.7 に示す。補正の結果、加熱時間と PL 強度の関係は線形により近い形となった。界面酸化層の成長速度が一定であれば、 Cr^{3+} の総数は加熱時間に比例して増加するため、線形性は妥当であると考えられる (界面酸化層の成長はいずれ飽和するが、加熱温度 1100°C においては加熱時間 1000hr において飽和に達していないと思われる)。

Table 1 Correction factor of TBC specimens

heating time [hr]	time difference Δt [ps]	relative thickness $d-d^{(0)}$ [μm]	correction factor $y=\exp[2\alpha(d-d^{(0)})]$
0	10.78	0	1.00
200	11.33	17	1.28
1000	10.70	-2.5	0.96

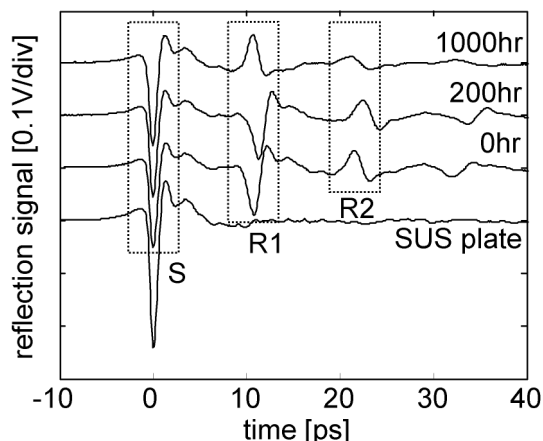


Fig. 6 Waveforms of terahertz waves reflected from SUS plate, unheated TBC specimen, and TBC specimens heated at 1100°C for 200, 1000 hr (S: surface reflection, R1: backside reflection, R2: multiple reflection)

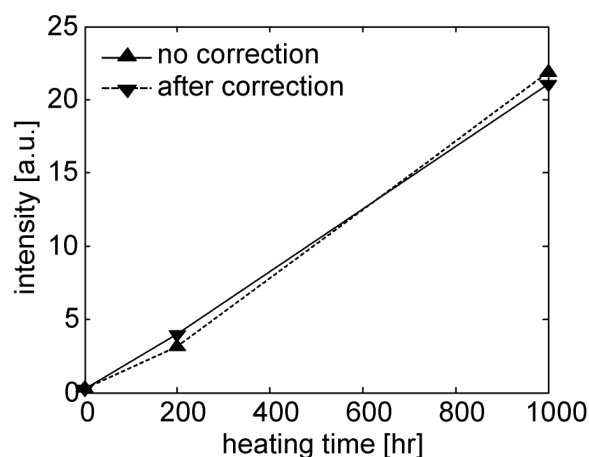


Fig. 7 Photoluminescence intensity from unheated TBC specimen and TBC specimens heated at 1100°C for 0, 200, 1000 hr, showing result before and after topcoat thickness correction

6. おわりに

光ルミネッセンス (PL) 法による遮熱コーティング (TBC) の界面酸化層検出におけるトップコート (TC) 膜厚補正法を考案した。同一の界面酸化層に厚さ 300 μm の TC がある場合とない場合の PL 強度を比較することによって、TC の減衰係数 $\alpha=7.3\text{mm}^{-1}$ を得た。この値およびテラヘルツ波を用いて測定した TC の膜厚値に基づき、1100°C において加熱した TBC 試験体からの PL 強度を補正した結果、PL 強度と加熱時間の関係はより線形性に近い形となった。

参考文献

- [1] 福地, 他: 電気学会論文誌 A, Vol. 133, No. 7, pp. 402-407 (2013)
- [2] 福地, 他: 第 30 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, PE-6, pp. 88-89 (2012)
- [3] 福地, 他: 電気学会論文誌 A, Vol. 133, No. 11, pp. 565-571 (2013)
- [4] 福地, 他: 第 31 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, C-4, pp. 30-31 (2013)
- [5] D. Wright et al: Journal of Material Science, Vol. 8, pp. 876-882 (1973)
- [6] 福地, 他: 電気学会論文誌 A, Vol. 132, No. 2, pp. 166-172 (2012)