超合金を凌駕せよ!次世代を狙う耐熱材料と皮膜の現状と将来展望

環境遮蔽コーティングの現状と 将来展望

1. はじめに

特負

航空機エンジンのタービン入口温度の高温化は、燃焼効率 向上(CO₂排出量削減)に有効な手法の一つである.しか し、ノズルやブレード等のタービン部材は、その耐用温度を 遙かに超える高温の燃焼ガスに曝されるため、大量の圧縮空 気による冷却が不可欠となる.そのため,燃焼制御技術に加 えて, 耐熱性に優れる部材を用いることにより, 部材冷却効 率の向上を図ることでエンジン燃費の削減とNO_xの発生を 抑制する取り組みが精力的になされてきた.中でも,SiC 繊 維強化 SiC マトリックス複合材 (SiC_f/SiC_m)は,現用の耐熱 合金よりもはるかに軽量で耐熱性に優れることから、次世代 航空機エンジン部材の切り札として その適用が世界レベル で検討されている.近年,SiC_f/SiC_mが民間機用航空機エン ジンのホットセクション部品の一部に搭載され始め、今後も さらに多くの部位への適用が計画されていることから⁽¹⁾⁽²⁾, 時代はまさに金属から SiC_f/SiC_mへの"材料変革期"に入っ たといっても過言でない.しかし、SiC_f/SiC_mを約1100℃以 上の水蒸気を含む燃焼環境下に曝すと、SiC_f/SiC_mの酸化に より生成したシリカが揮散・消失するため、部材の著しい減 肉が進行する $^{(3)(4)}$. そのため、 SiC_f/SiC_m を上記部品に適用 するためには、環境遮蔽コーティング(EBC: Environmental Barrier Coating)が不可欠となる. また, SiC_f/SiC_mを構 成する耐熱性 SiC 繊維の耐用温度は約1400℃であるため, SiC 繊維がそれ以上の高温環境下に曝される場合は、SiC_f/ SiC_mといえども冷却が必須となる.したがって、部材の耐 久性を向上させ、しかも、冷却空気量のさらなる低減により エンジン燃費を飛躍的に削減するためには, EBC において も部材内への熱の流入を抑える遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)機能を併せ持つことが望まれる.

しかし, EBC 性能が"素材"と"微細組織(プロセス制御 因子)"に強く依存するにも関わらず,そもそも"素材固有 の環境遮蔽性"に関する情報が決定的に不足しているため, 性能向上に対する取り組みは未だ試行錯誤的である.我々 は、膜中の物質移動機構を明らかにするため、モデル膜とし て焼結体から切り出した多結晶体ウェハを用いて高温環境下 において酸素透過試験を実施し、酸素ポテンシャル勾配 $(d_{\mu 0})$ 下における酸化物中の物質移動を評価・解析してき た⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾.モデル膜を使用することにより、膜を介した $d_{\mu 0}$ や拡散距離が一定となることに加えて、物質移動に大きな影 響を及ぼす微量成分の制御が容易になるため、膜本来の環境 遮蔽性能を正確に把握することができる.また、酸素透過試 験の場合は、膜の上下面が気相と接することから、基本的に 高酸素分圧(P_{02} (hi))側表面においては酸素分子の解離・吸 着が進行し、低酸素分E(P_{02} (lo))側表面ではその逆反応が 進行するため、より単純化して物質移動を考えることができ る.

北

畄

諭*

本稿では、SiC_f/SiC_m用のEBCに関する最近の技術動向 について紹介する.また、EBC候補素材中の物質移動デー タを基に環境遮蔽性と構造安定性に優れるEBCを設計する 方法について述べるとともに、より過酷環境下にSiC_f/SiC_m を適用する際に要求される新たなEBC機能について紹介す る.

2. EBC の技術動向

EBCには優れた環境遮蔽性や熱機械的耐久性を併せ持つ ことが要求される.そのため、通常、EBCを多相積層構造 にすることで各層毎に機能を分担させてEBC全体として優 れたパフォーマンスを発現させる手法がとられる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.例 えば、近年実用化されたEBCは、SiC_f/SiC_m 基板側から順 に、結合層/熱応力緩和層/酸素・水蒸気遮蔽層として機能さ せる目的でSi層/[BSAS(Barium-strontium alumino-silicate)—ムライト混合層/BSAS層]からなる多相積層構造を 有する⁽²⁾.しかし、このBSAS系EBCはプラズマ溶射法に より形成されており多孔質であるため、燃焼環境中の腐食種 (酸素や水蒸気)がEBC中の空隙を介して高速拡散し、下地 Si 結合層を酸化させてシリカを生成する.このシリカが上 層中のBSAS 相と接触すると、1300℃付近で共融点を有す

* 一般財団法人ファインセラミックスセンター;主幹研究員(〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1) Current State and Future Prospects of Environmental Barrier Coatings; Satoshi Kitaoka (Japan Fine Ceramics Center, Nagoya) Keywords: environmental barrier coatings, thermal barrier coatings, diffusions, grain boundary calcium-magnesium alumino-silicate (CMAS), thermal energy reflection 2010年2月日日日 愛聞日日日日 2020 (meterin 58, 2873)

2019年2月18日受理[doi:10.2320/materia.58.387]

る融液が生成するため、その温度以上の燃焼ガス環境下に EBC が曝されると、高速ガス流により EBC が吹き飛ばされ るとともに、EBC 内に融液が浸透し積層構造の崩壊に至 る⁽¹¹⁾.このことは、融液生成温度以上の環境下において EBC を使用するのは困難であることを示唆する.

そこで、我々は耐熱性 SiC 繊維の耐用温度(1400°C)で実 用的に使用可能な EBC の開発に取り組んでいる. EBC 構成 相の選定において重要なのは、1400°Cを越える燃焼ガス環 境下における化学的安定性と SiC_f/SiC_m 基板との熱膨張係数 差を把握することである. Klemm⁽¹²⁾は、様々な耐熱材料に 対して実際の燃焼ガス環境を模擬したバーナーリグ試験を実 施し、燃焼ガス中の水蒸気による供試材の揮散・減肉速度と 熱膨張係数との関係を定量的に評価した. その結果、Ybシ リケート(Yb₂SiO₅, Yb₂Si₂O₇)が耐水蒸気揮散性に優れ、特 に Yb₂SiO₅が非常に優れることを示すとともに、Yb₂Si₂O₇ の熱膨張係数は SiC_f/SiC_m 基板と同等であるが、Yb₂SiO₅の それは若干大きいことを明らかにした. また、Yb シリケー トは室温から高温まで体積変化を伴う相転移が無い. 以上の ことから、Yb シリケートは EBC の水蒸気遮蔽層として極 めて有望であると考えられている.

酸素遮蔽性に優れる多相積層構造 EBC を設計する場合, 上述した素材適合性の観点に加えて,構成する各酸化物層の 酸素遮蔽性や層中の物質移動機構を理解しておくことも重要 である.高温 $d_{\mu 0}$ 下に曝された酸化物層においては,Gibbs-Duhem 式に従い,酸化物イオンには P_{02} (hi)側から P_{02} (lo) 側方向に移動する駆動力が,カチオンにはその逆方向の駆動 力が作用する.その結果,酸化物層を介した酸素透過は,酸 化物イオンの移動だけでなく,カチオンの移動によっても進 行しうる.カチオンの移動は,相分解と多相積層構造の崩壊 をもたらすことから,EBC の構造安定性を向上させるに は、カチオンの移動を抑制することが極めて重要となる.

我々は、代表的な耐熱性酸化物(Ybシリケート、ムライ ト,アルミナ)に対して,酸素トレーサー(18O2)を用いた酸 素透過試験を実施し、試験後の層断面を二次イオン質量分析 法にて 180 の分散状態を評価した結果,いずれも粒界を介し て酸化物イオンが高速拡散することを確認した.そこで、本 稿では、試験片形状や結晶サイズに依存せず、粒界特性にの み依存するパラメータの「単位粒界長さ当たりの酸素透過係 数」を用いて議論する. また, 酸素透過データ⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾を基に, 任意の温度, d_{mo}下における酸素透過係数を計算で求める手 法も構築しており、単層の酸素透過係数の計算値が実測値と よい対応を示すことを確認した.図1に、 $P_{02}(hi)/P_{02}(ho)$ =10⁵ Pa/10⁻⁸ Pa のときの耐熱性酸化物の酸素透過係数(計 算値)と温度との関係を示す.1400℃付近での使用を想定し た場合、酸素遮蔽性に最も優れるのはムライトであるのがわ かる. また,酸素透過係数の酸素分圧勾配依存性デー タ⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾より,酸化物層中を移動するカチオン種とその価数 を決定することができ、アルミナとムライトの場合は Al3+ イオンが、Ybシリケートの場合はYb³⁺イオンが移動する ことを明らかにした. Yb シリケートとムライトの主構成成



図1 酸素ポテンシャル勾配下に曝された酸化物層の 単位粒界長さ当たりの酸素透過係数の温度依存 性: $P_{02}(hi)/P_{02}(ho) = (10^5 Pa)/(10^{-8} Pa), O =$ 酸化物イオン, M =カチオン.



図2 開発 EBC の積層構造模式図.

分である Si⁴⁺ イオンの拡散は,その他のイオン種に比べて 十分に遅く,酸素透過にはほとんど寄与しない.さらに,任 意の温度, $d_{\mu 0}$ 下に曝された酸化物層内の構成イオン種の化 学ポテンシャル,酸素透過に関与する構成イオン種の粒界拡 散係数と流束を推定することも可能である⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾.したがっ て,これらの物質移動パラメータを用いれば,EBC の酸素 遮蔽性と構造安定性に関する要求性能を満たすための構造情 報(例えば,結晶粒径,層厚等)を得ることができる.

以上の情報を基に,我々が提案したEBC構造(図2)は, SiC_f/SiC_m基板側から順に,結合層/酸素遮蔽層/水蒸気遮蔽 層/熱衝撃緩和層(遮熱層)としての機能を付与した,SiAION 層/ムライト層/Yb₂Si₂O_でYb₂SiO₅ 傾斜層/セグメント構造を 有する Yb₂SiO₅ 層からなる.ここで、Yb₂SiO₅ は耐水蒸気 揮散性に非常に優れ、かつ、現行の耐熱合金用遮熱コーティ ング素材のY2O3 添加 ZrO2 よりも低熱伝導であることから 遮熱層としても有望であるが⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾,その熱膨張係数は図2 のEBC構成層の中で最大である⁽¹²⁾.そこで、多相積層 EBCの最表面層(トップコート)の Yb₂SiO₅ 遮熱層を多孔質 セグメント(縦割れ)構造にすることで、エンジンの起動・停 止に伴う厚さ方向の急峻な温度変化に伴い誘起されるひずみ の緩和を図っている.一方,ガス遮蔽性が要求される下地の 水蒸気遮蔽層や酸素遮蔽層は緻密質でなければならない. そ こで、水蒸気遮蔽層には、耐水蒸気揮散性が比較的良好で熱 膨張係数が SiC_f/SiC_m に近い Yb₂Si₂O₇ を基板側に配置し, トップコート側が Yb₂SiO₅ になるように傾斜組成にした. さらに、下地の酸素遮蔽層には、EBC 構成層の中で最も酸 素遮蔽性に優れるムライトを配置した. 高温の d_{u0} 環境下に ムライト層を曝すと層中を Al イオンが外方向に拡散するた めに、下地結合層側において Al 成分が欠乏しムライト層が 分解する⁽⁶⁾. そこで、ムライト層の構造安定化を図るために、 Si よりも耐熱性に優れ、かつ、Al イオンの供給機能を有す る SiAlON を結合層に配置した. また, SiAlON 層に含まれ る窒素の存在により, SiAION 中の AI が欠乏しても結晶構 造が維持されるため、SiO₂(Cristobalite)の生成を抑制する ことが期待できる. ちなみに, Cristobalite は β (高温相) $\rightarrow \alpha$ (低温相)転移により大きな体積変化を伴うことから, Cristobalite 層の成長は EBC の剥離を誘発するため避けなけ ればならない. なお, 図2のEBCにおいては, Yb₂Si₂O₇層 ―ムライト層界面の共晶温度が最も低く1500℃であるが、 1400℃の想定使用温度よりも十分に高いことから耐熱性に ついては問題ない.

図2のEBCを構成する複合酸化物は、それを構成する2 種酸化物の蒸気圧が大きく異なる(incongruent 蒸発).例え ば、Yb-Si-O系の場合、SiOの平衡蒸気圧は YbOのそれの 約5桁も大きい.そのため、プラズマ溶射法の様に原料を 一旦溶解させたものを基板に照射してコーティングすると、 得られる膜の組成が原料と大きく異なることが問題となる. 例えば、Yb₂Si₂O₇粉末を大気圧プラズマ溶射すると、得ら れる膜は Yb₂Si₂O₇ と Yb₂SiO₅からなる混相組織となり⁽¹⁶⁾、 ムライトの場合は、アルミナとムライトの混相組織となる.

EBC の環境遮蔽性は、微細組織(プロセス制御因子)に強 く依存する.我々は、構成する2種酸化物の蒸気圧の独立 制御が可能なダブル電子ビーム PVD 法(図3)を用いて、図 2の多相積層 EBC の各構成層に要求される微細組織を高度 に制御する技術を開発した。例えば、Yb₂Si₂O₇ 層を形成す る場合、2種類の多孔質焼結体(Yb₂O₃,SiO₂)を電子ビーム により独立に溶解させることで、各焼結体溶融面からの揮散 ガスの発生量を任意制御し、基板上に Yb₂Si₂O₇ 層を形成し た⁽¹⁷⁾.この際、基板をレーザー等により1000℃以上に加熱 しながらコーティングすることで、緻密質の結晶相にしてい る.また、Yb₂SiO₅トップコートのセグメント構造は、蒸着 速度を高め安定結晶面に優先配向させることで形成すること



図3 レーザー加熱機構付きダブル電子 PVD 成膜装置 の概念図.

ができる.さらに,基板を回転しながら成膜することで, Shadowing効果によりセグメントの間隙を広くし,かつ, 各セグメントを多孔質にすることができる(遮熱性の向上). 実際に,これらの方法により形成した多相積層 EBC は,優 れた熱サイクル性を有することが実証されている.

近年では、タービン入口温度の高温化に伴い、EBC に火 山灰 · 砂等の溶融物 (CMAS: Calcium-magnesium alumino-silicate)に対する耐性も要求されている. トップコート 表面に付着した CMAS はトップコートと反応し、その一部 がセグメント間隙に浸透する. EBC 冷却時には、トップコ ート表面—CMAS 固化層間やセグメント間が CMAS 反応層 を介して強固に融着する. CMAS 固化層や緻密質浸透層の 破壊靭性は共に小さいため、冷却時に浸透層界面付近におい て誘起されるひずみによりき裂が生成・伝播し、その結果と して、熱サイクル毎にトップコートが減肉すること等が問題 となる⁽¹⁰⁾. Yb₂SiO₅の耐CMAS性は, BSASやYb₂Si₂O₇ よりも優れることが知られている⁽¹⁰⁾.これは、Yb₂SiO₅層 が CMAS と反応し Ca 成分を多く含む Apatite 等を形成す ることで、CMAS 中の融液残量が大幅に低減するため、セ グメント間隙へのさらなる融液の浸透が抑制される. その結 果として、熱サイクルに伴うトップコートの減肉量が低減し 耐 CMAS 性が向上する. しかし, Yb₂SiO₅の耐 CMAS 性は 耐熱合金用 TBC 素材の Gd₂Zr₂O₇ よりも劣ることから⁽¹⁰⁾, 図2のEBCにおいても、耐CMAS性により優れた素材を トップコートに付与する必要があると考えている.

3. EBC の将来展望

EBC に高温熱源からの輻射熱エネルギーを効果的に反射 する機能を付与できれば、EBC 内への熱の流入を抑え SiC_f/ SiC_m 内温度の上昇を防ぐことが可能となり、その結果とし て、SiC_f/SiC_mの酸化劣化を飛躍的に抑制できるものと期待



輻射熱エネルギー反射機能を有する次次世代 図 4 EBC の構造模式図.

される. また, トップコートを低熱伝導にすることは, 遮熱 性能向上の観点からは有効であるが、その結果として、トッ プコート表面温度が上昇し、CMAS による反応劣化を加速 させる可能性がある.輻射熱反射によりトップコート温度の 上昇が抑制できれば、耐 CMAS 対策にもなりうる. 香川ら は, 高温において輻射熱反射機能と環境遮蔽機能を併せ持つ EBC 構造を提案している(図 4)⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. 輻射熱反射機能は, 屈折率差が大きく、かつ、高温でお互いが反応しない二種類 の耐熱性酸化物を数100 nmの厚さで交互に積層させること で発現しうる.これまでに,水蒸気揮散性に優れる Al 固溶 Y₂Ti₂O₇(高屈折)と酸素遮蔽性に優れる α-アルミナ(低屈折) からなる組み合わせについて検討してきた結果、光学的に平 滑な異相界面が得られれば輻射熱反射機能が発現しうること 等を明らかにした.なお、図4のように輻射熱反射機能を トップコートに持たせると CMAS の付着や汚れ等によりそ の機能が消失することが懸念される. CMAS や EBC 構成酸 化物は対象とする温度域の波長に対してほぼ透過であること から、この周期積層構造を EBC 内に配置することにより、 CMAS 付着による機能低下を回避できるものと考えられる.

4. おわりに

次世代航空機エンジン部材への適用が期待される SiC_f/ SiC_mの耐久性向上に不可欠な EBC に関する最近の技術動向 について述べるとともに、今後の EBC に期待される新たな 機能について紹介した.最後に,丈夫な EBC を設計するた めには,素材適合性の観点だけでなく,構成層内の物質移動 の定量的評価に基づく精密制御が極めて重要であることを強 調したい.

本研究の一部は、JSPS 科研費新学術領域研究「ナノ構造

情報」(JP25106008), JST-ALCA, 総合科学技術・イノベ ーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム) 【革新的構造材料】,並びに,文部科学省委託事業ナノテクノ ロジープラットフォーム(東京大学)の支援を受けて実施した ものである.

文 献

- (1) T. Kellner: GE Reports, Jul., 13(2016).
- (2) K. L. Luthra: Ceramic Leadership Summit 2011, Aug., 2 (2011). http://ceramics.org/wp-content/uploads/2011/08/ gs1-emerging-apps-ge-luthra.pdf
- (3) E. J. Opila: J. Am. Ceram. Soc., 86(2003), 1238–1248.
- (4) E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers and E. H. Copland: JOM, 58(2006), 22-28.
- (5) S. Kitaoka: J. Ceram. Soc. Jpn., **124**(2016), 1100–1109.
- (6) S. Kitaoka, T. Matsudaira, D. Yokoe, T. Kato and M. Takata: J. Am. Ceram. Soc., 100(2017), 3217-3226.
- (7) M. Wada, T. Matsudaira, N. Kawashima, S. Kitaoka, D. Yokoe and M. Takata: Acta Mater., 135(2017), 372-378.
- (8) T. Matsudaira, S. Kitaoka, N. Shibata, Y. Ikuhara, M. Takeuchi and T. Ogawa: Acta Mater., 151 (2018), 21-30.
- (9) D. L. Poerschke, J. S. Van Sluytman, K. B. Wong and C. G. Levi: Acta Mater., 61(2013), 6743-6755.
- (10) D. L. Poerschke, E. W. Jackson and C. G. Levi: Ann. Rev. Mater. Res., 47 (2017), 297-330.
- (11) K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R. C. Robinson, N. P. Bansal and R. A. Miller: J. Am. Ceram. Soc., 86(2003), 1299-1306.
- (12) H. Klemm: J. Am. Ceram. Soc., 93(2010), 1501-1522.
- (13) Y.-C. Zhou, C. Zhao, F. Wang, Y.-J. Sun, L.-Y. Zheng and X.-H. Wang, J. Am. Ceram. Soc., 96 (2013), 3891-3900.
- (14) M.-H. Lu, H.-M. Xiang, Z.-H. Feng, X.-Y. Wang and Y.-C. Zhou: J. Am. Ceram. Soc., 99(2016), 1404-1411.
- (15) M. R. Winter and D. R. Clarke: J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007), 533-540.
- (16) B. T. Richards, K. A. Young, F. de Francqueville, S. Sehr, M. R. Begley, H. N.G. Wadley: Acta Mater., 106 (2016), 1–14.
- (17) T. Yokoi, N. Yamaguchi, M. Tanaka, D. Yokoe, T. Kato, S. Kitaoka and M. Takata: Mater. Lett., 193(2017), 176-178.
- (18) 田中 誠, 松平恒昭, 和田匡史, 北岡 諭, 吉田道之, 櫻田
- 修,香川 豊:材料,**64**(2015),431-437. (19) M. Tanaka, S. Kitaoka, M. Yoshida, O. Sakurada, M. Hasegawa, K. Nishioka and Y. Kagawa: J. Eur. Ceram. Soc., 37(2017), 4155-4161.

