

# 環境遮蔽コーティングの現状と 将来展望

北岡 諭\*

## 1. はじめに

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(CO<sub>2</sub>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、耐熱性に優れた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<sub>x</sub>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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>)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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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<sup>(1)(2)</sup>、時代はまさに金属からSiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>を約1100°C以上の水蒸気を含む燃焼環境下に曝すと、SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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<sup>(3)(4)</sup>。そのため、SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>を構成する耐熱性SiC繊維の耐用温度は約1400°C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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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( $d_{\mu O}$ )下における酸化物中の物質移動を評価・解析してきた<sup>(5)-(8)</sup>。モデル膜を使用することにより、膜を介した $d_{\mu O}$ 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( $P_{O_2}(hi)$ )側表面においては酸素分子の解離・吸着が進行し、低酸素分圧( $P_{O_2}(lo)$ )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。

本稿では、SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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た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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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<sup>(9)(10)</sup>。例えば、近年実用化されたEBCは、SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>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)ームライト混合層/BSAS層]からなる多相積層構造を有する<sup>(2)</sup>。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°C付近で共融点を有す

\* 一般財団法人フラ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  
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きともに、EBC 内に融液が浸透し積層構造の崩壊に至る<sup>(11)</sup>。このことは、融液生成温度以上の環境下において EBC を使用するのに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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> 基板との熱膨張係数差を把握することである。Klemm<sup>(12)</sup>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 (Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) が耐水蒸気揮散性に優れ、特に Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> が非常に優れることを示すと同時に、Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の熱膨張係数は SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> 基板と同等であるが、Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 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。

酸素遮蔽性に優れた多相積層構造 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<sub>μO</sub> 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<sub>O<sub>2</sub></sub>(hi) 側から P<sub>O<sub>2</sub></sub>(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 (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>) 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 <sup>18</sup>O 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<sup>(5)-(8)</sup>を基に、任意の温度、d<sub>mO</sub> 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<sub>O<sub>2</sub></sub>(hi)/P<sub>O<sub>2</sub></sub>(lo) = 10<sup>5</sup> Pa/10<sup>-8</sup> 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°C 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<sup>(5)-(8)</sup>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 Al<sup>3+</sup> イオンが、Yb シリケートの場合は Yb<sup>3+</sup> 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

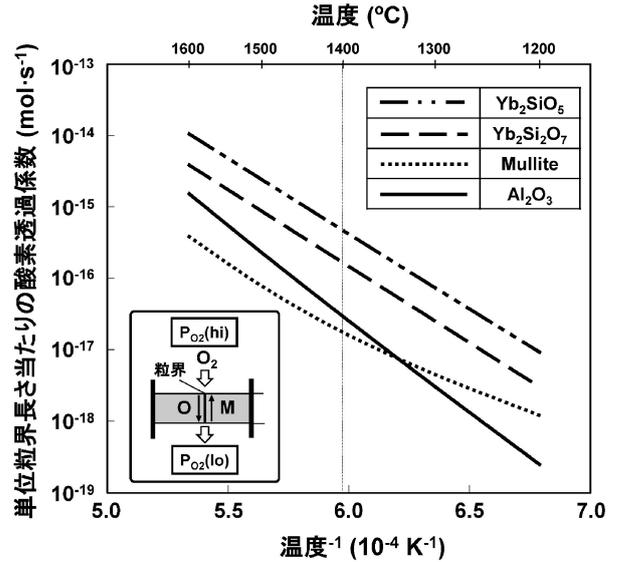


図 1 酸素ポテンシャル勾配下に曝された酸化物層の単位粒界長さ当たりの酸素透過係数の温度依存性:  $P_{O_2}(hi)/P_{O_2}(lo) = (10^5 \text{ Pa}) / (10^{-8} \text{ Pa})$ , O = 酸化物イオン, M = カチオン。

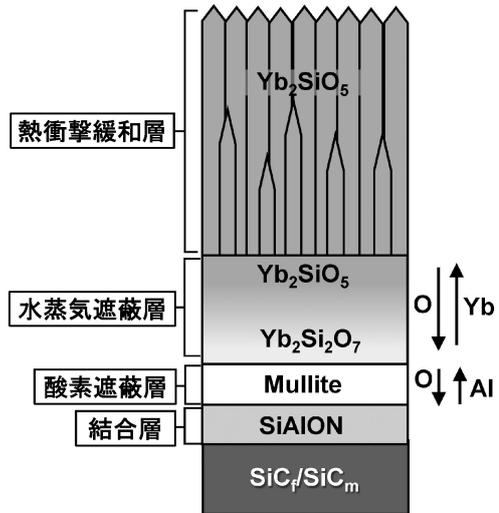


図 2 開発 EBC の積層構造模式図。

分である Si<sup>4+</sup> 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<sub>μO</sub> 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速を推定することも可能である<sup>(5)-(8)</sup>。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<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> 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、SiAlON 層/ムライト層/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 傾斜層/セグメント構造を

有する  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  層からなる。ここで、 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{ZrO}_2$  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<sup>(13)-(15)</sup>、その熱膨張係数は図2のEBC構成層の中で最大である<sup>(12)</sup>。そこで、多相積層EBCの最表面層(トップコート)の  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  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  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  に近い  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  を基板側に配置し、トップコート側が  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  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たムライトを配置した。高温の  $d_{\mu 0}$  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<sup>(6)</sup>。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  $\text{SiAlON}$  を結合層に配置した。また、 $\text{SiAlON}$  層に含まれる窒素の存在により、 $\text{SiAlON}$  中の Al が欠乏しても結晶構造が維持されるため、 $\text{SiO}_2$  (Cristobalite) の生成を抑制することが期待できる。ちなみに、Cristobalite は  $\beta$  (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、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  層—ムライト層界面の共晶温度が最も低く  $1500^\circ\text{C}$  であるが、 $1400^\circ\text{C}$  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、 $\text{SiO}$  の平衡蒸気圧は  $\text{YbO}$  のその約5桁も大きい。そのため、プラズマ溶射法のよう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、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  粉末を大気圧プラズマ溶射すると、得られる膜は  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  と  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  からなる混相組織となり<sup>(16)</sup>、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、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  層を形成する場合、2種類の多孔質焼結体 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) を電子ビームにより独立に溶解させることで、各焼結体溶解面からの揮散ガスの発生量を任意制御し、基板に  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  層を形成した<sup>(17)</sup>。この際、基板をレーザー等により  $1000^\circ\text{C}$  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、 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  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

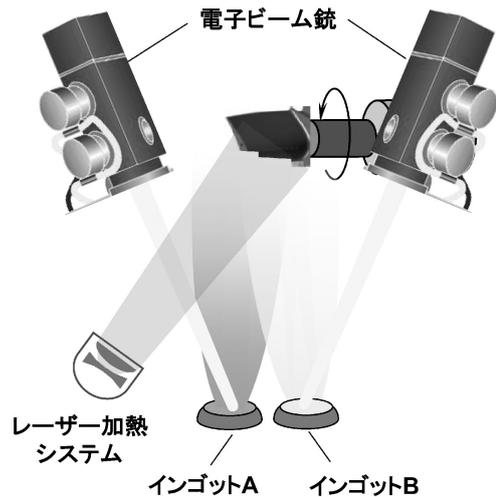


図3 レーザー加熱機構付きダブル電子PVD成膜装置の概念図。

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 aluminosilicate)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靱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<sup>(10)</sup>。 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ の耐CMAS性は、BSASや $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ よりも優れることが知られている<sup>(10)</sup>。これは、 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 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、 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ の耐CMAS性は耐熱合金用TBC素材の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ よりも劣ることから<sup>(10)</sup>、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に高温熱源からの放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  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  内温度の上昇を防ぐことが可能となり、その結果として、 $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ の酸化劣化を飛躍的に抑制できるものと期待

