

博士論文 (要約)

SiC 用酸化物耐環境コーティングの
高温熱曝露による損傷挙動

新井 優太郎

航空機用ガスタービンの高温燃焼部分には現在 Ni 基超合金に熱遮蔽コーティング(TBC)を施した部材が使用されている。しかし、Ni 基超合金の耐熱温度の限界が 1150°C 程度であるため、燃焼温度の増加によるエンジンの燃焼効率の上昇を図るためには Ni 基超合金を使用し続けることは難しいと考えられている。そこで、近年、連続 SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料(以下、SiC/SiC と記述する)で作製された部材の適用が考えられている。SiC/SiC の耐熱温度は 1400°C 程度と Ni 基超合金よりも高く、SiC/SiC の密度($\sim 2.5\text{g/cm}^3$)は Ni 基超合金($\sim 9\text{g/cm}^3$)の $\sim 1/4$ 程度であり、燃焼温度の上昇及び軽量化によるエンジンの高効率化が期待されている。エンジンの高温燃焼部分は 1300-1700°C 程度かつ全圧が 10~30atm であり、水蒸気分圧が 1~3atm であるため、SiC/SiC を直接曝露すると気体である SiO_xH_y を発生させ、著しい材料消費を起こすことが知られている。このような環境から SiC/SiC を保護するために、ムライトやバリウム-ストロンチウム-アルミノシリケート(BSAS)及び Yb 珪酸化物などの酸化物系セラミックスの耐環境コーティング(以下、EBC と記述する)を部材表面に施工することが必要である。SiC/SiC の熱膨張係数($\sim 5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)よりも一般的に大きな熱膨張係数を持つ酸化物系のコーティング($4\sim 8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)が部材から剥離せずに機能を果たすことが出来るようにするために、熱膨張係数が($4\sim 5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)の Si ボンドコート層が酸化物層と SiC/SiC 基材の間に設けられている。EBC を施した材料の熱曝露による組織変化がこれまでも調査されてきたが、この材料は実使用環境下においてコーティングの部分剥離などに伴い、Si ボンドコート層が Si の融点以上の温度になることも想定される。この状況が、耐環境コーティングの性能にどのように影響するかについては十分に調べられていない。本論文では耐環境コーティングが Si の融点を超える高温熱曝露下に曝されたときに発生する損傷に関する知見を得ることを目的とした。

第 1 章では高温部材として用いられる SiC や Si_3N_4 に適用が検討されてきた EBC の働きと研究開発の歴史を整理し、EBC の発展と現状及び使用条件下における EBC の開発時に生じた材料学的な問題点及び問題点の解決方法をまとめた。特に、航空機のエンジン部材に Si 溶融含浸法により作製した内部に Si を含む

SiC/SiCを用いること及びエンジンの燃焼温度の高温化に酸化物トップコート層がムライトや BSAS 等のアルミニウム珪酸化物から Yb 珪酸化物に遷移する一方で、Si がボンドコートとして使用され続けている点に着目し、短時間に Si の融点以上に加熱された場合の SiC/SiC 内部と Si ボンドコート層中の Si の溶融・凝固の可能性とそれに伴う組織変化についてまとめた。その結果をもとに、構造用セラミックスとして着目されている SiC/SiC 用 EBC を安全に利用するために不足している問題点や未解決の課題を明らかにし、本論文の目的を示すとともに論文の構成を述べた。

第 2 章では反応焼結法により作製された残留 Si を含む反応焼結 SiC を基材とし、プラズマ溶射法により Si ボンドコート層、ムライトトップコート層をコーティングした材料を作製した。基材として反応焼結 SiC を用いるのは、内部に残留 Si を含有する Si 溶融含浸法により作製される SiC/SiC を模擬するためである。この材料を Si の融点以下の 1320°C 及び融点以上の 1435°C の温度で 2h 熱曝露を行った。熱曝露後の材料を詳しく観察することにより、基材に残留 Si を含む場合に生じる変化を調べた。その結果、Si の融点以上の温度では、Si ボンドコート層が溶融・凝固することにより、反応焼結 SiC 表面への Si の吹き出し、Si ボンドコート層の厚さの不均一な減少が観察された。さらに、後方散乱電子回折(SAED)の結果から Si ボンドコート層は反応焼結 SiC 中の残留 Si と一体化し、熱曝露前には Si ボンドコート層と反応焼結 SiC の界面であった部分が消滅し、大きな結晶粒が Si ボンドコート層と残留 Si 中に生成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡(TEM)観察から溶融・凝固した Si ボンドコート層中にはクリストバライトの生成やマイクロクラックの発生も確認された。

第 3 章では第 2 章で Si の融点以上の熱曝露を行った材料を用い、ラマン分光法により Si ボンドコート層に発生する残留応力を測定した。ラマン分光分析により Si ボンドコート層中には平均で-50~-150MPa 程度の残留応力が発生しているとわかった。これは Si ボンドコート層中には積層材料の熱応力から理論的に求められる平均残留応力と同程度であった。一方、Si ボンドコート層中の Si の溶融・凝固によりクリストバライトが生成した周辺の残留応力は積層材料の熱

応力とは異なり不均一となることが明らかとなった。これは熱曝露の冷却過程でクリストバライトが $\sim 230^{\circ}\text{C}$ で相転移を発生させることにより、 $\sim 4\%$ の体積収縮が発生することに起因すると考えられる。クリストバライトの体積収縮を考慮したクリストバライト周辺の Si に発生する応力を見積もると、最大で 1GPa 程度の引張応力が発生することがわかった。さらに、Si ボンドコート層内にビッカース圧子を用いた圧子押し込み試験を行ったところ、圧痕の 4 つの先端部から伸びるクラックのうち厚さ方向に伸びる 2 つのクラックは、面内方向に伸びる 2 つのクラックより短い傾向にあった。ビッカース圧痕から伸びるクラックから求めた見かけの破壊靱性は面内方向と厚さ方向でそれぞれ、 $0.7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 及び $1.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、この差はラマン分光法で求めた残留応力による寄与に等しかった。

第 4 章では、 1435°C で熱曝露を行った材料を用いて円盤二軸曲げ負荷除荷試験を行った。材料の破断応力は $100\sim 120\text{MPa}$ であり、熱曝露の有無に依存せず、第 1 章及び第 2 章で明らかにした Si の融点以上の温度で生じる現象が曲げ強度に影響しないことが明らかになった。破断面の観察から、熱曝露をしていない試験片の場合は、コーティング層の剥離は Si ボンドコート層中の面内方向にクラックが進むことにより生じた。一方、 1435°C の熱曝露で Si ボンドコート層が溶融・凝固すると第 3 章の結果から反応焼結 SiC 中の Si とボンドコート層の Si が一体となり、大きな結晶となるが基材の強度が低下することはなかった。これは、厚さが不均一となった Si ボンドコート層中にクリストバライトの発生によりマイクロクラックが発生するとともに、Si ボンドコート層の面外方向よりも面内方向にクラックが進展しやすいことによるものと考えられた。

第 5 章では基材に残留 Si を含まない SiC/SiC を用い、ボンドコート層には Si、トップコート層にはムライトのコーティングをプラズマ溶射法で施した材料を用いた。基本構成と微細組織は第 2 章から第 4 章で用いた材料と同様である。この材料を 1470°C に 2h 保持し、Si ボンドコート層を溶融・凝固させた。その後、Si の融点以下の 1320°C で 2h 保持する熱サイクル負荷を最大 80 回まで加えた。コーティング層の SiC/SiC 基材からの剥離抵抗をせん断剥離試験法にて求め

た。この際、コーティング層に発生したマッドクラックの影響を除くために数 100 μm 角のコーティング層を残した微小試験片を用いた。熱サイクル負荷回数が 20 回に達するまで、主に 1470 $^{\circ}\text{C}$ に 2h 保持した熱曝露による組織変化が見られた。しかし、熱サイクル負荷回数が 40 回に達すると、組織変化は生成したクリストバライトの相転移に起因して Si ボンドコート層に面内方向に存在するクラックが発生した。さらに、80 回に達するとそのクラック周辺に新たにクリストバライトが生成した。また、せん断剥離試験法により求めた剥離抵抗は熱サイクル負荷が 10 回では 0.9J/m² であり、Si ボンドコート層中に生成するクリストバライトの影響により熱サイクル負荷回数の増加につれて減少する傾向を示し、熱サイクル負荷回数が 80 回に達すると ~0.07J/m² まで減少した。さらに、せん断剥離試験法により剥離した面には熱サイクル負荷回数に依らず、クリストバライトが観察された。このことより、Si をボンドコート層とする耐環境コーティングでは、Si の酸化により生じるクリストバライトの生成と生成形態が大きく影響することが明らかになった。

第 6 章では本論文で得られた結果を総括した。Si 溶融含浸法で作製した SiC/SiC を模擬した反応焼結 SiC を基材とし、Si をボンドコート層、ムライトをトップコート層とする材料を作製し、Si の融点以上の温度に曝された場合に材料に生じる現象を調べた。その結果、Si の溶融・凝固過程により、Si の基材からの流出、Si ボンドコート層の巨大結晶粒化と基材中の残留 Si との一体化、巨大な結晶粒中に生成するクリストバライトによるマイクロクラックなどの現象が観察された。また、Si ボンドコート層の厚さが不均一になること、ボンドコート層中にはクリストバライトの生成による不均一な応力場の発生も認められた。これらの現象は基材中に Si を含み、Si ボンドコート層を用いた材料を溶融・凝固した場合に見られる大きな特徴である。また、EBC のボンドコート層として Si を用いた場合は、ボンドコート層の Si が一旦溶融・凝固した場合には、クリストバライトの発生によりコーティング層の剥離抵抗が減少することが明らかになった。

以上のように、本論文は Si を耐環境コーティング層のボンドコート層として

用いる場合に、ボンドコート層が Si の融点以上の温度になった場合に生じることが予測される現象を明らかにしたものである。