技術論文

Siボンドコート層の融解・凝固現象に基づく Siを含むセラミックス基材上の耐環境コーティング組織の変化

Change of Microstructure in Environmental Barrier Coating on Si-contained Ceramic Substrate After Melting and Solidification of Si bond Coat Layer

新井 優太郎*1
ARAI Yutaro

香川 豊*2
KAGAWA Yutaka

キーワード：耐環境コーティング（EBCs），セラミックス，熱曝露，Siボンドコート，SiC/SiC
Key words : Environmental Barrier coatings (EBCs), Ceramics, Heat exposure, Si bond coat, SiC/SiC

1．緒言

近年，軽量で耐熱性を兼ね備えた連続SiC繊維強化SiCマトリックス複合材料（以後，SiC/SiCと記述する）の航空機用ガスタービンエンジンへの適用が実用化の段階に達した(1)-(3)。SiC/SiCをガスタービンエンジン部材として利用する際には，高温燃焼環境の水蒸気流(1),(4)や火山灰の主成分であるCMAS（Calcium-Magnesium-Almino-Silicate）など外部からの飛来物(5),(6)からSiC/SiCを守る耐環境コーティング（EBCs: Environmental barrier coatings）と呼ばれるコーティングを施すことが不可欠である(7)-(10)。一般的なEBCsはトップコート層及び基材であるSiC/SiCとトップコート層の間にコーティングされるボンドコート層から構成される。EBCsのトップコート層には酸化物系セラミックスが適用され，ムライト(3),(7)やBSAS（Barium-Strontium-Almino-Silicate）(3),(7),(8)及びYb硅酸化物(3),(9),(10)などが有力な候補として考えられている(3),(7)-(10)。

このような熱膨張係数が5.5～8 ×$10^{-6}K^{-1}$である酸化物系セラミックスと熱膨張係数が4.5～5 ×$10^{-6}K^{-1}$であるSiC/SiC基材の熱膨張係数のミスマッチにより酸化物トップコート層内には面内に引張の熱応力が冷却時に発生する(9)。これを小さくし，トップコート層中でのクラックの発生を防止し(11)，コーティング層の基材からの剥離防止(3)のために熱膨張係数が～4 ×$10^{-6}K^{-1}$であるSiのボンドコート層がSiC/SiCと酸化物セラミックス層の間に設けられることが普通である(2)-(10)。

Siボンドコート層の熱曝露による変化に関しては，トップコート層のクラック発生やトップコート層を通しての酸素の拡散によるSiO_2の生成(3),(7),(9),(10)とクリストバライトへの相変態(9),(10)，ムライト層の分解とSiとの反応(12)などの化学的反応に焦点が当てられている。実使用環境下で，EBCsの一部が剥離すると，Siボンドコート層がSiの融点以上の温度に曝される危険性がある(13),(14)。Siボンドコート層自体に関しては耐熱性向上のためにHfO_2等の添加も考えられている(15)が，本質的にSiの融解は防ぐことができない。この場合，Siが使用時に溶融状態になり，その後凝固するという現象が発生すると予想される。すでに，Siを含まないSiC/SiCを基材としたときにはSiの溶融・凝固に起因した損傷が発生することが明らかになっている(16)。

SiC/SiCの製造プロセスはポリマー含浸焼成法（PIP: Polymer Impregnation and Pyrolysis），化学気相蒸着法（CVI: Chemical Vapor Infiltration）及びSi溶融含浸法（MI: Melt Infiltration）の３種類の異なる方法に大別され(17)，Siの溶融含浸法で作製した場合にはSiC/SiCのマトリックス中にSiを含む材料になる(17)。この場合，ボンドコート層のSiがSiの融点の1414℃(18)以上になると，ボンドコートのSi及びSiC/SiC中のSiともに溶融状態となる。

しかし，このような場合にSiボンドコート層中に生じる現象に関しての報告は行われていない。本研究では，基材として10～20vol%のSiを含むSi溶融含浸法により作製されたSiC/SiCを模擬した材料である反応焼結SiC(19)（以後，RB-SiCと記述する）を用いた。EBCsとしては，ムライトトップコート層，Siボンドコート層からなる典型的な系を用い，Siの融点以上の温度の短時間熱曝露により，Siボンドコート層の組織変化を調べた。

2．コーティング材料及び実験方法

直径12.7 mm，厚さ２mmのRB-SiC基材上にSiのボンドコート層を平均厚さ60 μm，ムライトトップコート層を平均厚さ240 μm減圧プラズマ溶射法によりコーティングした。これらのコーティング層は溶射法で作製されたものに特有なスプラット構造を持つものである。RB-

原稿受付　2017年１月４日
査読完了　2017年12月20日
＊1　東京大学大学院工学系研究科大学院学生
＊2　東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学科
現＊1　東京工科大学片柳研究所，特別研究員
現＊2　東京工科大学片柳研究所，
セラミックス複合材料センター

Download service for the GTSJ member of ID , via 3.148.180.219, 2025/05/17.

SiCはコバレントマテリアル㈱（現：クアーズテック㈱）により製造され，コーティングされた材料は㈱超高温材料研究所から入手した。コーティング後のムライトトップコート層にはマッドクラックの生成が観察された。この現象は，ムライトの相変態に依存することが知られている[11],[16]。本実験では，予備的な実験において，マッドクラックの存在は，以後の熱曝露に影響を与えないことを確認してある[16]。本研究においては，Siボンドコート層の組織変化に着目しているため，以下の文章中ではトップコート層の現象には触れないことにする。

コーティング後の材料のRB-SiC基材側を純度が99.96 at%の多結晶Al_2O_3板上に置き，電気炉を用いて大気中で熱曝露を行った。熱曝露時には炉内温度が1320℃または1435℃まで，20℃ /minで昇温し，1320℃（Siの融点以下）または1435℃（Siの融点以上）で２h保持した。その後，電気炉中で材料を室温まで冷却（炉冷）した。冷却速度は最大で1435℃または1320℃から1000℃までの間の-20℃ /minであり，室温までの冷却には全体で４～６hを要した。また，一部の実験では保持時間を最大50hまで変化させた。熱曝露後の縦断面の観察及び分析には材料の縦断面を機械的に切断後，0.5μm のダイヤモンドスラリーによる最終研磨後，洗浄したものを走査型電子顕微鏡（SEM）観察に用いた。SEM観察用と同じ試験片を用い，Siボンドコート層に対しては走査間隔0.5μmで電子線後方散乱回折（EBSD）を加速電圧20kV，エミッション電流10μAの条件で行い，結晶方位の同定を行った。熱曝露後のRB-SiCの表面に対して電界放出型走査型電子顕微鏡を用いてエネルギー分散分光分析（EDS）による組成分析を行った。

３．実験結果及び考察

図１は1435℃で熱曝露した後のRB-SiC基材側面⒜及び底面⒝のSEM写真である。RB-SiC表面には異なる寸法の粒子状のものが付着していることがわかる。この部分を詳しく観察したものが図１⒞である。実験に用いたRB-SiCはα-SiC粒子がSiで結合されている微細構造を持つものである（図２参照）[19]。表面に観察される数μmの粒子が分布している部分をつないでみたときに囲まれるところはα-SiC粒子の大きさ（直径10～100μm）程度になる。このことから，数μmの粒子状の付着物はRB-SiC中のSiの部分に優先的に生成していると考えることができる。数は少ないが数μmの粒子の中に，直径が数10μm程度の粒子状のものも観察される。さらに，RB-SiC表面に直径が50～100μm（平均～100μm）程度の粒子状のものが数個付着していた。底面の方が側面よりも直径が大きな粒子がより多く観察される傾向にあった。本研究の温度範囲で液相になるものは大気中，一気圧下で融点が1414℃のSi[18]に限定される。従って，表面に観察される流出物はボンドコート層に用いたSiあるいはRB-SiC基材中のSiが溶融し，RB-SiCの表面に流出し，

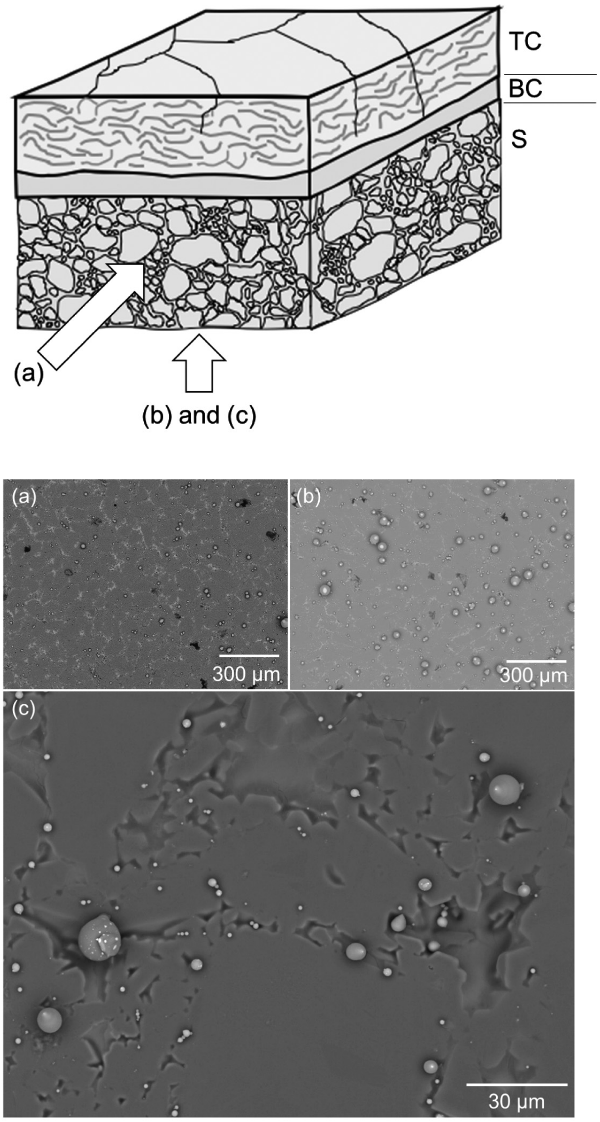

Fig. 1　SEM images of RB-SiC substrate surface after heat exposure at 1435℃ (backscattered electron image) : (a) side surface, (b) bottom surface, and (c) distribution of particles on Si phase in RB-SiC (an enlarged view of (b)). (TC: Mullite topcoat layer, BC: Si bond coat layer, S: RB-SiC substrate)

粒子状となり表面に付着しているものと考えられる。

熱曝露前後のEBCsと基材の断面組織を示したものが図２⒜～⒞である。Siの融点以上の温度である1435℃で熱曝露を行った場合には，溶射時に生じたSiボンドコート層のスプラット構造が消滅し，バルク状の緻密なSiとなっている（図２⒟，⒠，Fig. 4（a-1）及び（b-1）を参照）。さらに，Siボンドコート層自体の厚さが薄くなるとともに，厚さが大きくばらついている。Siボンドコート層の厚さの分布を調べるために，1280 pixel×1040 pixelである倍率が500倍のSEM写真を用い，コーティング層の面内に垂直な方向に５μm間隔で均一な平行線を引き，RB-SiC基材面とムライトトップコート間の距離を測定した。図３は熱曝露前後のSiボンドコート層の厚さの分布を示したものである。

Download service for the GTSJ　member of ID , via 3.148.180.219, 2025/05/17.

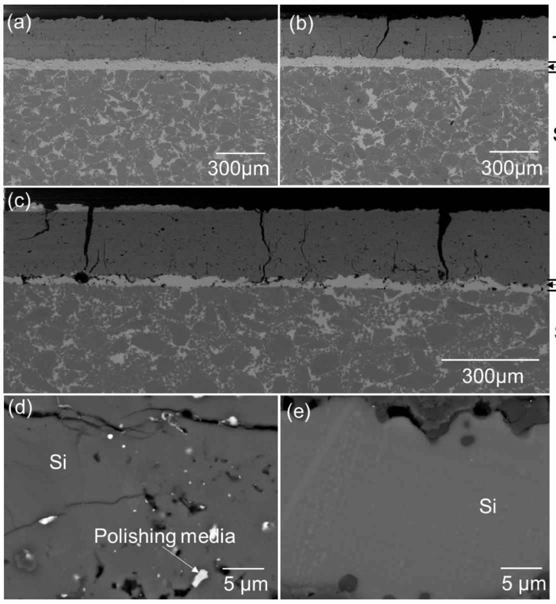

Fig. 2　Cross-section of EBCs coated RB-SiC（backscattered electron image）: (a) as-coated, (b) after heat exposure at 1320℃ and (c) after heat exposure at 1435℃ .（TC: Mullite topcoat layer, BC: Si bond coat layer, S: RB-SiC substrate）. (d) and (e) show enlarged view of Si bond coat layer after heat exposure at 1320℃ and 1435℃ , respectively.

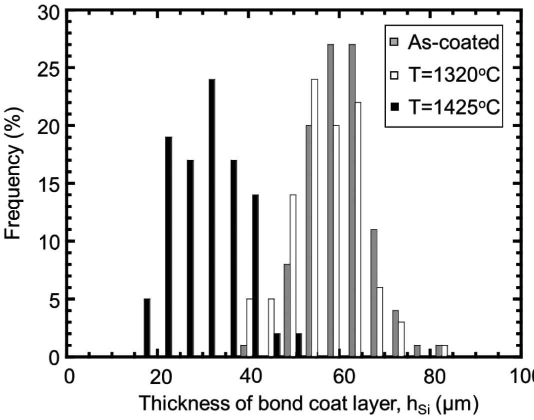

Fig. 3　Thickness distribution of Si bond coat layer before and after heat exposure（T: heat exposure temperature）.

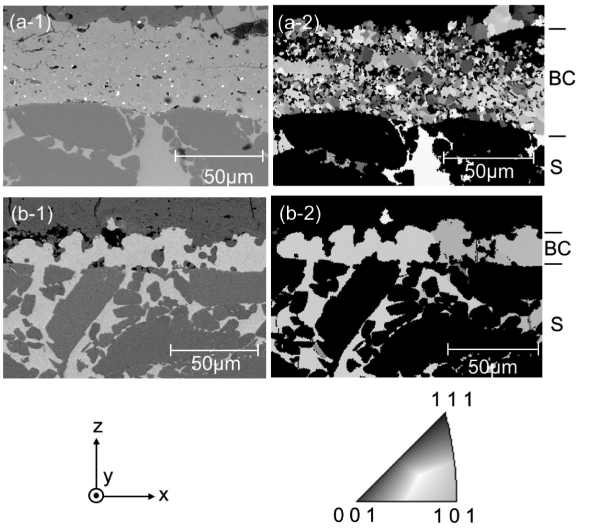

Fig. 4　SEM microstructure（left, backscattered electron image）and inverse pole figure maps（right）in Si bond coat layer after heat exposure at 1320℃（a-1）,（a-2）and 1435℃（b-1）,（b-2）.（BC: Si bond coat layer, S: RB-SiC substrate）

1435℃で熱曝露を行った場合には，溶射後のSiボンドコート層の厚さ（平均60μm）が明らかに減少し，平均で30μmになっている。これに対して，1320℃の熱曝露では，平均厚さが55μmとわずかに減少しているのみである。熱曝露後のSiボンドコート層の組織（(a-1)，(b-1)）及びEBSDの結果（(a-2)，(b-2)）を示したものが図４である。Siの融点以下の1320℃の熱曝露では，Siの組織は微細な結晶粒が大多数を占め，いくつかの結晶粒のみが大きく成長している。また，Siボンドコート層とRB-SiC中のSiの境界が結晶方位の差として明瞭に観察される。一方，1435℃で熱曝露した場合にはボンドコート層中のSiとRB-SiC中のSi結晶の境界がなくなり，熱曝露前に両者の界面であった部分とは無関係に界面であった位置を含んだ大きなSiの結晶粒が生成している。このとき，EBSDの結果より，生成したSi結晶粒の方位はランダムであることがわかる。この結果よりSiの融点以上の温度の熱曝露後にはRB-SiC中のSiとボンドコート層中のSiが融解・凝固したために合体し大きな結晶粒を形成したことがわかる。

特に，本実験では1435℃の熱曝露温度から室温までの冷却過程は急冷状態ではないために，Siの結晶粒は凝固過程で大きく成長することができたと考えられる。熱曝露前後の付着物周囲のEDXの結果から，付着物の部分からSiとOが検出され，RB-SiC基材の表面からはSi，C，Oが検出された。この事実は，熱曝露時にはRB-SiC表面のSi及びSiCともに酸化膜で覆われていたことを示している。実験条件である1435℃では，大気中ではSi及びSiCは大気中の酸素と反応してSi（ℓ）+ O_2（g）→ SiO_2（ℓ）（ΔG_0 = −609 kJ/mol）及びSiC（s）+ 3/2O_2（g）→ SiO_2（ℓ）+ CO（g）（ΔG_0 = −551 kJ/mol）の反応を生じ，Si及びSiC表面ともにSiO_2膜が形成されると考えて良い[20-23]。大気中での熱曝露を行ったため，SiO_2が分解する酸素分圧P_{O_2}であるP_{O_2} ~ 10^{-12}Pa[20-23]を下回ることは考えにくく，生成したSiO_2は分解しないものと考えることが出来る[20-23]。SiCの大気中における1300℃，～13hの熱曝露によりSiCの表面にCOの発生に伴うSiO_2の気泡の発生が確認されている[24]。しかし，本研究においては球状のSiが基材表面に存在するのみであり，同様のSiO_2膜中の気泡の発生は確認されなかった。

Siは温度変化による熱膨張に加えて，融解・凝固に伴い大きな体積変化を生じることが知られている。本実験では，RB-SiC上のSi及びSiC表面には酸化により生じたSiO_2が生成しており，Siは酸化膜のSiO_2が破られない限り表面に流出することはない。RB-SiCのSiあるいはSiC上に生成したSiO_2は1414℃以上（例えば，1435℃近傍）

Download service for the GTSJ　member of ID , via 3.148.180.219, 2025/05/17.

では粘度～3.05×10^8Pa・sの粘性体(25)であると報告されている。SiO_2膜で覆われたSi中に大きな体積膨張が発生すれば，SiO_2の弱い部分あるいは厚さが薄い部分からSiが流出することが考えられる。この理由から，実験で観察された数μmのSi粒子はRB-SiC中のSiの部分に沿って生成したと考えられる。SiO_2の破壊が大きく生じた部分ではSiがSiO_2表面に流出し，大きく成長したものであると推測される。濡れ性の悪い面の表面に液体が存在するときには球状粒子になる(26)。 RB-SiC表面のSiとSiCがともにSiO_2膜で覆われている場合，SiとSiO_2の大気中での1430℃における濡れ角度は～90度であり(27)，濡れ角が大きくなり，表面に粒子状として存在したものと考えることができる。ここで，SiがSiO_2膜を破壊する条件について考えると，①熱曝露試験中の昇温過程時にSiの融点に達してSiが溶融する時，②Siの融点以上における保持中及び③降温時にSiが凝固する時，の３つの場合が考えられる。①の場合，固体であるSiの密度は室温付近（25℃）で2.33g/cm^3 (18)であるのに対し，液体の密度は1414℃で2.57g/cm^3 (28)である。従って，Siが融解する時にはSiに10%の体積収縮が発生し(18),(28)，RB-SiC中のSiがRB-SiC表面から流失するとは考えにくい。また，EDXの結果からRB-SiCの表面はSiO_2で覆われているのでRB-SiC側からSiO_2膜を破壊しSiが表面に流出することは出来ないと考えることが妥当である。さらに，SiO_2膜は1414℃では粘度が～3.05×10^8Pa･sの粘性体(25)なのでSiの収縮に伴っても変形に追従しSi中での空洞形成が妨げられると考えることができる。

このSiの10%の体積収縮時にRB-SiC中のSiが体積収縮するために，溶融状態となったボンドコート層のSiの一部はRB-SiC中のSiC粒子間のSiに発生するキャピラリー力(26)によりRB-SiC中のSiの方向に移動する。この結果として，Siボンドコート層の厚さが変化したと考えることができる。このとき，ムライトトップコート層とSiボンドコート層自体の重量も溶融SiをRB-SiC側に移動させるために寄与するはずである。これが，底面のほうが側面よりも大きな粒子が見られる原因であると考えられる。

②のSiの融点以上における保持中に関しては熱曝露の保持時間を２hから50hまで増加させてもRB-SiCの表面で観察されるSiの流出挙動に変化が見られなかったことから，熱曝露の保持中にSiが流出するとは考えにくい。これに対して，③のSiが凝固する場合には10%の体積膨張が発生する。このときの温度は～1414℃(20)-(23)であり，RB-SiCのSiの部分を覆っているSiO_2膜に対してRB-SiC中の溶融状態になったSiが体積膨張により膜面を押し破る力が発生すれば，変形し一部が破損すると考えられる。この破損した部分から体積膨張時にSiがRB-SiC上に生成したSiO_2を通りその表面に流出するものと考えられる。また，高温での保持時間を変化させてもSiの流出現象が変化しなかった実験結果を定性的に説明することが出来る。

４．結言

基材にSiを含むRB-SiC上にSiボンドコート，ムライトトップコート層を設け，Siの融点以上の温度である1435℃と融点以下の1320℃における熱曝露前後の表面状態や断面組織を観察した。その結果，Siの融解・凝固に伴う特有の現象として，SiのRB-SiC基材表面への流出，Siボンドコート層の厚さの変化，基材中のSiとの一体化が見られた。従って，RB-SiCと同様に材料中にSiを含むSi溶融含浸法で作製した連続SiC繊維強化SiCマトリックス複合材料の基材に，EBCsとしてSiボンドコート層を用いる際には，ボンドコート層及び基材に含まれるSiの融解に起因した組織の変化に注意が必要である。

５．引用文献

(1) I. Spitsberg, J. Steibel, Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications, Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 1, No. 4 (2004), pp. 291-301.

(2) B. T. Richards, H. N. G. Wadley, Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 34, No. 12 (2014), pp. 3069-3083.

(3) K. N. Lee, Environmental barrirer coatings for SiCF/SiC, in: N. P. Bansal, J. Lamon, Ceramic matrix composites, Wiley, The U. K. (2015), pp. 430-463.

(4) H. E. Eaton, G. D. Linsey, Accelerated oxidation of SiC CMC’s by water vapor and protection via environmental barrier coating approach, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, No. 14-15 (2002), pp. 2741-2747.

(5) K. M. Grant, S. Krämer, J. P. A. Löfvander, C. G. Levi, CMAS degradation of environmental barrier coatings, Surf. Coat. Technol., Vol. 202, No. 4-7 (2007), pp. 653-657.

(6) R.T. Bhatt, S.R. Choi, L.M. Cosgriff, D.S. Fox, K.N. Lee, Impact resistance of uncoated SiC/SiC composites, Mater. Sci. Eng. A. Vol. 476, No. 1-2 (2008), pp. 20-28.

(7) K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 86, No. 8 (2003), pp. 1299-1306.

(8) C. V. Cojocaru, S. E. Kruger, C. Moreau, R. S. Lima, Elastic modulus evolution and behavior of Si/mullite/BSAS-based environmental barrier coatings exposed to high temperature in water vapor environment, J. Therm. Spray Technol. Vol. 20, No. 1 (2010), pp. 92-99.

(9) B. T. Richards, M. R. Begley, H. N. G. Wadley, Mechanisms of ytterbium monosilicate/mullite/silicon coating failure during thermal cycling in water vapor, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 98, No. 12 (2015), pp. 4066-4075.

(10) B. T. Richards, S. Sehr, F. de Franqueville, M. R. Begley, H. N. G. Wadley, Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure, Acta Mater. Vol. 103 (2016), pp. 448-460.

Download service for the GTSJ member of ID , via 3.148.180.219, 2025/05/17.

(11) K. N. Lee, R. A. Miller, N. S. Jacobson, New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 78, No. 3 (1995), pp. 705-710.
(12) S. Kitaoka, T. Matsudaira, M. Wada, T. Saito, M. Tanaka, Y. Kagawa, Control of oxygen permeability in alumina under oxygen potential gradients at high temperature by dopant configurations, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 97, No. 7 (2014), pp. 2314-2322.
(13) M. J. Wagner, N. H. Forster, K. W. Van Treuren, D. T. Gerardi, Vapor phase lubrication for expendable gas turbine engines, J. Eng. Gas Turbines Power. Vol. 122, No. 2 (2000), p. 185-190.
(14) W. A. Sirignano, F. Liu, Performance increases for gas-turbine engines through combustion inside the turbine, J. Prop. Power. Vol. 15, No. 1 (1999), pp. 111-118.
(15) D. Zhu, Advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC ceramic matrix composite turbine components, in: T. Ohji, M. Singh, Engineered ceramics current status and future prospects, Willy, The U. K., (2016), p.185.
(16) 栗原隆帆, 修士論文, (2014), 東京大学.
(17) 香川豊, 八田博志, セラミックス基複合材料, (1990) , pp. 42-68, アグネ承風社.
(18) F. Caradarelli, Materials handbook, Springer, The U. K., (2000), p. 339.
(19) J. N. Ness, T. F. Page, Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide, J. Mater. Sci. Vol. 21, No. 4 (1986), pp. 1377-1397.
(20) G. Ervin, Oxidation behavior of silicon carbide, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 41, No. 9 (1958), pp. 347-352.
(21) J. E. Antill, J. B. Warburton, Active to passive transition in the oxidation of SiC, Corros. Sci. Vol. 11, No. 6 (1971), pp. 337-342.
(22) J. A. Costello, R. E. Tressler, Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 69, No. 9 (1986), pp. 674-681.
(23) A. H. Heuer, V. L. K. Lou, Volatility diagrams for silica, silicon nitride, and silicon carbide and their application to high-temperature decomposition and oxidation, J. Am Ceram. Soc., Vol. 73, No. 10 (1990), pp. 2785-3128.
(24) D. M. Mieskowski, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, Bubble formation in oxide scales on SiC, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 67, No. 1 (1984), pp. C17-C18.
(25) G. Urbain, Y. Bottinga, P. Richet, Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates, Geochimica Et Cosmochimica Acta., Vol. 46, No. 6 (1982) pp. 1061-1072.
(26) D. Myers, Surfaces, interfaces, and colloids, VCH, Germany, (1991), pp. 87-110.
(27) R. Sangiorgi, M. L. Muolo, D. CHATAIN, Wettability and work of adhesion of nonreactive liquid metals on silica, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 71, No. 9 (1988), pp. 742-748.
(28) W. -K. Rhim, K. Ohsaka, Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity, J. Cryst. Growth Vol. 208, No. 1-4 (2000), pp. 313-321.

Download service for the GTSJ member of ID , via 3.148.180.219, 2025/05/17.