SiC/SiCセラミックス複合材料向け 耐環境・耐熱コーティング材の損傷挙動評価

Damage Analysis of Environmental/Thermal Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramics Matrix Composites

根上 将大*1 NEGAMI Masahiro 久間 康平*1 KYUMA Kohei 井上 暢*1 INOUE Toru 高木 健*1 TAKAGI Takeshi

下村 育生*1

東誠*1
AZUMA Makoto

小田 剛生*1 ODA Takeo 井頭 賢一郎*1
IGASHIRA Kenichiroh

ABSTRACT

SiC/SiC ceramics matrix composites (CMC) are considered to be promising materials for high temperature component in aero engines. Environmental/thermal barrier coatings (E/TBC) are used to prevent CMC from oxidation or recession. When sillous materials, which called CMAS (Calcium-Magnesium AluminoSilicate), are sucked into aero engines, it deposit on the surface of E/TBC and deteriorate E/TBC.

In this study, effects of CMAS on E/TBC at elevated temperature was investigated. Eight kinds of E/TBC samples including 8 wt.%Y₂O₃-ZrO₂, 20 wt.%Y₂O₃-ZrO₂, Gd₂Zr₂O₇, Yb₂Si₂O₇ Yb₂Si₂O₅ and Y₂Si₂O₇ were evaluated. For Gd₂Zr₂O₇, Yb₂SiO₅ and Y₂Si₂O₇, protective layer was formed, which prevent further penetration of CMAS. Yb₂SiO₅ exhibited the highest resistance to CMAS attack.

キーワード: ガスタービン、ジェットエンジン、CMC、耐環境コーティング、CMAS

Key words: Gas Turbine, Jet Engine, Ceramics Matrix Composites, Environmental Barrier Coatings, CMAS

1. はじめに

航空エンジンに対しては近年一層の環境性能,燃費性能の向上が求められており、キーパーツであるホットセクションの高温材料への要求も厳しくなっている。その解決策として、従来のNi基耐熱合金に対して軽量かつ耐熱温度を大幅に向上可能な次世代の構造材料として、SiC/SiCセラミックス複合材料(Ceramics Matrix Composites; CMC)の開発が進められている(1)-(5)。

SiC/SiC-CMCは、高流速の水蒸気環境においては酸化減肉が発生するため、燃焼雰囲気の水蒸気からSiC/SiC-CMCを保護するために耐環境コーティング (Environmental Barrier Coatings, EBC) や遮熱コーティング (Thermal Barrier Coatings, TBC) が適用される。これらコーティング材は実運用環境下で様々な要因による損傷を受けるが、近年特に問題となっているのが、吸入した無機不純物による損傷である(6)。無機不

原稿受付 2020年8月28日 査読完了 2021年4月8日

* 1 川崎重工業株

〒673-8666 明石市川崎町 1 - 1 E-mail: negami_masahiro@khi.co.jp 純物は主としてCaO、MgO、Al $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ などの土壌成分を含み、これらを総称してCMAS(Calcium-Magnesium AlminoSilicate)と呼ばれている。CMASは1200 $^{\circ}$ C前後の融点であるため、エンジン内で溶融し、高温部材のコーティング表面に付着する。付着したCMASはコーティングと反応したり、あるいはコーティング内に浸潤し、種々の損傷を引き起こす。近年では、各種のEBC、TBC材料のCMASとの反応挙動やそのメカニズムの報告が多数なされており($^{\circ}$)- $^{\circ}$ - $^{\circ}$ 0、一部のEBC、TBC材料ではCMASと添加希土類元素の反応で生じたアパタイトが効果的にCMAS侵入を抑制することなどが報告されている($^{\circ}$ 1、 $^{\circ}$ 1、 $^{\circ}$ 2、 $^{\circ}$ 3、 $^{\circ}$ 4、 $^{\circ}$ 4 を種の材料を横断的に評価した例は少ない。そこで本研究では各種EBC、TBC材料のCMAS損傷挙動について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 コーティング試験片

試験用の基材には30 mm×20 mm×3 mmの多孔質アルミナの板を用いた。この基材に対して、各種EBC, TBC 材料を大気プラズマ溶射(Atmospheric Plasma Spray, APS)法により施工した。施工膜厚は約0.2 ~ 0.3 mmと

した。Table 1に、今回の試験に供したコーティング試験片の一覧を示す。また、各試験片の溶射後の断面組織をFig. 1に示す。

Table 1 APS coating samples list

Symbol	Chemical Composition	Remarks		
8YSZ	8 wt.%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂			
20YSZ	20 wt.%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂			
20YSZ-P	20 wt.%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	High porosity		
GZO	$Gd_2Zr_2O_7$			
GZO-P	$Gd_2Zr_2O_7$	High porosity		
YbDS	Yb ₂ Si ₂ O ₇			
YbMS	Yb ₂ SiO ₅			
YDS	$Y_2Si_2O_7$			

2.2 CMAS

本試験では 2 種類の組成の異なるCMAS粉末を用いた。CMAS-Aは、33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO₂ mol%の組成のCMASであり、この組成は実際のターボシャフトエンジンから採取された試料の組成 $^{(7)}$ をもとにしたものである。CMAS-Aは前述の組成の原料を秤量、混合したのち、1500 $^{\circ}$ で溶融し、粉砕して作製した。もう1つ

のCMAS材としてはAFRL-03 (Powder Technology Inc. 製)を用いた。AFRL-03は、米国空軍研究所が沿海環境におけるエンジン吸入物を想定して設計した粉末であり、その成分はTable 2に示す通りである⁽⁸⁾。

Fig. 2に各CMAS粉末のSEM像(二次電子像)を示す。

2.3 CMAS反応試験

CMAS粉末をアセトンと混合してスラリー状にした後、コーティング試験片表面に塗布量が約40mg/cm²となるように均一に塗布した。

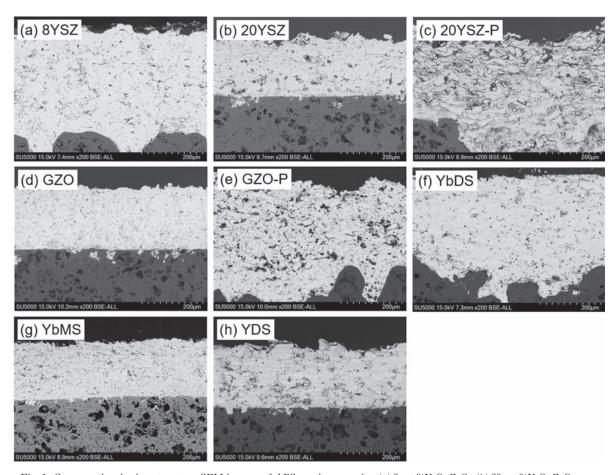
CMAS塗布後の試験片は大気雰囲気の電気炉にて、1350℃で所定の時間の熱処理を行った。昇温,降温速度は約9℃/minとした。

2.4 反応後の評価

CMAS反応試験後、樹脂埋込後切断、研磨を行い、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope, SEM)による観察、及びEDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)による組成分析を行った。なおSEM観察においては反射電子像を撮影した。

3. 実験結果と考察

コーティング試験片をCMAS-Aと1350℃/50 hの熱処理により反応させた試料の断面組織SEM像をFig. 3 に、AFRL-03と1350℃/50 h反応させた試験片の断面組



 $\label{eq:fig. 1} Fig. 1 Cross-sectional microstructure SEM images of APS coating samples, (a) 8 wt.%Y_2O_3-ZrO_2, (b) 20 wt.%Y_2O_3-ZrO_2, (c) 20 wt.%Y_2O_3-ZrO_2 (high porosity), (d) $Gd_2Zr_2O_7$, (e) $Gd_2Zr_2O_7$ (high porosity), (f) $Yb_2Si_2O_7$, (g) $Yb_2Si_2O_7$, (h) $Y_2Si_2O_7$, (e) $Gd_2Zr_2O_7$, (e) $Gd_2Zr_2O_7$, (f) $Yb_2Si_2O_7$, (g) $$

Table 2 Composition of AFRL-03 CMAS

Mineral	Chemical Composition	Amount [wt.%] 34 30		
Quartz	SiO ₂			
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O			
Aplite	NaAlSi ₃ O ₈	17		
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	14		
Salt NaCl		5		

織SEM像をFig. 4に示す。なお、CMAS-Aと反応させたYDS試験片、及びAFRL-03と反応させた20YSZ、GZO、YDS試験片においては皮膜の一部に剥離が生じたが、Fig. 3、Fig. 4では未剥離部の断面組織を示している。また、未剥離の試験片に関しては試験片中心付近の断面組織を評価した。以下では、材料種毎の反応の様相について述べる。

3.1 イットリア安定化ジルコニア

8YSZ, 20YSZ, 20YSZ-Pの試験片においては、下記のような変質が確認された。

8YSZでは、CMAS-A/AFRL-03のどちらのCMASとの反応後においても、皮膜全域が緻密化したほか、表層部に膨れ上がるような気孔が見られた。また、基材に垂

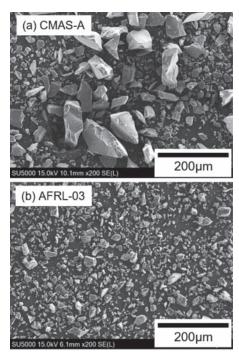
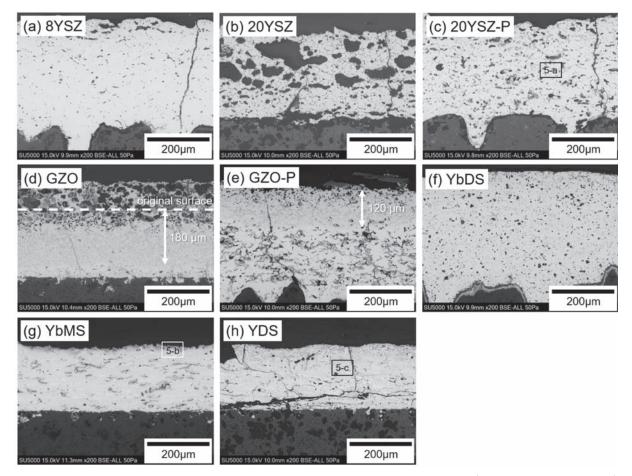


Fig. 2 SEM images of CMAS powders, (a) CMAS-A (33CaO-9MgO-13AlO $_{15}$ -45SiO $_{2}$ mol%), (b) AFRL-03



 $Fig.~3~Cross-sectional~microstructure~SEM~images~of~APS~coating~samples~reacted~with~CMAS-A~(33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO_2)~at~1350°C~for~50~h, (a)~8~wt.\%Y_2O_3-ZrO_2, (b)~20~wt.\%Y_2O_3-ZrO_2, (c)~20~wt.\%Y_2O_3-ZrO_2~(high~porosity), (d)~Gd_2Zr_2O_7, (e)~Gd_2Zr_2O_7~(high~porosity), (f)~Yb_2Si_2O_7, (g)~Yb_2SiO_5, (h)~Y_2Si_2O_7\\$

直な方向のクラックも発生していた。20YSZ, 20YSZ-Pでは、CMAS-A/AFRL-03のどちらのCMASとの反応後においても、皮膜全体に粗大な気孔が発生しており、またその程度は20YSZのほうが著しい。Fig. 5 (a)は20YSZP/CMAS-A試験片の膜厚中央付近の拡大SEM像(反射電子像)であり、図中に示した点の元素分析の結果はTable 3に示している。EDXでの元素分析結果より、反射電子像で暗く見える領域(①)はCMAS相、明るく見える領域(②)は ZrO_2 相であると判断する。このような角のない ZrO_2 粒とその隙間に存在するCMAS相という組織は皮膜全体にわたって存在しており、アパタイトなどの他の結晶性反応物が生成している様子は膜のいずれの箇所でも確認されなかった。また、20YSZ/CMAS-A、20YSZ-P/AFRL-03、20YSZ-P/AFRL-03でも同様の組織が観察された。

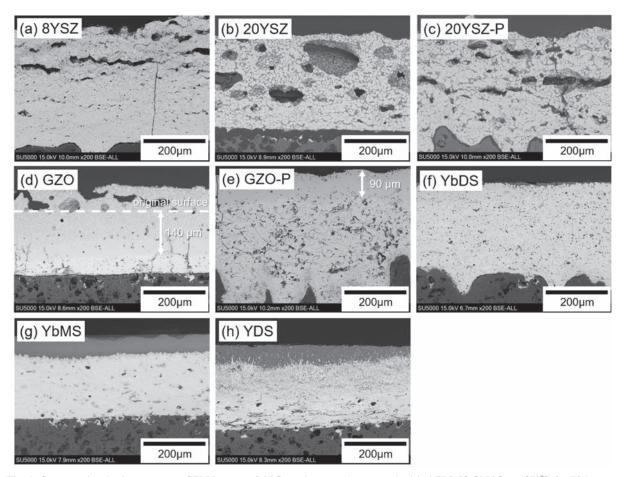
まず、20YSZ、20YSZ-Pに生じた粗大な気孔の発生原因について考察する。過去の研究において、イットリア安定化ジルコニア多孔体に侵入したCMASは比較的径の大きい気孔には充填しにくいことが実験的に示されている 100 。したがって、CMAS侵入後も一定量の気孔が未充填で残る可能性がある。また、Fig. 5 (a) に示す通りCMASはほとんどの ZrO_2 粒の間に入り込んでおり、試

験温度下では皮膜全体が軟化,あるいは半溶融のような 状態となっていた可能性がある。このような状態の皮膜 内で,残留気孔が表面エネルギーを下げるために合体し ていった結果,このような粗大な気孔が形成されたので はないかと考えている。

次に、 Y_2O_3 安定化剤の添加量の影響について検討する。 $8 \text{ wt.}\%Y_2O_3\text{-}ZrO_2$ (8YSZ)と $20 \text{ wt.}\%Y_2O_3\text{-}ZrO_2$ (20YSZ, 20YSZ-P)と比較すると、8YSZでは皮膜表層付近でのみポーラス化が進展しているが、20YSZ, 20YSZ-Pではともに皮膜全域にわたってポーラス化が生じている。また、CMAS相が皮膜全体にわたって存在しており、 ZrO_2 がCMAS内に析出したような構造となっているなど、変質の程度が激しい。

 ZrO_2 への Y_2O_3 安定化剤の添加量について、Krauseらは $48wt.\%Y_2O_3$ - ZrO_2 が高いCMAS耐性を持つことを示しており、その要因として $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ アパタイト形成によるCMAS侵入阻止効果を挙げている $^{(1)}$ 。一方Costaらは $8wt.\%Y_2O_3$ - ZrO_2 と $12wt.\%Y_2O_3$ - ZrO_2 のCMAS耐性を評価し、 $12wt.\%Y_2O_3$ - ZrO_2 のほうがCMAS侵入深さが大きかったと報告し、その原因として、安定化剤による酸素空孔の増加を挙げている $^{(12)}$ 。

以上の先行研究の結果を踏まえると、今回の試験で評



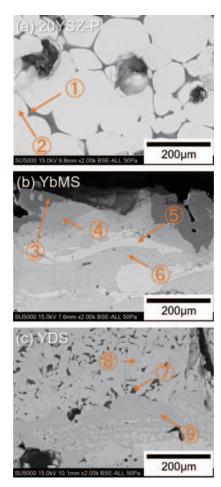


Fig. 5 Higher magnification cross-sectional microstructure SEM images of APS coating samples reacted with CMAS-A at 1350°C for 50 h, (a) 20YSZ-P sample (Fig. 3 (c) 5-a), (b) YbMS sample (Fig. 3 (g) 5-b), (c) YDS samples (Fig. 3 (h) 5-c)

価した20wt.%程度の Y_2O_3 の添加はアパタイト形成には不十分であり、CMAS侵入抑制効果がないと推定される。さらに安定化材の増加はCMAS拡散を促進し、より急速なCMAS侵入を生じさせたと考えられる。

3.2 ガドリニウムジルコネート ($Gd_2Zr_2O_7$)

Fig. 3 (d), Fig. 4 (d) に示す通り, GZO試験片では CMASの侵入による緻密化、変質は初期の表面位置か ら140 ~ 180 μ mで止まっている。また、Fig. 3 (e)、Fig. 4 (e) に示す通り、高気孔率のGZO-P試験片では、90~ 120 μmと、より侵入深さは小さい。一般的なTBC材料 である8wt.%Y2O3-ZrO2では気孔率が低いほうがCMAS 侵入に対する耐性が高いと報告されている間が、異な る結果となった。この原因は、アパタイトの形成挙動 との関連が推測される。Gd₂Zr₂O₇はCMASとの反応に よりCa₂Gd₈(SiO₄)₆O₂アパタイトを形成し、この緻密質 のアパタイトによりCMAS侵入に対し高い耐性を持つ とされている^[4]。気孔率の高いGZO-Pの試験片において は、CMASがより容易に皮膜内に侵入すると考えられる が、これにより急速にアパタイトを形成することにより、 CMAS侵入がかえって抑えられたのではないかと推測 される。

また、 $Gd_2Zr_2O_7$ に対するCMAS侵入性は、CMAS組成のCa/Si比の影響を受けるとの報告がある。Dengらは、本試験のCMAS-Aと同じ組成のCMAS材と、CaOを減らしたCMAS材の $Gd_2Zr_2O_7$ に対するCMAS侵入性を比較し、CaOを減らしたCMAS材のほうが侵入性が高いことを示している G_0 。一方、今回の試験においてCMAS-AのCa/Siモル比は G_0 0.41であるが、侵入深さは小さくなっている。この差異の原因であるが、この原因は、両者の融点の差に起因すると推定される。すなわち、CMAS-Aの融点 G_0 1240 G_0 1260と低く、試験温度の G_0 1350 G_0 2760では G_0 3760では G_0 3760では G_0 4760では G_0 5760では G_0 7760では G_0 776ので G_0 776のでG

Table 3 Elemental composition analyzed by EDX (at.%), Region number corresponding to the number in Fig. 5

Sample	Region	Ca	Mg	Al	Si	Υ	Yb	Zr	Estimated phase
20YSZ-P	1	19	4	33	22	5	-	17	CMAS glass
	2	-	-	28	5	16	-	52	ZrO ₂
YbMS	3	17	20	-	28	-	34	-	CMAS glass
	4	15	-	-	36	-	49	-	Yb-Ca-Si apatite
	(5)	-	-	-	9	-	91	-	Yb_2O_3
	6	2	-	-	28	-	72	-	Yb ₂ SiO ₅
YDS	7	6	3	25	50	16	-	-	CMAS glass
	8	8	3	11	39	39	-	-	Y-Ca-Si apatite
	9	1	_	10	50	39	-	-	Y ₂ Si ₂ O ₇

※EDX quantitative analysis values are corrected to that sum of all cations concentration should be 100 at.%.

3.3 希土類シリケート (Yb₂Si₂O₇, Yb₂SiO₅, Y₂Si₂O₇)

YbDS, YbMS, YDSの 3 種のサンプルのCMAS-Aとの50hr反応試験後の断面について、SEM-EDXによるSi, Caのマッピングを行った結果をFig. 6に示す。YbDSは皮膜とアルミナ基材の界面にCaが濃化しており、界面部までCMASが浸透したと考えられる。一方、Caの侵入深さから判断するとYDSのCMAS反応層厚さは約90 μ mである。さらにYbMSの反応層厚さは約20 μ mであり、今回試験した試験片の中ではYbMSが最もCMASの侵入深さが小さかった。

Turcerらは、焼結 $Y_2Si_2O_7$ 、 $Yb_2Si_2O_7$ のCMAS侵入挙動を評価し、 $Yb_2Si_2O_7$ は $Y_2Si_2O_7$ とは異なり、CMASとの反応によるアパタイトをほとんど形成せず、CMASが $Yb_2Si_2O_7$ 粒界を通して拡散すること、またCMASが侵入した $Yb_2Si_2O_7$ には膨張が生じ、'blister' 亀裂を生じることを示している^{いっ}。今回の実験では'blister'は確認されなかったが、YbDS/CMAS-Aの試験片は試験後に大きく湾曲しており、(Fig. 7)皮膜の膨張による圧縮応力の発生によるものと推測できる。

YbMS, YDSの表面付近の拡大像をFig. 5 (b), (c) に、図中の各点のEDX元素分析結果をTable 3に示

す。元素分析の結果から、いずれの試験片においても $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE = Yb, Y) アパタイトが形成され ていると考えられる。一方でその様相は異なり、YbMS では皮膜表面に沿ってアパタイトが形成し、その上部に CMASが残っているのに対し、YDSではアパタイト粒子がCMAS中に分散した様な構造となっている。これは、モノシリケートであるYbMSのほうがCMASとの反応でアパタイト形成した際に残留するSiが少ないためと考えられる。形成したアパタイトのこのような形態の違いが、CMASの侵入深さの違いの要因と考えられる。

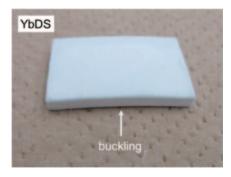


Fig. 7 A Photograph of YbDS samples reacted with CMAS A

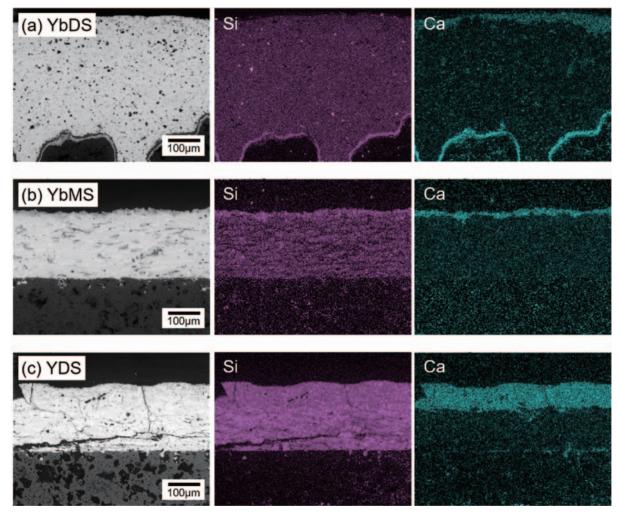


Fig. 6 EDX mapping results of Silicate coating samples reacted with CMAS-A $(33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO_2)$ at $1350^{\circ}C$ for 50 h.

4. まとめ

今回の実験結果から、CMASの侵入深さという観点で各種EBC、TBC材料の耐CMAS性を評価した場合、耐CMAS性が高いものから順に、

- 1 Yb₂SiO₅
- ② Y₂Si₂O₇, Gd₂Zr₂O₇
- 3 Yb₂Si₂O₇, 8 wt.%Y₂O₃-ZrO₂
- 4 20 wt.%Y₂O₃-ZrO₂

という序列付けになると考えられる。①、②のグループの材料ではアパタイト等の結晶性反応物の生成によりCMASの侵入が抑えられていることが確認された。一方で③、④のグループの材料では結晶性反応物がまったく生成しないか、あるいはCMAS侵入を防ぐことができるだけの十分な量かつ連続的な結晶性反応物層が形成しないために、皮膜内部までCMASが浸透する挙動が見られた。

また、CMASの組成が皮膜への侵入挙動に与える影響については複雑であり、アパタイト形成の有無によっても異なる挙動を示すと考えられる。本報ではその現象の一部を考察するにとどめた。実際のCMASの組成についてはある程度の変動が予想され、この影響については個別の皮膜材料に対してより詳細に検討する必要があると考えられる。

なお、今回は侵入性という観点からのみ耐CMAS性を評価したが、CMAS侵入がEBC、TBCに与える損傷の程度はCMASの侵入深さだけに依存するとは考え難く、CMAS侵入が熱サイクルによる剥離特性にどのような影響を与えるかを評価することが、今後の課題である。

5. 謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものであり、ここに記すとともに、謝意を表する。

参考文献

- (1) 若井史博, 水野賢一, 吉田克己, 北岡論, エンジニアリング セラミックスの研究開発動向と将来展望, セラミックス, Vol. 51 (2016) pp. 826-829.
- (2) 井頭賢一郎, 松原剛, 今村亮, セラミック複合材料による 高温部部品の研究 (2) 燃焼器ライナの試作研究, 日本ガ スタービン学会誌, Vol. 30 (2002) pp. 156-159.
- (3) 佐藤光彦, 中山裕敏, 関川貴洋, 井頭賢一郎, 中村武志, SiC/SiC複合材料の高効率ジェネレーターの展開に向けて, 材料, Vol. 57, (2008) pp. 959-964.
- (4) 井頭賢一郎、西尾光司、日野春樹、岡崎章三、繊維/マトリックス界面にCVD-SiC層を有するSi-Ti-C-O繊維/SiC複合材料の製作と強度特性、日本金属学会誌、Vol. 62、(1998)、pp. 766-773.
- (5) 井頭賢一郎, 西尾光司, 日野春樹, 岡崎章三, Si-Ti-C-O Fiber/SiC複合材料の高温強度の耐久性とその劣化機構, 日本金属学会誌, Vol. 60, (1996), pp. 1229-1235.

- (6) Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Vidal-Sétif, M., Jonson, C. A., Environmental degrad ation of thermal barrier coatings by molten deposits, MRS Bulletin, Vol. 37 (2012), pp. 932-941.
- (7) Borom, P. M., Jonson, C. A., Peluso, L. A., Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coating, Surface and Coatings Technology, Vol. 86-87 (1996), pp. 116-126.
- (8) Leonov, B. S., Wu, Y., Limbach, C. M., Characterization of Mineral Aerosol Dusts by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, AIAA Aviation Meeting, (2019), pp. 2019-3247.
- (9) Shan, X., Zou, Z., Gu, L., Yang, L., Guo, F., Zhao, X., Xiao, P., Buckling failure in air-plasma splayed thermal barrier coatings induced by molten silicate attack, Scripta Materialia, Vol. 113 (2016), pp. 71-74.
- (10) Shan, X., Luo, L., Chen, W., Zou, Z., Gu, F., He, L., Zhang, A., Zhao, X., Xiao, P., Pore filling behavior of YSZ under CMAS attack: Implications for designing corrosion - resistant thermal barrier coatings, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 101 (2018), pp. 5756-5770.
- (11) Krause, A. K., Garces, H. F., Herrmann, C. E., Padture, N. P., Resistance of $2ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ top coat in thermal/environmental barrier coatings to calcia-magnecia-aluminosilicate attack at 1500 °C , J. Am. Ceram. Soc., Vol. 100 (2017), pp. 3175-3187.
- (12) Costa, G. C. C., Zhu, D., Kulis, M. J., Acosta, W. A., Ghoshal, A., Reactivity between rare-earth oxides based thermal barrier coatings and a silicate melt, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 101 (2018), pp. 3674-3693.
- (13) 林勇貴, Lokachari, S., 山岸郷志, 岡崎正和, 深沼博隆, 大 気プラズマ溶射遮熱コーティングのCMAS損傷発達挙動 に及ぼすトップコート溶射条件の影響, 材料, Vol. 66, No. 2, (2017), pp. 80-85.
- (14) Kramer, S., Yang, J., Levi, C. G., Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadlinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91 (2008), pp. 576-583.
- (15) Deng, W., Fergus, J. W., Effect of CMAS Composition on Hot Corrosion Behavior of Gadlinium Zirconate Thermal Barrier Coating Materials, J. Electrochem. Soc., Vol. 164 (2017), pp. C526-531.
- (16) Ghoshal, A., Walock, M. J., Murugan, M., Mock, C., Bravo, L., Pepi, M., Governing Parameters Influencing CMAS Adhesion and Infiltration into Environmental / Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines, Proceedings of ASME Turbo Expo 2019, GT2019-92000.
- (17) Turcer, L. R., Krause, A. R., Garces, H. F., Zhang, L., Padture, N. P., Environmental barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, β -Yb₂Si₂O₇ and β-Sc₂Si₂O₇, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 38 (2018), pp. 3914-3924.