

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06442

研究課題名(和文)水蒸気腐食性を有効に防止できるハフニア共晶系耐環境皮膜の創製プロセス

研究課題名(英文)Fabrication of EBC film with eutectic structure

研究代表者

上野 俊吉 (UENO, Shunkichi)

日本大学・工学部・准教授

研究者番号：60339801

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エッジメンバーとしてハフニアを含む酸化物共晶系の耐環境皮膜をSiCセラミックス表面に成膜する手法を開発した。一例として、Al₂O₃-HfO₂共晶に着目し、集光加熱法により共晶皮膜をSiC基材上へ成膜した。融液中のアルミナ成分はSiC基材上のCと反応して還元され、AlO種として融液から気相に除外され、融液中の組成はアルミナ不足の共晶となり、HfO₂相が初晶としてSiC基材上に凝固して緻密な層を形成する。この相は基材に近いところがHfC-HfO₂の傾斜機能層となる。Al₂O₃-HfO₂共晶構造は、中間層である傾斜機能層のトップから直接成長する。

研究成果の概要(英文)：In this project, the preparation method and the formation mechanism of oxide eutectic environmental barrier coating layer containing HfO₂ as an edge member on the silicon carbide substrate are developed. In one model, Al₂O₃-HfO₂ eutectic EBC film is prepared by optical zone melting method on the silicon carbide substrate. The components of Al₂O₃ also react with the free carbon and vaporized as AlO from the molten phase. HfO₂ phase also reacts with the free carbon and HfC phase is formed on the silicon carbide substrate, then a high density intermediate layer is formed. The Al₂O₃-HfO₂ eutectic structure grow from the top of the intermediate layer.

研究分野：無機材料化学

キーワード：共晶 耐環境皮膜 集光加熱 凝固

1. 研究開始当初の背景

SiC 複合材料は、高温における機械特性に優れ、軽量であることから、次世代の航空機エンジン部材などへの適応が検討されている。しかし、高温・高速の燃焼場には化石燃料の燃焼に伴う水蒸気が多量に含まれており、水蒸気による基材の酸化および腐食・減肉が起こるため、これら腐食・減肉を抑制するための耐環境皮膜の付与が求められる。

基材の酸化・腐食を目的とした耐環境皮膜の開発例としては、粒界ガラス相中の腐食種拡散を小さくする技術やジルコニア皮膜などが知られている。また、申請者らが過去に行っていた水蒸気腐食性に優れる希土類シリケート系の皮膜開発がある。

申請者は、窒化ケイ素基材の耐環境皮膜の研究開発を18年間進めてきた。結果として、水蒸気が存在する環境下では、『耐環境皮膜材料そのものの耐水蒸気腐食性が優れても、結晶粒界に存在する粒界ガラス相が、水蒸気により容易に腐食・除去され、基材の酸化・腐食を防止することができない』という、一定期間での研究開発における結論を得た。これらの研究結果は、2003年以降、34報の原著論文と現在出願中のもも含め12件の特許、6回の国際会議における招待講演を含む学会等での発表等で技術を開示してきた。このような状況の中、申請者らは、粒界ガラス相を含まないルテチウムシリケート系共晶の耐水蒸気腐食性がガスタービン相当の環境下でも耐えうることを示し、共晶組成を有する多層皮膜を有する窒化ケイ素を作製し、実機相当試験を実施した。結果、500時間の実機相当試験でも窒化ケイ素基材の腐食・減肉を有効に防止することができた。その際、皮膜はプラズマ溶射法で作製した。しかし、試験後試料の詳細な分析を行うと、個々の粒子間の粒界相が腐食・除去され、一部基材の酸化が認められるなどの不具合が確認された。これらの結果は、共晶組成を有する耐環境皮膜ではなく、『粒界ガラス相が完全に排除された共晶構造を有する層』の成膜が必要であることを示唆する。

2. 研究の目的

本研究では、粒界ガラス相を含まない酸化物として、酸化物共晶に着目し、集光加熱法により皮膜層のみを溶融凝固させる手法で、SiC 基材上に共晶皮膜を形成させる技術確立することを目的とした。

3. 研究の方法

平成27年度は、皮膜組成物の塗布量、および、溶融-凝固条件を一定として、共晶組成物を塗布した凝固試料の調整条件と得られる皮膜構造との関係を明らかにする。超高温雰囲気炉を用い、基材との密着性をあらかじ

め強固にした条件で凝固実験を行う。前処理条件(皮膜材料の組成と焼結温度を変化させる)と皮膜構造との関係を明らかにする。

平成28年度、および、29年度は、溶融-凝固プロセスの時間と構造形成の関係を明らかにする。とくに、溶融する時間および凝固速度と得られる皮膜の構造との関係を詳細に調べる。また、多層皮膜の形成条件、および、欠陥等が発生する条件の境界条件を詳細に調べることで、プロセス内で起こる化学反応との関係を明らかにし、最適な成膜条件を見いだす。本研究課題で完成させる皮膜形成メカニズムの解明は、大型・複雑形状部材への成膜技術の獲得を目指す開発研究へ早期につなげる目的で、研究は平成27年度から平成29年度までの3年間で実施する。

研究は、研究代表者のみで行い、適時、外部研究者の助言を得ながら遂行する。

高温雰囲気炉を購入して立ち上げ、目的の共晶組成物を塗布した凝固試料の調整条件と得られる皮膜構造との関係を明らかにする。皮膜組成物の塗布量、および、溶融-凝固条件を一定として実験を行う。溶融-凝固実験は、申請者が保有するキセノンランプ式の集光加熱炉を用いる。

ここでは、基材に塗布する酸化物の組成を共晶組成および共晶組成からずらした組成とし、溶融-凝固に伴う多層構造皮膜の形成との関係を調べることで、プロセス内で起こる化学反応と皮膜形成メカニズムを解明する。

本研究課題のプロセスでは、塗布物を急速加熱して溶融させる必要がある。電気炉を用いた加熱やマイクロ波などを用いた基材の急速加熱を利用する場合でも、塗布した酸化物を瞬時に加熱できない条件の下では、加熱途中で種々の化学反応が進行するため、共晶構造をトップコートとする多層皮膜は形成しないことをこれまでの実験で確認している。したがって、効率よく塗布酸化物を加熱させるには、予め高温で塗布物を焼結させて緻密化させることおよび基材との密着性を良くする必要がある。

目的の溶融-凝固プロセスの時間と皮膜の構造形成の関係を明らかにする。ここでは、得られたいくつかの条件を固定し、凝固させる際の溶融部の移動速度と得られる皮膜構造の健全性を詳細に調べる。

申請者は、過去の研究において、一方向凝固法による多孔質セラミックス材料の組織制御に関する研究を行った(基盤研究C 高次構造制御酸化物多孔体の生成メカニズム解明と触媒担体としての応用 平成18年度~平成21年度)。その際、凝固速度を2.8~833 $\mu\text{m/s}$ の凝固速度で材料作製を試みたが、凝固速度が速すぎる場合、バルク内にクラックが入るなどの不具合が生じた。よって本申請課題でも、同様の不具合が生じると予想されることから、凝固速度と形成される皮膜の健全性の関係を特に調査する必要がある。また、凝固速度と皮膜構造および組織との関係を

明らかにする。

凝固速度を大きく変化させることは、皮膜酸化物が溶融した還元状態に陥る時間を変化させることを意味することから、溶融-凝固による皮膜の構造形成と溶融時間との関係を得ることができ、多層皮膜形成メカニズムを解明することができる。

以上、本研究課題では、2つの大項目、4つの小項目について実験を進め、多層皮膜形成メカニズムを解明する。

得られる研究成果は、国内外の学会で発表するとともに、適時、論文を執筆するとともに特許を出願し技術を保護する。

4. 研究成果

本研究では、集光加熱法により耐環境皮膜層のみを溶融凝固させる手法で、SiC 基材上に Al₂O₃-HfO₂ 共晶皮膜を形成されることに成功した。高温でのアルミナ成分が蒸発することにより、In-situ で中間層として HfC-HfO₂ 傾斜機能層が自然に形成することなどを見いだした。この中間層の厚みは、アルミナ成分の蒸発量を制御すればよく、実験的には、凝固速度を変化させることで再現よく厚みを制御できることが判った。

得られた研究結果をまとめると、

1. 皮膜組成物を SiC 基材に塗布し、集光加熱により皮膜物のみを溶融凝固させることにより、共晶構造皮膜を SiC 基材上に成膜できた。
2. 皮膜表面では Al₂O₃ 相と HfO₂ 相のみが検出され、Al₂O₃ 相と HfO₂ 相が複雑に絡み合った微細なラメラ組織が観察された。
3. 皮膜と基材との密着性は良好であり、共晶構造層の下に緻密な中間層が形成された。
4. 中間層は、基材に接する部分は HfC 相となり、上部に向かうにつれて HfO₂ 相の体積分率が増加する傾斜機能層となっていた。
5. 中間層の厚さは、溶融帯域の移動速度に対してほぼ直線的に低下する。傾斜機能層の形成が時間の関数であると考察される。

これらの実験結果から、Al₂O₃-HfO₂ 共晶組織を有する皮膜の形成機構は以下のようにまとめることができる。

共晶組成の融液中から Al₂O₃ 成分が蒸発し、融液の組成が HfO₂ リッチとなる。

融液の組成が液相線に到達し、HfO₂ 相が初晶として晶出する。

晶出した HfO₂ は遊離の炭素と反応し、HfC 相が生成する。

すべての HfO₂ 初晶が HfC に還元される前に、凝固プロセスを完了させると、HfC-HfO₂ の傾斜機能層が形成される。

形成した傾斜機能層上部の融液は、共晶組

成を保つため、傾斜機能層の上部から Al₂O₃-HfO₂ 共晶組織が直接成長し始める。

溶融帯域は一定速度で移動させるため、SiC 基材表面すべてに多層皮膜を連続して成膜することができる。

本研究では、特許 1 件申請、論文 12 報、学会発表 58 件の成果を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

1. Yb₂Si₂O₇-Al₆Si₂O₁₃ 共晶組成ガラスの結晶化と組織形成, 菅野直登, 張炳國, 上野俊吉, *材料の科学と工学*, 54[4], 22-25 (2017). 査読有
2. TiO₂-SiO₂ 融液の急冷固化により得られる TiO₂ ナノドット組織形成と熱安定性, 上野俊吉, 山田将平, 岩野寛, 関野徹, *材料の科学と工学*, 54[3], 24-27 (2017). 査読有
3. Corrosion behavior of volcanic ash and calcium magnesium aluminosilicate on Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings, B.K. JANG, F.J. FENG, K. SUZUTA, H. TANAKA, Y. MATSUSHITA, K.S. LEE and S. UENO, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **125**[4], 326-332 (2017). 査読有
4. 溶融-凝固法による ZrO₂ 系共晶皮膜の作製と超高温域における SiC 基材と ZrO₂ の反応性, 古川裕貴, 箭内哲也, 瀬谷恭佑, 張炳國, 上野俊吉, *材料の科学と工学*, **53**[5] 159-162 (2016). 査読有
5. Crystallization of Glass with Y₂Si₂O₇-Mullite Eutectic Composition, S. Ueno, Y. Suzuki, Y. Furukawa, T. Tada, N. Kanno and B-K Jang, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **124**[8], 796-799 (2016). 査読有
6. Crystallization and Microstructure Formation of Glass with Y₂Si₂O₇-Mullite Eutectic Composition, S. Ueno, T. Tada, Y. Suzuki, J. Nozawa, B-K. Jang, T. Sekino, *Ceramics International*, **42**[12], 13601-13604 (2016). 査読有
7. CO₂ ガスを含む水系スラリーの一方向凝固を利用したバイモーダルな気孔形態を有するセラミックス多孔体の作製, 李準佑, 赤津隆, 上野俊吉, *耐火物*, **68**[4], 176-180 (2016). 査読有

8. Consideration of Formation Mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ Eutectic Film on SiC Substrate
K. Seya, S. Ueno, T. Nishimura and B-K Jang, *Journal of the Korean Physical Society*, **68**[1], 73-76 (2016). 査読有

9. 粒界ガラス相を含まない酸化物共晶系耐環境皮膜の創製プロセス, 上野俊吉, 瀬谷恭佑, 古川裕貴, 西村聡之, 張炳國, *材料の科学と工学*, **53**[2], 30-33 (2016). 査読有

10. Microstructure Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ Eutectic, K. Seya, B-K Jang and S. Ueno, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **123**[5], 433-436 (2015). 査読有

その他 2報 (全て査読有)

〔学会発表〕(計 59 件)

1. 遊星型ボールミルで調製した $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-mullite}$ 共晶組成ナノ粒子の結晶化過程, 蔦木新也, 上野俊吉, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 2018.03.15

2. Microstructure Formation of Oxide Composite by Crystallization, Phase Separation and Precipitation of Its Glass, S. Ueno, N. Kanno, S. Yamada, H. Iwano, B.K. Jang, and T. Sekino, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Aug. 29, 2017, Kyoto, Japan.

3. Thermo-Chemical Properties of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Environmental Barrier Coatings, B.K. Jang, N. Nagashima, S. Ueno, K.S.Lee and H.T. Kim, The 15th International Conference on

4. Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Aug. 28, 2017, Kyoto, Japan.

5. $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-mullite}$ (Ln=Y, La, Yb, Lu)共晶組成を有するガラスの結晶化, 菅野直登, 上野俊吉, 第 60 回日本大学工学部学術研究報告会, 郡山, 2017.12.09

6. ゼル - ゲル法により調製した $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (RE=Y, Yb)共晶組成アモルファスの結晶化, 大島卓巳, 上野俊吉, 第 60 回日本大学工学部学術研究報告会, 郡山, 2017.12.09

7. CMAS 融液の高温挙動およびムライト相の溶解性, 富田悠志, 上野俊吉, 第 60 回日本大学工学部学術研究報告会, 郡山, 2017.12.09

8. ゼル - ゲル法により調製した $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-mullite}$ 共晶組成ガラスの結晶化

と溶融挙動, 大島卓巳, 菅野貴裕, 上野俊吉, 平成 29 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 仙台, 2017.11.02

9. 溶融 - 固化により調製した $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-mullite}$ (Ln=希土類)共晶組成ガラスの組織形成と皮膜への応用, 菅野直登, 會澤耕平, 鈴木洋平, 上野俊吉, 平成 29 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 仙台, 2017.11.02

10. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 共晶組成ガラスの熱安定性, 菅野直登, 上野俊吉, 2017 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部郡山地区セミナー, 郡山, 2017.10.14

その他 49 件

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 耐熱耐食皮膜、耐熱耐食部材及び耐熱耐食皮膜の製造方法

発明者: 上野俊吉, 菅野直登, 中村康介

権利者: 日本大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-143689

出願年月日: 平成 29 年 7 月 25 日

国内外の別: 日本

取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://kenkyu-web.cin.nihon-u.ac.jp/Profiles/83/0008249/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 俊吉 (UENO, Shunkichi)

日本大学・工学部・准教授

研究者番号: 60339801

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし