

表面電位極性を利用した耐環境性保護膜の酸素遮蔽性の制御

(岐阜大¹, JFCC²) ○佐藤大雅¹, 松平恒昭², 田中 誠²,
北岡 諭², 吉田道之¹, 櫻田 修¹

【緒言】 次世代航空機エンジン用耐熱軽量部材として、SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料 (SiC/SiC) が世界レベルで注目されている。しかし、酸素や水蒸気を含む高温環境下に曝すと、SiC/SiC の酸化と減肉が問題になることから、耐環境性保護膜 (EBC) が必要不可欠である。

EBC は、高温で急峻な酸素ポテンシャル勾配 ($d\mu_o$) 印加により異なる表面電位極性を有する酸化物の組み合わせで積層される場合が多い。しかし、そのような酸化物の積層化が酸素遮蔽性にどのような影響を及ぼすかは不明である。本研究では、高温 $d\mu_o$ 下において酸化物中を移動するイオン種が同じで、かつ、異なる表面電位極性を有する組み合わせとして、ムライトとアルミナを選定した (ムライトの $P_{O_2}(\text{hi})$ 側の表面電位極性は+に、アルミナの場合は-)。

また、積層構造のモデル材として、ムライト基板にアルミナ薄膜をコーティングしたサンプルを用いて、酸素遮蔽性と積層構造の安定性について評価・解析した。

【実験方法】 ムライト粉末を CIP 成形の上、最高 2023K の大気中・常圧にて二段階焼結し、緻密質焼結体 (相対密度 99.4%, Al/Si モル比=3.16) を得た。その後、この焼結体を切削・研磨し、ウェハ形状 ($\phi 23.5 \times 250 \mu\text{m}$) に仕上げた。次に、エアロゾルデポジション (AD) 法により、ムライトウェハ基板上に厚さ $2 \mu\text{m}$ の緻密質のアルミナ膜を形成した。

酸素遮蔽性の評価については、ムライト単体、アルミナコーティングムライトのウェハの上/下チャンバー内に各々 $O_2/Ar-0.01\%H_2$ ガスを供給し、1823K の $d\mu_o$ (高酸素分圧 $P_{O_2}(\text{hi})$ / 低酸素分圧 $P_{O_2}(\text{lo}) = 10^5 \text{ Pa} / 10^{-4} \text{ Pa}$) 環境に曝した後、その状態で 10h 保持し、定常時の酸素透過係数 (PL) を決定した。試験時の積層体の配置は、アルミナ層表面が $P_{O_2}(\text{hi})$ 側、及び $P_{O_2}(\text{lo})$ 側となる 2 条件で試験を行った。また、SEM を用いて試験後の表面及び断面の微細組織を観察した。

【結果及び考察】 Fig. 1 に、1823 K, $P_{O_2}(\text{hi}) = 10^5 \text{ Pa}$, $P_{O_2}(\text{lo}) = 10^{-4} \text{ Pa}$ で酸素透過試験を行った場合の PL の実験値と計算値 (各層中の酸素と Al の活量変化と、それに対応した拡散係数から算出: 表面電位形成による影響を無視) を対比して示す。まず、ムライト単体 [M] の場合は、実験値、計算値共にほぼ同一の値 ($8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) となった。一方、ムライトの $P_{O_2}(\text{hi})$ 側にアルミナ層を配置した場合 [A/M] は、ムライト単体 [M] に比して実験値が半減した。その反対に、ムライトの $P_{O_2}(\text{lo})$ 側にアルミナ層を配置した場合 [M/A] は、ムライト単体 [M] に比して実験値が増大した。

Fig. 2 に、処理後サンプルの表面 SEM 像を示す。ムライト単体 [M] においては、 $P_{O_2}(\text{hi})$ 側では粒界が隆起し、 $P_{O_2}(\text{lo})$ 側では深い粒界溝が観察された。これは、高温の $d\mu_o$ 下において Al イオンの $P_{O_2}(\text{hi})$ 側への粒界拡散とその後の $P_{O_2}(\text{hi})$ 側表面粒界における雰囲気中の O_2 分子との反応により、Al リッチムライトが生成すると共に、反対側の $P_{O_2}(\text{lo})$ 側表面近傍においてムライトの分解が促進されたためと考えられる。積層体 [A/M] の場合、 $P_{O_2}(\text{lo})$ 側のムライト表面に形成された粒界溝はムライト単体 [M] に比して形成が僅かであった。しかし、積層体 [M/A] の場合は、 $P_{O_2}(\text{hi})$ 側のムライト表面は、ムライト単体 [M] に比して粒界隆起の形成が激しく、Fig. 1 における実験値の結果を裏付ける組織を呈していることが明らかとなった。

以上より、多相積層構造の酸素遮蔽性と構造安定性が、高温の $d\mu_o$ 下に曝した際の構成酸化物の電気的性質や表面電位極性に強く影響を受けることが示唆された。

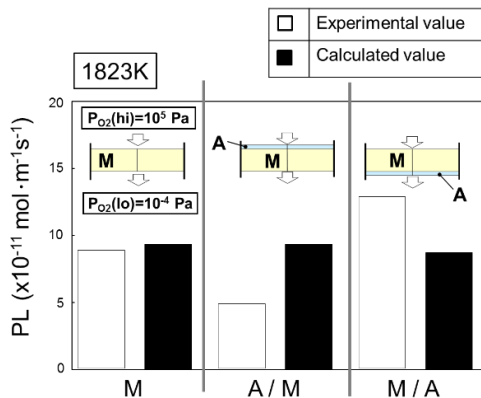


Fig. 1 Oxygen permeability constants (PL) of mullite and mullite/Al₂O₃ laminates.

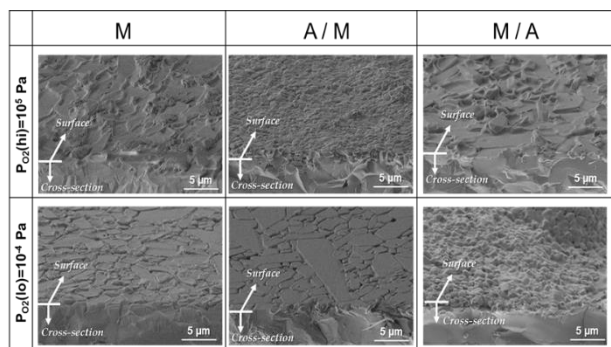


Fig. 2 SEM micrographs of the surfaces of mullite and mullite/Al₂O₃ laminates exposed at 1823K for 10h under $d\mu_o$ ($P_{O_2}(\text{hi}) / P_{O_2}(\text{lo}) = 10^5 / 10^{-4} \text{ Pa}$).