

耐環境性に優れた輻射熱反射保護膜による先進的遮熱技術

(一財) ファインセラミックスセンター 材料技術研究所

田 中 誠

1. テーマ設定の背景

軽量かつ耐熱性に優れたSiC繊維強化SiCマトリックス複合材料は、航空機ガスタービンエンジンなどの高温素形部材への利用が期待される材料であるが、高温の燃焼ガス環境下において、酸素や水蒸気による酸化と反応生成物の揮散による減肉が進行するため、素形材の表面にガスバリア性に優れた耐熱・耐環境保護膜を付与することが不可欠である。この保護膜に輻射熱エネルギーを効果的に反射する機能を付与することで、保護膜内の温度低下に伴い、腐食種の拡散が大幅に抑制され、SiC繊維強化SiCマトリックス複合材料の酸化を飛躍的に抑制できる可能性がある。

本研究では、素形材表面に形成する高温での輻射熱反射機能を有する耐環境性に優れた保護膜構造を提案するとともに、その輻射熱反射性能と膜構造の高温安定性について検討した。

2. 素形材分野との関連性

素形材の表面に輻射熱反射機能を有する耐環境保護膜を形成することで、その素形材をより高温の燃焼ガス環境下において使用可能にする。

3. 研究開発の成果

【輻射熱反射保護膜の反射機能】 高温での輻射熱反射機能は、屈折率差が大きく、互いに高温で反応しない二種類の耐熱性酸化物を交互に積層することで電磁波の干渉効果により発現する¹⁾。この条件を満たす耐熱酸化物の組み合わせとして、 $Y_2Ti_2O_7$ (YT) と Al_2O_3 (A) を選定して保護膜構造設計に関する基礎的な検討を行った。その結果、上記二種類の酸化物を周期積層させることで、 $Y_2Ti_2O_7$ あるいは Al_2O_3 単相の場合に比較して反射特性が向上することがわかり、反射特性

の計算と実験から、各層の厚さや緻密化の程度が反射特性に影響することも明らかとなり、保護膜構造設計に活用できる有用な知見を得た (図1)²⁾。

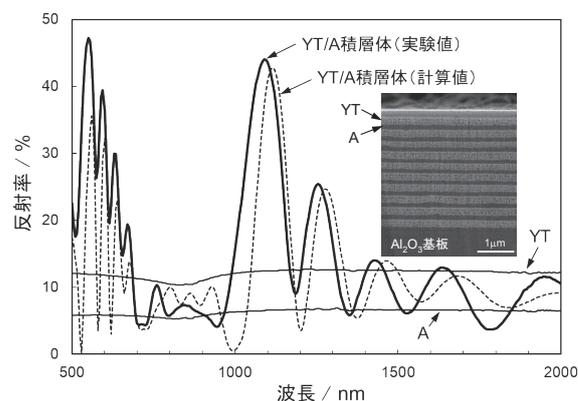


図1 作製した周期積層体の反射特性と断面SEM像

【輻射熱反射保護膜の酸素遮蔽性と高温安定性】

保護膜の酸素遮蔽性と層構造安定性を向上できる添加材を含む Al_2O_3 層の最適配置を、 Al_2O_3 層中の酸素とAlの流束分布計算結果をもとに検討した結果、保護膜内部の「酸素拡散が支配的な Al_2O_3 層」の粒界にランタノイド元素を偏析し、保護膜表面近傍の「Al拡散が支配的な Al_2O_3 層」の粒界にHfを偏析させることにより、保護膜の酸素遮蔽性と積層構造の安定性が同時に向上することを明らかにした²⁾。また、 $Y_2Ti_2O_7$ 層にAlを少量添加することで高温での $Y_2Ti_2O_7$ 層と Al_2O_3 層の反応を効果的に抑制できることを明らかにした³⁾。さらには、粒子衝突を利用したエアロゾルデポジション法により形成した Al_2O_3 層について、ある結晶面 (底面) が基板面と平行となるような結晶配向 (底面配向) を有することを見出した (図2)³⁾。 Al_2O_3 の底面 ((0001) 面) は、その他の結晶面に比較して熱力学的に安定で、高温水蒸気に対する耐食性にも優れることが期待される。

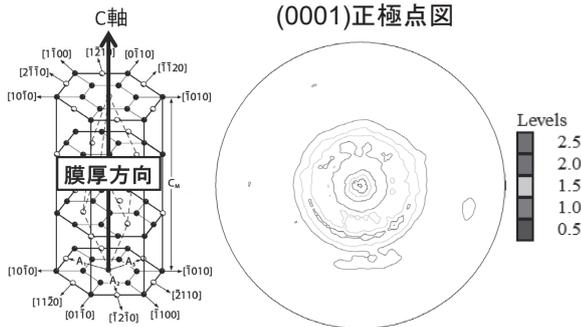


図2 エアロゾルデポジション法により形成したAl₂O₃層の結晶配向性

4. 訴求点

熱の伝達には伝導、対流、放射の形態があり、従来の耐熱コーティングでは熱エネルギーが温度Tに比例する熱伝導のみを考慮している。これに対し、熱放射では放射の熱エネルギーがT⁴に比例するために、高温になるほど熱エネルギー制御に対する影響力が大きくなる。それ故、特に1000℃以上では熱伝導制御とは別に熱放射制御が熱エネルギーを有効に利用する高温機器にとって極めて重要となる。本研究の遮熱技術は、高温物体やガスから放射される放射熱エネルギーを電磁波と考え、赤外光領域で透明な耐熱性酸化物の積層構造コーティングと電磁波の相互作用を利用して高効率で放射熱エネルギーを反射させる考え方が独創的な点である。さらに、既存の超合金の熱遮蔽コーティングと放射熱エネルギー反射コーティングを組み合わせられた利用も可能であり、低熱伝導機構との併用が可能である。すなわち、ガスタービンエンジンだけでなく、高温燃焼を利用した機器全般に幅広く適用でき、かつ汎用性に富む技術としての大きなポテンシャルを有する。

また、エアロゾルデポジション（AD）法の成膜条件最適化と、X線回折極点測定及びその後の結晶方位分布関数を用いた解析により、AD法で成膜した緻密質なAl₂O₃膜が底面配向する傾向にあることを見出した。AD法におけるAl₂O₃膜の底面配向は、原料粒子が基板に衝突する際の粒子の塑性変形、すなわち、粒子のすべり系の活動に強く関係している。これまでのAD法における膜形成の考え方は、粒子の基板への衝突による粉砕

とその後の固化にて成膜されるという理解であるため、衝突粒子のすべり系の活動が緻密質膜形成及び結晶配向性に寄与しているという考え方は独創的な点である。Al₂O₃の底面は、表面エネルギーが小さく化学的安定性、機械的強度、耐摩耗性に優れることから、底面配向したAl₂O₃膜は、高温水蒸気に対する耐食性に優れる保護膜として期待できるとともに、切削チップのコーティングなど、素形材を利用する幅広い産業分野での適用も見込まれる。

参考文献

- 1) T. Naganuma and Y. Kagawa, Temperature dependence of thermal energy reflection in layered oxide ceramic for thermal energy window coating, *Acta Mater.*, 52 (2004) 5645-5653.
- 2) M. Tanaka, T. Matsudaira, M. Wada, S. Kitaoka, M. Yoshida, O. Sakurada, and Y. Kagawa, Design of advanced environmental barrier coatings with excellent thermal energy reflection and corrosion prevention capabilities. *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 64 (2015) 431-437.
- 3) M. Tanaka, S. Kitaoka, M. Yoshida, O. Sakurada, M. Hasegawa, K. Nishioka, Y. Kagawa, Structural stabilization of EBC with thermal energy reflection at high temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (2017) 4155-4161.