

ラマン分光法・第一原理計算を用いた新規環境遮蔽コーティング材料中の残留応力解析手法の開発

一般財団法人 ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 上級研究員

小川 貴史

1. テーマ設定の背景

次世代航空機用ガスタービンエンジンにおいて、燃費向上とCO₂排出量削減のため、軽量で耐熱性に優れるSiC繊維強化SiCマトリックス複合材料 (SiC/SiC) のタービン部材への適用が部分的に始まっている。水蒸気を含む高温ガスにSiC/SiCが直接曝されると減肉・劣化が生じるため、SiC/SiC基材を守る環境遮蔽コーティング材料 (EBC: Environmental Barrier Coating) の付与が不可欠である。EBCには優れた環境遮蔽性や熱機械的耐久性を併せ持つことが要求される。そのため、通常、EBCを多相積層構造にすることで各層毎に機能を分担させてEBC全体として優れたパフォーマンスを発現させる¹⁾。EBCを構成する各層やSiC/SiC基材との熱膨張係数に差があるため、高温でのEBC施工後の冷却過程やエンジン起動・停止に伴う昇降温過程において、EBC内やEBC-基材界面に熱ひずみが誘起される。そして、蓄積した応力が臨界値を超えると、EBC内や界面近傍にき裂が生成・進展し、最終的にはEBCが剥離する。そのため、EBCの健全性を非破壊で簡便にモニタリングする技術の開発が望まれている。

非破壊分析方法としては、超音波や赤外線を用いてmm～cmオーダーの損傷状態を分析する方法や、数百μmのオーダーの歪み及び残留応力の分析をするX線回折法に加えて、レーザー光を用いてμmオーダーの空間分解能での応力分析を可能とするラマン分光法がある。ラマン分光法は、き裂の発生・進展に伴うμmレベルの変化を検出可能にすると期待されるが、あまりデータのない材料系においては、単相試料の検証や検量線の取得等、応用に至るまでに多くの予備実験を要する。本研究では、新規EBC材料のラマンスペクトル

の理論解析を実施することで、ラマン分光法を用いた残留応力解析の適用可能性を明らかにし、比較的短い時間で分析手法を確立する方法の開発を目指した。

2. 素形材分野との関連性

ラマン分光法を用いた残留応力解析技術は、環境遮蔽コーティングのみならず、積層構造を成す素形材や、単結晶ウェハや半導体素子において広く適用可能である。例えば、Si等の歪み評価においては単結晶標準材との比較をもとにこれまでも適用されているが、次世代パワーデバイス材料として注目される酸化ガリウムは結晶対称性が低いためラマンスペクトルの解析が複雑になり、多くの基礎実験が必要とされる。後者の例のように、データの不足している新規素形材料において、本研究のアプローチは分析技術開発の高速化に役立てられる。

3. 研究開発の成果

本研究では、高温加湿環境下において優れた耐食性を有し、次世代EBC材料として注目されているYbダイシリケート (Yb₂Si₂O₇) とYbモノシリケート (Yb₂SiO₅) の理論ラマンスペクトルとその応力依存性を第一原理計算により求めた²⁾。第一原理計算は、実験的・経験的なパラメータを用いることなく、電子状態を量子論に基づいて計算する手法であり、未知のラマンスペクトルやその応力依存性を予測的に算出できる。

はじめに、外部応力のない状態での理論ラマンスペクトルを求め、実測データを再現することを確かめた。また、Ybダイシリケートの場合、650 cm⁻¹近傍にあるピークが、結晶構造中に存在するSi₂O₇ユニットにおける振動に由来することが

明らかとなった(図1)。この特徴的なピークは、 Si_2O_7 ユニットを持たないYbモノシリケートの場合では現れない。このようなラマンスペクトル形状の差異を利用して結晶構造のマッピングをすることが可能である。図2は、EB-PVD(電子ビーム物理蒸着)法により作製された膜の分析結果を示しており、 SiO_2 圧の高いコーティング条件では $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が形成され、 SiO_2 圧が低くなることで上部では Yb_2SiO_5 が形成されていることがわかる³⁾。

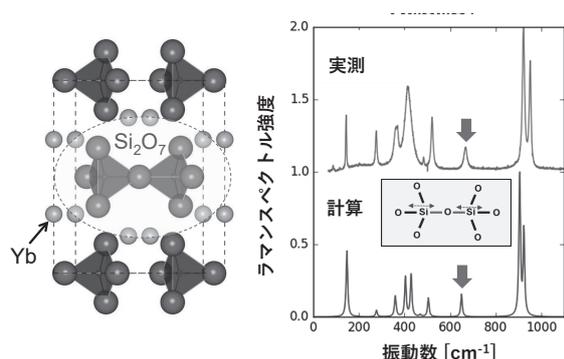


図1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶構造(左)と実測及び計算ラマンスペクトルの比較(右)

さらに、一様な圧縮・引張応力下におけるラマンピーク位置のシフトを計算し、各ピークの応力感度を評価した。その結果、特に振動数の高いピークの幾つかが、高い応力感度を示すことが明らかになった²⁾。これらは、現用のタービン部材に使われているイットリア添加ジルコニア(YSZ)における応力感度と同程度であり、ラマン分光を用いたYbシリケートの残留応力分析が有効であることが示された。また、得られた理論ラマンスペクトルの応力依存性について、一軸応力を加えた

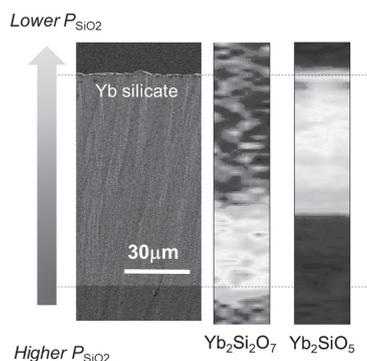


図2 EB-PVD膜の断面SEM像(左)とラマンマッピング結果(右)

Yb シリケート焼結体のラマン分光測定により妥当性が確認された。

4. 訴求点

ラマン分光法を用いてEBC表面のひずみ分布をマッピングすることができれば、EBC施工後の膜の均質性や損傷に伴いひずみが開放した領域の把握、さらには、集中的に継続モニタリングすべき領域の絞り込みが可能になるものと期待される。

また、ラマン分光に関する研究分野では、従来は結晶の対称性に基づき、群論を用いた理論解析によるラマンピークの分類が行われてきた。しかし、詳細な比較には単結晶材料を必要とすること、対称性の低い結晶系では計算が複雑になり妥当性の確保が難しいこと、応力下の振舞いは予測できない等の限界があった。一方、本研究で用いた第一原理計算に基づく理論解析では、新規開発材料のラマンスペクトルが実験的に未知であっても、予測的なデータを得ることができる。本研究で確立したアプローチは、今後、計算機の高性能化・計算プロセスの自動化により、残留応力分析技術の一つとして広範に活用可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 北岡諭, “環境遮蔽コーティングの現状と将来展望”, までりあ, 58, 387-390 (2019).
- 2) T. Ogawa, N. Otani, T. Yokoi, C. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, M. Yoshiya, S. Kitaoka, M. Takata, “Density functional study of the phase stability and Raman spectra of Yb_2O_3 , Yb_2SiO_5 and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ under pressure,” Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 16518-16527 (2018).
- 3) T. Yokoi, N. Yamaguchi, M. Tanaka, D. Yokoe, T. Kato, S. Kitaoka, M. Takata, “Preparation of a dense ytterbium disilicate layer via dual electron beam physical vapor deposition at high temperature,” Mater. Lett. 193, 176-178 (2017).