九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Characterization of High-Temperature Corrosion and Self-Healing of Rare Earth-Silicate for Environmental Barrier Coatings

金, 昇炫

https://hdl.handle.net/2324/6787638

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

氏　　名　：　KIM SEUNG HYEON
Name

論 文 名　：　Characterization of High-Temperature Corrosion and Self-Healing of Rare Earth-Silicate for Environmental Barrier Coatings
（耐環境コーティング用 RE-シリケートの高温腐食及び自己治癒特性評価）
Title

区　　分　：　甲
Category

論　文　内　容　の　要　旨
Thesis Summary

ガスタービン高温部材に適用される耐環境コーティング(EBCs)の機能低下は物理的原因および化学的原因がある。物理的原因としては、高温の燃焼環境でガス残留物や粒子衝突の影響によって機械的疲労と熱衝撃が発生し、EBCs の表面に亀裂が発生する。耐久性を向上するには、高温環境での亀裂を抑制するために、EBCs に自己治癒特性を備えることが有効である。化学的原因としては、ガスタービン稼動中に高温で吸入されて溶けるシリカ系粒子(砂、火山灰)に対する高温耐食性が要求される。したがって、本研究では耐食性向上のために人工的に製作された腐食因子である $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$(CMAS)溶融物による化学的安定性および腐食挙動を評価する。このような課題を解決するため、EBCs セラミックス材料として高温耐熱性、優れた化学的安定性および SiC に対する熱膨張係数(CTE)の差が少ない点などの長所を持っている希土類(RE)シリケート(RE_2SiO_5および$RE_2Si_2O_7$)材料を対象として研究を行った。

本研究の目的は、EBCs に適用するため、希土類(RE)シリケートの高温腐食挙動および自己治癒特性を評価することである。このために $CaO:SiO_2$(火山灰および CMAS)比率、ディシリケート($RE_2Si_2O_7$)とモノシリケート(RE_2SiO_5)、反応時間、希土類陽イオン半径による高温腐食反応層の比較、またナノ治癒剤(SiC)を使用した RE ジシリケートの複合材を用い、時間および温度 SiC 含量によって自己治癒特性について議論した。

第 1 章では、本研究の序論として耐環境コーティング用材料の研究動向、耐環境コーティング高温腐食挙動および自己治癒挙動に関する内容を含んでいる。また、本研究の動機と最終目標、各章の研究目的を簡単に要約した。

第 2 章では、EBCs の有望素材である Gd_2SiO_5と火山灰の高温腐食挙動に対する反応時間が反応層形成に及ぼす影響を調べることを主な目的とする。反応層で観察されている針状 $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$粒子の形成は再溶解され、熱処理時間が増加するほど厚くなった。Gd_2SiO_5と火山灰の Ca 成分は 1300℃で反応し、$Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$の形成メカニズムを解明した。

第 3 章では、Gd_2SiO_5と CMAS の高温腐食挙動を通じて、$CaO:SiO_2$比率に応じた反応層形成(2 章)を比較することを目的とする。CMAS は 1243℃以上の温度で溶融して反応層を形成した。CMAS の主要腐食因

子である Ca は、Gd_2SiO_5と反応して$Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$を形成した。CMAS の場合 CaO:SiO_2比率(0.73)値が火山灰より高いため、火山灰の(0.11)値より反応層が厚く形成された(図 1)。

第 4 章では、$Gd_2Si_2O_7$と CMAS の高温腐食挙動を通じてRE_2SiO_5(3 章)と$RE_2Si_2O_7$の反応層形成を比較することを主な目的とする。熱処理時間が長くなるほど反応層の厚さが増加した。同じ条件(CMAS 成分、温度、時間)で反応層を比較した際、Gd_2SiO_5より厚い反応層が形成された。

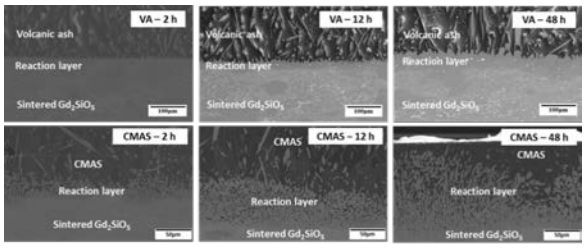

図 1. 火山灰と CMAS 熱処理後の反応層比較.

第 5 章では、$Er_2Si_2O_7$と CMAS の高温腐食挙動を通じて希土類陽イオン半径(Er(1.004Å)、Gd (1.107Å))による反応層の厚さ（4 章）を比較することが目的である。 $Er_2Si_2O_7$と CMAS は化学的に反応して$Ca_2Er_8(SiO_4)_6O_2$を形成することが観察された。同じ条件(CMAS 成分、温度、時間)で反応層を比較した結果、$Gd_2Si_2O_7$（4 章）より薄い反応層の厚さが形成された。すなわち、希土類陽イオン半径が小さいほど反応層形成厚さが薄くなることを解明した。

第 6 章では、2 種類の$RE_2Si_2O_7$($Gd_2Si_2O_7$+$Sc_2Si_2O_7$)と CMAS の高温腐食挙動を通じて、単一$RE_2Si_2O_7$と CMAS(4 章および 5 章)間の反応層形成比較することが主な目的である。$Gd_2Si_2O_7$(70%)+$Sc_2Si_2O_7$(30%)と CMAS の高温腐食の結果、$Sc_2Si_2O_7$は CMAS と反応せず、$Gd_2Si_2O_7$は CMAS の Ca と反応して$Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$を形成した。単一$Gd_2Si_2O_7$(100%)と CMAS の高温腐食反応層の厚さを比較すると 25%減少し、EBCs 耐久性の向上が期待される。

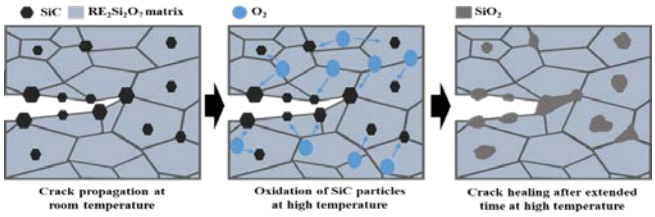

図 2. 自己亀裂治癒メカニズムの模式図.

第 7 章では$RE_2Si_2O_7$でナノサイズの治癒剤(SiC)を含む複合材料で時間と温度、SiC 含量による自己治癒特性評価を主な目的とする。$Sc_2Si_2O_7$/SiC10 vol.%ナノ複合体の高温酸化および自己治癒挙動は空気中で 1300℃で 5 時間熱処理した後に発生した亀裂が 90%以上回復された。しかし、$Yb_2Si_2O_7$/SiC20 vol.%試料の場合、1300℃で 0.5 時間後に 90%以上亀裂の治癒が達成された。自己治癒メカニズムは SiC が酸化によって高温でSiO_2の体積膨張であることが分かった(図 2)。

本研究の各章の実験結果および結論は 8 章に要約されている。