

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-Al₂O₃-SiO₂(CMAS)熔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(RE₂SiO₅およびRE₂Si₂O₇)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:SiO₂(火山灰およびCMAS)比率、ディシリケート(RE₂Si₂O₇)とモノシリケート(RE₂SiO₅)、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Gd₂SiO₅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Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂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。Gd₂SiO₅と火山灰のCa成分は1300°Cで反応し、Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂の形成メカニズムを解明した。

第3章では、Gd₂SiO₅とCMASの高温腐食挙動を通じて、CaO:SiO₂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°C以上の温度で熔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。

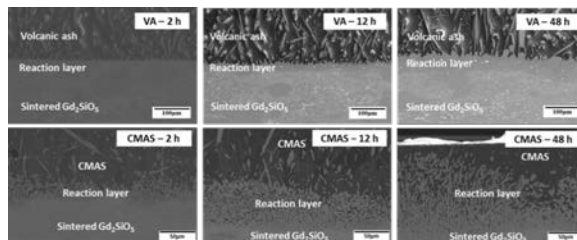


図1. 火山灰と CMAS 熱処理後の反応層比較.

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($Er(1.004\text{\AA})$ 、 $Gd(1.107\text{\AA})$) 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。

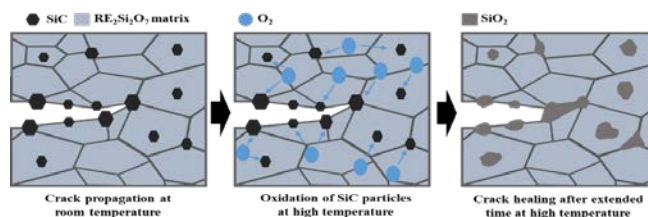


図2. 自己亀裂治癒メカニズムの模式図.

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。 $Sc_2Si_2O_7/SiC10\text{ vol.}\%$ ナノ複合体の高温酸化および自己治癒挙動は空气中で 1300°C 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、 $Yb_2Si_2O_7/SiC20\text{ vol.}\%$ 試料の場合、 1300°C 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。