EB-PVD 法で合成した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 皮膜の相安定性と熱サイクル特性

松本 峰明 山口 哲央 松原 秀彰

財団法人ファインセラミックスセンター材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 43-47
Special Issue on Nano-Coating
© 2005 The Japan Institute of Metals

Phase Stability and Thermal Cycle Life of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Coatings Produced by EB-PVD

Mineaki Matsumoto, Norio Yamaguchi and Hideaki Matsubara

Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587

Effect of La_2O_3 addition on phase stability and thermal cycle life of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (YSZ) coatings produced by EB-PVD was investigated. The developed coating showed low thermal conductivity even after high temperature exposure due to its high resistance to sintering. However, phase stability and thermal cycle life of the coating decreased as the amount of La_2O_3 was increased. Further experiments were necessary to optimize the amount of stabilizers (Y_2O_3 , La_2O_3) in order to develop advanced thermal barrier coatings.

(Received July 22, 2004; Accepted September 14, 2004)

Keywords: thermal barrier coating, yttria stabilized zirconia, sintering, phase stability, lanthania, thermal cycle life

1. 緒 言

現在、ガスタービンの動翼、静翼、燃焼器といった高温部材には、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) を遮熱層として用いる遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating, TBC) の適用が一般的となっている。今後、地球環境問題、エネルギー問題といった観点から、タービン入口温度のさらなる高温化と高効率化が必要不可欠であり、遮熱特性および耐熱性、耐久性に優れた TBC の開発が急務となっている。

EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) 法で合成された TBC は独特の柱状組織を有し、溶射法で合成された TBC よりも耐熱衝撃性に優れるため、主に航空機エンジン用ガスタービンに使用されている¹⁻³⁾。柱状組織を構成するカラム (柱状晶) は、ナノポアが多く存在するものの比較的緻密な中心部と、羽毛状組織と呼ばれるサブカラムが発達した端部から構成されることが明らかとなっており^{4,5)}、このような構造によって熱伝導率が低下し、遮熱特性を向上させているものと考えられている。しかしながら、EB-PVD 法で合成された TBC の欠点としては、熱伝導率が比較的高いことが挙げられる。溶射法で合成された YSZ 皮膜の熱伝導率は $0.8\sim 1.4\text{ W/mK}$ であるのに対し、EB-PVD 法による YSZ 皮膜では $1.4\sim 2.0\text{ W/mK}$ であり、さらなる低熱伝導化が求められている^{6,7)}。

さらに、高温での焼結も問題とされている。ナノ構造を有する EB-PVD 皮膜では、 900°C 以上で焼結が進行し、熱伝導率やヤング率が上昇することが報告されている^{8,9)}。熱伝

導率やヤング率の上昇は、基材温度や熱応力の上昇を招き、TBC の剥離要因となる。

そこで、遮熱層の低熱伝導化や耐焼結性の向上を目的として、現状の YSZ に代わる新たな材料の開発が精力的に行われている。YSZ に添加物を加えた例としては Al_2O_3 、 NiO 、 Nd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 などがある^{6,10,11)}。Jones らは、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 が準安定正方晶 (t') の安定性に優れることを報告している¹²⁾。また、Zhu らは、希土類酸化物 (Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Yb_2O_3 等) を複合添加した YSZ が低い熱伝導率を有することを明らかにしている¹³⁾。さらに、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ など、YSZ 以外の低熱伝導、難焼結性材料についても TBC への適用が検討されている¹⁴⁾。

一方、著者らは、YSZ 焼結体を用いたモデル実験により、希土類酸化物のなかでもイオン半径の最も大きい La_2O_3 の添加が YSZ の焼結抑制に最も効果的であることを見出した¹⁵⁾。さらに、EB-PVD 法および溶射法で合成した La_2O_3 添加 YSZ 皮膜は、低い熱伝導率を有するとともに耐焼結性にも優れることを明らかにした^{15,16)}。そのような新規組成のセラミック皮膜を TBC として応用するためには、相安定性や熱サイクル特性を検討する必要がある。そこで本研究では、EB-PVD 法で合成した YSZ 皮膜について、相の安定性と熱サイクル特性に及ぼす La_2O_3 添加の影響を検討することを目的とした。

2. 実 験 方 法

市販の $\text{ZrO}_2\text{-4 mol\% Y}_2\text{O}_3$ 粉末 (4YSZ, 東ソー製 TZ-PX-

20)と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末(日本電工製)および造孔材を混合し、成形、焼結を経て 1~5 mol%の La_2O_3 を含む気孔率約 50%の YSZ 蒸着材を作製した。その後、EB-PVD 装置(Tuba 150, Von Ardenne)を用いて、作製した蒸着材を電子ビームにより溶解、蒸発させ、金属基材上に約 700 μm の皮膜を合成した。成膜条件は、電子銃の出力を 45 kW、蒸着中の基材温度を 950°C、基板回転(反転)速度を 20 回/min とした。この時の成膜速度は約 480 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。皮膜を合成後、酸で基材を除去し、熱伝導率測定用の試料を得た。

定圧比熱(C_p)熱拡散率(α)の測定にはレーザーフラッシュ法(理学電気 TCM-FA8510B)を用い、皮膜の室温における熱伝導率 λ を以下の式から算出した。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

ここで、 ρ は皮膜密度である。皮膜の密度は形状から算出した。

皮膜の相同定は、乳鉢で皮膜をすりつぶして粉末状とし、X 線回折装置(XRD, Philips, PW1877, $\text{CuK}\alpha$ 線)を用いて行った。単斜晶の正方晶、立方晶に対するモル分率、 $M(\%)$ は次式によって算出した¹⁸⁾。

$$M = 82 \times \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_{c,t}(111)} \quad (2)$$

ここで、 I は正方晶(t)、立方晶(c)、単斜晶(m)各相の X 線ピークの積分強度である。

また、熱サイクル試験用の試料は、Ni 基超合金(インコネル 738LC)上に金属結合層($\text{Co-32\%Ni-21\%Cr-8\%Al-0.5\%Y}$)を減圧溶射した基材を用いて作製した。遮熱層の成膜条件は上記と同様とし、膜厚は約 160 μm 、試験片サイズは 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 3 mm とした。熱サイクル特性評価には、水中急冷式熱サイクル試験装置を用いた。本装置は、電気炉で TBC 試験片を一定時間加熱したのち、その直下にある水槽中に試料を移動させて急冷し、熱衝撃を与えるものである。試験条件は、加熱を 1150°C で 10 min、冷却を 25°C で 2 min とし、大気中、1200°C、10 h の条件で予備酸化させた試料を用いて、目視で剥離が確認できるまで熱サイクル試験を繰り返し、剥離までの回数で耐久性を評価した。なお、評価には 1 試料につき 3 つの試験片を用いた。

皮膜の微構造は、エネルギー分散型 X 線分光装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM, 日立 S-4500)を用いて観察した。皮膜の組成は、ICP 発光分光分析装置(日本ジャーナルアッシュ, IRIS Advantage)を用いて分析した。さらに、皮膜の比表面積を、BET 法(ユアサアイオニクス, NOVA-2000)にて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 組織と熱伝導率

皮膜中の Y および La 量を分析した結果を Table 1 に示す。EB-PVD 法では、構成元素(酸化物)の蒸気圧の差によって目標組成を持つ皮膜の合成が難しい場合がある。本研究では、La 量がやや少ないものの、ほぼ目標値に近い組成を有する皮膜を合成したとすることができる。

Fig. 1 に、合成した 4YSZ+5 mol% La_2O_3 皮膜の組織を示

Table 1 Chemical compositions of 4YSZ+ La_2O_3 coatings (mass%).

	No addition		1 mol% La_2O_3		3 mol% La_2O_3		5 mol% La_2O_3	
	Y	La	Y	La	Y	La	Y	La
Nominal	5.59	0	5.39	2.13	5.04	6.08	4.71	9.69
Analyzed	5.8	0	5.54	2.04	5.10	5.39	4.68	9.04

Fig. 1 SEM images of 4YSZ+5 mol% La_2O_3 coating: a) low magnification, b) high magnification, c) cross section of a column.

す。レーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定するために、通常の TBC (150~300 μm) よりも厚く成膜されているが、EB-PVD 法によって合成された皮膜特有の柱状組織となっている。X 線回折によって、柱状晶は $\langle 100 \rangle$ 方向に配向していることがわかった。さらに、Fig. 1(b), (c)に示すように、柱状晶の側面には羽毛状組織が発達していることがわかる。また、形状から計算した皮膜の相対密度は 70%程度であった。

Fig. 2 に、成膜後および熱処理後の YSZ 皮膜の熱伝導率

Fig. 2 Effect of La_2O_3 addition on thermal conductivity of as-deposited and annealed 4YSZ coatings.

Fig. 3 Effect of La_2O_3 addition on BET surface area of as-deposited 4YSZ coating.

に及ぼす La_2O_3 添加量の影響を示す. 無添加材における成膜後の熱伝導率は約 $1.4 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であるのに対し, La_2O_3 添加材では大きく熱伝導率が低下し, 5 mol% の La_2O_3 を添加した試料では熱伝導率が約 $0.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と無添加材の約 1/3 程度にまで低下する. このように大きく熱伝導率が低下する原因としてまず挙げられるのは, La_2O_3 添加による羽毛状組織の発達である. Fig. 3 に, YSZ 皮膜の比表面積に及ぼす La_2O_3 添加量の影響を示す. La_2O_3 添加量に対応して皮膜の比表面積が大きくなることがわかる. EB-PVD 法で合成された YSZ 皮膜が有する大きな比表面積は, 羽毛状組織に起因することが明らかとされている⁹⁾. Fig. 3 の結果は, La_2O_3 添加によって羽毛状組織が発達したために, 皮膜の比表面積が増大したことを示している. 羽毛状組織は, 熱流方向に対して $40^\circ \sim 60^\circ$ 程度の角度をもつために低熱伝導化に効果的であり⁴⁾, La_2O_3 添加による低熱伝導化にはこの羽毛状組織の発達が大きく寄与していることが明らかである. La_2O_3 添加によって羽毛状組織が発達するのは, 成膜中の焼結が抑制されるためであると考えられる. すなわち, EB-PVD 法では成膜中の基材温度が 1000°C 前後と高いために, 生成した羽毛状組織が焼結によって消滅する可能性があるが^{9,15)}, La_2O_3 添加 YSZ 皮膜では成膜中の焼結が抑制され, Fig. 1(b), (c) に示したような羽毛状組織が発達したものと考えられる¹⁵⁾.

また, 後述するように, 成膜直後には La_2O_3 は YSZ 中に固溶し, 均一に分散しているため, 固溶によって生成した空孔点や格子ひずみによるフォノン散乱も低熱伝導化した要因のひとつである. しかしながら, La_2O_3 添加 YSZ 皮膜を溶射法で合成した場合には, La_2O_3 の固溶は同様に認められるものの, La_2O_3 添加による熱伝導率の低下は 20~30% 程度であることから¹⁶⁾, 本研究の場合, La_2O_3 添加による本質的な効果よりも, 羽毛状組織の発達による効果の方が低熱伝導化に対する寄与が大きいものと考えられる.

一方, 皮膜を熱処理すると, Fig. 2 に示すように熱伝導率は大きく上昇するが, これは焼結が起こり, 羽毛状組織やナ

ノポアが消滅するためである¹⁵⁾. 無添加材においては, 1300°C , 10 h の熱処理後の熱伝導率が約 $2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり, バルクの YSZ (約 $2.5 \sim 3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) に近い値となる. 一方, La_2O_3 添加 YSZ 皮膜においても, 熱処理による熱伝導率の上昇が認められる. しかしながら, 熱処理後においても, La_2O_3 添加 YSZ 皮膜は YSZ 皮膜よりも低い熱伝導率を維持しており, 耐焼結性が向上していることを示している.

3.2 相安定性と熱サイクル特性

TBC の熱サイクル特性は, 遮熱層の組成が $\text{ZrO}_2\text{-}6 \sim 8 \text{ mass} \% (3.5 \sim 4.5 \text{ mol} \%) \text{ Y}_2\text{O}_3$ の場合に最大であることが知られている¹⁷⁾. Y_2O_3 量が上述の値よりも多くなると, 機械的特性に劣る立方晶(c)の生成割合が多くなって皮膜の靱性が劣化するために熱サイクル特性が悪くなり, また Y_2O_3 量が少ない場合には変態が問題となる単斜晶(m)の生成割合が多くなるために熱サイクル特性が劣化する^{13,17)}. 一般に, EB-PVD 法および溶射法で合成された $\text{ZrO}_2\text{-}6 \sim 8 \text{ mass} \% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 皮膜は準安定正方晶(t')単相からなる. TBC の高温化に関して, YSZ 皮膜の問題点の一つとして挙げられているのは, 1200°C 以上の高温で t' 相が不安定となり m 相が生成することである. すなわち, t' 相は非平衡相であるため, 高温(1200°C 以上)で保持することによって平衡相(t 相+c相)に近い構造となる. t 相は, 冷却時に大きな体積変化を伴って m 相へと相変態を起こすため, 皮膜の剥離を助長するものと考えられている^{12,18-20)}. そこで本研究では, t' 相の安定性に及ぼす La_2O_3 添加の影響を X 線回折によって調べた.

成膜後の試料における X 線回折の結果, いずれの試料からも m 相や ZrO_2 以外のピーク ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等)は認められなかった. 成膜後の試料の {400} 近傍の X 線回折の結果を Fig. 4 に示す. La_2O_3 無添加材では, 正方晶の $t(004)$ と $t(400)$ のピークが明瞭に分離しており, また軸比が 1.010 であったことから, t' 相から構成されているものと判断される. 一方, 1 mol% La_2O_3 を添加した皮膜においても, ピークの分離は認められるものの, その間隔は小さくなっており, La_2O_3 添加により軸比が小さくなっていることがわかる. さらに添加

Fig. 4 XRD patterns of {400} region of as-deposited 4YSZ coatings with (a) no addition, (b) 1 mol% La_2O_3 , (c) 3 mol% La_2O_3 and (d) 5 mol% La_2O_3 .

Fig. 5 XRD patterns of {111} region of 4YSZ coatings with (a) no addition, (b) 1 mol% La_2O_3 , (c) 3 mol% La_2O_3 and (d) 5 mol% La_2O_3 annealed at 1400°C for 100 h.

量が多くなると、 $t(004)$ と $t(400)$ の間隔がより狭くなり、5 mol% La_2O_3 を添加した場合には両者が完全に一致し、 c 相となる。平衡状態では La_2O_3 の ZrO_2 への固溶量は1 mol%以下であるが²¹⁾、この場合、冷却速度が大きいため La_2O_3 は強制固溶され、 Y_2O_3 と同様に安定化剤として作用していることがわかる。また、SEM-EDSによる分析の結果、 La_2O_3 の偏析などは認められず、少なくともSEMオーダーでは La_2O_3 の分布は均一であることが確認された。

Fig. 5に、1400°C、100 hの熱処理を施した試料における{111}近傍のX線回折結果を示す。無添加材では、単斜晶のピークがわずかに観察される。一方、 La_2O_3 を添加した皮膜では、添加量とともに単斜晶のピークが大きくなり、単斜晶が多く生成していることがわかる。さらに、 La_2O_3 を3 mol%以上添加した皮膜では、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相(図中にPyと表記)のピークも同時に認められるようになる。

Fig. 6に、式(1)を用いて計算した単斜晶の生成割合を示す。無添加材では、単斜晶の生成割合は20%程度であるが、 La_2O_3 の添加によって単斜晶の生成割合が増加し、 t' 相の安定性が劣化するのが明らかである。このように t' 相の安定性が劣化する原因としては、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の析出が挙げられる。すなわち、大きな格子定数を有する $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の析出に伴う体積膨張によって、析出物周辺に引張応力が作用し、正方晶から単斜晶への変態が加速されたものと考えられる^{22,23)}。

このような相安定性の悪さは、1200°Cを超えるような超高温での使用において大きな問題となることが予想される。しかしながら、現状TBCの表面温度は1200°C以下であるため、 t' 相の安定性がTBCの耐久性に及ぼす影響を定量的に示した報告がなく、耐久性と相安定性との関係については不明な点が多い。今後、 m 相の生成割合と皮膜寿命の関係などを定量的に検討する必要がある。

Fig. 6 Effect of La_2O_3 addition on the mole ratio of m phase of 4YSZ coating annealed at 1400°C for 100 h.

Fig. 7 Effect of La_2O_3 addition on thermal cycle life of 4YSZ coatings.

熱サイクル特性に及ぼす La_2O_3 添加の影響を Fig. 7 に示す. La_2O_3 添加量が 2 mol% と少ない場合は無添加材と同等の熱サイクル特性を有するものの, La_2O_3 添加量が 5 mol% になると, 熱サイクル特性が劣化することがわかる. 前述のように, TBC の熱サイクル特性は, Y_2O_3 量が 6~8 mass% (3.5~4.5 mol%) を超えると劣化する. 本研究の場合, 先に述べたように La_2O_3 は YSZ 中に固溶して安定化剤として作用している. そのため, La_2O_3 添加量が 5 mol% の場合, 安定化剤の量 ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) が最適値よりも大きくなり, 構成相が機械的特性に劣る c 相単相となったことが熱サイクル特性劣化の原因として挙げられる. また, 溶射法で合成された La_2O_3 添加 YSZ 皮膜の熱膨張係数 ($9.5 \sim 10/10^6 \text{ K}$) は YSZ 皮膜の熱膨張係数 ($10 \sim 10.5/10^6 \text{ K}^{-1}$) よりも小さいことが明らかとなっている¹⁶⁾. EB-PVD 法による $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 皮膜においても, 溶射皮膜と同様に熱膨張係数が小さく, 基材との熱膨張係数差に起因する熱応力が大きくなることも早期剥離の原因の一つである可能性がある. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 系材料の実用化のためには, 安定化剤の量, 組成を最適化し, 相安定性と耐久性の向上を図る必要がある.

4. 結 言

EB-PVD 法によって合成した YSZ 皮膜の相安定性と熱サイクル特性に及ぼす La_2O_3 添加の効果について調べた結果, 以下のことが明らかとなった.

(1) La_2O_3 の添加は, 低熱伝導化および耐焼結性の向上に有効である.

(2) 成膜直後には, La_2O_3 は YSZ 中に固溶し安定化剤として作用するが, 高温では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ として析出し, 準安定正方晶の安定性を劣化させる.

(3) La_2O_3 添加量が多い場合は, 母相が立方晶となり熱サイクル特性が劣化する.

(4) 相安定性と耐久性を向上させるためには La_2O_3 および Y_2O_3 添加量の最適化を図る必要がある.

本研究は経済産業省産業技術環境局のプロジェクト「ナノ

コーティング技術プロジェクト」の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの受託により実施したものである.

文 献

- 1) M. Peter, C. Leyens, U. Schulz and W. A. Kaysser: Adv. Eng. Mater. **3**(2001) 193-204.
- 2) A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier and F. S. Pettit: Prog. Mater. Sci. **46**(2001) 505-553.
- 3) D. V. Rigney, R. Viguie, D. J. Wortman and D. W. Skelly: J. Thermal Spray Tech. **6**(1997) 167-175.
- 4) T. J. Lu, C. G. Levi, H. N. G. Wadley and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc. **84**(2001) 2937-2946.
- 5) O. Unal, T. E. Mitchell and A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc. **77**(1994) 984-992.
- 6) J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone and D. S. Rickerby: Surf. Coat. Tech. **151-152**(2002) 151-152.
- 7) C. Leyens, U. Schulz, K. Fritscher, M. Bartsch, M. Peters and W. A. Kaysser: Z. Metallkd. **92**(2001) 762-772.
- 8) M. J. Stiger, N. M. Yanar, M. G. Topping, F. S. Pettit and G. H. Meier: Z. Metallkd. **90**(1999) 1069-1079.
- 9) K. Fritscher, U. Schluz, C. Leyens and M. Peters: *Ceramic Materials and Components for Engines*, Wiley-vch, (Weinheim, Germany 2001) pp. 517-522.
- 10) K. An, K. S. Ravichandran, R. E. Dutton and S. L. Semiatin: J. Am. Ceram. Soc. **82**(1999) 399-406.
- 11) H. Guo, H. Xu, X. Bi and S. Gong: Mater. Sci. Eng. **A325**(2002) 389-393.
- 12) R. L. Jones and D. Mess: Surf. Coat. Tech. **86-87**(1996) 94-101.
- 13) D. Zhu and R. A. Miller: NASA Tech. Memo. 2002-211481 (2002).
- 14) X. Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz F. Tiets and D. Stöver: J. Am. Ceram. Soc. **84**(2001) 2086-2090.
- 15) M. Matsumoto, N. Yamaguchi and H. Matsubara: Scr. Mater. **50**(2004) 867-871.
- 16) M. Matsumoto, K. Aoyama, H. Matsubara, H. Takayama, T. Banno, Y. Kagiya and Y. Sugita: Surf. Coat. Tech. in print.
- 17) S. Stecura, NASA Tech. Memo. 1985-86905 (1985).
- 18) U. Schulz: J. Am. Ceram. Soc. **83**(2000) 904-910.
- 19) J. R. VanValzah and H. E. Eaton: Surf. Coat. Tech. **46**(1991) 289-300.
- 20) J. R. Brandon and R. Taylor: Surf. Coat. Tech. **46**(1991) 75-90.
- 21) B. Bastide, P. Odier and J. P. Coutures: J. Am. Ceram. Soc. **71**(1988) 449-453.
- 22) E. R. Andrievskaya, L. M. Lopato: J. Mater. Sci. **30**(1995) 2591-2596.
- 23) J. W. Jang, D. J. Kim and D. Y. Lee: J. Mater. Sci. **36**(2001) 5931-5935.