

平成 22 年 4 月 19 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19053009

研究課題名（和文） 機能元素修飾による高性能ハイブリッドセラミックスの開発

研究課題名（英文） Development of High Performance Hybrid Ceramics by Atomic Scale Modification

研究代表者

北岡 諭 (KITAOKA SATOSHI)

研究者番号：80416198

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：被膜、アルミナ、拡散、粒界、ゼオライト、粒子線照射、透過電子顕微鏡

## 1. 研究計画の概要

原子・分子レベルで組織制御が可能な化学的プロセスを利用して、新たなサブナノ領域での機能元素の配置制御と微細構造制御技術を開発し、新規機能性材料の創出を目指す。本研究では、材料内の物質移動制御の観点から、以下の項目を実施する。

## (1) 超高温耐環境性被膜の開発

ガスタービン等内燃機関のさらなる高温燃焼化の要求に伴い、超高温燃焼環境下で作動する耐熱性部材には、腐食から保護する被膜の開発が切望されている。本研究では、高温の酸素ポテンシャル勾配下において、被膜候補材として期待されるアルミナ膜中の物質移動に及ぼす粒界偏析元素の役割を解明すると共に、その知見を基に保護膜機能のさらなる向上を目指す。

## (2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

ゼオライトは結晶構造に由来する微細な規則細孔を有しており、触媒や吸着剤としても有用な材料である。本研究では、このゼオライト結晶を三次元レベルで高配向させ、かつ、この微細組織をナノレベルで加工する技術を開発することにより、新機能を有する材料の創製を目指す。

## 2. 研究の進捗状況

## (1) 超高温耐環境性被膜の開発

アルミナ膜を介した酸素透過が粒界で進行すると共に、支配的となる拡散種が酸素ポテンシャル勾配の度合いに依存することを明らかにした。また、この現象を利用して、これまで不明であった多結晶アルミナ中の

Al の粒界拡散係数を決定する方法を確立すると共に、粒界偏析元素が酸素と Al のどちらの移動を効果的に抑制するのかを明らかにした。さらに、アルミナフォーミング合金上に形成するアルミナ膜の多形制御が、熱力学平衡計算を基に予測した酸素分圧下で合金を予備酸化するだけで可能であることを見出した。

## (2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

水熱合成法により、セラミックス基板上に一次元配向させたゼオライト膜を形成する技術を確認すると共に、基板表面の僅かな凹凸がゼオライト結晶粒子の配列に大きく影響を及ぼすことを示唆した。また、集束イオンビーム法等を用いて基板表面に任意の表面加工する手法を確立し、基板表面の凹凸とゼオライト結晶粒子の配列形成の関係について検討した。さらに、Ag 型 LTA ゼオライト膜に高エネルギーイオンを照射することにより、照射イオンの飛程に沿って、直径約 10nm のナノクラスター（ナノドット）が一定の間隔で配列させることに成功した。

## 3. 現在までの達成度

## (1) 超高温耐環境性被膜の開発

おおむね順調に伸展している。

アルミナの保護膜性能に及ぼす機能元素（粒界偏析元素）の役割を定量的に解析する手法を確立したことから、今後は効率良く保護膜性能向上研究を遂行できる。

## (2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

おおむね順調に伸展している。

本プロジェクト開始時に予想した、高エネ

ルギー照射による三次元クラスター配列材料の形成が実証された。今後は、この現象の高度制御法と応用の可能性検討を進める。

#### 4. 今後の研究の推進方策

##### (1) 超高温耐環境性被膜の開発

アルミナ膜中の物質移動に及ぼす粒界偏析元素の役割に関する知見を基に、原子・分子レベルで組織制御可能な化学プロセスを利用して、粒界偏析元素やアルミナ中の物質移動機構とは異なる酸化物相をアルミナ膜中/膜上に高次構造配置させたモデル膜を作製する。次に、これらのモデル膜を高温の酸素ポテンシャル勾配下に設置し、酸素遮蔽性を評価解析することで、高次構造配置による膜中の酸素とAlの移動の抑制効果を検証する。さらに、高分解能透過電子顕微鏡等による粒界/異相界面構造の解析や欠陥形成エネルギーの解析等の領域内研究の有機的な結合により、粒界偏析元素による機能発現原因を明らかにし、高温燃焼環境下でも使用可能な被膜材料の設計指針を構築する。

##### (2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

Agイオンを交換したゼオライト結晶粒子に対して、導電性基板に集束イオンビーム法を用いて適切な表面加工を施し、結晶配向とパターンニングの同時製膜技術を開発する。次に、このゼオライト膜に高エネルギー重イオン照射することで基板に垂直な方向にAgナノクラスターを配列させた膜を創製し、その機能を評価解析する。また、これらの技術を、Ag以外の金属をイオン交換したゼオライト膜に対して適用し、金属種に依存した特性の違いを比較検討する。さらに、粒子線照射によるナノクラスター形成機構解析等、領域内研究の有機的な結合により、ナノクラスターに由来する特異な機能を利用した新規材料創製の可能性を示す。

#### 5. 代表的な研究成果

##### [雑誌論文](計4件)

松平恒昭、和田匡史、齋藤智浩、北岡諭、Acta Materialia, The Effect of Lutetium Dopant on Oxygen Permeability of Alumina Polycrystals under Oxygen Potential Gradients at Ultra-High Temperatures, 58, 1544-1553 (2010) 査読有

北岡諭、松平恒昭、和田匡史、Mater. Trans., Mass-Transfer Mechanism of Alumina Ceramics under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures, 50, 1023-1031 (2009) 査読有

北岡諭、黒山友宏、松本峰明、北澤留弥、香川豊、Corrosion Science, Control of Polymorphism in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys, 52, 42

9-434 (2010) 査読有

佐々木優吉、鈴木敏之、Mater. Trans., Formation of Ag Clusters by Electron Beam Irradiation of Ag-Zeolites, 50, No.5, 1050-1053 (2009)、査読有

##### [学会発表](計3件)

北岡諭ら、Control of Polymorphism and Mass-transfer in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale on Alumina Forming Alloys, THERMEC'2009, 2009年8月25-29日、Berlin, Germany

松平恒昭ら、Effects of Doping Elements on Oxygen Permeability of Alumina Ceramics at Ultra-High Temperatures, 34rd Int. Conf. and Exp. on Advanced Ceramics and Composites, 2010年1月24-29日、Florida, USA

佐々木優吉ら、Agイオン交換ゼオライトへの粒子線照射によるAgクラスターの形成、2009年9月16-18日、日本セラミックス協会秋季シンポジウム

##### [図書](計0件)

##### [産業財産権]

###### 出願状況(計3件)

名称：アルミナ薄膜形成用材料及び耐熱部材  
発明者：松平恒昭、北岡諭、和田匡史  
権利者：(財)ファインセラミックスセンター  
種類：特許  
番号：特願 2009-152905  
出願年月日：2009年6月26日  
国内外の別：国内

名称：ゼオライト及びその製造方法  
発明者：佐々木優吉、岡安悟  
権利者：(財)ファインセラミックスセンター  
(独)日本原子力開発機構  
種類：特許  
番号：特願 2009-213741  
出願年月日：2009年9月15日  
国内外の別：国内

名称：アルミナ薄膜形成用材料、耐熱部材、バリア性能評価方法及びバリア性能評価装置  
発明者：松平恒昭、北岡諭、和田匡史  
権利者：(財)ファインセラミックスセンター  
種類：特許  
番号：特願 2008-165024  
出願年月日：2008年6月24日  
国内外の別：国内

##### 取得状況(計0件)

##### [その他]

ホームページ <http://www.jfcc.or.jp/>