

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年5月18日現在

機関番号：83906

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機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)

一般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・主席研究員

研究者番号：80416198

研究成果の概要（和文）：

化学プロセスを利用した高機能ハイブリッドセラミックス開発の一環として、主に、「超高温耐環境性被膜の開発」と「高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発」を実施した。前者は、耐熱合金の酸化保護膜中の物質移動に及ぼす粒界偏析元素の役割を解明し、保護膜性能のさらなる向上を図った。後者は、触媒や吸着剤として有用な機能元素を含むゼオライト結晶を三次元配向させた後、ナノレベル加工により特異な微細構造を形成する技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：

As a part of development of high performance hybrid ceramics by atomic scale modification, functions of dopants segregated at grain-boundaries of oxide protective layers that were formed on the heat resisting alloys was elucidated. The oxide layers with excellent grain-boundary diffusion barrier were designed to further improve the high-temperature durability of the alloys. Furthermore, a three-dimensional orientation of zeolite crystals that contain dopants acting as catalysts and adsorbents could be performed, and unique nano-structures in the crystals were produced by ion irradiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,600,000	0	9,600,000
2008年度	8,700,000	0	8,700,000
2009年度	10,100,000	0	10,100,000
2010年度	9,600,000	0	9,600,000
2011年度	6,100,000	0	6,100,000
総計	44,100,000	0	44,100,000

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. 研究開始当初の背景

## (1) 超高温耐環境性被膜の開発

Alを含む耐熱合金は、高温酸化雰囲気下で使用される構造部材として高い実績を有する。この良好な耐酸化性は、合金表面に形成

される多結晶アルミナスケールがさらなる酸化に対する保護膜として作用するからである。合金の酸化（スケール成長）は、急峻な酸素ポテンシャル勾配下（大きな $\Delta P_{O_2}$ ）に曝されたスケールの粒界を介して、酸素が内

方向に、Al が外方向に相互拡散することによって進行する。したがって、このような物質移動を理解し制御することができれば、部材の耐久性の更なる向上が期待できる。しかし、これまでは、スケール成長を議論する上で重要な、スケール内の酸素や Al の移動パラメータ（化学ポテンシャル、粒界拡散定数、流束）に関する情報はほとんど無かった。ところで、耐熱合金の耐酸化性を向上させるために、合金には様々な微量元素 (REs) が添加されている。REs はスケールの成長に伴いスケール粒界に偏析し、酸素あるいは Al の移動を抑制すると想定されているが、具体的な作用については明らかでなかった。

## (2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

ゼオライトは高いイオン交換能を有しており、様々な種類の金属イオンを交換サイトに固定することができる。特に  $\text{Ag}^+$  イオンを固定した銀型ゼオライトは、優れた触媒活性を有していることが知られている。一方、ゼオライトは、高加速電子線の照射によって容易非晶質化する。我々は、本研究プロジェクト開始前の研究に於いて、銀型ゼオライトを加速電圧 200kV の透過電子顕微鏡 (TEM) で観察する際、電子線照射損傷によってゼオライトが非晶質化するとともに、サブナノサイズの銀クラスターが析出し規則配列する現象を発見した。銀クラスターと銀イオンをゼオライト内で共存させることができれば、複合触媒効果を有する優れた触媒の設計が可能になると考えられる。ただし、こうして形成された銀クラスターは、過剰な電子線照射によって試料粒子表面に移動し、互いに凝集して銀微粒子を形成する。そのため、銀クラスターが均一に規則配列した試料を作製することは極めて困難であった。この現象は、電子線照射に伴う非晶質化過程で、銀イオンが静電的に中性の銀原子となり、それらがゼオライトの規則配列した細孔内に凝集し銀クラスターを形成したものと考えた。この仮説が正しければ、高エネルギー重イオン照射を利用することで、ゼオライト結晶内に銀クラスターを安定に存在させることが期待された。

## 2. 研究の目的

### (1) 超高温耐環境性被膜の開発

多結晶アルミナの粒界を介して、酸素と Al が拡散する場合の移動パラメータに及ぼす REs 効果を評価・解析すると共に、スケールの酸素遮蔽性を向上させるための REs の最適配置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

ゼオライト結晶を三次元レベルで高配向させた後、高エネルギー重イオン照射によるナノレベル加工によって特異な微細構造を形成する技術を開発する。

## 3. 研究の方法

### (1) 超高温耐環境性被膜の開発

高温において多結晶アルミナウエハの両側に酸素分圧の異なるガスを供給し、酸素ポテンシャル勾配 ( $\Delta P_{\text{O}_2}$ ) を形成することで、酸素と Al の粒界拡散によりウエハを通過する  $\text{O}_2$  量を定量した。

### (2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

ゼオライト結晶を三次元レベルで高配向させた後、高エネルギー重イオン照射によるナノレベル加工によって特異な微細構造を形成する技術を開発する。

## 4. 研究成果

### (1) 超高温耐環境性被膜の開発

“酸素と Al の何れか一方が支配的に拡散(単一種拡散)”する  $\Delta P_{\text{O}_2}$  下 (小さな  $\Delta P_{\text{O}_2}$ ) において、酸素と Al の粒界拡散定数を決定する手法を確立した。また、この条件下において、酸素と強く結合する Lu を粒界偏析させた場合は 0 の易動度のみが低下し、Hf を粒界偏析させた場合は Al の易動度のみが低下することを明らかにした。特に、アルミナ双晶ウエハを用いて、Al の粒界拡散性を支配する構造パラメータを検討した結果、Al の粒界拡散定数が酸素配位数の増加に伴い低下するのがわかった。Hf 偏析による Al の易動度低下は、酸素配位数の増加によるものと示唆された。さらに、単一種拡散する  $\Delta P_{\text{O}_2}$  下において決定した [粒界拡散定数- $P_{\text{O}_2}$ -温度] の関係が、酸素と Al が相互拡散する条件 (大きな  $\Delta P_{\text{O}_2}$ ) にも拡張して適用できることを示すと共に、ウエハ内の物質移動パラメータ (化学ポテンシャル、粒界拡散定数、流束) を決定する手法を確立した。この手法を用いて、粒界偏析 REs を積層配置した場合のウエハ厚さ方向の流束を計算した結果、Lu を低  $P_{\text{O}_2}$  側、Hf を高  $P_{\text{O}_2}$  側に配置したときに酸素遮蔽性が向上することが予測された。

(2) 高配向ナノ細孔材料の合成・ナノ加工技術の開発

銀型ゼオライト膜に対して高エネルギー重イオン照射 ( $\text{Au-200MeV } 1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ ) を実施した結果、照射イオンの飛程に沿ってゼオライト結晶の非晶質化による円柱状欠陥が形成された。この円柱状欠陥内に銀化合物のクラスターは、数 nm から十 nm 間隔で形成された。この結果は、本研究の仮説を肯定的に証明するものである。さらに、形成されたクラスターサイズは円柱状欠陥の直径によって決定され、Ag-LTA 型ゼオライトを用いた場合は 8~10nm であった。一方、本研究では、柱状欠陥サイズがゼオライト種や照射条件 (イオン種、照射エネルギー) によって制御可能であることも示した。則ち、本研究結果は、ゼオライト内に銀化合物クラスターのサイズとその空間分布を制御した材料の作製が可能であることを示唆している。

また、このクラスターを内包したゼオライトが電気伝導特性を持たないことやクラスターの密度から、クラスターは酸化銀と推定しその形成機構を提案した。この技術は、新たな銀系複合触媒の創成技術として利用可能である。

## 5. 主な発表論文等

### (1) 雑誌論文 (計 27 件)

T. Matsudaira, M. Wada, T. Saitoh, S. Kitaoka, “Oxygen Permeability in Cation-doped Polycrystalline Alumina under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures”, *Acta Mater.*, 59, 5440-5450 (2011), 査読有,  
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.05.018

M. Wada, T. Matsudaira, S. Kitaoka, “Mutual Grain-boundary Transport of Aluminum and Oxygen in Polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119, 832-839 (2011), 査読有,  
DOI: 10.2109/jcersj2.119.832

H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Taniguchi, M. Itoh, I. Tanaka, “First-principles Calculations of Lattice Dynamics in  $\text{CdTiO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$ : Phase Stability and Ferroelectricity”, *Phys. Rev. B* 84, 104114 (2011), 査読有,  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.104114

T. Matsudaira, S. Kitaoka, N. Shibata, T. Nakagawa, Y. Ikuhara, “Mass Transfer through a Single Grain Boundary in Alumina

Bicrystals under Oxygen Potential Gradients”, *J. Mater. Sci.*, 46, 4407-4412 (2011), 査読有,  
DOI: 10.1007/s10853-010-5017-z

T. Matsudaira, M. Wada, T. Saitoh, S. Kitaoka, “The Effect of Lutetium Dopant on Oxygen Permeability of Alumina Polycrystals under Oxygen Potential Gradients at Ultra-High Temperatures”, *Acta Mater.*, 58, 1544-1553 (2010), 査読有,  
DOI: 10.1016/j.actamat.2009.10.062

S. Kitaoka, T. Kuroyama, M. Matsumoto, R. Kitazawa, Y. Kagawa, “Control of Polymorphism in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Scale Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys”, *Corrosion Science*, 52, 429-434 (2010), 査読有,  
DOI: 10.1016/j.corsci.2009.09.031

S. Kitaoka, T. Matsudaira, M. Wada, “Mass-Transfer Mechanism of Alumina Ceramics under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures”, *Mater. Trans.*, 50, 1023-1031 (2009), 査読有,  
DOI: 10.2320/matertrans.MC200803

Y. Sasaki, T. Suzuki, “Formation of Ag Clusters by Electron Beam Irradiation of Ag-Zeolites”, *Mater. Trans.*, 50, 1050-1053 (2009), 査読有,  
DOI: 10.2320/matertrans.MC200809

R. Toyoda, S. Kitaoka, Y. Sugahara, “Modification of Perhydropolysilazane with Aluminum Hydride: Preparation of Poly(aluminasilazane)s and Their Conversion into Si-Al-N-C Ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 8(1), 271-277 (2008), 査読有,  
DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.001

H. Moriwake, Y. Koyama, K. Matsunaga, T. Hirayama, I. Tanaka, “Isostructural Phase Transitions of Tetragonal Perovskite Titanates under Negative Hydrostatic Pressure”, *J. Phys: Condens. Matter*, 20, 345207 (2008), 査読有,  
DOI: 10.1088/0953-8984/20/34/345207

### (2) 学会発表 (計 79 件)

松平恒昭ら, “多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の Al と O の相互粒界拡散に及ぼす微量元素添加効果”, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月 20 日, 京都大学.

北岡諭ら, “機能元素修飾による酸化保護膜中の物質移動制御”, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄コンベンションセンター・カルチャーリゾートフェストーネ.

佐々木優吉ら, “高エネルギー重イオン照射を用いたゼオライト内への銀クラスター列の形成”, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 2011 年 11 月 8 日, 沖縄コンベンションセンター・カルチャーリゾートフェストーネ.

H. Moriwake et al., “First-Principles Calculations of Ferroelectric Materials”, PacRim 9 “The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies”, 2011 年 7 月 12 日, Cairns, Australia.

T. Matsudaira et al., “Mass-Transfer Mechanism of Cation-doped Polycrystalline Alumina under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures”, DIMAT 8th Inter. Conf. on Diffusion in Materials, 2011 年 7 月 7 日, Dijon, France.

松平恒昭ら, “多結晶アルミナの高温酸素遮蔽性に及ぼす微量元素配置効果”, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 16 日, 静岡大学.

T. Matsudaira et al., “Effect of Dopant Configurations on Oxygen Permeation through Alumina Ceramics under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010 年 11 月 17 日, 大阪国際会議場.

T. Matsudaira et al., “Grain Boundary Diffusion in alpha-Alumina under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures”, iib2010, 2010 年 6 月 28 日, 志摩観光ホテル.

杉山和宏ら, “水溶性前駆体からの  $\text{RePO}_4$  (Re=Y, Lu) の合成”, 粉体粉末冶金協会平成 22 年度春季大会, 2010 年 5 月 15 日, 早稲田大学.

S. Kitaoka et al., “Control of Polymorphism and Mass-transfer in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Scale on Alumina Forming Alloys”, THERMEC'2009, 09 年 8 月 26 日, Berlin, Germany.

T. Matsudaira et al., “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 28 日, Florida, USA.

森分博紀, “第一原理計算による強誘電体材料設計”, 物理学会秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学.

和田匡史ら, “高温酸素ポテンシャル勾配下における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多結晶中の物質移動に及ぼす添加元素の影響”, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム, 2009 年 9 月 18 日, 愛媛大学.

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”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2009 年 9 月 18 日, 愛媛大学.

M. Wada et al., “Oxygen Permeability of Undoped and Lutetia-doped Alumina Polycrystals under Oxygen Potential Gradients at Ultra-High Temperatures”, 33rd Int. Conf. and Exp. on Advanced Ceramics and Composites, 2009 年 1 月 19 日, Florida, USA.

T. Matsudaira et al., “Oxygen Permeability of Alumina Ceramics under Oxygen Potential Gradients at Ultra-High Temperatures”, The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 2009 年 11 月 12 日, Shanghai, China.

松平恒昭ら, “超高温におけるアルミナセラミックスの酸素透過性に及ぼす微量添加元素の影響”, 日本金属学会 2008 年秋季 (第 143 回) 大会, 2008 年 9 月 25 日, 熊本大学.

北岡諭ら, “TBC 合金結合層の予備酸化により生成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護膜の多形制御”, 日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム, 2008 年 9 月 19 日, 北九州国際会議場.

佐々木優吉, “粒子線照射によるゼオライトのナノ加工”, 日本金属学会 2008 年春季 (第 142 回) 大会, 2008 年 3 月 27 日, 武蔵工業大学.

(3) 図書 (計 1 件)

S. Kitaoka, T. Matsudaira, M.

Wada, " Control of Polymorphism and Mass-Transfer in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys", Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications, pp.343-366 (2011), edited by Mohamed El-Amin, Publisher: InTech.

#### (4) 産業財産権

##### ○出願状況 (計 4 件)

名称：金属酸化膜，酸素センサ，酸素透過膜及び固体酸化物燃料電池

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 2010-150147

出願年月日：2010 年 6 月 30 日

国内外の別：国内

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/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

北岡 諭 (KITAOKA SATOSHI)

(財)ファインセラミックスセンター・材料技術研究所・主席研究員

研究者番号：80416198

### (2) 研究分担者

和田 匡史 (WADA MASASHI)

(財)ファインセラミックスセンター・材料技術研究所・上級研究員補

研究者番号：30426506

松平 恒昭 (MATSUDAIRA TSUNEAKI)

(財)ファインセラミックスセンター・材料技術研究所・主席研究員

研究者番号：10466287

佐々木 優吉 (SASAKI YUKICHI)

(財)ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・主席研究員

研究者番号：40426507

森分 博紀 (MORIWAKE HIROKI)

(財)ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・主席研究員

研究者番号：40450853

### (3) 連携研究者

菅原 義弘 (SUGAWARA YOSHIYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50196698

岡安 悟 (OKAYASU SATORU)

日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所・研究主幹

研究者番号：50354824

喜多 英敏 (KITA HIDETOSHI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20304842