

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06501

研究課題名(和文)エアロゾルデポジション法による常温での高配向セラミックスコーティングの創生

研究課題名(英文)Formation of highly oriented ceramics coating at room temperature by aerosol deposition method

研究代表者

長谷川 誠 (HASEGAWA, Makoto)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50376513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、成膜および熱処理条件が集合組織に与える影響を実験的に検討した。ガス流量によらずAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(0001)面が成膜面に15程度傾いた繊維集合組織が形成され、流量の増大に伴い集合組織が発達した。底面と錘面のすべり系の活動の考慮により集合組織の形成が説明できた。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の熱処理により(0001)の表面エネルギーが他の面より低いことに起因して切削に有利な配向である(0001)繊維集合組織が形成した。Ni膜では変形の安定方位である{011}面の繊維集合組織を形成し、流量増加により集合組織が発達した。真ひずみで-1.0～-1.5程度変形させた場合の同様の集合組織の発達を示した。

研究成果の概要(英文)：Effects of deposition and heat treatment processes on texture formation are discussed. Independent of gas flow rate, fiber texture where the (0001) plane of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tilted about 15 deg. from coating plane has formed. With the increase in gas flow rate, volume fraction of fiber texture has developed. The position of main component in the fiber texture has explained by the activation of basal and pyramidal slip systems with the consideration of critical resolved shear stress. After heat treatment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, (0001) fiber texture which is effective for the cutting tool has formed. This may be due to the lowest surface energy of (0001) plane than other planes. Regarding the Ni film, {011} fiber texture has formed. With the increase in gas flow rate, volume fraction of fiber texture increased. By the comparison of maximum pole density on texture of Ni film and Ni bulk material deformed under uniaxial compression, it seems that the Ni film has deformed about -1.0 ~ -1.5 in true strain.

研究分野：組織制御

キーワード：集合組織 塑性変形 常温成膜 すべり系 結晶配向

## 1. 研究開始当初の背景

基材表面における低温での緻密な  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の成膜は、超硬合金工具などの機械的特性や耐熱衝撃性の向上に不可欠である。さらに、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の(0001)結晶面が基板面に対して平行となる結晶配向制御も求められる。国内・国外での研究では、化学気相析出(CVD)や物理蒸着(PVD)法での成膜が主流であるが、(0001)配向は可能なものの、成膜温度が1000 程度と高く低温化が課題となっている。レーザーCVD法による低温化と配向制御では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の析出が約 800 の時、(0001)配向がランダムレベルの約 6 倍となると報告されている。一方、常温にて緻密なセラミックスを成膜するエアロゾルデポジション(AD)法が知られている。従来の成膜の理解は、成膜時の温度は 230 以下との計算結果から、粒子の基材への衝突による粉砕とその後の固化というものであり、AD 法にて成膜した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は配向しないとされている。一方、 $\text{ZrO}_2$  粒子では配向の可能性が示されており、報告者は粒状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子にて成膜し、その後 1400 で熱処理をした場合、基材に対して(0001)面が平行にランダムレベルの約 25 倍と高配向な集合組織となることを見出した。しかし、配向の理由は明らかにできていない。金属のバルク体は、圧縮による塑性変形により集合組織が形成することが知られている。また、高温下での塑性変形でも集合組織が発達することを  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と結晶構造が類似の六方最密構造(hcp)の金属や面心立方格子(fcc)の金属にて報告している。AD 法では、成膜時にプラズマの発生が見られ、実際は局所的に高温状態と考えられる。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  では、多くのすべり系や双晶系の存在が知られており高温下では hcp 金属と同様に塑性変形による集合組織が生じると予想される。さらに、変形による結晶粒へのひずみの導入とその後の加熱による結晶粒の優先成長に基づいた集合組織発達の可能性が考えられる。しかし、AD 法により得られた膜の集合組織が本当にすべり系の活動による塑性変形と粒成長により発達するのか、また、どのような成膜条件にて発達するのかについて明らかではなく、高い結晶配向を得るための障害となっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、ムライトおよび Mo 等を基材として、種々の条件にて AD 法にて成膜し、粒子の寸法、速度、衝突角度と結晶配向の関係を調べる。また、その後の熱処理条件と配向の関係を調べる。粒子は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の他にすべり系が単純な Ni (fcc)合金も用いる。得られた結果から、集合組織の形成が、プラズマの発生をともなった粒子の衝突による局所的な高温状態での高速変形(すべり変形のみ、あるいは、すべり変形 + 双晶変形)および破壊に起因するのか、あるいは、その後の熱処理によるひずみ誘起による結晶粒成長によ

るのかについて明らかにする。本研究は、粒子の衝突による成膜技術に新しく配向制御原理を導入するものであり、この研究により、高速変形と局所的な高温状態での集合組織形成が理解でき、金属での常温・高温での変形に伴う集合組織形成の理解をセラミックスにまで新たに拡張するものである。

## 3. 研究の方法

### 1) 膜の作製

#### AD 成膜条件:

エアロゾルデポジション(AD)法によって  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末および Ni 合金粉末をムライトあるいは Mo 基材へコーティングする。基材は円板であり、直径 15 mm、厚さ 4 mm とする。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末の純度は 99.99% であり、150 nm、1.0  $\mu\text{m}$  と 2 種類の寸法の粒子を用いる。Ni 合金粉末では 1.0  $\mu\text{m}$  の寸法粒子とする。キャリアガスは  $\text{N}_2$  および He を使用し、異なる粉末巻上流量(3 ~ 10L/min)、粉末搬送流量(3 ~ 10L/min)、粉末衝突角度( $90^\circ$ ,  $60^\circ$ )、試料ノズル間距離(4 ~ 8 mm)、基板移動速度(10 ~ 100 mm/min)、基板往復回数(3~40 回)により AD 成膜を実施する。膜の厚さは、その後の熱処理による組織変化に影響を与える可能性があるため、膜の厚さを 1  $\mu\text{m}$  程度となるように基板往復回数を制御する。成膜した試料の膜厚を精密段差測定機により評価する。また、切断面から FE-SEM による観察によっても評価する。

#### 熱処理条件:

ムライト基材の場合は大気中で、Mo 基材の場合は基材の酸化を防ぐため真空中で熱処理を実施する。種々の熱処理温度(500 ~ 1400 )および時間(3 ~ 50 h)にて熱処理を施し、コーティングの組織および集合組織変化に与える効果を調べる。

### 2) コーティング組織の評価

#### 組織観察:

成膜した試料および熱処理を施した試料を対象に FE-SEM により結晶粒組織を観察する。結晶粒径を測定し、成膜条件および熱処理条件との関係を実験的に検討する。

#### 集合組織評価:

X 線により成膜した面を対象にシュルツの反射法によって集合組織を測定する。使用する X 線は Cu の  $K_\alpha$  線であり、加速電圧および電流は、40kV、40mA とする。測定に用いる  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の回折線は  $10\bar{1}2$ ,  $10\bar{1}0$ ,  $11\bar{2}3$ ,  $32\bar{5}4$  の 4 つであり、Ni の場合は、001, 011, 111 の 3 つである。膜からの回折線は基板からの回折線と重ならないように選択しているため、基材からの回折線の影響によって集合組織の測定が困難となることは避けている。得られる回折線の強度をもとに作成した不完全正極点図から LaboSoft 社製の LaboTex ソフトウェアを用いて結晶方位分布関数から集合組織を評価する。さらに、集合組織の発達の指標として、主成分の位置から 15 度

以内の極の体積分率を元に定量的な集合組織評価を実施する。

### 3) 塑性変形とへき開破壊を考慮した集合組織形成の検討

すべり系が $\{111\}\langle 011\rangle$ のみである fcc の Ni 合金についてすべり変形が活動した場合について、シュミット因子に基づいた集合組織の形成について検討する。これにより、AD 法により得られた集合組織が変形を主とした集合組織形成であるかを確認することができる。また、AD 法による成膜での粒子の変形は、単軸圧縮変形のような塑性変形と考えられるが、塑性変形による集合組織の形成は、ひずみ量の増加とともに集合組織が発達すると考えられるため、Ni 粉末の焼結体によりバルクのランダム試料を作製し、ひずみ量と集合組織の発達度の関係について調べる。これにより、AD 法により Ni 膜が形成するに当たっての塑性変形量を推定する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の活動すべり系から、すべり変形のみ、あるいはすべり変形と双晶変形の両方が活動した場合について、同様に集合組織の形成について検討する。ここで、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の活動すべり系ではそれぞれのすべり系において臨界分解せん断応力が異なることから、それらを考慮した上で、シュミット因子を求めることとした。さらには、成膜中のプラズマの発生による局所的な高温状態のため、温度に依存したすべり系の活動度を考慮して、例えば、変形初期は高温状態での変形、変形後期では低温状態での変形として集合組織の形成を検討する。また、へき開破壊をも考慮した集合組織形成を検討する。

## 4. 研究成果

### 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜の表面組織と集合組織

図 1 は熱処理前後での  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜の表面組織の一例である。図 1(a) は、Mo 基板上に成膜後の組織であり、 $\text{N}_2$  ガスを用いて、粒子衝突角度を  $90^\circ$  として粉末巻上流量と粉末搬送流量の合計を  $10\text{ L/min}$  として成膜した時の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜の表面組織の一例である。この時の膜厚はおよそ  $1\ \mu\text{m}$  である。一部に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子が存在するが、概ね平滑な表面となっている。結晶粒径は非常に細かく、この倍率では、結晶粒径を判別することは出来なかった。従来の報告どおり、数 nm あるいは 10 数 nm レベルの結晶粒径となっていると判断される。一方、熱処理を芯空中で  $1673\text{ K}$  にて 5 時間実施した場合には、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜上に結晶粒の存在が確認できた (図 1(b))。結晶粒径には分布が見られるものの、平均結晶粒径は  $300\text{ nm}$  であった。また、異常に大きい結晶粒というものは見られなかった。これらのことから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜は加熱により結晶粒成長が生じるものの、優先的に成長する結晶粒は存在しないことがわかる。図 2 はガス種類を  $\text{N}_2$  および He として種々の合計ガス流量にて成膜した時に得られる (0001) 正極点図である。ここで、

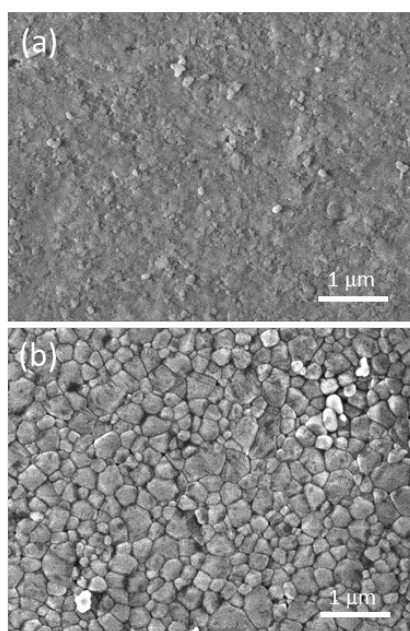


図 1 作製した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜表面の組織の一例。(a) AD 成膜後、(b) AD 成膜後、 $1400^\circ\text{C}$  で 5 時間熱処理

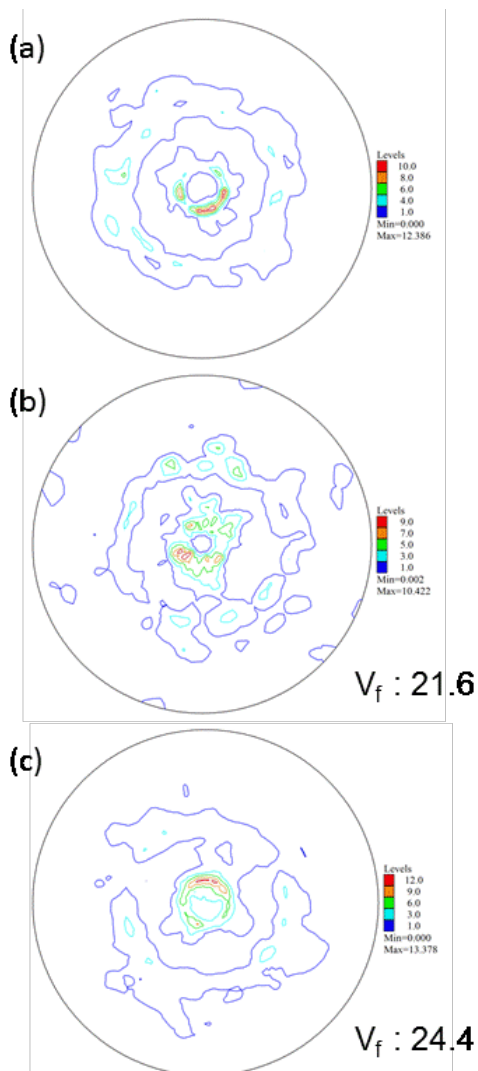


図 2 異なるガス種およびガス流量にて成膜した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜の (0001) 正極点図。(a)  $\text{N}_2$   $6\text{ L/min}$ 、(b)  $\text{N}_2$   $15\text{ L/min}$ 、(c) He  $30\text{ L/min}$ 。

体積率  $V_f$  は、全ての極の内、主成分の位置から  $15^\circ$  以内の極の割合を示したものであり、集合組織の発達度を示すものである。合計ガス流量に依らず、成膜面から (0001) 面が  $15^\circ$  程度傾いた位置に存在する繊維集合組織が形成されることがわかる。また、合計ガス流量の増大とともに、体積率が高くなり、集合組織が発達していることが分かる。このように形成した膜について熱処理を施すと、図 3 に示すような集合組織が形成される。図 3 は Mo 基板上に  $N_2$  ガスを用いて、粒子衝突角度を  $90^\circ$  として合計ガス流量を  $7\text{ L/min}$  として成膜した後にそれぞれの温度にて 5 時間、真空中にて熱処理した結果である。熱処理前に置いたのは、図 3 と同様に、(0001) 面が成膜面と  $15^\circ$  程度傾いた集合組織を形成したが、熱処理を実施したことにより、(0001) 面が成膜面と平行となる集合組織へと変化した。また、熱処理温度が高い方が最大極密度レベルで集合組織が発達する傾向が見られた。

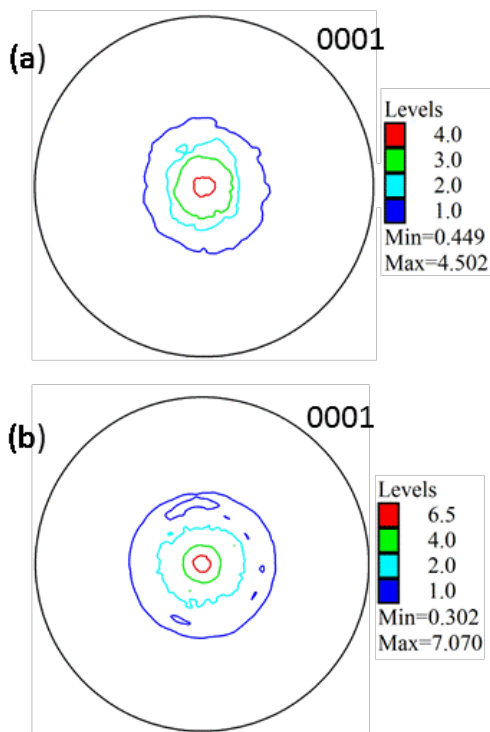


図 3  $N_2$  ガスにて  $7\text{ L/min}$  のガス流量で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜を形成した後、種々の温度にて 5 時間熱処理した時の (0001) 正極点図。(a)  $1000^\circ\text{C}$ , (b)  $1300^\circ\text{C}$  .

## 2) Ni 膜における集合組織

図 4 は Mo 基板上に Ni 膜を  $10\text{ L/min}$  の合計ガス流量にて成膜したときの正極点図である。{110} 面が成膜面に平行となる繊維集合組織となっていること (図 4(a)) また、{100} 面と {111} 面および {110} 面がそれぞれ  $55^\circ$  および  $45^\circ$  の方位関係を為していることが正極点図より理解できることから、得られた結果は正しいことがわかる。異なる合計ガス流量においても図 4 と同様な集合組織が Ni 膜に形成されるかを理解するため、 $N_2$  ガス

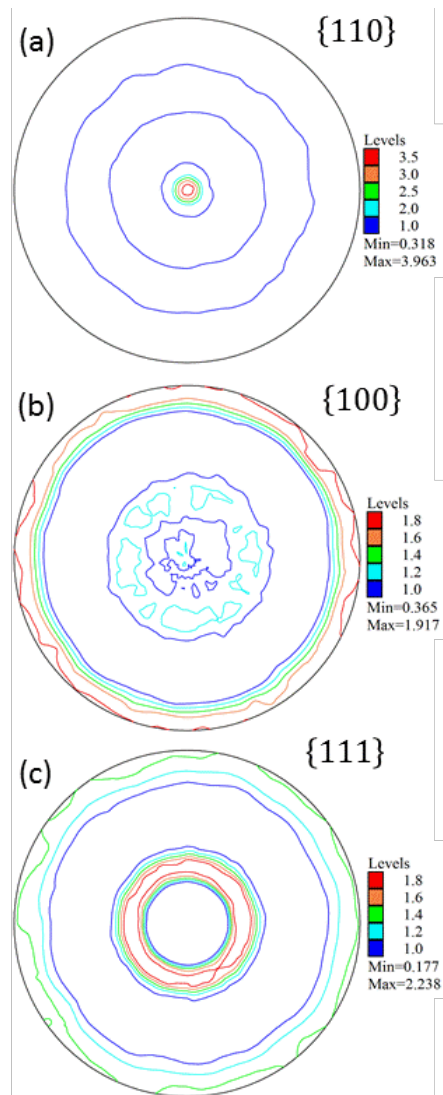


図 4 Mo 基板上に Ni 膜を  $10\text{ L/min}$  の合計ガス流量にて成膜したときのそれぞれの面における正極点図。(a) {110}, (b) {100}, (c) {111}.

にて種々のガス流量にて成膜を実施し、集合組織を測定した。図 5 は種々のガス流量にて成膜した Ni 膜の逆極点図である。いずれのガス流量においても、fcc 金属の単軸圧縮変形での変形安定方位である {110} の主成分が存在することがわかる。また、ガス流量の増大とともに最大極密度の値は大きくなっており、集合組織が発達していることがわかる。AD 法による成膜での粒子の変形は、単軸圧縮変形のような塑性変形と考えているが、本当にバルク体と同様な集合組織となるのか、また、Ni 膜形成にあたってどの程度のひずみ量が加わっているかを理解するために、バルクのランダム材に常温での単軸圧縮変形を加え、ひずみ量と集合組織の関係を調べた。図 6 に、それぞれの真ひずみ量における集合組織を逆極点図により示した。いずれの主成分の位置は {011} 面であり、fcc 金属の変形安定方位となっていることがわかる。また、集合組織は、ひずみ量の増加とともに発達して

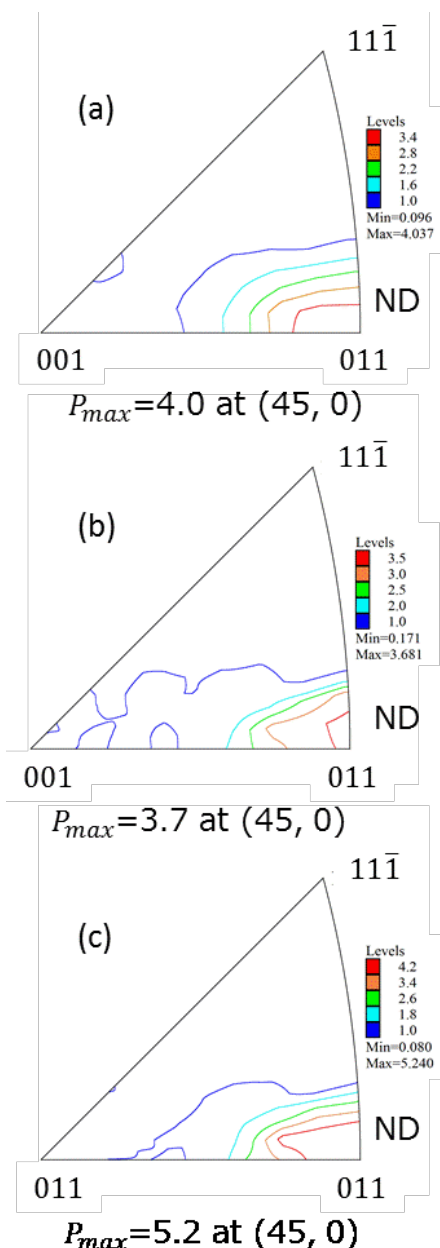


図 5 Ni 膜の種々の合計ガス流量に伴う集合組織. ND 方向を逆極点図にて表している. (a) 8 L/min, (b) 10 L/min, (c) 15 L/min.

いることも見て取れる。得られたひずみ量と最大極密度の値から、ひずみ量がゼロの場合を外挿すると、外挿先の最大極密度の値は結晶配向がランダムであることを示す 1 となることから、ひずみ量と集合組織の発達度の関係は線形の関係にあることもわかった。このことから、AD 法による成膜により、Ni 粒子は真ひずみで  $-1.0 \sim -1.5$  程度の塑性変形を受けることが推定できた。

### 3) 集合組織形成の検討

従来の AD 法による成膜の理解は、主として粒子の基材衝突時に生じる破壊や変形に起因するとした、明渡らにより提唱されているいわゆる「常温衝撃固化現象」と成膜ノズルからの帯電した粒子に引かれた電子が成膜ガスに衝突して発生するプラズマにより粒

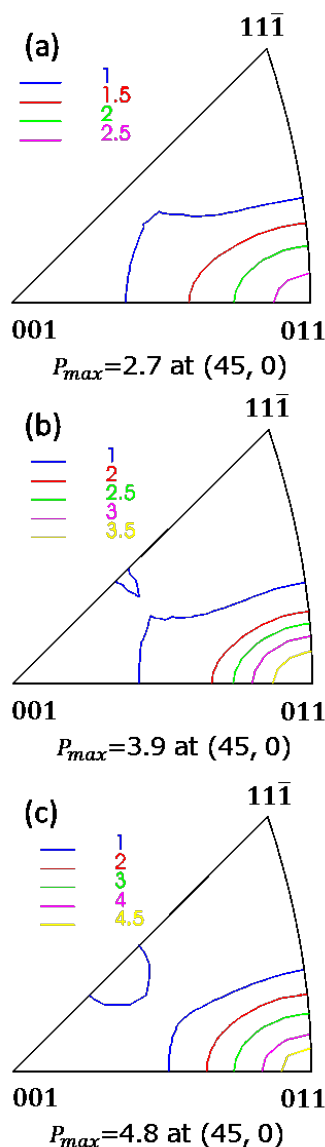


図 6 粉末焼結において作成した Ni ランダム材の室温における単軸圧縮変形での真ひずみ量と形成される集合組織の関係. (a)  $\epsilon = -0.54$ , (b)  $\epsilon = -0.99$ , (c)  $\epsilon = -1.2$ .

子の表面が活性化されることで付着すると考えている淵田らにより提唱されている現象の 2 つが存在するが、後者であれば、形成された膜に集合組織は形成されず、前者であってもへき開面に沿った破壊でなければ特定の優先方位は持たないと考えられる。それゆえ、へき開が塑性変形による集合組織の形成が主に考えられる。Ni 粒子での成膜では、へき開は生じず、変形の方角である (011) に主成分があることから、塑性変形により集合組織が形成したと判断できた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  においては、へき開面は (0001)、 $\{10\text{-}10\}$ 、 $\{10\text{-}12\}$  と知られているが、これらの面が成膜面に平行となった場合、(0001) 面が成膜面に  $15^\circ$  程度傾いた集合組織は形成されない。それゆえ、成膜時の塑性変形により集合組織が形成されたと考えられる。図 7 は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  における (0001) 標準ステレオ投影図である。基本三角形上に活動しうる 3 つのすべり系を描いて

いる。基本三角形上においては、底面すべりである(0001)[11-20]と錐面すべりである(-1101)[10-11]が主に活動すると考えられ、それぞれのすべり系における臨界分解せん断応力を考慮してシュミット因子を求めると、(0001)面から(-12-10)面にかけての大円上において、(0001)から18°付近に底面すべりと錐面すべりのシュミット因子が同じとなる箇所が存在し、両方のすべり系の交差すべりにより、集合組織が得られたと考えられる。一方、熱処理を実施することによって(0001)繊維集合組織が形成される理由としては、(0001)面が他の面に比べて表面エネルギーが低いことに起因すると考えられる。このことから、切削に有利な(0001)配向を得るには、現状では熱処理の実施が必要である。

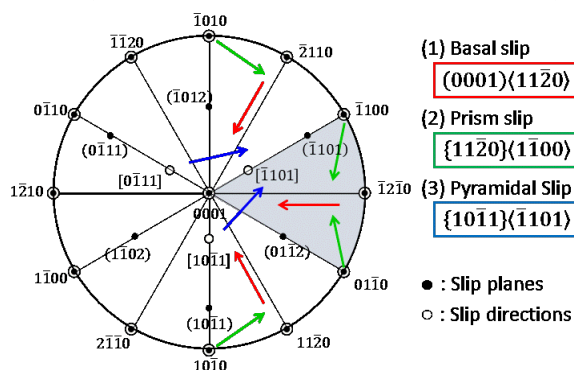


図7  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  における(0001)標準ステレオ投影図。アルミナの活動するすべり系が投影図上に描かれている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計8件)

佐藤伸哉、小室雅大、長谷川誠、田中誠、北岡諭、香川豊、エアロゾルデポジション法により作製したアルミナコーティングの集合組織変化、日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム、2015年

M. Hasegawa, S. Sato, M. Komuro, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa, "Microstructure Development of Dense Alumina Coating for Advanced EBCs under Heat Exposure, The 40th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites 2016年

M. Komuro, S. Sato, M. Hasegawa, "Texture formation of alumina coating by aerosol deposition and subsequent heat treatment", International Symposium for Advanced Materials Research 2016, 2016

年

小室雅大 佐藤伸哉、長谷川誠、田中誠、北岡諭、香川豊、エアロゾルデポジションとその後の熱処理によるアルミナの集合組織形成、日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム、2016年

佐藤伸哉、小室雅大、長谷川誠、田中誠、北岡諭、香川豊、エアロゾルデポジションとその後の熱処理によるアルミナコーティングの集合組織形成、日本金属学会 2016年秋期講演大会、2016年

木村響之介、小室雅大、長谷川誠 エアロゾルデポジション法により作製したNi膜の集合組織、日本金属学会 2017年秋期講演大会、2017年

M. Hasegawa, S. Sato, M. Komuro, K. Kimura, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa, "Texture Development of Alumina Coating Processed by Aerosol Deposition.", 18th International Conference on Textures of Materials 2017年.

K. Kimura, M. Komuro, M. Hasegawa, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa, "Texture Development of Aerosol Deposited Alumina Coating for Advanced Environmental Barrier Coatings." The 42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites 2018年.

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

長谷川 誠 (HASEGAWA, Makoto)  
横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：50376513

##### (4)研究協力者

佐藤 伸哉 (SATO Sinya)  
小室 雅大 (KOMURO Masahiro)  
木村 響之介 (KIMURA Kyonosuke)