

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20246097

研究課題名（和文）ナノ-マイクロ多重積層構造を利用した耐熱セラミックスコーティング

研究課題名（英文）

High Temperature Ceramic Coatings with Nano-Micro Multiscale Laminate Structure

研究代表者

香川 豊 (Kagawa Yutaka)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：50152591

研究成果の概要（和文）：高熱エネルギー反射を有する全てがセラミックスからなる新概念のコーティングの開発を行った。原子～ナノ～ミクロンのマルチスケール積層組織を制御できるプロセス技術の検討、積層材料の特性の測定、熱エネルギー反射を得るための構造の最適化に関して計算及びシミュレーションを行った。これらを総合的に考慮し、高熱エネルギー反射機能を付与するための基礎技術としての提案を行った。

研究成果の概要（英文）：All oxide ceramics coating has been developed for high reflection of thermal radiation energy. Multi-scale layer structures were controlled from atomic order to micrometer order using adequate processing route, properties of the coating materials were evaluated, and optimum structure for thermal radiation energy reflection was examined by calculation and simulation. Based on the set of results, guideline for high efficiency thermal energy reflection coating is proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	23,100,000	6,930,000	30,030,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度	0	0	
総計	36,400,000	10,920,000	47,320,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：セラミックス、コーティング、積層材料、熱反射、熱エネルギー、ナノ材料、機能設計

1. 研究開始当初の背景

セラミックスあるいは耐熱金属材料などの部材を「より高温で長時間安定に使う」ために、セラミックスの持つ耐熱性を利用した耐熱セラミックス系のコーティングや耐環境コーティング（EBC: Environmental

Barrier Coatings)などが開発され、利用されている。しかし、既存材料の耐熱性の改善やシステム構造の改善のような既存技術の延長では、システムのこれ以上のパフォーマンス向上には限界があり、何らかのブレークスルーが必要になっている。

セラミックスコーティングではセラミックスの低熱伝導特性を利用してコーティング層と基材間に温度差を設け、基材の温度上昇を防止している。例えば、ガスタービンでは ZrO_2 系コーティングにより 120~160°C の温度勾配が得られている。一方、熱制御という観点からは、熱伝導とともに、熱輻射・対流の機構を上手に組み合わせて利用することが可能である。特に、熱輻射では輻射の熱エネルギーが T^4 (T は温度) に比例するため、高温になるほど熱エネルギー制御に対する影響力が大きくなる。従って、熱伝導制御に加えて、熱輻射機能の制御が熱エネルギー制御にとってきわめて重要なキーテクノロジーになるものと考えられる。

高温で熱輻射を制御する手法をコーティングへ応用した研究としては、研究代表者が「熱=光(電磁波)」という考え方を取り入れ、2003年に提案した”Thermal Energy Window (TEW)”がある。しかし、実際のコーティングにおいて、熱伝導と熱輻射を同時に最適化して既存のセラミックスコーティングを凌ぐものを得、実用的に重要な熱的機能と力学的機能をも同時に満足させるというアプローチの研究は行われていない。

2. 研究の目的

低熱伝導と高熱エネルギー反射を両立でき、かつ、大きな損傷許容性を持ち、高温まで用いることのできる新コンセプトのコーティング材料の開発を行う。このために、熱伝導制御はナノ積層構造、損傷許容性はナノ~サブミクロン積層構造、熱反射は光学的設計をもとにしたマルチスケール積層組織を作製する手法を確立する。原子~ナノ~ミクロンのマルチスケール積層組織を制御できるプロセス技術、積層材料の熱的・力学特性の測定、耐熱表面と光の相互作用の最適化、これらを総合的に考慮した新たな機能を持つコーティング材料を完成させる。

開発するコーティングとセラミックスあるいは耐熱金属基材とが一体となったシステム全体の使用環境を模擬した条件下での性能評価により、異なる熱機構が有効に働くことを証明する。さらに、この結果を整理し、工業技術として利用し易い形で世の中に提案する。

3. 研究の方法

(1) ナノ積層複合材料の作製プロセス技術：積層複合材料を作製するための Al_2O_3 及

び ZrO_2 に対応できる、ALD 原子堆積装置を完成させた。基材としては Al_2O_3 単結晶(サファイア)を用いた。最大寸法は 50mm 角の基材を用いた。 Al_2O_3 には $Al(CH_3)_3$ 、酸化剤として H_2O_2 を原料として用いた。プロセス温度は室温~200°Cとした。

原料ガス切り替えの時間及び原料ガスの圧力にも留意し、コーティングの成膜速度を調べた。また、光学的にもシャープな界面が実現できる条件を調べた。

(2) コーティング層のキャラクタリゼーション：

コーティング層の結晶性を TEM 回折パターン、X線回折で調べた。コーティング層の均一性(厚さや組成)についても AFM(原子間力顕微鏡)や Auger 電子分光を用いて調べた。

(3) プロセス条件とナノ積層材料組織の関連性：

プロセス条件(温度、時間、ガス濃度など)と得られるナノ積層材料の組織の関連性を調べた。ナノ積層材料中の各層が 0.3-10nm 以下で制御できることを透過型電子顕微鏡(TEM)観察により調べた。成膜速度の条件も詳細に調べた。

(4) ナノ積層材料構成と諸特性の関連性：

積層複合材料の構成材料の熱的安定性、ナノ積層材料の光学的特性、ナノ積層材料の熱伝導特性、ナノ積層材料の力学特性等の特性を調べた。結果をもとに、マルチスケール積層材料の設計に役立つデータ取得を行った。

(5) ナノ積層材料構成の最適化：

ナノ積層材料の熱反射特性等の特性を調べた。その後、熱反射特性を最適化し、最適な積層材料の構造を決定した。

(6) 積層複合材料コーティングの設計：

ナノ積層材料の光学特性を用いて $\lambda/4$ 厚さで光の干渉を利用する積層複合材料コーティングを設計した。設計には、光の干渉理論(電磁波と物質の干渉理論)を用いた。

(7) ナノ積層材料で構成するマルチスケール積層材料：

積層複合材料コーティング層を作製した。ナノ積層材料の厚さを、屈折率(厚さ方向)に留意し、対象とする光の波長(1-10 μm) の $1/4$ とした。このとき、厚さの決定には、対象とする温度に対して、Wien の法則(ピーク波長 $\propto 1/T$) から中心波長を採択した。

(8) マルチスケール積層材料の光学特性の測定：

積層複合材料コーティングの光反射率を室温から 1200°C の温度範囲で調べた。測定は、大気中で行った。

4. 研究成果

- ① 原子層蒸着法により、ナノメートルオーダーの厚さが制御できるコーティング技術を用いて、積層構造を作製する技術を確立した。開発したプロセス技術により、ナノメートルオーダーの厚さを制御したコーティングが得られた。また、この技術を用いて、ナノメートルから数 10 ナノメートルオーダーの酸化物系セラミックス自立膜の力学特性を得るための材料が得られる手法の目処がついた。
- ② 酸化物の自立膜では厚さが数 10 ナノメートル以下になるとバルク状態のセラミックスと比較して見かけ上大きな変形挙動を得ることができる。この挙動を利用することにより積層構造に大きな損傷許容特性を付与できる可能性が明らかになった。
- ③ 輻射熱を電磁波とみなし、積層構造を用いてランダムな方向から入射した輻射熱を最高効率で反射する構造を得るためのシミュレーションの基礎を構築した。異種酸化物セラミックスを利用する際に必要な特性について TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 などを用いてシミュレーションを行った。また、 SiC 粒子分散 ZrB_2 など材料の熱反射率を複合化により制御する手法と熱伝導率制御などの関しての知見を得た。
- ④ ナノメートル厚さのコーティングの変形と破壊に及ぼす基材の特性の影響を明らかにした。延性のある金属材料上にコーティングした 40nm 以下の Al_2O_3 では変形と破壊が基材に用いた金属材料の結晶粒単位での変形に大きく依存することが明らかになった。
- ⑤ 耐熱金属材料にセラミックスコーティングを施した材料の使用環境を模擬した耐久性評価解析技術を構築した。熱負荷と力学負荷を加えるモードを制御した試験が可能になった。
- ⑥ コーティングされた材料の総合的な特性を実環境に近い条件下で調べる実験を行い、コーティングシステムとしての性能を検討することができた。
- ⑦ コーティングシステム全体として最適なパフォーマンスを実現するためのコーティング構造最適化手法の基礎を構築した。得られた結果を基に総合的な考察を行い、次世代コーティング技術としての将来性に関して検討することが可能となった。

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 5 件)

- ① M. Ikegami, K. Matsumura, S.Q. Guo, Y. Kagawa, J.-M. Yang, "Effect of SiC particle dispersion on thermal properties of SiC particle-dispersed ZrB₂ matrix composites," 45[19], 2010, 5420-5423.
- ② 香川 豊, "複合材料の新力学特性" ふえらむ, 15[12], 2010, 744-748.
- ③ H. Kakisawa, N. T. B. Diem, T. Sumitomo, Y. Kagawa, "Room temperature fabrication of SiO₂/polyacrylic ester multilayer composites by spin-coating," Materials Science and Engineering B. 173[1], 2010, 94-98.
- ④ M. Tanaka, C. Mercer, Y. Kagawa, A. G. Evans, "Thermomechanical Fatigue Damage Evolution in a Superalloy/Thermal Barrier System Containing a Circular Through Hole," Journal of the American Ceramic Society, [94], 2011, 128-135.
- ⑤ A. F. Dericioglu, Y. F. Liu, Y. Kagawa, "Extensive deformation behavior of an all-oxide Al₂O₃-TiO₂ nanostructured multilayer ceramic at room temperature," J. Mater. Research, 24(11) 2009, 3387-3396.

[学会発表] (計 15 件)

- ① T. Saito, K. Matsumura, Y. Kagawa, "Fabrication of ultrathin Al₂O₃ freestanding tube using atomic layer deposition process," The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2009/6/16, Yokohama, Japan.
- ② Y. Kagawa, "Fracture of ceramics under nano-notch," The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2009/6/16, Yokohama, Japan.
- ③ 垣澤英樹、香川 豊、"貝殻真珠層内の無機プレートの破壊機構" 日本金属学会秋期大会, 2010/9/27, 北海道大学.
- ④ Y. Kagawa, "Damage-tolerant laminate-type hybrid ceramics," 12th International Conference on Modern Materials and Technologies, 2010/6/9, Tuscany, Italy

- ⑤ R. T. Doloksaribu, R. Kitazawa, K. Matsumura, Y. Kagawa, “Fracture behavior of ultra-thin Al_2O_3 layer coated on ductile substrate,” 3rd International Congress on Ceramics, 2010/1/15, Osaka, Japan.
- ⑥ Y. Kagawa, T. Saito, K. Matsumura, R. T. Doloksaribu, “Processing of continuous Al_2O_3 nano-fibers,” 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2011/1/25, Daytona Beach, U.S.A.
- ⑦ R. T. Doloksaribu, R. Kitazawa, Y. Kagawa, “Effect of thickness on deformability and fracture behavior of ultra-thin Al_2O_3 layer coated on ductile material,” 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2011/1/27, Daytona Beach, U.S.A.
- ⑧ M. Yamazoe, K. Matsumura, and Y. Kagawa, “Laminated all oxide ceramic composite layers for control of radiation heat energy transfer direction and energy at elevated temperatures,” 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2011/1/26, Daytona Beach, U.S.A.
- ⑨ Y. Kagawa, “Thermal and mechanical properties of multi-layer oxide ceramic coatings: potential for radiation energy control,” 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2011/1/25, Daytona Beach, U.S.A.
- ⑩ R. T. Doloksaribu, 松村功德, 香川 豊, “一方向に「整列した不連続 WC 層を複合化した Al_2O_3 マトリックス複合材料の熱輻射特性” 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2010/3/22, 静岡大学.
- ⑪ R. T. Doloksaribu and Y. Kagawa, “Deformation and cracking behavior of ultra-thin Al_2O_3 layer coated on ductile polycrystalline Cu,” 日本セラミックス協会年会, 2011/3/16, 静岡大学
- ⑫ 山添正裕, 香川 豊, “黒色 Al_2O_3 の熱輻射特性に及ぼす材料厚さの影響” 日本セラミックス協会年会, 2011/3/18, 静岡大学
- ⑬ 松村功德, 香川 豊, “熱輻射エネルギー反射用 Al_2O_3 フレーク層分散 YSZ 複合材料” 日本セラミックス協会年会, 2011/3/18, 静岡大学
- ⑭ 北澤留弥, 垣澤英樹, 香川豊, “熱機械疲

勞試験で生成した EB-PVD Y_2O_3 - ZrO_2 熱遮蔽コーティング中の酸化物層の応力分布の測定と解析” 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2011/9/7, 北海道大学

- ⑮ R. Kitazawa and Y. Kagawa, “Change of Stress-strain Behavior in EB-PVD TBC Coating System with The Progress of Uniaxial Out-of-phase TMF Process,” Materials Science & Technology 2011 Conference and Exhibition, 2011/10/18, Ohio, U.S.A.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香川 豊 (Yutaka Kagawa)
 東京大学・先端科学技術研究センター・
 教授
 研究者番号：50152591

(2) 研究分担者

松村 功德 (Katsunori Matsumura)
 東京大学・先端科学技術研究センター・
 助教
 研究者番号：20447329

(2) 研究分担者

劉 玉付 (Liu Yufu)

東京大学・先端科学技術研究センター・
客員准教授
研究者番号：80354223

(3) 連携研究者
()

研究者番号：