

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：83906

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25106008

研究課題名(和文)耐環境性セラミックス材料のナノ構造制御と材料創製

研究課題名(英文) Nanostructure control and creation of environmental barrier ceramic materials

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・その他部局等・主席研究員

研究者番号：80416198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 50,300,000円

研究成果の概要(和文)：セラミックス材料の表面、粒界、点欠陥、添加元素等に関するナノ構造情報を基に、物質移動や表面電位極性を的確に制御することで、従来性能を凌駕する耐環境性セラミックス材料の設計指針を示した。具体的には、耐熱材料の酸化保護膜として使用される酸化物アルミニウム膜等の粒界を介したガス遮蔽性能の向上や、チタン上に形成する酸化チタン膜の生体活性性能の向上を図った。また、統計的機械学習と第一原理計算を組み合わせることにより、プロトン伝導性の酸化物電解質の性能向上に資するナノ構造情報を効率的に探索する手法を提案した。さらに、第一原理計算を用いて、セラミックス薄膜の強誘電性発現機構を解析した。

研究成果の概要(英文)： Design guidelines are proposed for oxide ceramics that exceed the performance of conventional environmental barrier materials through precise control of the mass-transfer and polarity of surface potential based on nanoinformatics on surfaces, grain boundaries, point defects, and dopants in the ceramics. Using these guidelines, the gas shielding properties along grain boundaries in, for example, aluminum oxide, which acts as a protective film for oxidation of heat-resistant alloys, and the bioactivity of titanium oxide formed by oxidation of titanium, improved significantly. A method for effectively examining nanoinformatics on the improvement of proton conductivity of oxide electrolytes is proposed by combining first-principles calculations with statistical machine learning. Furthermore, mechanisms of the ferroelectric performance of ceramic thin films are elucidated by first-principles calculations.

研究分野：ナノ構造体の機能設計

キーワード：セラミックス 構造・機能材料 表面・界面物性 ナノ材料 工業

1. 研究開始当初の背景

領域内の密接連携や共同研究により獲得される材料の表面、粒界、点欠陥、添加元素などのナノ構造情報を基に、従来性能を凌駕する革新的な耐環境性セラミックス材料を系統的に創製することを目指す。具体的には、粒界を介した物質移動機構に関するナノ構造情報を活用して、耐熱合金上に形成した遮熱コーティング材の寿命を支配する酸化物セラミックス保護膜の高性能化を図る。また、表面における化学反応や吸着などに関するナノ構造情報をもとに、生体親和性などの機能向上を目指す。

2. 研究の目的

(1) 領域内における第一のコンプロジェクト課題として、粒界を介した物質移動に関するナノ構造情報を活用して、耐熱材料の酸化保護膜として使用される酸化物アルミニウム膜等のガス遮蔽性能の向上を図る。同班の独自技術である酸素レーザーを用いた高温ガス透過法により、酸素ポテンシャル勾配下における物質移動と粒界構造の相関や、それらの関係に及ぼす粒界偏析元素の効果、並びに、物質移動に及ぼす加湿の影響等について、各事象の発現機構を明らかにした上で、優れたガス遮蔽能を有する保護膜の設計指針を示す。

(2) 第二のコンプロジェクト課題として、チタンの酸化処理により形成した酸化チタンスケールのナノ構造情報を基に、スケール中の欠陥構造を積極的に制御することでアパタイト形成能(生体活性能)の飛躍的向上を図るための設計指針を示す。

(3) ナノ構造情報に基づく材料探索の分野を強化すべく、当班の有する「原子レベルの物質移動解析」に関するシーズ技術を活用し、複数の計画班や公募班と連携研究を実施する。例えば、統計的機械学習と第一原理計算を組み合わせることにより、プロトン伝導性の性能向上に資するナノ構造情報を効率的に探索する手法を提案する。また、第一原理計算を用いて、セラミックス薄膜の強誘電性発現機構を解明し、新規強誘電対物質群の選定指針を示す。

研究成果については、知的財産権を確保した上で、速やかに学会や論文で発表すると共に、新聞発表等を通じて広く情報発信し、産業界への普及に努める。

3. 研究の方法

(1) 保護膜性能(酸化アルミニウム:コンプロジェクト課題): A01(イ)班、A02(エ)班と連携し、多結晶膜や双晶膜に対して、粒界を介した物質移動に及ぼす酸素ポテンシャル勾配、粒界構造、粒界偏析元素、加湿等の影響を評価・解析するとともに、第一原理計算を用いて粒界偏析元素による物質移動抑制

機構の本質を明らかにする。そして、取得したマクロ機能/ナノ構造情報を基に、高温環境下における保護膜中の物質移動を効果的に抑制するための設計指針を示す。

(2) 生体活性能(酸化チタン:コンプロジェクト課題): A01(ア)班、A01(ウ)班と連携して、チタンの酸化処理により形成した酸化チタンスケール内の窒素の存在状態をSTEM-EELS(電子エネルギー損失分光法)により詳細に解析する。また、スケールの表面電位をKPFM(ケルビンプローブフォース顕微鏡)により計測するとともに、水溶液に含浸した際の表面電位(ゼータ電位)も測定する。そして、得られたナノ構造情報と生体活性能との相関を明らかにすることで、その機能を飛躍的向上させるための設計指針を示す。

(3) ナノ構造情報に基づく材料探索の強化
(3-1) 材料設計における効率的スクリーニングのための機械学習法(桑原、岐阜大・志賀): 複数の添加元素およびプロトンを含む構造モデルを系統的に作製し、第一原理計算による会合エネルギー計算を行う。これにより、多体効果の影響を取り入れた学習データベースを構築するとともに、それを用いてコドープによる会合エネルギーや濃度依存性を効率的に探索する手法を確立する。そして、この探索プログラムをその他の材料系に展開し、適用性を検討する。

(3-2) 統計的機械学習と第一原理計算に基づくプロトン伝導体の効率的探索(桑原、名工大・竹内、A01(ア)、A02(エ)): 「プロトンの最安定位置」と共に「最安定位置間における低い鞍点」を効率的に探索するベイズ最適化機械学習法をLiイオン伝導性固体電解質におけるLiの安定位置探索、プロトン伝導体での安定構造探索、さらには、粒界のような不規則系での欠陥配置の安定構造の探索に展開し、適用性を検討する。

(3-3) 蛍石構造を有する薄膜の強誘電性発現機構の解明と新規強誘電対物質群の創出(森分、小西、舟窪・東工大): 公募班による高精度実験と本計画班の理論計算を強固に連携させて研究を展開する。特に網羅的な第一原理計算および第一原理Phonon計算により、蛍石構造を有する薄膜の強誘電性発現機構等を解析する。

4. 研究成果

(1) 保護膜性能: 酸素レーザーを用いた高温酸素透過試験法により、高温酸素ポテンシャル勾配下に曝された酸化物膜中の粒界を介した物質移動機構を詳細に評価・解析した。その結果、酸化アルミニウム膜の場合、急峻な酸素ポテンシャル勾配の印加により膜の電子的輸率が増大し、酸化物イオンの粒界拡散がかえって抑制されるという不思議な事

象を世界で初めて明らかにした(図1)

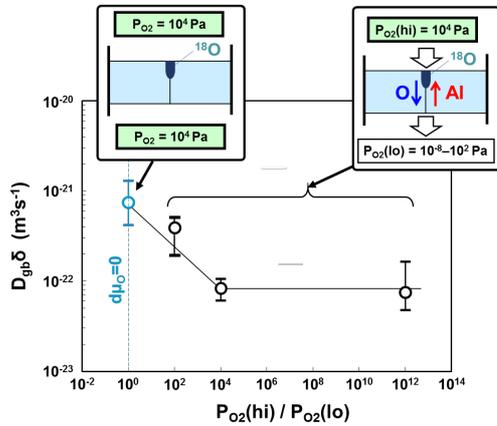


図1 1600における $P_{O_2}(hi)$ 表面近傍の酸素の粒界拡散係数の酸素ポテンシャル勾配($P_{O_2}(hi)/P_{O_2}(lo)$)依存性

また、膜表面における酸素分子の吸着解離反応に伴う格子欠陥と電子的キャリアの生成(表面分極の形成)が、この事象の発現に関与することを示唆するとともに、同様の事象が固溶域を持たないその他のLine compoundにおいても発現することがわかった。さらに、酸化アルミニウム膜の粒界構造と電子状態の相間を解析することにより、電子的伝導性の発現に関与する構造因子を抽出することにも成功した。

高温の酸素ポテンシャル勾配下において電気的特性が大きく異なる二つの酸化物(酸化アルミニウム、ムライト)を積層した場合、酸化アルミニウム膜を高酸素分圧側に配置すると、積層体全体の酸素遮蔽性と構造安定性がともに大きく向上するが、その反対の組み合わせでは、これらの機能が共に大きく低下することがわかった。したがって、多相積層保護膜の性能を向上させるには、膜を構成する酸化物の電気的特性と配置の関係を把握しておくことが極めて重要であることがわかった。

(2)生体活性能:チタンを極低酸素分圧の高温窒素雰囲気中で酸化することにより、室温において安定な窒素含有欠陥を含む「ルチル型」酸化チタンスケールがチタン上に形成することがわかった。また、酸化処理温度により欠陥の有効電荷を任意に制御でき、600処理の場合は負に、700処理の場合は正にすることができた。一方、スケール表面の極性は窒素含有欠陥の極性と反対であった。さらに、第一原理計算によるルチル結晶中の窒素含有欠陥の形成エネルギーを推算し、酸化チタン表面の極性発現機構を明らかにした。

このスケールを水溶液中含浸するとスケール表面のゼータ電位が、窒素含有欠陥の極性と同じになった(図2)。また、酸化処理時間の増加に伴い、スケール内の欠陥から窒素が放出されて、ゼータ電位がゼロに近づ

いた。すなわち、スケールの表面電位の起原が、スケール表面近傍の窒素含有欠陥であることがわかった。また、この欠陥により誘起される表面電位により、骨形成の促進に不可欠な「水酸化アパタイト(HAp)形成能(図2)」と「タンパク質吸着性能」がともに大きく向上することがわかった。

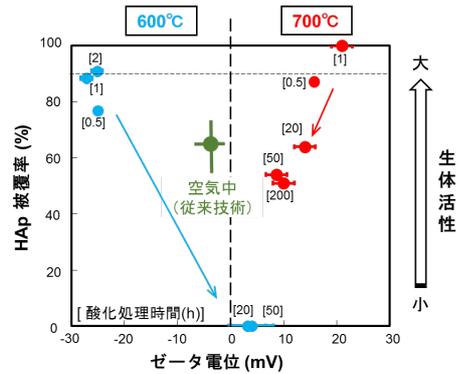


図2 酸化チタンスケール表面におけるゼータ電位とアパタイト(HAp)被覆率の関係

(3)ナノ構造情報に基づく材料探索の強化
(3-1)材料設計における効率的スクリーニングのための機械学習法:プロトン伝導性 $BaZrO_3$ において伝導キャリアであるプロトンが添加元素近傍に捕獲される会合状態に関して、元素種とプロトンの配置を系統的に変えた網羅的第一原理全エネルギー計算を行うことで、会合エネルギーを支配する主因子を明らかにした。プロトンの安定性は水素結合長と結合角で統一的に記述可能である。その局所歪みは添加元素近傍の ZrO_6 (あるいは MO_6)配位多面体の回転歪みとも相関を有する。

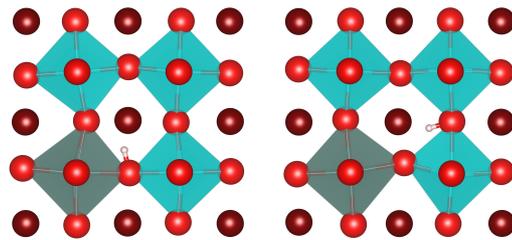


図3 $BaZrO_3$ におけるYドーパントと(左)第1隣接サイト、(右)第2隣接サイトに位置するプロトンとその近傍の局所格子歪み

(3-2)統計的機械学習と第一原理計算に基づくプロトン伝導体の効率的探索:プロトン伝導性 $BaZrO_3$ において点欠陥を三体以上含む固溶体モデルを構築し、点欠陥の配置の異なる構造モデル群に対する網羅的な第一原理計算と機械学習を組み合わせることで安定固溶状態の探索を行った。Zrサイトに置換固溶した2つのYと酸素空孔が最隣接関係で直線上に配列したクラスターに代表される三体クラスターがエネルギー的に安定であり、固溶体中には短距離秩序状態が内包されていることを示す結果が得られた。3価の添加

元素種が変わると、相互作用の強さも変化し、特にイオン半径が小さい添加元素は Zr サイトで 5 配位となる傾向が強い。

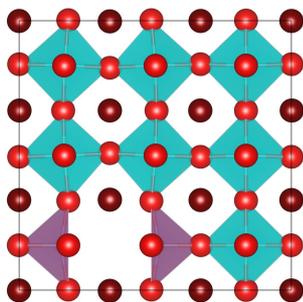


図 4 Sc 添加 BaZrO₃ において第一原理計算で最安定となった Sc_{Zr}-V_O-Sc_{Zr} の鎖状 3 体クラスタ

(3-3) 蛍石構造を有する薄膜の強誘電性発現機構の解明と新規強誘電対物質群の創出：蛍石構造を有する HfO₂ は薄膜形態にて強誘電性を発現するとされているがその詳細なメカニズムは不明であった、そこで、蛍石構造を有する HfO₂ について、網羅的な第一原理計算および第一原理 Phonon 計算を行い検討した。その結果、圧力 0 GPa の状態では立方晶から正方晶へのソフトモードのみ存在して、正方晶ではソフトモードは存在しないこと、わずかなマイナス圧力 -3GPa を印可すると正方晶から強誘電とされる斜方晶へのソフトモードパスが出現することが判明した。これらの結果より HfO₂ は薄膜形態にすることにより正方晶から単斜晶への体積変化を伴う一次相転移を抑制し、薄膜にマイナス圧力がかかることにより正方晶から強誘電とされる斜方晶への相転移が実現している可能性が示唆された。今後、詳細なモデル実験、構造解析等により強誘電相転移メカニズムを解明していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 31 件)

M. Hashimoto, T. Ogawa, S. Kitaoka, S. Muto, M. Furuya, H. Kanetaka, M. Abe, H. Yamashita, “Control of surface potential and hydroxyapatite formation on TiO₂ scales containing nitrogen-related defects”, *Acta Materialia*, in press (2018). 査読有り
DOI: 10.1016/j.actamat.2018.05.072

T. Matsudaira, S. Kitaoka, N. Shibata, Y. Ikuhara, M. Takeuchi, T. Ogawa, *Acta Materialia*, 151, 21-30 (2018). 査読有り
DOI: 10.1016/j.actamat.2018.03.021

M. Hashimoto, S. Kitaoka, S. Muto, K. Tasumi, Y. Obata, J. Mater. Res., 31, 1004-1011 (2016). 査読有り
DOI: 10.1557/jmr.2016.79

S. Kitaoka, *J. Ceram. Soc., Jpn.*, 124, 1100-1109 (2016). 査読有り
DOI: 10.2109/jcersj2.16140

H. Moriwake, A. Konishi, C. A. J. Fisher, T. Ogawa, A. Kuwabara, D. Fu, *J. Appl. Phys.*, 119, 064102 (2016). 査読有り
DOI: 10.1063/1.4941319

T. Ogawa, S. Kitaoka, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, H. Moriwake, *Scripta Materialia*, 100, 66-69 (2015). 査読有り
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.12.015

T. Ogawa, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, H. Moriwake, K. Matsunaga, K. Tsuruta, S. Kitaoka, *Acta Materialia*, 69, 365-371 (2014). 査読有り
DOI: 10.1016/j.actamat.2014.01.059

S. Kitaoka, T. Matsudaira, M. Wada, T. Saito, M. Tanaka, and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 2314-2322 (2014). 査読有り
DOI: 10.1111/jace.12935

H. Moriwake, A. Konishi, T. Ogawa, K. Fujimura, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, T. Shimizu, S. Yasui, M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.*, 104, 242909 (2014). 査読有り
DOI: 10.1063/1.4884596

〔学会発表〕(計 120 件)

S. Kitaoka, Mass-transfer in EBC materials under oxygen potential gradients at high temperatures, Winter Study Group on High Performance Materials (University of California Santa Barbara) (2018)

H. Moriwake et al., Mechanism of polarization switching in wurtzite-structured zinc oxide films, Fundamental physics of ferroelectrics 2017 (Williamsburg, USA) (2017)

A. Kuwabara et al., First principles calculations of defect clustering in acceptor-doped BaZrO₃, Nonstoichiometric compounds VI (Santa Fe, USA) (2016)

S. Kitaoka et al., Mass-transfer in Polycrystalline Alpha-Alumina under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures: An Experimental Approach, The International Symposium of High-temperature Oxidation and Corrosion 2014 (Hakodate, JAPAN) (2014)

〔図書〕(計1件)

S. Kitaoka, T. Matsudaira, T. Ogawa, N. Shibata, M. Takeuchi, and Y. Ikuhara, Grain Boundary Engineering of Alumina Ceramics, Nanoinformatics, edited by I. Tanaka, Springer, 237-257 (2018). ISBN 978-981-10-7616-9

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：膜及びそれを備える積層物
発明者：松平恒昭、北岡諭、小川貴史、柴田直哉、幾原雄一

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-42718

出願年月日：平成28年3月4日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jfcc.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 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・主幹研究員
研究者番号：80416198

(2) 研究分担者

森分 博紀 (MORIWAKE Hiroki)
一般財団法人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

松平 恒昭 (MATSUDAIRA Tsuneaki)
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・特任主席研究員
研究者番号：10466287

橋本 雅美 (HASHIMOTO Masami)
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・上級研究員
研究者番号：20450851

桑原 彰秀 (KUWABARA Akihide)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・主任研究員
研究者番号：30378799

和田 匡史 (WADA Masashi)
一般財団法人ファインセラミックスセンター

一・材料技術研究所・上級研究員

研究者番号：30426506

(平成26年3月31日脱退)

木村 禎一 (KIMURA Teiichi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター

一・材料技術研究所・主任研究員

研究者番号：10333882

(平成27年3月31日脱退)

小川 貴史 (OGAWA Takafumi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター

一・ナノ構造研究所・上級研究員補

研究者番号：90515561

(平成26年4月1日より連携研究者)

小西 綾子 (KONISHI Ayako)

一般財団法人ファインセラミックスセンター

一・ナノ構造研究所・研究員補

研究者番号：80759572

(平成27年4月1日より連携研究者)