

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月30日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656091

研究課題名（和文） 自己き裂治癒コーティング法の開発と耐熱超合金への適用

研究課題名（英文） Development of Self-crack-healing Coating Technique and its Application for Heat Resistant Superalloy

研究代表者

内田 仁 (UCHIDA HITOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30047633

研究成果の概要（和文）：高温環境下で自的にき裂が治癒する $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ 積層薄膜を作製するとともに、き裂治癒の条件や積層構造が治癒能力に及ぼす影響について検討した。 SiN_x 単層薄膜ではき裂はほとんど治癒しなかったが、 $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ 積層薄膜の場合には優れた自己き裂治癒能力を示した。き裂の治癒は加熱温度および加熱時間に依存し、加熱温度が高くなるほど、または加熱時間が長くなるほど、治癒が促進する傾向にあった。また、 $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ 積層薄膜における自己き裂治癒能力と耐熱衝撃性はトレードオフの関係にあった。

研究成果の概要（英文）：A $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ nano-laminated film with a self-crack-healing ability under high temperature environment was fabricated. The influence of healing condition and film structure on the healing ability was investigated. In the case of the SiN monolayer film, the crack was poorly healed after heating. On the other hand, in the $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ nano-laminated film, crack healing occurred. The crack healing improved on increasing the heating temperature and time. There is a trade-off between the self-crack-healing ability and the thermal shock resistance in $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ nano-laminated film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：機械材料・材料力学

科研費の分科・細目：材料設計・プロセス・物性・評価

キーワード：自己き裂治癒，セラミックスコーティング，薄膜，高温，酸化

1. 研究開始当初の背景

環境問題の観点から、タービンやエンジンなどの高温機器の高効率化は非常に重要であり、熱機関類の高効率化には燃焼温度の上昇が最も効果的であるため、耐熱超合金の耐熱性の向上が不可欠である。耐熱性の向上のために、基材となる超合金の開発や表面および内部に冷却システムの適用とともに、母材の表面に遮熱コーティング（TBC: Thermal Barrier Coating）に関する研究が進められている。TBCは耐環境性に優れた金属ボンド層と、低熱伝導性のセラミックストップ層から

構成される。高温環境下においては、温度勾配や各材料の線膨張係数の相違に起因する熱応力が界面に発生するとともに、高温による腐食や酸化などが進行し、それにより、トップ層の割れやはく離が発生する。セラミックトップ層が脱落した場合、脱落部で局所的に金属基材温度が上昇するために、信頼性の低下が懸念される。

近年、高分子や複合材料、セラミックスなどにおいて、自的に損傷を検出し、修復する機能を有する自己修復材料が注目されている。高温を対象とした材料に着目すると、SiC ナノ粒子を添加した Si_3N_4 や Al_2O_3 は高温

環境下で優れた自己き裂治癒能力を示すことが報告されている。き裂面に露出した SiC が高温酸化反応を生じ、き裂内に SiO₂ が生成する。このとき、SiC から SiO₂ への変化によりおよそ 80% の体積膨張を生じ、それによりき裂が補てん・修復される。

申請者は、上述の Si₃N₄/SiC 複合セラミックスにおける自己き裂治癒の概念をもとに、Si₃N₄ と SiC を交互に積層したコーティングにおいても自己き裂治癒を発現すると予測し、それを TBC に応用することで高温機器の信頼性向上が可能であると考え、本研究課題の発案に至った。

2. 研究の目的

本研究では、高温環境下において自己的にき裂が治癒するコーティング法の実用化を最終目標として、自己き裂治癒性 Si₃N₄/SiC ナノ積層コーティング法を開発するとともに、実用上重要となる高温疲労強度や高温クリープ特性を評価し、開発した手法の有効性を検証することを目的とする。本研究では以下の内容に重点を置いて検討する。

電子ビーム蒸発とイオンビーム照射を同時に行うイオンビーム支援蒸着法により、Si₃N₄/SiC 積層コーティングを Si 基板および Ni 基超合金に施し、き裂治癒における治癒条件を明らかにするとともに、積層コーティングにおける積層構造が治癒能力や耐熱性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

3.1 成膜方法

成膜にはイオンビーム支援蒸着装置を用いた。イオンビーム支援蒸着法は、真空蒸着と同時にイオンビームを照射することにより、化合物薄膜を比較的低温で蒸着することができる。成膜装置の模式図を Fig. 1 に示す。

基板には(100)単結晶 Si ウェハおよび市販の Ni 基超合金 INCONEL718 を用いた。Si 基

板はへき開により適当なサイズに加工した。また、INCONEL718 は 10×10×3mm の板状試験片に加工し、表面は鏡面仕上げとした。基板をアセトン中で超音波洗浄した後、基板ホルダに固定し、チャンバー内を真空排気した。また、成膜前には基板表面の酸化被膜などを除去するために、窒素イオンビームによりスパッタクリーニングを実施し、その後蒸着を開始した。

SiN_x 薄膜は、BN ハースに入れた Si 小片を電子ビームにより加熱・蒸発させ、基板法線方向から窒素イオンビームを照射することにより成膜した。また、SiC_y 薄膜は、反応ガスとしてチャンバー内にアセチレン (C₂H₂) ガスを流入させた状態で、Si を電子ビームにより蒸発させ、さらにアルゴンイオンビームを照射することにより成膜した。

本研究では、積層構造が自己き裂治癒能力に及ぼす影響を調べるために、Table 1 に示すように、SiN_x と SiC の積層比および積層数を変化させた 4 種類の積層薄膜を成膜した。いずれも膜厚は 1μm とした。名称の L および B はそれぞれ積層数および積層比を表す。また、比較のために、膜厚 1μm の SiN_x および SiC_y 単層薄膜も成膜した。なお、本研究で成膜した薄膜は化学量論的組成ではなかったことから、窒化ケイ素を SiN_x、炭化ケイ素を SiC_y

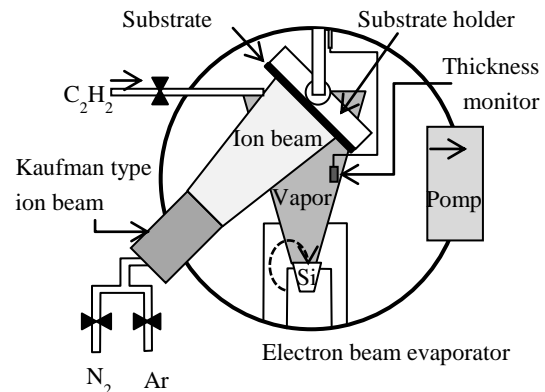


Fig. 1 Schematic illustration of ion beam assisted deposition system.

Table 1 Deposition conditions of nano-laminated films.

Film name	Number of layers	Bilayer period (nm)	Bilayer ratio	Layer thickness (nm)		Total thickness (nm)
				SiN	SiC	
SiN	1	-	-	1000	-	1000
SiC	1	-	-	-	1000	1000
L4B1	4	500	1	250	250	1000
L4B2	4	500	2	333	167	1000
L4B3	4	500	3	375	125	1000
L8B1	8	500	1	125	125	1000

と表記する。

3.2 熱衝撃試験

Ni 基超合金上に成膜した薄膜の耐熱衝撃性を調べた。800°Cに加熱した後、10°Cの純水に投入し、熱衝撃を与えた。十分冷却した後、取り出し、表面を光学顕微鏡および電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察し、はく離の有無を調べた。この熱サイクルを薄膜がはく離するまで繰り返した。

3.3 自己き裂治癒挙動の観察

自己き裂治癒挙動を調べるために、Si 基板上に成膜した薄膜に対して加熱実験を行った。微小き裂は、微小硬さ試験機によるピッカース圧子押し込みにより導入した。微小き裂を導入した薄膜は電気炉を用いて大気中で加熱した。24 時間毎に電気炉から取り出し、き裂部を FE-SEM により観察し、最長 96 時間加熱した。加熱温度は 600~1200°C で変化させた。

4. 研究成果

4.1 耐熱衝撃性

単層薄膜に対して熱衝撃試験を実施したところ、SiC 薄膜は 1 サイクルではく離を生じたのに対して、SiN_x 薄膜では 10 サイクル後もはく離を生じなかった。すなわち、SiC 薄膜は SiN_x 薄膜よりも耐熱衝撃性に劣る。

積層薄膜においても 1 サイクル後にはく離が見られた。しかしながら、積層構造に応じ

て、そのはく離面積に差が見られ、積層比、すなわち薄膜中の SiC の体積分率が小さくなるほど耐熱衝撃性は向上した。これは、耐熱衝撃性に劣る SiC 層の割合が減り、耐熱衝撃性に優れる SiN_x の影響が強くなるためである。

4.2 き裂治癒挙動

4.2.1 積層薄膜におけるき裂治癒

微小き裂を導入した単層を 800°C で 24 時間加熱したときのき裂先端の FE-SEM 写真を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) に示すように、SiN_x 単層薄膜の場合、加熱前に比べて、き裂は若干開口し、き裂治癒はほとんど生じていなかった。また、SiC_y 単層薄膜では、図中の丸印で示すようにき裂の最先端で治癒が見られたものの、SiN_x 薄膜の場合よりもき裂が大きく開口したため、き裂全体として治癒には至らなかったと考えられる。

一般に、SiN_x および SiC は高温で加熱されることにより、酸化反応により SiO₂ を生成する。このとき、体積膨張を生じることで、き裂が補てんされ、治癒する。しかしながら、本実験で成膜した薄膜の場合には、その体積膨張量以上にき裂が開口したため、き裂が治癒しなかったと考えられる。

つぎに、SiN_x/SiC_y 積層薄膜の場合、き裂の大部分が補填・修復されていることがわかる。また、積層比の影響についてみると、L4R1 ではき裂はほぼ完全に治癒したのに対して、L4R2、L4R3 の順に治癒を生じたき裂の長さは短くなり、言い換えれば、積層比が小さくなるほどき裂治癒は起こりやすくなる。これは、SiN_x と SiC の耐酸化性に依存していると考えられる。バルクでは、Si₃N₄ に比べて SiC の酸化反応における活性化エネルギーが低いと報告されており、同じ温度でも SiC のほうが酸化反応は起こりやすくなる。SiN_x/SiC 積層薄膜におけるき裂治癒は SiC から SiO₂ への酸化反応が主因であることから、SiC の体積分率が大きくなるほど、き裂治癒は起こりやすくなる。

4.2.2 治癒状態の詳細観察

積層薄膜におけるき裂の治癒について詳細に調べるために、圧こんおよびき裂周辺の元素分布を AES により分析した。1000°C で 72 時間加熱した後の酸素マッピング像を同一領域の SEM 像と併せて Fig. 3 に示す。Fig. 3(b) に示すように、き裂を生じている圧こんの稜線や圧こんから発生したき裂に沿って酸素濃度が高くなっていることから、SiC_y 層が露出したき裂部で著しく酸化反応を生じてき裂が治癒したと考えられる。

き裂内部における治癒の状態を確認するため、収束イオンビーム加工 (FIB) 装置を用いてエッチング加工を行った。加工後、断面を斜め 30° から観察した FE-SEM 像を Fig. 4 に示す。薄膜に生じたき裂の内部までお

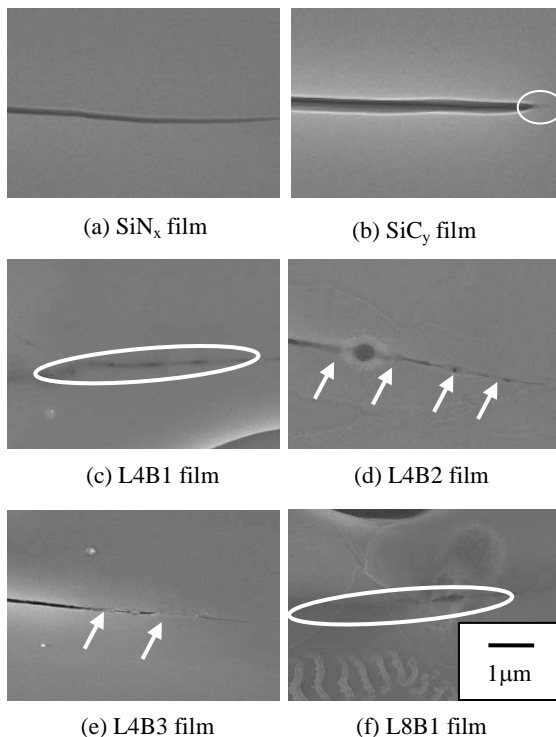


Fig. 2 FE-SEM images of crack tip after heating (800 °C, 24 h).

よそ補填されていることがわかる。また、治癒したき裂周辺の薄膜の断面を見ると、成膜前の積層構造が維持されている。したがって、き裂治癒をもたらす酸化反応は薄膜部に生じたき裂面近傍のみで生じているといえる。

4.2.3 加熱温度および加熱時間の影響

上述のように、 $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ 積層薄膜において自己き裂治癒が生じ、治癒能力は積層構造に依存することを明らかにした。バルクにおける $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合セラミックスにおける自己き裂治癒は加熱温度や加熱時間に依存することが報告されている。そこで、積層薄膜におけるき裂の治癒条件について加熱温度および加熱時間を変化させながら系統的に調べた。

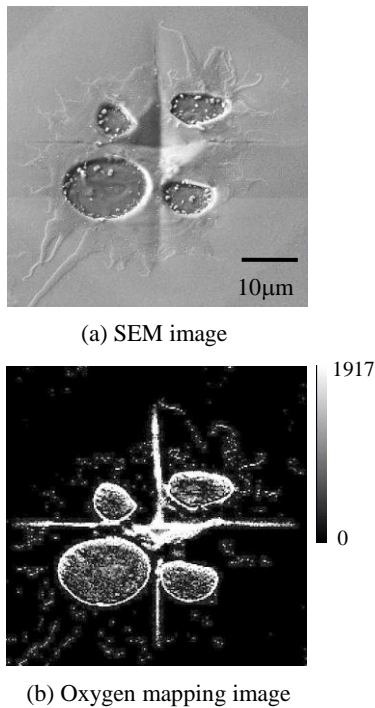


Fig. 3 SEM and AES mapping image of oxygen after heating (800 °C, 72 h) in L4R1 film.

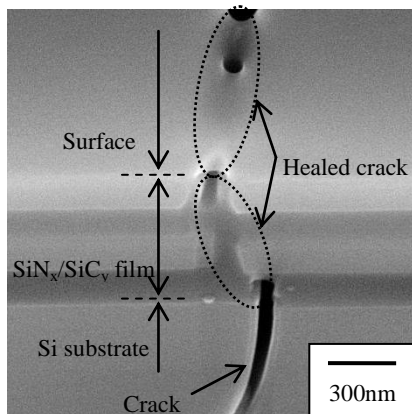


Fig. 4 FE-SEM image of cross section of healed crack in L4R1 film (800 °C, 24h).

最初に、加熱温度が自己き裂治癒挙動に及ぼす影響を検討した。加熱温度は、600, 800, 1000 および 1200°C の 4 条件とし、加熱時間は 24 時間で固定した。治癒状態を FE-SEM により観察した結果を Fig. 5 に示す。600°C においても、部分的にき裂治癒を生じていることがわかる。さらに、加熱温度が高くなるほど、き裂の治癒部分は長くなった。また、Fig. 5(c) に示すように、1200 °C では、き裂内だけでなく、表面にも粒子状の酸化物の析出が確認された。しかしながら、1200°C で加熱した試料のき裂部を FIB で加工して断面を観察すると、積層構造の一部が消失していた。薄膜の膜厚が 1 μm と非常に薄く、表面から内部に拡散した酸素によって、 SiN_x および SiC_y 層全体が酸化して SiO_2 に変化したと考えられる。したがって、 $\text{SiN}_x/\text{SiC}_y$ 積層薄膜が自己き裂治癒能力を繰り返して発揮できる加熱温度には上限が存在することが示唆される。

つぎに、加熱時間が自己き裂治癒挙動に及ぼす影響を検討した。加熱温度は 600°C とし、加熱時間は 24, 48, 72, 96 時間と変化した。き裂の治癒状態を FE-SEM により観察した。加熱時間が長くなるにつれて治癒部位が増加していることがわかった。しかしながら、加熱時間 96 時間では前の 72 時間後のものとほとんど変化は現れなかった。したがって、き裂治癒は時間とともに飽和するといえる。これは、膜厚が 1 μm と薄く、き裂として空気に曝される面積が小さいために、き裂面が酸化物である程度覆われた時点で外環境か

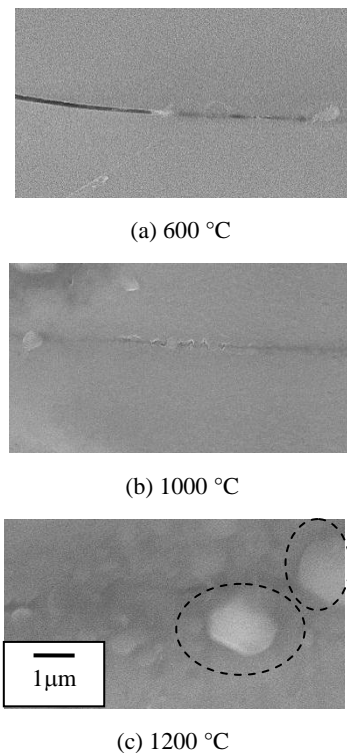


Fig. 5 Influence on heating temperature on the crack healing of L4R1 film (heating time: 24h).

らの酸素の供給が抑制され、酸化反応が停止したものと考えられる。また、その反応速度は前述の結果からも加熱温度に依存すると言える。

4.3 総括

本研究においては、SiN と SiC を交互に積層した SiNx/SiCy 積層薄膜を作製し、その自己き裂治癒挙動を明らかにすることを明らかにした。また、積層薄膜の自己き裂治癒能力は SiC に対する SiN の層厚さの比である積層比に依存し、積層比が小さくなるほど治癒能力は高くなった。しかしながら、積層比が小さくなると、耐熱衝撃性は劣化する結果となり、自己き裂治癒能力と耐熱衝撃性はトレードオフの関係にあると言える。

自己き裂治癒薄膜においては、加熱温度が高くなるほど促進され、600℃から 1000℃の範囲において、自己修復材料としての利用が可能であると考えられる。また、加熱時間を長くするほど、治癒は促進され、き裂が十分に治癒すると自己完了する。

以上の結果より、SiNx/SiC 積層薄膜は優れた自己き裂治癒を有する薄膜材料となり得ると考えられ、遮熱コーティングや MEMS 材料への応用が期待される。本研究においては、き裂の治癒を表面および断面観察により判断した。しかしながら、遮熱コーティングや MEMS などに利用する場合には、荷重負荷条件下において使用されることから、治癒部の機械的特性や長期信頼性の評価が今後の検討課題である。

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 1 件)

- (1) 中谷正憲, 西村淳樹, 花木聡, 内田仁, 高温環境下における SiNx/SiCy ナノ積層薄膜の自己き裂治癒挙動, 材料, 掲載決定済み, 査読有り

[学会発表] (計 4 件)

- (1) M. Nakatani, J. Nishimura, S. Hanaki, H. Uchida, Crack Healing Behavior of SiN/SiC Nano-Laminated Films, The 4th International Conference on Self-Healing Materials, 2013/06, Ghent University, Belgium.
- (2) M. Nakatani, J. Nishimura, S. Hanaki, H. Uchida, Synthesis of SiN/SiC multilayered films with crack-healing ability, The 16th International Conference on Strength of Materials, 2012/08/21, The National Science Seminar Complex in the IISc, India.
- (3) 西村淳樹, 中谷正憲, 花木聡, 内田仁, SiN/SiC 積層薄膜の創製とその自己き裂治癒能力, 日本材料学会第 61 期学術講演会, 2012/05/26, 岡山大学
- (4) 中谷正憲, 西村淳樹, 花木聡, 内田仁, 自己き裂治癒能力を有する SiN/SiC 積層薄膜の創製, 日本材料学会第 60 期学術講演会, 2011/5/25, 大阪大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 仁 (UCHIDA HITOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30047633

(2) 連携研究者

中谷 正憲 (NAKATANI MASANORI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80581553

花木 聡 (HANAKI SATOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20336829

(3) 研究協力者

西村 淳樹 (NISHIMURA JUNKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・大学院生
研究者番号：なし