

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24710084

研究課題名(和文) 第一原理分子動力学計算を用いた白金族希少元素フリー耐熱コーティングの開発

研究課題名(英文) Development of PGMs-free heat-resistant coatings based on first principles molecular dynamic calculations

研究代表者

ウー ラダー (Wu, Rudder)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・研究員

研究者番号：90544560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理分子動力学法で化合物の添加による界面における誘起反応を評価し、白金の添加により界面の結晶構造が大きく変化することがわかった。特に結晶構造が添加元素の価電子濃度に大きく依存することを証明し、この研究成果はMaterials Research Innovations誌に掲載されることになった。さらに、火山灰と反応させる強い結合エネルギーを持つ酸化アルミニウム系化合物を用い、遮熱コーティングの損傷機構を深く解明し、今まで防止できなかった火山灰の高温融解による遮熱コーティング材への浸透を融点制御機構によって、火山灰がエンジンの燃焼温度まで安定な固体として存在できることを証明した。

研究成果の概要(英文)：The principal investigator of this research project has applied Nose-Hoover algorithm of first principle molecular dynamics simulations to study the effect of PGMs doping on the interfacial reactions. It was found that the crystal structures near the coating-substrate interface vary significantly with respect to the number of valence electrons of the doping element. The results of this finding were published on Acta Materialia and Materials Research Innovations.

In addition, the same method was applied to study the degradation of thermal barrier coatings by volcanic ash and relevant mitigation mechanisms. It was discovered that alumina reacts with volcanic ash to form new compounds of high melting temperatures, which remain in the solid phase within the engine operating temperatures.

研究分野：環境学

キーワード：元素戦略 第一原理分子動力学法 遮熱コーティング

1. 研究開始当初の背景

日本のCO₂総排出量の約1/3と最大要因となっている発電用ガスタービンやジェットエンジン多数において、欧米で開発された白金系材料 (GE:Pt-Al, RR:Pt-diffusion) が耐熱コーティング材[1-3]として使われてきた。

発電ガスタービンやジェットエンジンの運航時の高効率化で、大幅に燃料消費抑制、CO₂排出削減の両観点から、従来よりも耐酸化性の高いコーティングが求められ、希金属・白金元素を更に添加することが要求されている[4]。しかし、特定の地層に ppm オーダーしか含まれない白金資源の採掘には、大きな環境破壊が伴い[5]、自給率が乏しい日本にとって、基幹産業を支える高付加価値な部材の原料供給リスクという問題がある。

2. 研究の目的

第一原理分子動力学法を用い、対象とする代替元素の組成を検証し、有効と判断された代替材料について更に実証試験を行い、より豊富で安価な元素を用いた代替材料の探索・開発が急務となっている。

これによって白金族希少元素を含有しないコーティング材を開発し、資源、環境問題の解決に寄与することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、周期表から複数の元素で価電子10個及びそれ以上の価電子濃度をもつ化合物を制御すると共に、第一原理分子動力学法で化合物の添加による界面における誘起反応を評価する。白金族元素と同様な役割が再現可能と計算された代替材料は更にコーティングシステムとして作成し、繰返し酸化試験 (1135°C/1時間) 及びコーティング/基材界面の密着性を含む実証試験を実施する。

白金族元素を含まないコーティング材開発においては、第一原理計算プログラム VASP 及び、無機、有機、金属等様々な構造情報 (格子定数、原子位置、組成) を含有するデータベースを採用する。

白金族元素の持つ機能を深く理解するために研究代表者が所属する機構で独自開発の分析法を通じて、より信頼性の高い、最新鋭の高分解能分析装置 (走査電子顕微鏡、電子プローブマイクロアナライザー、オージェ電子分光、X線光電子分光などの装置) を用い、添加元素の組織・構造、コーティング試料の接合界面における成分元素の存在状態を分解明する。コーティングは熱力学的平

衡相による金属および酸化物上の酸素の平衡酸素分圧計算に関して、統合型熱力学計算ソフト Thermo-Calc (Thermo-Calc Software社、スウェーデン) を用い、合金・化合物の熱力学の状態図を計算する。コーティングシステム実証試験をするに当たっては、EB-PVD装置を用い、種々の適代替材料について最適条件でのシステムの構築を行うことが可能である。

4. 研究成果

研究代表者は Nose-Hoover 法に基づいて、第一原理分子動力学法で化合物の添加による界面における誘起反応を評価し、白金の添加による酸化界面における原子配列や (図 1)、結合エネルギーの変化 (図 2) 及び原子スケール NiRe のクラスタ制御による高温強度の向上を高い精度で再現し、実験 (Ni-Al-0/5/10/15at%Pt 三元系材料の系統的評価) で得た結果とよく一致していることを発表している [6-7]。

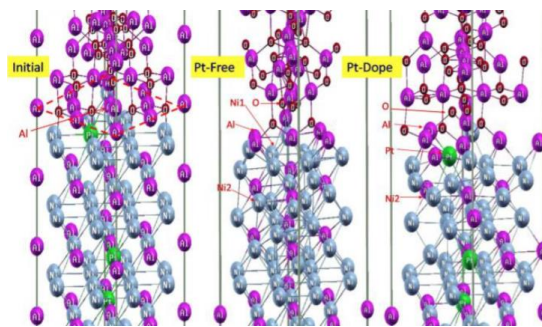


図 1 : 白金の添加による酸化界面における原子配列の変化

代替元素の探索の指標として、価電子濃度 (電子の足し算の性質) を用いる。酸化に必要なとされる原子の拡散は結合エネルギーに強く依存することから、価電子濃度が高いほど、結合エネルギーが大きく、原子の拡散現象が遅くなり、酸化物の成長を抑えることができる。

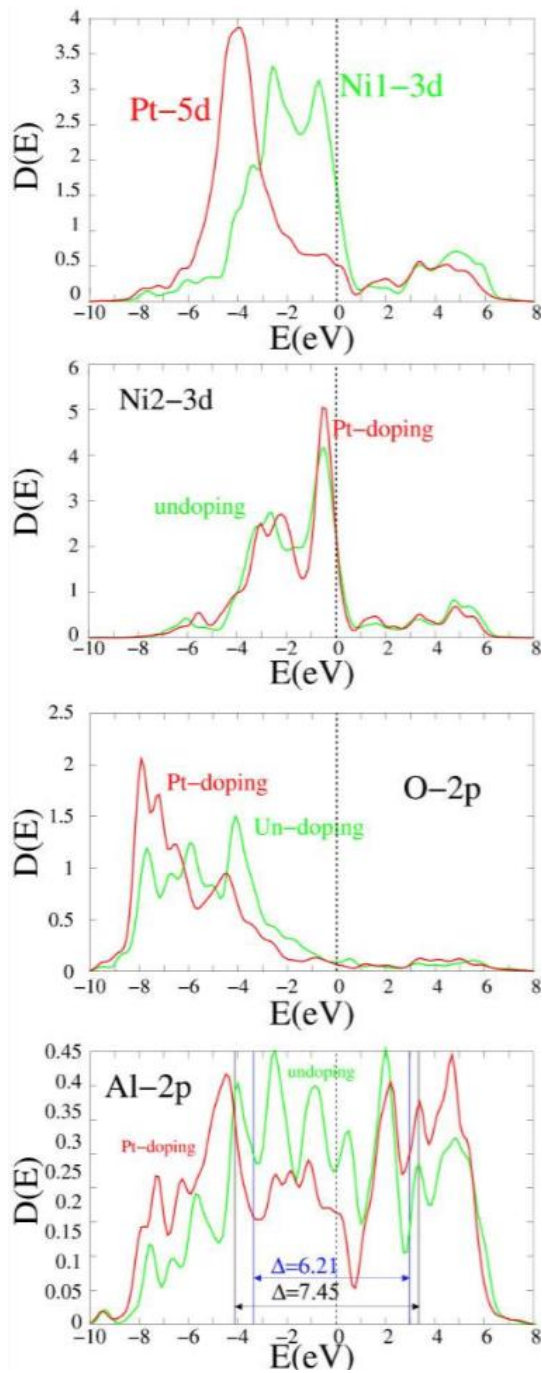


図2：白金の添加による酸化界面における結合エネルギーの変化

これらの研究成果は Acta Materialia、Materials Research Innovations 誌に掲載されることになった。

さらに、研究代表者は、世界で初めて、実火山灰（鹿児島県桜島火山で採取）を用い、遮熱コーティング材の損傷機構を深く解明し、今まで防止できなかった火山灰の高温融解による遮熱コーティング材への浸透、腐食を融点制御機構によって、火山灰がエンジンのタービン入口温度まで安定な固体として存在できることを証明した。火山灰の融点

制御の有無について、室温から 1500℃までの温度領域における火山灰とアルミナ系化合物の化学反応や反応物の融点などの高温熱分析（DSC/DTA）を実施した（図3）。

また、火山灰と恣意的に反応させる新しい化合物の構築による融点制御機構によって、火山灰が高温でも安定な固体として存在するという手法は今まで飛行回避でしか対策できなかった火山灰の高温融解による遮熱コーティング材への損傷防止において全く新しい概念であり、これこそ火山灰に対する材料面からの対策の突破口を発見したと考える。これらの研究成果はコーティング分野で権威のある Surface & Coatings Technology 誌に掲載されることになった。

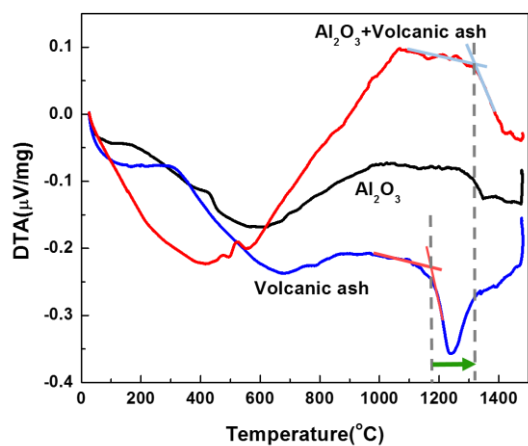


図3：室温から 1500℃までの温度領域における火山灰とアルミナ系化合物の化学反応や反応物の融点などの高温熱分析（DSC/DTA）

今後の課題として、火山灰と反応させる強い結合エネルギーを持つ酸化アルミニウム系化合物に限って化合物の溶射粉末を作製し、プラズマ溶射（図4）によって施工する。実際に施工した遮熱コーティングにおいて代替材料の添加による腐食、および酸化抑制の有無を高温の実使用環境（1150℃/1時間繰返し酸化試験；1300℃等温酸化試験）で検証する。

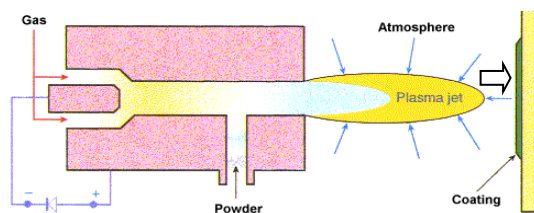


図4：プラズマ溶射によってコーティングシステム実証試験

<引用文献>

- [1] R.T. Wu, K. Kawagishi, H. Harada, R.C. Reed, Acta Materialia, Vol. 56, 2008, pp. 3622-3629
- [2] R.T. Wu, R.C. Reed, Acta Materialia, Vol. 56, 2008, pp. 313-323
- [3] R.T. Wu, M. Osawa, H. Harada, TMS Annual Meeting, 2005, pp.108
- [4] R. C. Reed, R.T. Wu, M.S. Hook, C.M.F. Rae, and R.G. Wing, Materials Science and Technology, Vol. 25, 2009, pp. 276-286
- [5] 御手洗容子, 村上秀之, 元素戦略アウトLOOK, NIMS Publication, pp. 41-44
- [6] A. Mottura, R.T. Wu, M.W. Finnis, R.C. Reed, Acta Materialia, Vol. 56, 2008, pp. 2669-2675
- [7] R.T. Wu, R.C. Reed, Acta Materialia, Vol. 58, 2010, pp. 5578-5585

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 4 件)

- ① Y. Chen, X. Zhao, M. Bai, A. Chandio, R. Wu, P. Xiao : “Effect of platinum addition on oxidation behaviour of gamma/gamma prime nickel aluminide” Acta Mater. 、 査読有、 **86** (2015) 319-330
[DOI:10.1016/j.actamat.2014.12.023](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.023)
- ② L. T. Wu, R. Wu, X. Zhao, P. Xiao : “Microstructure parameters affecting interfacial adhesion of thermal barrier coatings by the EB-PVD method” Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. 、 査読有、 **594** (2014) 193-202
[DOI:10.1016/j.msea.2013.11.054](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.054)
- ③ Kuan-I LEE, Liberty T. WU, R. Wu, Ping XIAO : “Mechanisms and mitigation of volcanic ash attack on yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings” Surf. Coat. Technol. 、 査読有、 **260** (2014) 68-72
[DOI:10.1016/j.surfcoat.2014.09.015](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.015)
- ④ Y. M. Nie, R. Wu, R. C. Reed, Y. A. Chen, K. I. Lee : “Effect of Pt on adherence of γ' -Ni₃Al/Al₂O₃ interface of thermal barrier coatings investigated by first-principle

molecular dynamics” Mater. Res. Innov. 、 査読有、 **18**[SUPPL 2] (2014) S2-1001
DOI:10.1179/1432891714Z.000000000535

[学会発表] (計 5 件)

- ① Dec. 20-23, 2015 : L. Wu, R. Wu, T. Osada, K. I. Lee, M. Bai, P. Xiao : “On the relationship between interfacial degradation of thermal barrier coatings and substrate chemistry” 2015 GLOBAL RESEARCH EFFORTS ON ENERGY AND NANOMATERIALS, Nantou County, Taiwan
- ② Nov. 21-23, 2014 : R. Wu : “Parameters Affecting Interfacial Adhesion of Thermal Barrier Coatings by the EB-PVD method” 2014 International Conference on Engineering Tribology Technology, Sun Moon Lake, Taiwan
- ③ Apr. 28, 2014 – May 02, 2014 : K. I. LEE, R. Wu, P. Xiao : “On the mechanisms and mitigation of CMAS attack on YSZ thermal barrier coatings” International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Film, San Diego, USA
- ④ Sep. 22-28, 2013 : R. Wu : “Factors Controlling the Performance of Thermal Insulation Materials and Heat Barrier Coatings” IUMRS-ICAM 2013 International Conference on Advanced Materials, Qingdao, China
- ⑤ Dec. 16-20, 2012 : R. Wu : “On-going thermal management related research activities” IC-LYMS 2012 International Conference for Leading and Young Materials Scientists, Zhuhai, China

[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1件）

名称：耐熱コーティング材
発明者：R. Wu (ウー ラダー)、川岸京子、
松本一秀、原田広史
権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：第5660428号
取得年月日：2014年12月12日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ウー ラダー (Rudder WU)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際
ナノアーキテクトゥクス研究拠点・研究員
研究者番号：90544560

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：