

(11 提案公募 : 99S04-008)

(委託期間 : 平成 11 年 6 月 ~ 平成 14 年 3 月)

先進界面設計・解析技術による高性能セラミックス・コーティング開発
"Development of High Performance Ceramic Coatings by Advanced Materials Design and
Analysis Techniques"

(財) ファインセラミックスセンター	松原 秀彰
東京大学生産技術研究所	香川 豊
東京大学先端科学技術研究センター	相澤 龍彦
横浜国立大学	小豆島 明
独立行政法人 産業技術総合研究所	香山 正憲
石川島播磨重工業 (株)	正木 彰樹

Abstract: In recent years, materials design techniques based on the rapidly growing field of computational chemistry have been applied to the design and control of interfaces in novel hybrid materials. In this project, we will establish techniques based on these computational methods for the detailed design of interfaces in the new generation of coatings being pioneered around the world, and analyze and evaluate the conditions for controlling interfaces at the atomic/nano-levels. As a technique for improving highly functional ceramic coatings, computational design based on molecular dynamics and first principles methods is showing great promise. Also, we were able to develop technology for preparing coatings with new functionality and structures, and have obtained experimental results concerning coating adhesion strengths. In addition, an examination of the latest trends in thermal barrier coatings for use in aircraft engines has been carried out.

1 . はじめに

エネルギー消費効率向上、生産プロセス技術の一層の効率化、資源の有効利用、材料・構造の長寿命化の重要な課題に対して、各分野の現行技術に革新をもたらす実用的先進構造材料の出現が強く待たれている。金属材料は、高強度・高靱性で信頼性も高く、今後とも構造材料の中心的役割を担う立場にあるが、耐熱性、耐摩耗性等の性能向上には限界がある。他方、セラミックス材料は、高比強度に加えて耐熱性、耐摩耗性、化学的安定性等の様々な面で他材料を圧倒する新材料として期待が高いが、靱性が低く急激な脆性破壊を生じるため、構造材としての本格的利用には厳しい制約がある。そこで、セラミックスを金属基板上にコーティングすることによって、金属・セラミックス双方の特性を最大限に活かしつつ相互の欠点を補完するセラミックス・コーティング材料の開発に大きな期待が寄せられている。

金属系基板材料へのセラミック・コーティングは、現在までに、火力発電タービン用あるいは航空機タービン用耐熱合金上の熱遮蔽用ジルコニア・コーティング、切削・摩耗工具用硬質合金上のチタンナイドライド・コーティング、耐摩耗・腐食部材用の金属へのアルミナ・コーティング等に実用実績が見られる。これらは適用技術先行で試行錯誤的に用途開拓が進み、必要に応じてコーティング材の改質等を進めたものであり、ハイブリッド材料の生命線とも言える異種材料界面の設計・制御等の理論的基盤が十分に確立されていない。このため界面剥離が容易に発生したり、製品毎の強度が一定しない等の技術課題が克服できず、特に長時間安定した強度や信頼性が得られていないため、大型部材への適用が不可能な状況にある。

本研究 (プロジェクト) では、近年各分野において急速に発展した計算科学による材料設計技術を、ハイブリッド材料創製時の界面設計・制御技術に適用することによって、世界に先駆けた

新たなコーティングの精密界面設計技術を確立し、界面の制御状態を原子・ナノレベルで精密に解析評価し得る技術を開発することを目標とする。これにより、用途に応じた多層セラミックス複合も可能となり、従来のセラミックス・コーティング材料とは全く異なり、セラミックス材の特性を最大限に活かした画期的な金属・セラミックス材料複合体の開発を可能とする設計指針を明らかにする。本プロジェクトは、ファインセラミックスセンター（セラミックス・コーティングの界面設計）が中心となり、産業技術総合研究所（界面原子構造の第一原理計算）、東京大学（界面結合力の設計評価）、横浜国立大学（力学特性およびトライボロジー特性評価）、石川島播磨重工業（航空機エンジンへの適用技術の調査研究）との共同研究によって行う。

2．研究開発の内容および考察

（1）セラミックス・コーティングの界面設計

耐熱構造用酸化物セラミックスとして重要なジルコニア(ZrO_2)、ジルコニア - イットリア(YSZ) およびアルミナ(Al_2O_3)系材料を対象に、分子動力学法等を用いた界面構造設計技術の開発・解析研究を行った。結晶方位（関係）の異なるいくつかの界面（表面を含む）について、原子構造、過剰エネルギーおよび酸素イオン等の拡散挙動などを設計解析する手法を検討した。そして、セラミックス・コーティングにおける最も重要な高温拡散挙動に対する界面の役割を解析した。また、熱膨張係数の分子動力学計算を開始すると共に、ジルコニアおよびアルミナの実験材料を用いた実験的研究を進めた。

ZrO_2 、YSZ および Al_2O_3 において、計7種の表面の原子構造および過剰エネルギーを定量的に求めることができた。YSZの表面は ZrO_2 および Al_2O_3 に比べて過剰エネルギーが小さい（安定である）ことが分かった。YSZ/ Al_2O_3 界面については、結晶方位関係の異なる6種の界面について、原子構造（図1）および過剰エネルギーを求めた。上記の表面および界面の過剰エネルギーから、YSZ/ Al_2O_3 界面の結合エネルギー（binding energy）を求めることができた（表1）。界面エネルギーおよび結合エネルギーは、いずれも界面の種類（結晶方位関係）により異なることが定量的に明らかとなった。

YSZ/ Al_2O_3 界面近傍におけるカチオン及び酸素イオンの拡散は、やはり界面の種類によって異なることが分かった。YSZ/ Al_2O_3 界面における過剰エネルギー、結合エネルギーおよび拡散挙動は、各界面における応力（歪み）状態に強く関係することなどが示された。分子動力学法によって ZrO_2 、YSZ および Al_2O_3 の熱膨張係数を求めることができ、界面への適用が可能と思われた。YSZ および YSZ - Al_2O_3 の焼結体を実際に作製し、その微構造組織、とくに YSZ/ Al_2O_3 界面について組織観察した。

今後、分子動力学法によるセラミックス・コーティング界面材料構造の計算設計技術をさらに高度化する。他の計算条件の検討（特により高温における）、YSZ/ Al_2O_3 界面について他の結晶方位関係の検討、転位の入った界面の検討、YSZ/ Al_2O_3 以外の界面の検討などを予定している。分子動力学法による熱膨張率計算をさらに進め、YSZ/ Al_2O_3 界面への適用の可能性を追求する。実験的研究により、実際の材料における YSZ/ Al_2O_3 などの界面構造を検討し、計算設計の成果との関係を考察する。そして、セラミックス・コーティング界面設計技術を確立する。

（2）界面原子構造の第一原理計算

本研究では、異種物質間界面における強度や密着性を高度に制御する技術として、計算科学による材料設計技術の適用を行った。セラミックス / 金属界面の微視的状态（界面結合力など）を精密に解析するための手法として、密度汎関数法に基づく第一原理計算法を用いた。ジルコニア / 金属ニッケル界面を研究対象として採り上げ、界面での電子状態や原子配列、

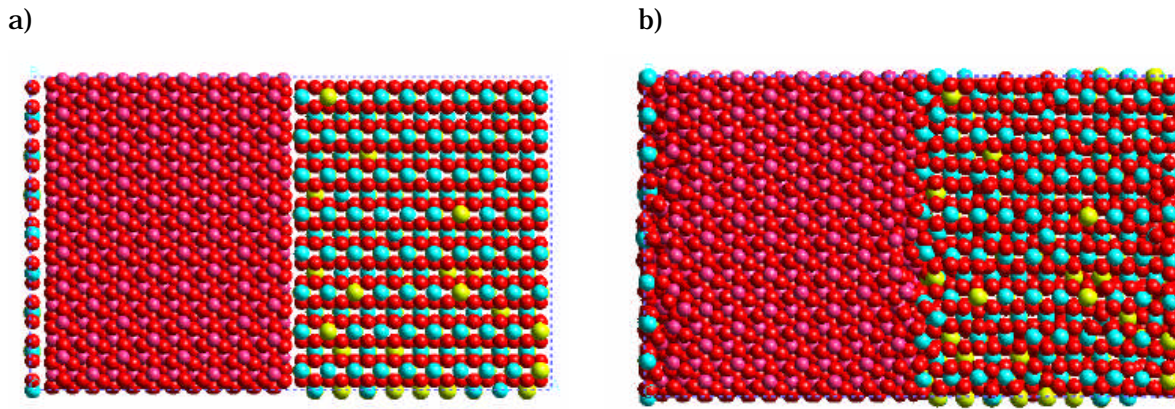


図1 分子動力学シミュレーションによる Al_2O_3 (10-10) 面 - 8 mol% YSZ (110)面の界面 ($\Sigma_1/\Sigma_2=90/89$) の原子構造 a) 初期構造, b) 計算後の構造 (120 ps、1273 K) .

表1 分子動力学法による Al_2O_3 / YSZ 界面の特性計算 . 1273 K.

Description	No of Atoms	Interface Energy (J/m^2)	Binding Energy (J/m^2)	σ_{YSZ} ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Strain (%)	
					Al_2O_3	Zirconia
$\Sigma_1/\Sigma_2=90/89$	11,161	3.78	0.67	3.56	-1.8/-1.8	2.8/1.8
$\Sigma_1/\Sigma_2=63/112$	3,118	3.23	1.25	2.19	0.6	-2.6/-0.7
$\Sigma_1/\Sigma_2=91/148$	4,947	5.22	-0.63	0.84	3.6/-1.7	-1.7/7.8
$\Sigma_1/\Sigma_2=192/300$	5,221	5.02	-0.43	3.51	-1.45	3.73
$\Sigma_1/\Sigma_2=283/489$	11,916	3.35	1.24	1.85	-1.1/0.8	-0.5
$\Sigma_1/\Sigma_2=252/448$	10,974	3.32	1.27	2.16	0.5	-0.8

結合性に関して計算解析を行うための、効率的なアルゴリズムの検討、バルク結晶についての計算精度の検討などを行った。また整合性の良い界面について第一原理計算の適用を行い、界面結合性や安定構造の起源について微視的観点からの解釈を行うことを目的とした。

金属 / セラミックス界面に第一原理計算を適用するため、効率的なアルゴリズムおよびプログラムの検討を行った。界面のような大規模構造に適した計算方法として、平面波基底第一原理擬ポテンシャル法を検討することとした。また、高速化・高精度化を実現するために、共役勾配法を検討した。

研究のターゲットとして、ジルコニア (ZrO_2) / 金属ニッケル (Ni) 界面を検討することとした。まず立方晶 ZrO_2 および fcc 構造の金属 Ni のバルク結晶について、種々の擬ポテンシャルを作成し、上記第一原理計算の適用を行った。本研究で得られた擬ポテンシャルを用いることにより、これらバルク結晶の構造や弾性率を十分な精度で再現することに成功した。さらに $\text{ZrO}_2(001)$ 酸化面 // Ni (001) 面の界面を計算し安定構造 (図2) および界面エネルギー (表2) を求めた。界面では、酸素上に Ni が存在するような原子配列が安定であり、これは界面形成時の金属側の電子密度再分布による静電的相互作用によるものであることが明らかとなった。

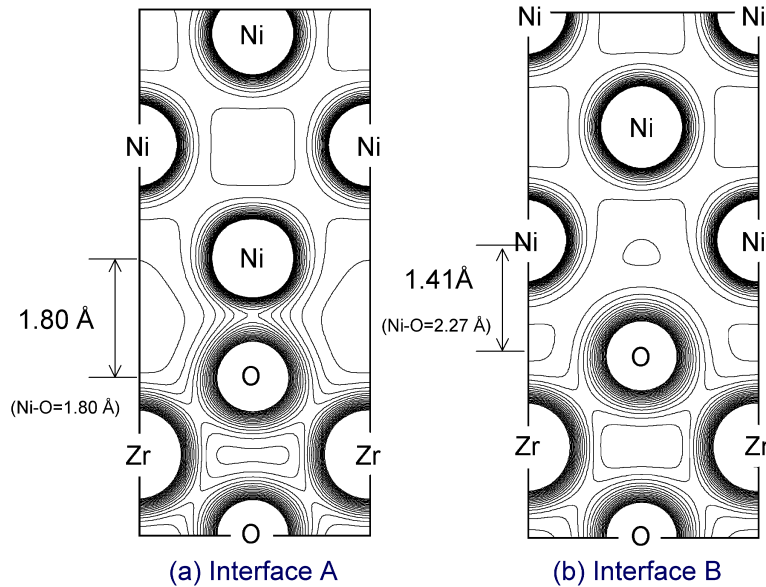


図2 第一原理計算による ZrO_2 - Ni 界面の安定構造と価電子密度等高線図

表2 第一原理計算による ZrO_2 - Ni 界面の Adhesive エネルギー計算結果

System	W_{ad} (J/m ²)	Ref.
$ZrO_2(001)_O // Ni(001)$		This work
Interface A (on top of O)	6.2	
Interface B (hollow site)	4.9	
$Al_2O_3(0001)_O // Nb(111)$	12.3	Zhang et al.(2000)

(3) 界面結合力の設計評価

本研究では、コーティング中の熱応力分布と室温力学的負荷時または熱暴露後の剥離状態との関係を求める。また、析出構造タイプの表面材料制御を行い、硬さ分布、摩耗特性に適した材料制御法を提案、開発する。

薄い Al_2O/Al_2O_3 表面複合材料層をガラス基材の保護層として設け、表面複合材料層のある材料の球状圧子圧入試験時の破壊プロセスと保護機構を調べた。外部からの力学的負荷に対して負荷初期ではまず表面複合材料のみが破壊され、その後基材との表面層の界面が剥離する。剥離が発生し進展するまでは、損傷は表面複合材料層のみに限定され、基材にクラックが発生しないことがわかった。また、表面層のないガラス基材単体ではクラック発生荷重が表面の初期欠陥の大きさに依存するが、表面層を設けたガラスではクラック発生荷重がほぼ一定の範囲で、かつガラス基材単体の場合より常に大きくなることも明らかになった。この効果は表面複合材料の大きな損傷許容性に起因するものであり、表面損傷に敏感な脆性材料を保護するのに効果的であると考えられた。

本研究で新たに耐環境保護コーティング(EBC)として提案した、破壊抵抗の大きな材料である連続繊維強化セラミックス基表面複合材料層の効果を調べるために、ガラス基材の表面層として

適用し、脆性材料の表面保護層としての有効性とその破壊機構を確認することができた。同様の考え方は脆性的な材料である他のセラミックスに対しても有効であると考えられる。しかし、従来の研究から、基材と表面層の界面結合力は保護層としての効果に影響を与えること、実際のセラミックスでは表面の物理的損傷に対して微細構造の影響は無視できないことがわかっている。新しい EBC としての表面複合材料層の最適化をするためには界面結合力と表面層保護機構の関係と基材の微細構造との関連性を導く必要がある。

本研究で用いた表面複合材料層は酸化物系セラミックスから成り立っているため、酸化保護層が必要な金属に対しても、割れにくい層として単体の酸化物セラミックス・コーティングに代わり耐酸化性と大きな破壊抵抗を合わせ持った新たな表面層として適用できうると考えられる。しかし、金属基材に表面複合材料層を結合させる場合は、金属基材と単体セラミックスコーティングの場合と同様に表面層と金属基材との間に結合層が必要であり、セラミックスと同様な表面層の構造ではそのまま適用できないと考えられる。金属に対する新しい EBC としての表面複合材料層の可能性を検証するためには、セラミックスでの表面保護層として行う研究に加えて、個々の材料への接合の製造プロセス、酸化保護層としての効果などを調べる必要がある。

SPS によって $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$ バルク体を作成し、結晶粒が微細で緻密な焼結体を得ることができた。バルク $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$ とコーティング CrN に対して摩擦摩耗試験を行い、Wear Map を作成した。ある速度、圧力において摩耗量が減少する領域としての Abrasive 摩耗域が存在することがわかった。Wear Map を作成することによって、材料の構成による違い（たとえば、結晶構造（六方晶・立方晶）や組織構造（単相・複相組織）、単一膜・多層膜などの違い）がどのような使用条件によって生じうるかを知ることができる。しかし、熱的な因子（温度拡散係数あるいは熱伝導率）を材料の応答としての変数（たとえばヤング率、ポアソン比ほか）に置き換え、力学的な挙動の結果として、熱の発生があるという風に据えなおす必要が Wear Map 自身にあり、実使用での材料構造変化を考慮したコーティングシステムの設計を可能とするためには重要な課題である。

（４）力学特性およびトライボロジー特性評価

機械構造物の構成部材の機能や強度は表面の強度や諸特性によって定まる場合が多く、表面改質を積極的に行う場合がますます増加している。様々な表面改質が行われる中、セラミックスで表面を被覆することは弾性接触状態を維持するのに有効であり摩擦・摩耗の低減に大きな効果をもたらす。摩擦、耐摩耗性などのトライボロジー特性を向上させることが目的であるが、そのためには摩擦、摩耗に関する基礎的なデータの収集とその場で起きている現象を理解することが絶対不可欠である。本研究では被膜の摩擦・摩耗を評価するためにボール・オン・ディスク試験機を用いて基礎的な条件での摩擦係数と摩耗率を測定し、その後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡によりその摩耗痕の観察を行った。

基材(SKD11)の上にある一定の成膜条件で TiN と CrN を膜厚 $3\mu\text{m}$ で生成した試験片の摩擦係数と摩耗率をボール・オン・ディスク摩擦・摩耗試験機を用いて測定した。摩擦・摩耗に影響を及ぼす摺動条件（回転半径、回転速度、垂直荷重、摺動距離）を変化させ、その依存性を調べた。その後、摩耗痕を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて観察し、さらに EDS により凝着物の構成元素なども調査した。これらの試験から以下の結果を得た。摩擦係数、ボールの摩耗率は摺動条件（回転半径、回転速度、摺動距離、垂直荷重）に依存した。ボールの材質として SUJ2 と SUS304 を用いた場合、TiN、CrN とともに成膜したディスクに摩耗は見られなかった。摩擦、摩耗特性は成膜後の試験片の表面粗さが大きく影響した。今後は、硬度の異なる基材に表面改質したセラミックスコーティングのトライボロジー特性について評価を行う。

(5) 航空機エンジンへの適用技術の調査研究

第二次大戦末期に実用化されたジェットエンジンは、大戦後の航空技術の進歩とともに急激に進歩した。近年、各産業分野において省エネルギーや環境負荷低減といった全地球的観点に基づいた要求が強まっている。これらの要求に対する回答は、高推力、軽量化および低燃費である。これらの課題を克服するためにはタービン入口温度(TIT)の高温化と冷却空気の低減が必須であり、過酷な高温環境に耐えうる新材料や従来材料に対する耐熱コーティング等の研究開発が活発に行われている。本調査研究ではそれらの中から遮熱コーティング(TBC)の開発動向を調査した。

現状の Top Coating 材である YSZ はガスタービンやジェットエンジンの TIT の上昇に対応できなくなりつつある。欧米では YSZ に代わる新 Top Coating 材として、La 系複合酸化物が開発されており、Top Coating 材の世代交代が始まっている。TBC の寿命を左右する Bond Coating の耐酸化性および耐食性の向上が極めて重要であり、そのための研究開発や特許化が活発に行われている。また、TBC の性能向上のため、多層化、傾斜組成化の試みが行われている。EB-PVD、溶射、CVD 等の施行法に代わる新プロセスは今のところ開発されておらず、これらの従来法の組み合わせによる新しい TBC の開発が行われている。TBC の非破壊検査・余寿命予測に関して各種の試みが行われているものの、有効な検査法・予測法は開発されていない。

耐久性に優れる TBC の施工法である EB-PVD の生産設備は我が国には存在せず、小規模な試験装置しか存在しない。そのため、TBC 研究において日本は欧米に大きく遅れている。EB-PVD の導入、あるいは EB-PVD を凌駕する同等品質の低コストコーティング法の開発に注力し、特許化によって技術的に欧米をリードしてゆく必要がある。TBC の劣化挙動には、酸化、腐食、熱応力、機械的応力、焼結、拡散などの因子が複雑に影響する。現状では、それぞれの因子の影響を調査する方法は研究者ごとにまちまちで、研究者相互の情報交換によってデータベースを構築してゆくことができない状況にある。一刻も早い TBC 評価方法の標準化・データベース構築が望まれる。TBC に関して我が国の独自技術はなく、欧米に大きく遅れている。今後、新物質の探索・開発、EB-PVD の導入や新コーティングプロセスの開発に注力し、遅れを取り戻さねばならない。

3. まとめ

分子動力学法および第一原理法による計算設計技術は、高性能セラミックス・コーティング開発を進める界面設計技術として大いに期待できることが示された。また、新たな機能や構造をもつコーティング技術、コーティング膜の密着強度に関する実験的な成果をえることができた。さらには航空機エンジン用の耐熱コーティングの最新研究動向を調査することができた。今後、実用的な先進コーティング材料あるいはプロセス開発を可能とする、より汎用的なコーティング界面設計技術(例えば設計ソフトなど)の開発研究に展開したい。

キーワード；コーティング、界面、計算科学、材料設計、セラミックス、耐熱材料、耐摩耗材料

研究成果外部発表等；

1) C. Fisher, K. Matsunaga and H. Matsubara, Molecular Dynamics Simulations of Zirconia/Alumina Interfaces, Materials Research Society fall meeting, Oct. 2000.

2) K. Matsunaga, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsubara, First principle calculations of ZrO_2/Ni interfaces, Oct. 2000.

特許等；準備中