

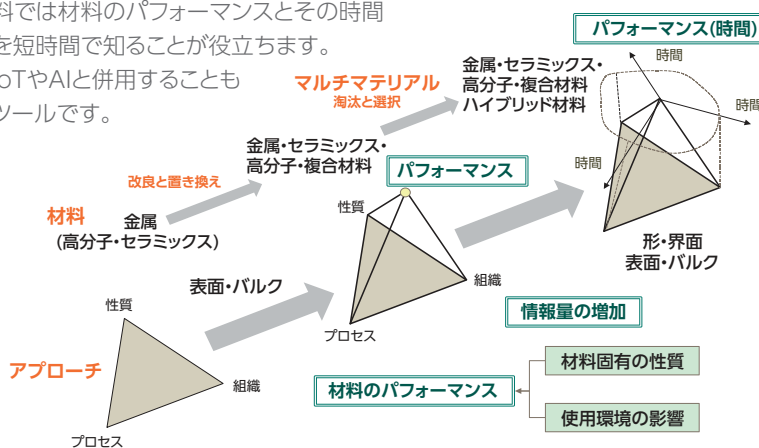


# マテリアルズインテグレーション セラミックスコーティング

MATERIALS INTEGRATION FOR CERAMICS COATINGS

国際連携によるブレークスルーを目指して

材料の研究開発では「材料の種類」の広がり  
「アプローチ」の方法が進歩しました。  
 実用材料では材料のパフォーマンスとその時間  
依存性を短時間で知ることが役立ちます。  
 将来はIoTやAIと併用することも  
可能なツールです。

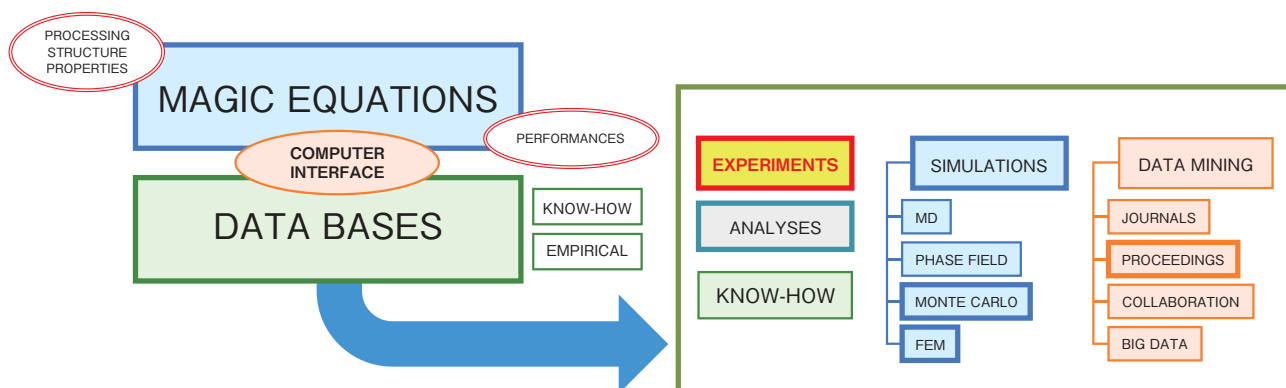


マテリアルズインテグレーション (materials integration) とは、材料科学の成果と最新の考え方を活用するために、理論、実験、解析、シミュレーション、データベース、経験等の全ての科学技術を融合して材料の研究開発を工学的な視点に立ち支援することを目指す総合的な材料技術ツールと定義されます。

このツールを駆使して、材料研究開発の時間短縮に貢献することを目指します。

## 革新的構造材料

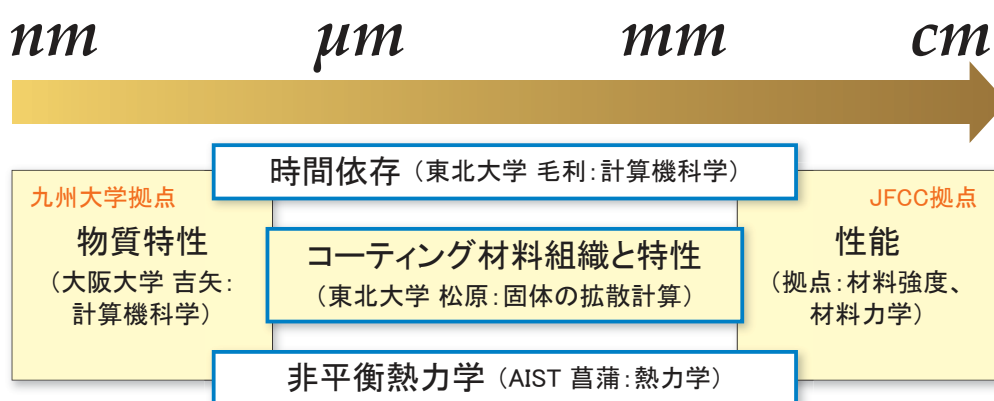
# コンセプトとアプローチ



セラミックスコーティングを対象としたマテリアルズインテグレーションでは、長さの単位ではナノメートル (nm) の分子レベルからセンチメートル (cm) オーダーの実部材サイズまで、時間単位ではピコ秒 (ps) から数年使う構造体までのレンジの中で生じた現象や性質を統一的に理解できるようなシステムを目指します。そのために各種シミュレーションによる結果、プロセス条件や各種評価試験の結果をデータベースとし、データベースを利用して理論式や解析式を用いてパフォーマンスと、プロセス、組織、特性の関係を結び付けます。シミュレーションだけに頼るのではなく、解析式、経験式、ノウハウ等のありとあらゆる科学や技術の知識を駆使して、耐熱コーティングの研究開発時の問題解決を支援するためのツールを提供します。

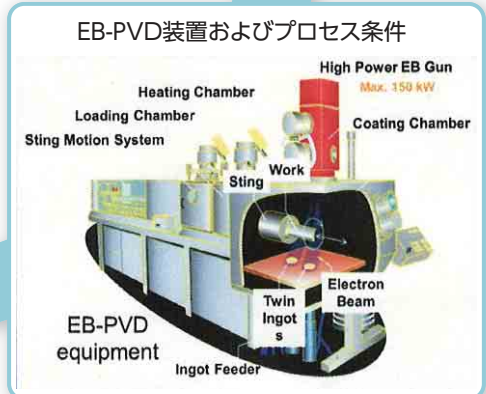
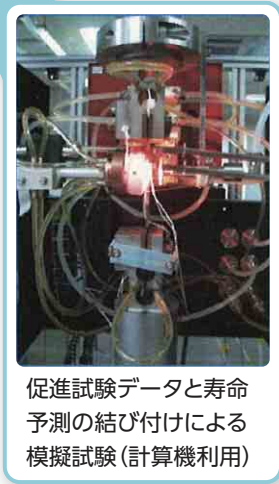
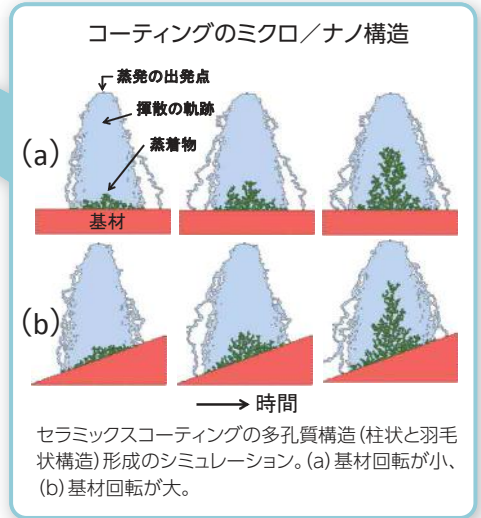
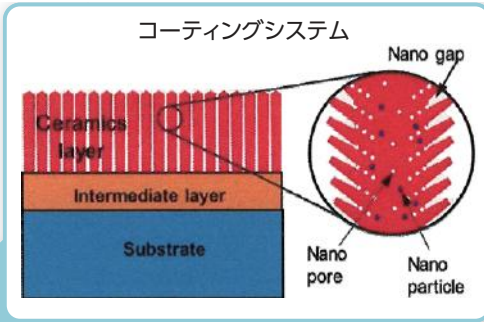
研究開始から3年間は熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating) を対象として基本システムを設計し、その後はJFCC (ファインセラミックスセンター) 拠点で開発が進められる耐環境コーティングへの適用に着手します。国際連携による開発により、国際的に通用するマテリアルズインテグレーションとして世の中に送り出すことを計画しています。

# チーム構成と役割

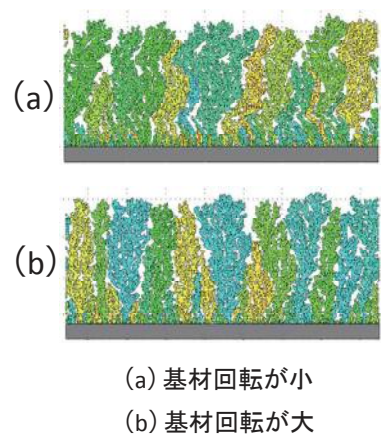


セラミックスコーティングのマテリアルズインテグレーションのチーム編成は、航空機用エンジン部材の耐環境コーティングのパフォーマンスという課題をもとに、独自のテーマで進んできた課題・研究者をSIP革新的構造材料の中で編成したという特徴を持ちます。この方法以外では編成できなかったチーム編成になっています。このために、研究課題設定、研究項目の連携などの過程を経て現在の編成に至りました。「異分野の研究者の方々の持つポテンシャルを一つの目標に向かってテーマ設定と課題を解決する」ためのチームを編成しました。また、具体的な課題設定には企業のニーズを十分に取り入れ、しかも、企業が独自のデータベースを組み込んだり、あたらしい技術分野を導入した際に、今回開発するシステムとの融合が簡単にでき、マテリアルズインテグレーションの成果を多くの企業が利用しやすい形としました。

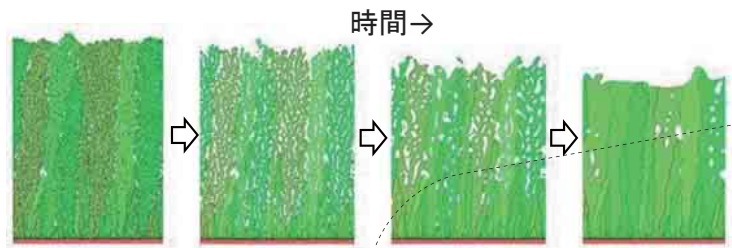
# セラミックスコーティングMIの研究開発



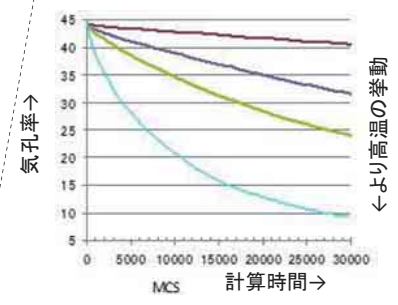
## セラミックスコーティングの多孔質構造(柱状と羽毛状構造)形成のシミュレーション



## 多孔質構造を有するセラミックス膜の焼結と組織変化のシミュレーション



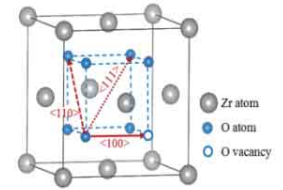
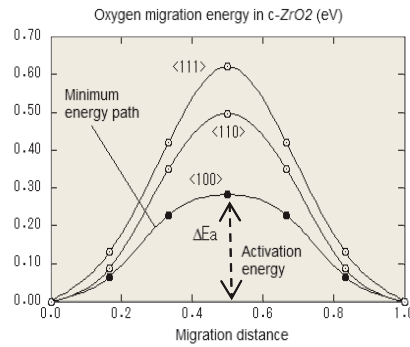
焼結の進行(気孔率の減少)が、時間と温度に依存して進行するが、これの定量化が可能で、特性の変化(劣化)が予測できる。



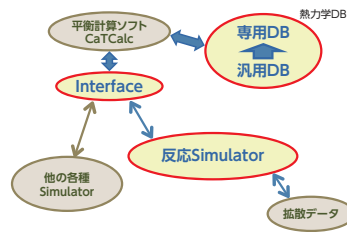
# セラミックスコーティングMIの研究開発(続き)

▶ 時間依存現象の素過程は単一原子の移動過程にある。チームメンバーの陳は試行振動数と移動の活性化エネルギーを第一原理電子状態計算(DFT)から算出し、次に毛利は、ある状態から別の状態に系が遷移するときの最も確からしい経路を経路確率法(PPM)を用いて求める。特にDFTでは、空孔機構に基づく経路確率法に整合させるべく、Nudged elastic band法とDFTを組み合わせて、数種類の原子移動経路に対して活性化エネルギーを求める。さらに内部組織の時間発展の計算にフェーズフィールド法(PFM)を用いるが、緩和定数や拡散定数をDFT+PPMから定め、これらを集積して材料設計・開発に必要な熱力学とkineticsのデータベース化を図る。

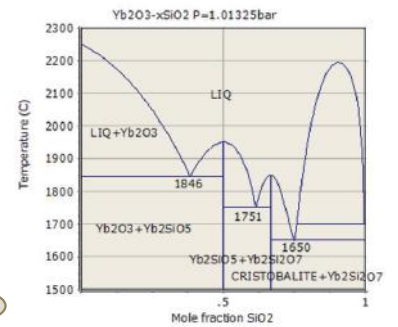
▶ セラミックスコーティングの長時間劣化や破壊は、コーティングと雰囲気や異物との熱化学的反応、あるいは構成材料間の界面反応などに伴う構造変化を原因とする場合も多い。このような現象の定量的解析には計算熱力学が不可欠であるので、本課題では、セラミックスコーティングを構成する材料組成系の専用熱力学データベースを開発すると同時に、非平衡界面現象などを解析する熱化学拡散反応シミュレータを開発し、熱機械的損傷過程の定量化をはかる。このような熱化学的シミュレータシステムを用いてコーティングの劣化現象を解析することで、優れたEBCコーティングシステムの開発に貢献する。



図は陳グループによるc-ZrO<sub>2</sub>に対する活性化エネルギーの計算結果であり、酸素の<100>方向への拡散が一番低い原子移動エネルギーに対応するpathであることが分かる。



開発を計画するモジュール



開発した熱力学データベースを用いた、コーティング候補材料Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の計算状態図

## 国際連携によるブレークスルー

### 国際連携の必要性

セラミックスコーティングは航空機エンジン等に応用されますので、研究の段階から、国際的な連携によって開発を進めることが必要です。

### 国際連携で期待されること

セラミックスコーティングの損傷、剥離などの寿命を予測するために必要なシミュレーション技術の開発が期待されます。

現在、東北大学を核に日米独の連携を計画しています。



## セラミックスMIへの期待

TERUO KISHI

岸 輝雄 SIP革新的構造材料PD



マテリアルズインテグレーションは材料の研究開発時間の短縮を可能にすることに資することが大きな目的です。今までの研究開発技術の延長とは異なる新しいスタイルのツールとなることを期待しています。耐熱セラミックスコーティングのマテリアルズインテグレーションは国際的にもまだ確立されていない分野です。イノベーションを達成するための研究開発に役立つとともに、SIPの研究により国際的にも最先端のツールが得られることを期待しています。

## セラミックスMI

YUTAKA KAGAWA

香川 豊 SIP革新的構造材料サブPD



セラミックスコーティングのマテリアルズインテグレーションは国際的に新しい試みを導入しています。実用化に向けたセラミックスコーティングのプロジェクトに係る個別の研究テーマを採択し、更に国際的な連携を含めたフォーメーションを完成させました。メンバーは異なる技術分野の専門家の集まりです。目的を明確にしたテーマ設定と異分野の融合により従来の研究では得られなかった成果が得られることを期待しています。

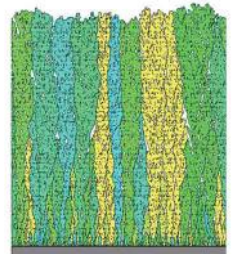
## 高温物質移動および組織の時間依存挙動のシミュレーション技術開発

HIDEAKI MATSUBARA

松原 秀彰 東北大学 大学院環境科学研究科

キーワード セラミックス、コーティング、シミュレーション、材料設計、焼結

航空機エンジン、発電タービン等の高温・高圧部品に適用されるセラミックスコーティング等について、それらの特性・信頼性の改善や、材料製造プロセスの最適化などの実用的ニーズに応えるためのシミュレーション技術の開発研究を行う。図は本研究で開発したシミュレーション技術によって、セラミックスのコーティング膜の柱状および多孔質といった特異構造を再現した成果である。これをさらに発展させ、高温使用環境下における組織変化(気孔消滅等)、特性変化、剥離等の予測・設計を実現する。



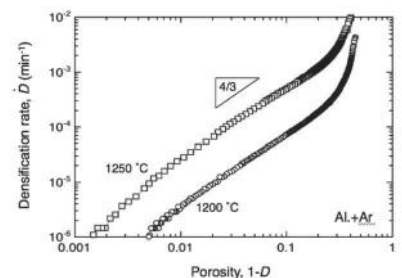
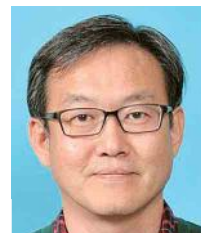
## 高温物質移動および組織の時間依存挙動のシミュレーション技術開発

BYUNG-NAM KIM

金 炳男 物質・材料研究機構

キーワード 緻密化、気孔率、予測

セラミックコーティング層における組織の時間依存挙動を調べる。そのために、ジルコニア粉体の緻密化に伴う結晶粒と気孔率の時間依存性を実験的に求め、そこから緻密化挙動を表す経験式を導きだしデータベースとしてまとめる。図は緻密化速度の気孔率依存性である。緻密化速度は温度に関係なく気孔率の $4/3$ 乗に比例しており、この経験式から気孔率の時間依存挙動が予測できる。結晶粒の成長に関しても同様の経験式を導き出すことによって、コーティング層組織の時間依存挙動が予測できる。このデータベースは材料組織予測システムのモジュールを作製するために利用することができる。



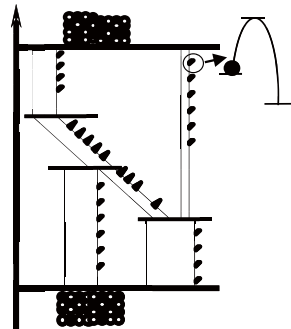
# 経路確率法に基づく時間粗視化とフェーズフィールド法の時係数の定式化の研究開発

TETSUO MOHRI

毛利 哲夫 東北大学 金属材料研究所

キーワード フェーズフィールド法、経路確率法、原子移動

時間依存現象の素過程は単一原子の移動過程にある。試行振動数及び移動の活性化エネルギーを第一原理電子状態計算(DFT)を用いて求め、次に、ある状態から別の状態に系が遷移するときの最も確からしい経路を経路確率法(PPM)を用いて算出する。さらに原子レベルから内部組織の時間発展の計算にフェーズフィールド法(PFM)を応用するため、PFMの時間スケールを支配する緩和定数(係数)や拡散定数(係数)を粗視化を介してDFT+PPMから定め、これらを集積して材料設計・開発に必要な熱力学とkineticsのデータベース化を図る。このデータベースはTBCやEBCの開発の為に計算モジュールを作製するために利用することができる。図は、系が初期状態から最終状態に至る際の多くの遷移経路を示す。PPMはこの中で最も確からしい経路を予測する。



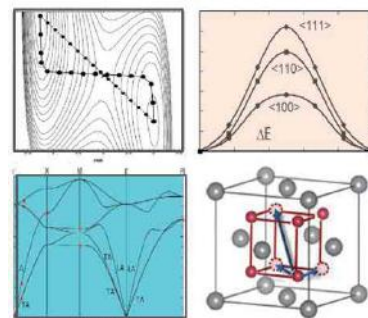
# 原子移動の素過程の第一原理電子状態計算

YING CHEN

陳 迎 東北大学 大学院工学研究科

キーワード 第一原理計算、電子構造、フォノン、活性化エネルギー、原子振動頻度、拡散定数

材料の時間発展過程のシミュレーションにおける時定数を電子構造に基づく記述するため、原子拡散の第一原理電子状態計算(DFT)を行う。セラミックスコーティング材料のモデル系に対して相安定性、相平衡の基礎計算から、原子移動の素過程の活性化エネルギーをNudged elastic band法とDFTを組み合わせる算出、原子の試行振動数をフォノンの振動スペクトルから解析し(図)、これらの結果により拡散定数の導出に至る一連の大規模計算手法を開発して高精度で実行する。さらに、DFTの計算結果を研究代表者が開発する経路確率法(PPM)、フェーズフィールド(PFM)法への統合的な接続方法を確立することで、DFT+PPM又はDFT+PFMを連動させるための時間粗視化手法の開発、材料の動的発展過程の時定数の確定に資する。



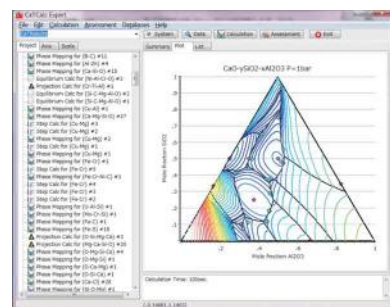
# 構造材料開発に利用する 計算熱力学に関する技術基盤構築

KAZUHISA SHOBU

菖蒲 一久 産業技術総合研究所 製造技術研究部門

キーワード 計算熱力学、反応シミュレータ、CALPHAD、CaTCalc、計算状態図

EBCセラミックスコーティング材料の長時間にわたる熱化学的劣化挙動を解析するために、セラミックス系の化学反応計算や状態図解析に高い信頼性を有する最先端の計算熱力学ソフトウェアCaTCalcをベースに熱化学反応シミュレータを開発する。また同時に、これらの解析に必要なデータベースとして、CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>を基本とする汎用の多元系酸化物データベースや、コーティング材料の専用データベース、物性データベースなども開発する。それによりEBCの水蒸気雰囲気中での蒸発消耗やCMAS系異物との反応による損耗、EBC、中間層、基材等間の界面反応、構成相の変化などの化学的損耗現象を定量的にシミュレートすることを目指す。右図に計算熱力学ソフトウェアCaTCalcを示す。



## セラミックス材料の機械特性解析

HIROSHI YAMADA

**山田 浩志** 産業技術総合研究所 製造技術研究部門

キーワード ▶ 機械特性、第一原理計算、有限歪み法

バリアコーティング (TBC, EBC) 用セラミックス材料の結晶構造と機械特性の関連性を調べる。そのためには第一原理電子状態計算法により最適構造を求める。さらに有限歪み法により得られた歪みと応力の関連データから弾性スティッフネス、ヤング率、体積弾性率等の機械特性を解析する。これにより結晶構造から機械特性を第一原理的に計算することができる。表は代表的なセラミックスである $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ 、それから応力発光セラミックスである $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ の体積弾性率、ヤング率、ポアソン比の解析例を示したものである。この解析を通して、応力発光体の母体である $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ の体積弾性率が $\alpha$ -quartzより若干大きく、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも小さいことがわかる。また計算値と実験値の比較から、予測精度に関して比較的高いと言える。



	B (GPa)	E (GPa)	$\nu$
$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	86 (3)	$E_x=132$	$\nu_{xy}=0.19,$ $\nu_{xz}=0.25$
		$E_y=121$	$\nu_{yz}=0.17,$ $\nu_{zx}=0.35$
		$E_z=123$	$\nu_{xy}=0.23,$ $\nu_{yz}=0.35$
$\alpha$ -quartz (calc.)	42.8	$E=104$	$\nu=0.10$
$\alpha$ -quartz (expt.)	41.1	$E=102$	$\nu=0.09$
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (calc.)	265		
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (expt.)	267		

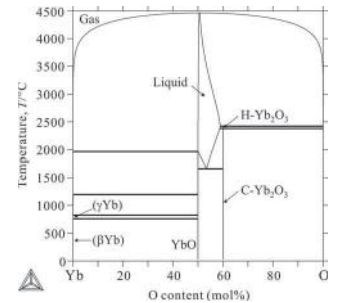
## RE-Al-Si-O系熱力学データベース開発とコーティング材料中の拡散係数解析

TATSUYA TOKUNAGA

**徳永 辰也** 九州工業大学 大学院工学研究院

キーワード ▶ 計算熱力学、相平衡、CALPHAD、第一原理計算、分子動力学計算

EBCセラミックスコーティング材料の熱化学的劣化挙動解析およびYb代替材料開発に資する熱力学データベース構築の一環として、希土類酸化物系 (RE-O2元系) における熱力学的解析、さらにはそれらの3元系への拡張とAlおよびSiの追加解析を実施しながら、RE-Al-Si-O系熱力学データベースの開発を行う。上記の熱力学的解析においては、従来の実験データに加えて本研究課題で実施する第一原理計算結果を考慮することにより、より精度の高いデータベースを構築することができる。また、セラミックスコーティングを構成する各材料中における拡散係数解析を分子動力学計算により試行する。上記で得られた熱力学データベースおよび拡散係数データを活用することで、セラミックスコーティング材料における劣化挙動の高精度予測に繋がることが期待される。右図はYb-O2元系状態図の計算結果を示したものである。



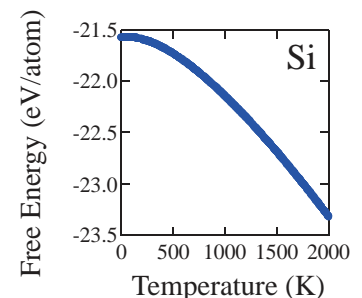
## Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の複合化合物の第一原理計算

HIROSHI OHTANI

**大谷 博司** 東北大学 多元物質科学研究所

キーワード ▶ 第一原理計算、準調和近似、デバイングリュナイゼン近似、遺伝的アルゴリズム、自由エネルギー計算

酸化物の有限温度の自由エネルギーを第一原理計算から評価する。結晶構造が既知の酸化物については、デバイングリュナイゼン近似計算や準調和近似計算から格子振動によるエントロピーを求める。また構造中に空孔や原子置換を伴うような系に関しては、クラスター展開・変分法によって配置のエントロピーを求める。これらの手法から評価されるエントロピーを取り入れることで、各相における自由エネルギーを得ることができる。また構造についての情報が未知の化合物については、遺伝的アルゴリズムなどを利用し基底構造及び準安定構造を探索する。図はSiの準調和近似計算による格子振動の寄与を取り入れた有限温度の自由エネルギーを示したものである。この計算手法を各種化合物に適用させ、有限温度の自由エネルギーのデータベース作成に活用する。



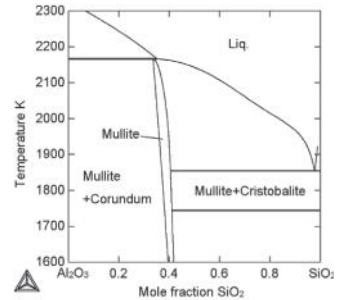
# Si-Al-O-N系状態図データベース

KATSUNARI OIKAWA

**及川 勝成** 東北大学 大学院工学研究科

キーワード ▶ 熱力学、計算状態図、セラミックス

SiAlONは、高靱性、高強度、高耐食性を示すことから、工業用セラミックスとして広く用いられている。SiAlONを最適条件で合成、組織制御するには、状態図が不可欠である。熱力学的な計算状態図を用いれば、任意の温度、組成における各相の安定性を予測できることから、SiAlONを合成するのに必要な知見を得ることができる。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系について実験データ、第一原理計算などのデータに基づいて、Ionic compound energy modelを用いて熱力学的解析することにより、計算状態図を確立する。図は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系計算状態図である。また、このような計算に用いられるパラメータをデータベース化した熱力学データベースを構築する。



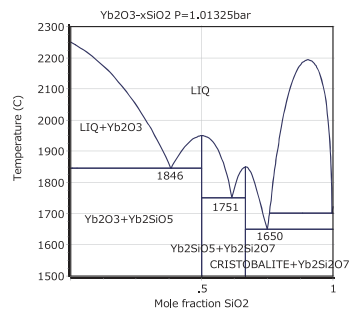
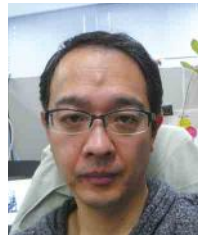
# EBC用Yb基複合酸化物状態図のCALPHAD法による熱力学解析

TAICHI ABE

**阿部 太一** 物質・材料研究機構

キーワード ▶ 相安定性、熱力学アセスメント、Yb複合酸化物

EBC用のトップコート材としての適用が検討されているYb基複合酸化物の相平衡を明らかにするため、CALPHAD法による関連状態図の熱力学解析を行う。具体的な対象合金系はYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>擬三元状態図とし、先ずそこに含まれる3つの擬三元状態図の熱力学解析を行い、統合・多元化を進め実材料における組織形成予測に不可欠なギブスエネルギー関数を取得する。解析の結果は、熱力学計算ソフトウェアCaTCalc用のファイル(CDBファイル)としてまとめ、データベースを構築する。右図は、CALPHAD法で解析により得られたより精密な各相のギブスエネルギーを用いたYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>擬三元状態図の計算結果である。



# 大規模計算科学による高温セラミックス材料の基礎特性の解明

MASATO YOSHIYA

**吉矢 真人** 大阪大学 大学院工学研究科

キーワード ▶ 第一原理計算、メカニズム解明、EBC、き裂・破壊、原子レベル計算、シミュレーション

高温セラミックス材料の材料基礎特性を明らかにする。そのために、構造・相安定性、力学特性、熱特性を第一原理計算により解析する。その結果をセラミックスコーティングシステムの最適化方針確立のために役立てる。図は第一原理結果により得られたRE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の最弱劈開面での電子密度分布を示したものであり、強い共有結合が見て取れる。また図の上下表面において高温実動作環境下での酸素や水蒸気のクラック進展への寄与が示唆される。これらの計算を通じて、熱サイクルにおける構造相変態の有無や、高温酸素や水蒸気のクラック進展への影響、熱応力の理論値を知ることが出来る。これらの結果を実験により見出された現象解明に用いることで、EBCをはじめとするシステムのパフォーマンスの最適化を目指した取り組みの役割の一端を担う。

