

A11 周期ナノ構造を利用した遮熱コーティング材料

北岡諭 (JFCC), 松平恒昭 (JFCC), 川島直樹 (JFCC), 小川貴史 (JFCC),
Craig A. J. Fisher (JFCC), 加藤丈晴 (JFCC), 横江大作 (JFCC), 河合江美 (JFCC),
田中誠 (JFCC), 土生陽一郎 (トーカロ)

Satoshi Kitaoka (JFCC), Tsuneaki Matsudaira (JFCC), Naoki Kawashima (JFCC),
Takafumi Ogawa (JFCC), Craig A. J. Fisher (JFCC), Takeharu Kato (JFCC), Daisaku Tokoe (JFCC),
Emi Kawai (JFCC), Makoto Tanaka (JFCC), Yoichiro Habu (TOCALO)

1. 緒言

航空機エンジンの燃費や発電用ガスタービンの効率向上を図るには、作動温度の高温化が不可欠である。高温部材として用いられている Ni 基超合金の耐熱性を改善するには、基材表面に耐熱性に優れた低熱伝導性セラミックスコーティング (Thermal barrier coating, TBC) が有効であり、合金基材の表面温度を飛躍的に低下させることができる。結晶内のフォノン散乱が大きな耐熱性酸化物は、著しい低熱伝導性が期待される新規 TBC 素材として有望である。従来より、フォノンの平均自由行程が平均原子間距離に等しいとの仮定の下に、酸化物の物性情報 (有効原子体積, ヤング率, 密度等) のみから求まる最小熱伝導率 (κ_{\min}) を用いて新規 TBC 候補素材を探索する方法が提案されている [1, 2]。我々もこの手法を用いることで、結晶学的に隙間が多く、密度の大きな耐熱性酸化物として、 RTa_3O_9 (R : 希土類元素) が次世代 TBC 素材として有望であると考えた。この化合物群 (AB_3O_9) はペロブスカイト型酸化物の一つであり、A サイトの 2/3 が欠損している。

この化合物群の中で、リチウムイオン伝導体の $La_{(1-x)}Li_xNb_3O_9$ は、Nb-O₆ 八面体が傾斜しており、ナノサイズのドメインが形成することが知られている [3,4]。このことは、本研究で対象とする RTa_3O_9 においても同様のナノドメインが形成されるならば、従来の基本格子スケール (Å オーダー) のフォノン散乱に加えて、ナノドメイン界面 (nm オーダー) におけるフォノン散乱も関与することにより、バルク全体として著しい低熱伝導性が発現する可能性が期待される。本研究では、はじめに第一原理分子動力学法により Ta-O₆ 八面体が傾斜しうる R 種を選定した。次に、この選定指針を基に、 R サイトの原子量とイオン半径が大きく異なる三種類の RTa_3O_9 (R : La, Y, Yb) を作製の上、微構造と熱的特性との相関関係を抽出することにより、低熱伝導化の機構について検討した。

2. 実験方法

(1) 第一原理分子動力学計算による R 種の選定

VASP コードを用いた第一原理分子動力学 (FPMD) 計算 [5] により、 RTa_3O_9 結晶中の RO 面-TaO₂ 面間の R-O 結合距離を求めた。使用した計算セルは 624 個の原子からなり (RTa_3O_9 数=48 個分), RO 面内の R 原子のランダム配置は Special quasirandom structure (SQS) により決定した。

(2) サンプルの作製と特性評価

RTa_3O_9 (R : La, Y, Yb) 試験片を以下の手順で作製した. まず, $R(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と Ta_2O_5 粉末とを所定の組成に配合し, 尿素加水分解法にて前駆体粉末を合成した. その後, 成形, 大気焼成 (最高 1700 °C), 研削加工を経て焼結体を作製した. 上記前駆体粉末に焼結体と同じ熱履歴を与えて得られた粉末に対して放射光 XRD による Rietveld 解析を実施した. また, 上記焼結体に対して走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による直接観察と電子線回折パターンを取得した. さらに, 規定した任意の結晶構造に対する電子線回折パターンを CrystalMaker/SingleCrystal を用いてシミュレーションし, 実験で得られた回折パターンと比較することにより焼結体の局所構造を推定した. さらに, 焼結体の熱伝導率と線膨張の温度依存性を評価した. ここで, 熱伝導率の算出には, 焼結体中の気孔の影響を排除し, 緻密質体として補正[6]するとともに, 放射成分を排除した[7].

3. 結果および考察

(1) 第一原理分子動力学計算による R 種の選定

図 1 に RTa_3O_9 結晶中の RO 面- TaO_2 面間の $R-O$ 結合距離と動径分布関数の関係を示す. La や Nd 等のイオン半径が大きい場合は $R-O$ 結合距離の分布は 1 本のピークになるが, Y, Yb のようにイオン半径は小さい場合はバイモーダルなピークを示す. 後者の分布は, $Ta-O_6$ 八面体が傾斜していることと対応する. 本研究では, 原子量とイオン半径が大きく異なる R 種として, $Ta-O_6$ 八面体が明らかに傾斜している Y, Yb を選定した. また, 比較として, $Ta-O_6$ 八面体が傾斜していない系として La を選定した.

(2) 微構造と熱的特性の関係

図 2 に作製した RTa_3O_9 (R : La, Y, Yb) 粉末の室温の XRD パターンを示す. また, Rietveld 解析により決定した RTa_3O_9 の空間群と格子定数を表 1 に示す (従来データ[8,9]を含む). 何れもほぼ単相の結晶相であることがわかる. また, $LaTa_3O_9$ と $YbTa_3O_9$ は正方晶系 ($P4/mmm$) に属し, YTa_3O_9 は直方晶系 ($P2_1am$) に属する. なお, 前者は高温まで単一相として存在するが, 後者は 400 °C 付近において, 昇温方向に対して $P2_1am$ から $P4/mmm$ に相転移する (図 7 参照). したがって, この相転移温度以上においては, 作製した全ての RTa_3O_9 は $P4/mmm$ として存在する.

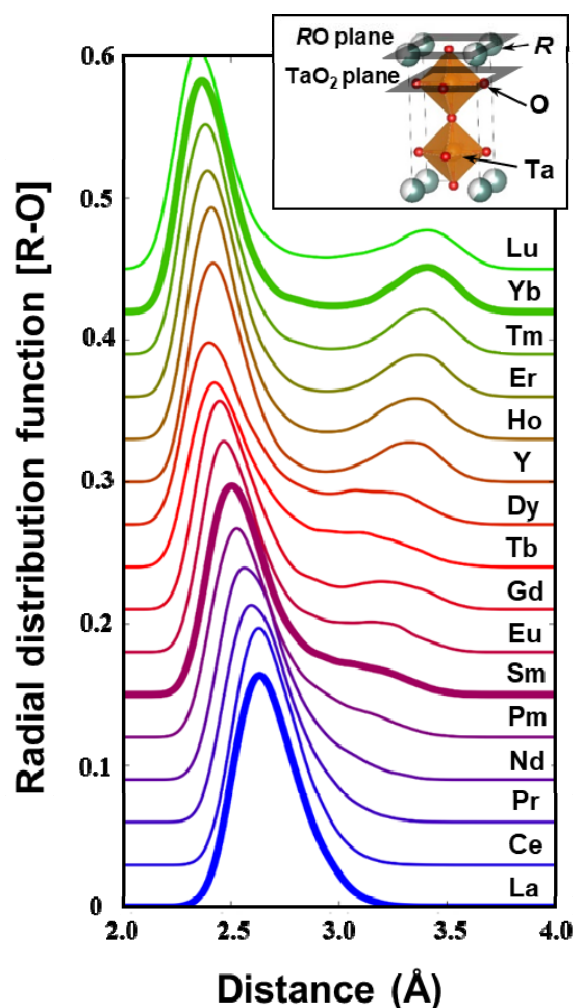


Fig.1 Distributions of distances between R atoms in RO planes and O atoms in TaO_2 planes.

次に、各焼結体に対して STEM 像と電子線回折パターン撮影を実施した。図 3 に<001>晶帯軸近傍の YbTa_3O_9 の環状明視野走査型電子顕微鏡 (ABF-STEM) 像を示す。2~3 nm 間隔の市松模様のコントラストが観察された。一方、その他の焼結体については、このような模様は観察されなかった。図 2(b)の X 線回折パターンにおいて各回折ピークが分裂していなかったことから、ナノレベルの模様は濃度揺らぎではなく、結晶構造に由来するものであると考えられる。

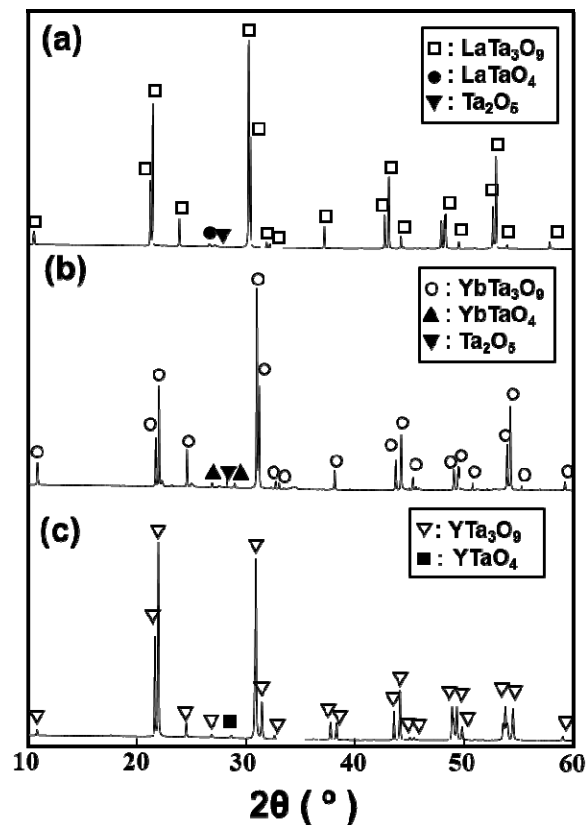


Fig.2 Synchrotron XRD patterns of RTa_3O_9 powders at room temperature (16.9 keV); (a) LaTa_3O_9 , (b) YbTa_3O_9 , (c) YTa_3O_9 .

Table 1 Summary of the space groups and lattice parameters for the series of RTa_3O_9 .

<i>R</i> of compd.	Ionic radii* (Å) [8]	Atomic weight	Crystal system	Space group	Lattice parameter (Å)			Ref.
					a	b	c	
La	1.160	138.9	Tetragonal	$P4/mmm$	3.91698(2)	-	7.91172(4)	This work
					3.91858(2)	-	7.91320(5)	[9]
Ce	1.14	140.1	Orthorhombic	$Cmmm$	7.83019(5)	7.80869(5)	7.87930(5)	[9]
Pr	1.126	140.9			7.82781(6)	7.78882(6)	7.85469(6)	[9]
Nd	1.109	144.2			7.81968(6)	7.77320(5)	7.83508(7)	[9]
Sm	1.079	150.4			7.79301(7)	7.74820(7)	7.80662(7)	[9]
Eu	1.066	152.0			7.77801(8)	7.73869(7)	7.79669(8)	[9]
Gd	1.053	157.3			7.74592(7)	7.73841(7)	7.79172(7)	[9]
Tb	1.040	158.9		$Pbmm$	5.47920(7)	5.41150(6)	7.79351(9)	[9]
Dy	1.027	162.5			5.47790(6)	5.38971(6)	7.78390(8)	[9]
Y	1.019	88.9		$P2_1am$	5.47538(6)	5.36831(6)	7.76976(8)	This work
Ho	1.015	164.9			5.47550(12)	5.37044(12)	7.77129(17)	[9]
Er	1.004	167.3			5.47391(9)	5.35349(9)	7.76061(2)	[9]
Tm	0.994	168.9	Tetragonal	$P4/mmm$	3.83091(4)	-	7.74370(8)	[9]
Yb	0.985	173.0			3.81993(4)	-	7.73444(8)	This work

*Coordination number: 8

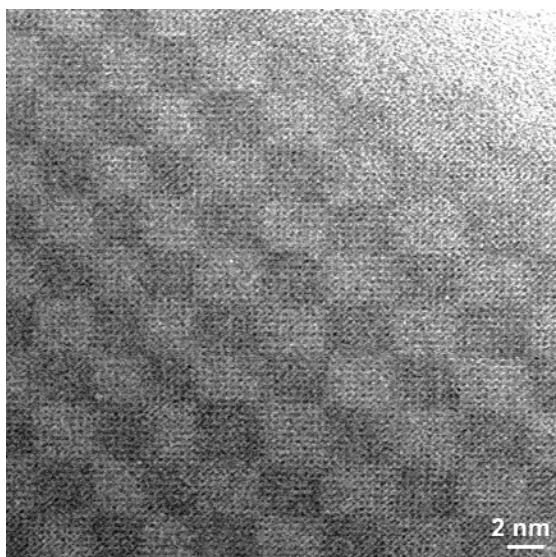


Fig. 3 High resolution STEM-ABF image of YbTa_3O_9 taken near the $\langle 001 \rangle$ zone axis showing rectangular nanodomains.

図 4 に各焼結体の $\langle 001 \rangle$ 晶帯軸の電子線回折パターンを示す． LaTa_3O_9 の場合はペロブスカイトの基本格子に起因する回折斑点のみであるが， YbTa_3O_9 と YTa_3O_9 の場合はこれらの回折斑点に加えて弱い回折斑点が存在する．このことは，単位格子よりも大きな周期性を有する超格子を形成していることを示唆する．

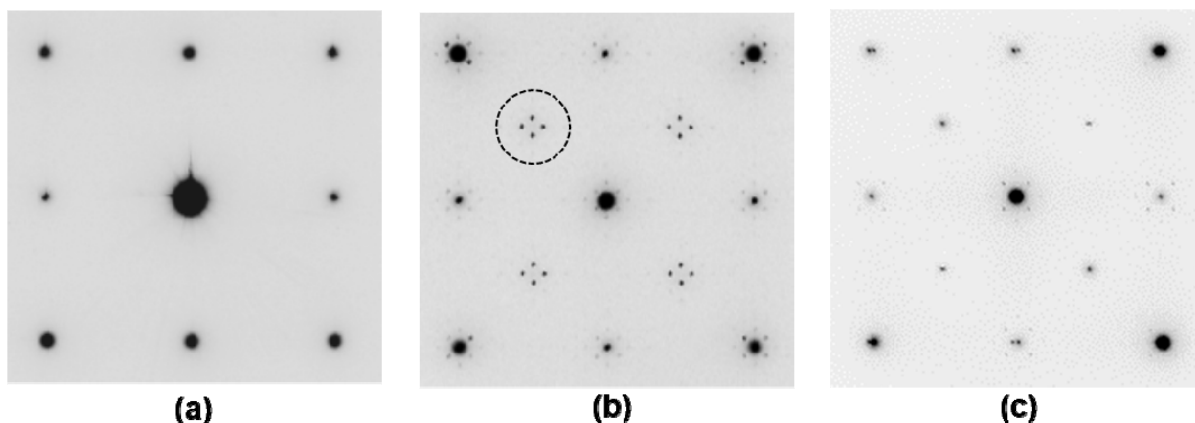


Fig. 4 Electron diffraction patterns of (a) LaTa_3O_9 , (b) YbTa_3O_9 , and (c) YTa_3O_9 along the $\langle 001 \rangle$ zone axis. Nanodomains produce satellite spots surrounded by the circle in the case of (b) YbTa_3O_9 .

次に， YbTa_3O_9 と YTa_3O_9 の超格子構造について検討する．図 5 に YbTa_3O_9 に対する電子線回折パターンのシミュレーションモデルを示す．一つのドメイン内において， Ta-O_6 八面体を一方向に 4° 傾斜させ，隣接する八面体を反対方向に 4° 傾斜させる．このドメインを各 $[110]$ 方向に 90° 傾斜させて 4 分割することで，ドメイン境界を形成している．ドメインサイズは，図 3 の市松模様のサイズに対応させて単位格子の 8 個 \times 6 個とした．比較として， Ta-O_6 八面体の傾斜がなく，一つのドメインで形成される場合と， Ta-O_6 八面体の 4° 傾斜があり，一つのドメインで形成される場合についてシミュレーションした．

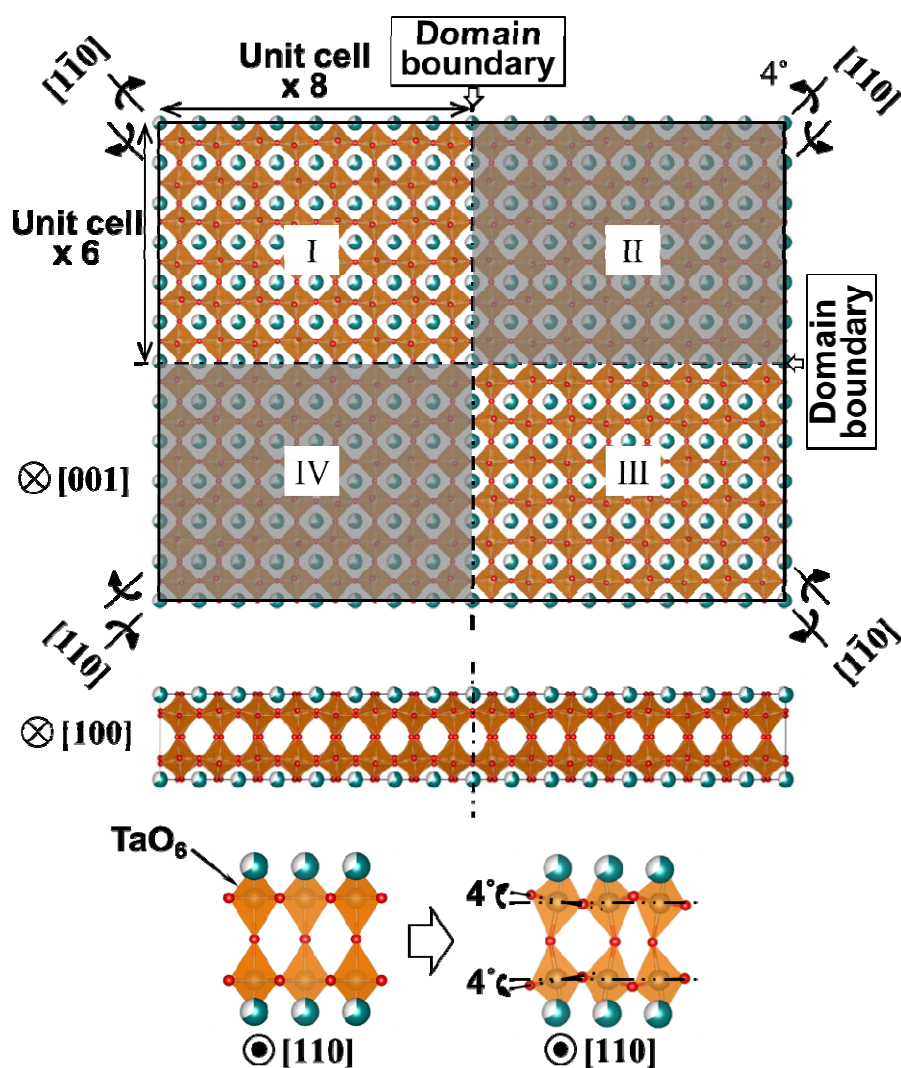


Fig. 5 Simulation model of electron diffraction patterns for YbTa_3O_9 . Tilting of TaO_6 octahedron in one direction tilts neighboring octahedron in opposite direction. 4-way split regions are tilted along each axis 110 .

図 6 に、上記の 3 つの構造モデルに対応する電子回折パターンを示す。その結果、 Ta-O_6 八面体傾斜がないシングルドメインの電子線回折パターンは、基本格子に起因する回折斑点のみであり（図 6(a)）、 Ta-O_6 八面体傾斜があるがシングルドメインの場合は、基本格子に起因する回折斑点に加えて 1 つの回折斑点が得られた（図 6(b)）。一方、 Ta-O_6 八面体傾斜があるマルチドメインの場合（図 5 に対応）は、実験で得られた電子線回折パターン（図 4(b)）と同様に、4 つに分裂した回折斑点が得られた（図 6(c)）。したがって、 YbTa_3O_9 焼結体中には、 Ta-O_6 八面体傾斜と 2~3 nm 間隔のナノドメインが形成されているものと考えられる。また、 YTa_3O_9 焼結体中には、 Ta-O_6 八面体傾斜が存在するものの YbTa_3O_9 焼結体のようなナノドメインは形成されていない。さらに、 LaTa_3O_9 焼結体中には、 Ta-O_6 八面体傾斜もナノドメインも存在しない。言い換えれば、ナノドメインの形成条件は、 Ta-O_6 八面体が傾斜し、かつ、 $P4/mmm$ に属する場合である。なお、 YbTa_3O_9 と YTa_3O_9 の場合は Ta-O_6 八面体が傾斜していることは、図 1 の第一原理分子動力学計算からの予測とも完全に一致する。

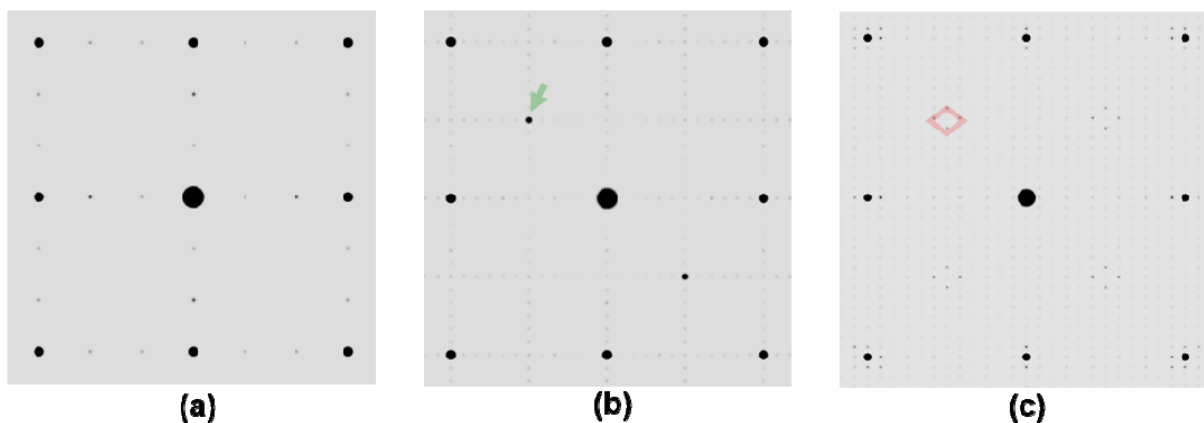


Fig. 6 Electron diffraction patterns simulated for YbTa_3O_9 : (a) the model without the domain boundary and the tilt of TaO_6 octahedron, (b) the model without the domain boundary, where the tilting angle of TaO_6 octahedron is 4 degree, (c) the model with the domain boundaries, where the tilting angle is 4 degree and the unit cell size is 6×8 corresponding to $2.3 \text{ nm} \times 3.1 \text{ nm}$. Nanodomains only produce satellite spots surrounded by the circle in Fig.4(b).

RTa_3O_9 (R : La, Y, Yb) 焼結体の熱伝導率と線膨張の温度依存性を図 7 に示す. YbTa_3O_9 と YTa_3O_9 の熱伝導率は LaTa_3O_9 や現用 TBC トップコート素材の $7.4\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ (YSZ) よりも明らかに低い. LaTa_3O_9 と YbTa_3O_9 の線膨張は温度上昇に伴い単調に増加するのに対して, YTa_3O_9 は約 400°C で不連続に増加する. 前者は室温から高温まで終始 $P4/mmm$ を示すのに対し, 後者は相転移 ($P2_1am \rightarrow P4/mmm$) するためである (約 0.6% の体積膨張). YTa_3O_9 は Ta-O_6 八面体が傾斜しており, かつ, 約 400°C 以上において $P4/mmm$ として存在することから, この温度域では YbTa_3O_9 と同様にナノドメインが形成していると考えられる. 実際に, この条件を満たす温度域の YTa_3O_9 の熱伝導率は YbTa_3O_9 と同程度であり十分に低い. したがって, YbTa_3O_9 と YTa_3O_9 の著しい低熱伝導性は, 基本格子スケール (\AA オーダー) のフォノン散乱に加えて, ナノドメイン界面 (nm オーダー) におけるフォノン散乱が関与したものと推察される.

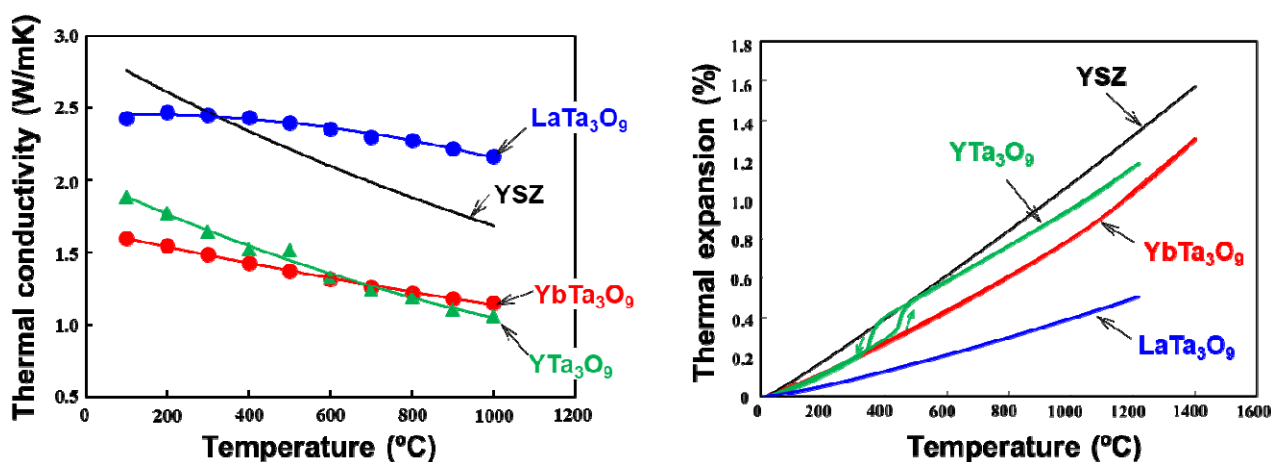


Fig. 7 Temperature dependences of thermal conductivities and thermal expansions of RTa_3O_9 including dense $4\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ).

4. 結論

RTa_3O_9 結晶内の $Ta-O_6$ 八面体が傾斜し、かつ、結晶群が $P4/mmm$ のときにナノドメインを形成する。この条件を満たす $YbTa_3O_9$ と YTa_3O_9 の熱伝導率は、現用 TBC トップコート素材の YSZ に比べて十分に低い。基本格子スケールのフォノン散乱に加えて、ナノドメイン界面におけるフォノン散乱が低熱伝導化に関与したものと推察される。

【謝辞】

本研究は、防衛装備庁 H30 年度安全保障技術研究推進制度委託事業の一環として実施したものである。

参考文献

- [1] M. R. Winter, *et al.*, “Oxide Materials with Low Thermal Conductivity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90, No. 2 (2007) p 533 – 540.
- [2] C. Wan, *et al.*, “Glass-like Thermal Conductivity in Ytterbium-doped Lanthanum Zirconate Pyrochlore,” *Acta Mater.*, Vol. 58 (2010) p. 6166 – 6172.
- [3] X. Hu, *et al.*, “Atomic Scale Imaging of Structural Variations in $La_{(1-x)/3}Li_xNbO_3$ ($0 \leq x \leq 0.13$) Solid Electrolytes,” *Acta Mater.*, Vol. 123 (2017) p. 167 – 176.
- [4] Y. Zhu, *et al.*, “Direct Mapping of Li-enabled Octahedral Tilt Ordering and Associated Strain in Nanostructured Perovskites,” *Nature Mater.*, Vol. 14 (2015) p. 1142 – 1149.
- [5] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, 59 (1999) p. 1758 – 1775.
- [6] K. W. Schlichting, *et al.*, “Thermal Conductivity of Dense and Porous Yttria-stabilized Zirconia,” *J. Mater. Sci.*, Vol., 36 (2001) p 3003 – 3010.
- [7] Z. Tian, *et al.*, “Defect-mediated Multiple-enhancement of Phonon Scattering and Decrement of Thermal Conductivity in $(Y_xYb_{1-x})_2SiO_5$ Solid Solution,” *Acta Mater.*, Vol. 144 (2018) p. 292 – 304.
- [8] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Cryst.*, A32 (1976) p.751 – 767.
- [9] Q. Zhou, *et al.*, “Crystal Structures and Phase Transitions in A-Site Deficient Perovskites $Ln_{1/3}TaO_3$,” *Chem. Mater.*, Vol. 20 (2008) p. 6666 – 6676.