

研究課題名 複相組織制御による耐酸化コーティング開発
所属研究機関名 独立行政法人産業技術総合研究所
研究者氏名 田原 竜夫

・研究計画の概要

研究の趣旨・目的

エネルギー節減、ならびに二酸化炭素排出削減が緊急の課題となっている今日、ガスタービンに代表される熱機関の運転温度の向上と、それによる運転の高効率化を実現することが急務となっている。この課題を解決する上で、使用されている耐熱材料が果たす役割は極めて大きく、それ故に、既存の材料を上回る、優れた耐熱材料を実現することがますます強く求められるようになってきている。

ニオブ(Nb)やモリブデン(Mo)などの高融点金属材料に耐酸化性を付与できる技術が開発されると、既存の材料(ニッケル(Ni)基超合金)と比較して約200 耐熱温度を向上させることができ、その結果、省エネルギーと二酸化炭素削減に大きく貢献できる。そこで本研究では、Mo(Si,Al)₂系複相材料を高融点金属材料、特に Nb 基耐熱構造材料用の耐酸化コーティング材(耐酸化アルミニウムリザーバー層)として利用できるよう最適に材料設計し、この最表面に耐酸化アルミナ皮膜を形成させることによって、1300 までの酸化雰囲気中で1万時間使用可能な耐酸化コーティングを開発することを目標とする。

研究計画の概要

Mo(Si,Al)₂ はアルミナ保護皮膜を生成することにより1500 を越える温度まで優れた耐酸化性を示すことがわかっているが、本研究で目標温度として設定している1300 、ならびにそれ以下の温度での耐酸化特性の組成依存性や酸化機構に関する詳細な報告はない。そこで、アルミナ形成能を有するMo(Si,Al)₂単相および複相材料の耐酸化性と酸化機構について、特にAl濃度依存性と複相化が与える影響を明らかにすることを目的とした以下の研究を実施する(1. Mo(Si,Al)₂系複相材料の酸化機構に関する研究:H13~15年度)。

- Mo-Si-Al 三元系におけるMo(Si,Al)₂近傍組成での生成酸化物の調査: H13
- Mo-Si-Al 三元系におけるMo(Si,Al)₂基複相材料の酸化機構の解明: H14
- Mo-Si-Al 系以外の材料と複相化したMo(Si,Al)₂系複相材料の酸化機構の解明: H15

一方、実用的な耐酸化コーティングには、基材との優れた接合性が長時間に渡って保証されていることも必要である。特に問題となるのは、基材とコーティング材との熱膨張特性の違いによる熱応力の発生、ならびに基材/コーティング材界面での反応や元素の拡散による界面強度の低下である。これらを抑止するためには基材となる材料、ならびにコーティング材料の両方の熱膨張特性、機械的特性(強度や延性、弾性定数など)に関する情報が不可欠である他、両者間に安定界面を形成することが必要である。これらの点を考慮し、耐酸化性を含めたすべての特性をバランスさせた最適なコーティング設計を実現するために、次のような研究に取り組む(2. コーティング設計の最適化に関する研究:H14~16年度)。

- Mo(Si,Al)₂系複相材料とNb基複相材料の熱膨張特性と機械的特性の評価による基礎データの取得:
H14-15
- Mo(Si,Al)₂コーティング方法の検討と実施: H14
- 複相化によるコーティング特性向上の効果の検証: H14-15
- コーティング界面の評価と解析: H15
- 耐酸化コーティングとしての最適化設計とその検証: H15-16

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費				
	13年度	14年度	15年度	16年度	合計
1. Mo(Si,Al) ₂ 系複相材料の酸化機構に関する研究	16	2	2		20
(1)Mo-Si-Al系酸化物生成マップの作成	←→ 16				16
(2)Mo-Si-Al三元合金の酸化機構の解明		←→ 2			2
(3)Mo(Si,Al) ₂ 系複相材料の酸化機構の解明			←→ 2		2
2. コーティング設計の最適化に関する研究		12	17		29
(1)熱膨張特性・機械的特性の評価		←→ 7	→ 4		11
(2) コーティングの実施		←→ 4			4
(3) 複相化による効果の検証		←→ 1	→ 2		3
(4)コーティング界面の評価・解析			←→ 8		8
(5)最適化設計とその検証			←→ 3	→	3
3. とりまとめ					
(1)報告書の作成				←→	
所要経費(合計) (間接経費を含む)	16	14	19		49

研究成果の概要

研究成果の概要

研究開始から二年間で得られた主要な研究成果は以下のようにまとめることができる。

- Mo(Si,Al)₂系複相材料は 500 から 1300 まで優れた耐酸化性を示し、特に 1200 以上でアルミナ保護皮膜を形成する。
- 耐酸化性と熱膨張特性の面から判断すると、主要構成相として Mo(Si_{0.6},Al_{0.4})₂ が最も有望である。
- Nb 基 in-situ 複相材料は、1300 までの温度範囲で優れた機械的特性を示す。
- 熱膨張係数差に由来する熱応力を緩和するためには、硼化物(HfB₂,TaB₂)によるアルミニウムリザーバー層の複相化が効果的である。
- アルミナ中間層を有する Mo(Si,Al)₂ コーティングの簡便な形成方法を考案した。

すなわち、耐酸化アルミニウムリザーバー層の候補の一つとして Mo(Si_{0.6},Al_{0.4})₂/HfB₂ をあげることができる。また、基材となる Nb 基耐熱構造材料の優れた機械的特性が確認されたので、より具体的な材料の組み合わせによる検討が可能になった。実際にアルミナ中間層を有する Mo(Si_{0.6},Al_{0.4})₂/HfB₂ コーティングを形成させる方法について検討した結果、これを Nb 基耐熱材料全面に形成でき、1300 /100h の等温酸化試験で良好な結果を得た。

波及効果、発展方向、改善点等

Ni 基超合金やその耐熱性を上回る先進耐熱材料への様々なコーティングに関する研究が盛んに実施されている中で、本研究はアルミナ皮膜形成による 1300 の耐酸化性付与を目標としている。基材として用いる Nb 基耐熱材料も 1300 では良好な機械的特性を示すことが確認されたので、Ni 基超合金とは異なり、全く冷却の必要性のない耐熱材料システムを構築できる。したがって小型耐熱部材への適用に利点があり、既存の Ni 基超合金の代替としてだけでなく、マイクロガスタービンをはじめとする多くの分野での応用が可能になると考えられる。

これまでの研究により、耐酸化アルミニウムリザーバー層と Nb 基 in-situ 複相材料の候補を具体的に絞り込むことができたので、今後はこの両者を用いて安定界面形成のための研究とその評価に集中的に取り組む。すでに、アルミナに一つの可能性があると考え、アルミナ中間層を有する Mo(Si,Al)₂ コーティングの簡便な形成方法を提案したが、皮膜の健全性や皮膜厚さの制御に問題があるので、これらの問題の解決に取り組む。また、等温酸化試験により Mo(Si,Al)₂/Al₂O₃ コーティングの効果は確認されたが、さらに長時間の試験による安定性の評価と、熱サイクルに対する耐久性評価が必要である。

.研究成果発表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合 計
国 内	2 件	0 件	3 件	5 件
国 際	5 件	0 件	0 件	5 件
合 計	7 件	0 件	3 件	10 件

(2) 特許等出願件数

合計 1 件 (〇国内 1 件、国外 0 件)

(3) 受賞等

0 件 (〇国内 0 件、国外 0 件)

(4) 主な原著論文による発表の内訳

国内誌

- (1) J-H. Kim, T Tabaru, H Hirai, A Kitahara and S. Hanada : "Mechanical Properties of Nb-18Si-5Mo-5Hf-2C In-Situ Composite Prepared by Arc-Casting Method", Materials Transactions, 43 (9), 2201-2204, (2002)
- (2) J-H. Kim, T. Tabaru and H. Hirai : "Evaluation Technique of the Hardness and Elastic Modulus of Materials with Fine Microstructures", Materials Transactions, 44 (4), 673-676, (2003)

国外誌

1. J-H. Kim, T Tabaru, H Hirai, A Kitahara and S. Hanada : "Tensile properties of refractory metal base in situ composite consisting of an Nb solid solution and hexagonal Nb₅Si₃", Scripta Materialia, 48 (10), 1439-1444, (2003)
2. T. Tabaru, K. Shobu, H. Hirai and S. Hanada : "Influence of Al content and secondary phase of Mo₅(Si,Al)₃ on the oxidation resistance of Al-rich Mo(Si,Al)₂-base composites", Intermetallics, 11 (7), 721-733, (2003)
3. T. Tabaru, K. Shobu, J-H. Kim, H. Hirai and S. Hanada, "Oxidation resistance coating for niobium-base structural composites", Materials Science Forum, 426-432, 2581-2586, (2003)
4. T. Tabaru, K. Shobu, M Sakamoto, H. Hirai and S. Hanada : "Oxidation behavior of Mo(Si_{0.6},Al_{0.4})₂/HfB₂ composites as aluminum reservoir materials for protective Al₂O₃ formation", Scripta Materialia, 49 (8), 767-772, (2003)
5. T. Tabaru, K. Shobu, M Sakamoto and S. Hanada : "Effects of substitution of Al for Si on the lattice variations and thermal expansion of Mo(Si,Al)₂", Intermetallics (in press)

⑥)主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Materials Transactions	0.841
Scripta Materialia	1.168
Intermetallics	1.338
Materials Science Forum	0.613
International Journal of Modern Physics B	0.604

複相組織制御による耐酸化コーティング開発

