

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：51501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K14122

研究課題名（和文）超耐熱材料用新16H型シリサイドの開発

研究課題名（英文）Development of new 16H-type silicides for high temperature structural applications

研究代表者

五十嵐 幸徳（Ikarashi, Yukinori）

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：50193157

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、二元系16H型シリサイドを基に三元系・四元系の新16H型シリサイドを設計・試作し、新たな高融点・低比重の16H型シリサイドの開発を目指し、置換メカニズムの解明と、破壊じん性値の評価を行うことを目的とした。

現時点で置換メカニズムの解明には至っていないが、新たな高融点16H型シリサイドの試作は達成できた。現時点で論文等作成中のため詳しい組成は避けるが、置換により従来の16H型シリサイドより硬度が低く、焼き入れた共析鋼程度の硬度を示す超耐熱材料用新16H型シリサイドを試作でき、研究の目的はほぼ達成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、他の結晶構造の金属間化合物にも導入できると考えられる。金属間化合物は20年ほど前から超耐熱材料として着目されたが、延性が低く克服が困難であるため高融点の金属間化合物の延性化に関わる研究は今後成り立たないとまでいわれる。しかし、シリサイド金属間化合物が超耐熱材料として使用できれば各種産業において現在よりも高温下での作業が可能となり、エネルギー効率を高め、省エネルギーとなる。その結果、各種産業の技術革新が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, new ternary or quaternary 16H-type silicides based on the binary 16H-type silicides were designed and synthesized for the development of new high temperature structural applications with high-melting points and low specific gravities. The first purposes of this work was to clarify elucidation of substitution mechanism and evaluate the fracture toughness. Although the substitution mechanism has not been clarified at this time, however, new 16H type silicides with high melting points were designed and produced.

It could not be preparing a detailed composition because of preparing a paper at the moment. But new 16H type silicides for super heat resistant materials by substitution of elements, which has a hardness lower than that of the conventional 16H type silicides and shows hardness as hardened as eutectoid steel. The purpose of this work was almost achieved.

研究分野：材料工学

キーワード：耐熱材料 ケイ化物 材料設計 自己燃焼反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高温構造用超耐熱材料の開発は、熱機関の性能と経済性を飛躍的に向上させ、エネルギー問題を解決する。現在、1700 級ガスタービンの要素技術の開発が国家プロジェクトとして推進されているが、既存の材料ではそれ以上の燃焼温度での使用は不可能である。

応募者は、これまで他の結晶構造の金属間化合物と比較し高融点(2230)でありながら低比重(6.0)を示す、16H 型シリサイド Si_3Zr_5 における Zr の一部を Ti で置換した新三元系 16H 型シリサイド $\text{Si}_3\text{Ti}_2\text{Zr}_3$ を作製しその特性評価を行ってきた。その結果、熱膨張の異方性が縮小し、延性が若干向上することを明らかにしてきた。こうした置換によって既存の材料を超える高融点を示す性能の向上した新たなシリサイドを開発できる可能性があった。

*)本研究での 16H 型シリサイドとは、ASTM 結晶構造命名法において単位胞中 16 個の原子からなる六方晶のシリサイド金属間化合物を指し、一般的には Mn_5Si_3 に代表される D88 結晶構造である。

2. 研究の目的

本研究は、将来的に必要とされるであろう、燃焼温度 1800 以上のガスタービンなどで使用できる新たな高融点・低比重の未来型高温構造用超耐熱材料の開発を目的とする。

既存の二元系 16H 型シリサイド*)は高融点(2000 以上)・低比重(6.0 以下)を示すが、常温での低い延性や熱膨張の異方性があり現状では実用化が困難である。しかし、構成原子の一部を置換することにより、結晶構造における原子間の結合状態が変化し、こうした欠点が改善できる可能性がある。本研究では、二元系 16H 型シリサイドを基に三元系・四元系の新 16H 型シリサイドを設計・試作し、新たな高融点・低比重の 16H 型シリサイドの開発を目指し、置換メカニズムの解明と、破壊じん性値の評価を行う。

3. 研究の方法

本研究は、超耐熱材料用新 16H 型シリサイドの開発を次のように行った。

(1) Si_3Zr_5 および Si_3Ti_5 を基にした新 16H 型シリサイドの材料設計

これまでの研究により 16H 型結晶構造において c 軸方向の結合状態は融点のなどの諸性質に大きく影響することがわかっている。本研究では、この c 軸方向の結合状態が変化するように、これまで得られている知見を基に新 16H 型シリサイドを材料設計した。

まず、二元系の 16H 型シリサイド Si_3Zr_5 と Si_3Ti_5 における Zr および Ti 原子と置換すると予想される元素を選択する。既存の二元系 16H 型シリサイドを構成する遷移元素を Pearson's Handbook, Pettifor の結晶構造マップ, 二元系状態図などを参考にして選択した。次に、選択した元素の添加量を原子径と置換する位置を考慮し、c 軸の長さが変化するようにして材料設計を行った。

(2) 置換型新 16H 型シリサイドの試作と結晶構造解析

材料設計した新 16H 型シリサイドの原料元素の調整は、アルゴンガス雰囲気中で元素粉末を材料設計にしたがって化学量論的に秤量し、アルゴンガス封入したポットを遊星回転ボールミルにて混合し、パルス通電焼結装置により焼結体を作製した。

焼結体試料表面を研磨し、X 線回折による結晶構造解析を行い、相の同定から 16H 型シリサイドの生成を確認した。

パルス通電焼結装置で作製した焼結体は多孔質になってしまうことが多いが、均質で X 線回折による結晶構造解析が比較的容易である。また、生成過程をモニタリングすることで試作した化合物の融点などの大まかな特性の確認を行った。

(3) 原子の結合状態を推測

新 16H 型シリサイドが得られた試料の結晶構造解析から原子間距離を計算し、原子の結合状態を推測した。それから置換メカニズムの解明を行う予定であった。

(4) ち密体作製と硬度測定および破壊じん性値の算出

16H 型シリサイドを超耐熱材料として実用化するに当たって最大の問題は常温での低い延性である。16H 型シリサイドの生成が確認できた試料に対し、原子置換の延性におよぼす効果を調査するため、常温における硬度測定と、その際に発生するクラックから破壊じん性値を算出する。また、アルキメデス法による比重測定も行う。それらの結果から、既存の 16H 型シリサイドや他の材料と比較して試作試料が高破壊じん性を示す超耐熱材料として有望なものであるかを判断した。

4. 研究成果

(1) 平成 28 年度

二元系 16H 型シリサイドにおける化学量論係数を Si が 3 で Zr と Ti を 5 とした場合、三元系では基本 A 面もしくは B、C 面の金属原子を置換するよう、置換元素 M の化学量論係数 x を 2 もしくは 3 とし、その結果 Zr と Ti の化学量論係数は $5-x$ となるように材料設計した。置換元素 M は遷移元素の内 Si が 3 で M を 5 とした場合、化合物を形成するものを選択した。

材料設計した置換型新 16H 型シリサイドの試作と結晶構造解析を行った。原料元素混合粉末からのパルス通電焼結装置を用いて自己燃焼反応させると比較的短時間でシリサイド化合物を合成できる。生成された相を確認したところ X 線回折による結晶構造解析からは 16H 型シリサイドになる系、32U 型シリサイドになる系、単一相にならない系に分類され、原子置換できた元素とできなかった元素に分かれた。また、生成過程をモニタリングしたところ、設定温度よりも低温度で溶出する系も確認された。これは、二元系ではそれぞれ融点が設定温度より高いと状態図から判断したが、三元系にすることで共晶型の系になるものと考えられた。SEM と EDS による分析では、ほとんどの試料表面は自己燃焼反応時のガス放出によると思われる気孔が観察されたが、比較的偏析の少ない状況が確認された。

しかし、XRD による解析では、ほとんどの試料がシャープなピーク形状ではないため詳細な同定に至ることができなかった。また、気孔が多いため、硬度測定もほとんどできなかった。しかし、こうした一連の試料作製方法は、新化合物の試作方法としては化合物の生成を確認できる有効な方法であると考えられる。

(2) 平成 29 年度

試作した化合物の硬度測定を行うため、試料を粉砕し、再び焼結することにした。パルス通電焼結装置によって原料元素混合粉末から作製した Si_3Zr_5 の焼結体を本申請により購入したミキサーミルにて焼結体を粉砕し、効率的な粉砕条件を調査した。その結果、粉砕ボールの組み合わせにより粉砕前の試料と比較して元の重量の約 80% を粉末として回収できることが確認された。しかし、この条件を探るまで多大な時間を要し、焼結体を得ることや、他の化合物を粉砕するまでには至らなかった。

次に、上記の方法の代替法として、原料元素混合粉末からのパルス通電焼結装置を用いた反応焼結によるシリサイドち密体作製を平行して検討した。自己燃焼反応を生じさせた場合は多孔質になるため、自己燃焼反応を生じさせないよう、昇温速度を抑えて加熱し、化合物の生成状況を調査した。この方法によるち密体作製で有望なのは、 Si_3Ti_5 を 1500 より高温で焼結することであることが判明した。しかし、ほとんどの場合、原子の拡散などにより完全なち密体を得ることはできなかった。

(3) 平成 30 年度

硬度測定ができるち密体を得るため、ミキサーミルを用いて原料元素混合粉末から自己燃焼反応を生じさせ、メカニカルアロイングからのシリサイド生成を検討し、その粉末をパルス通電焼結装置を用いて焼結した。常温における硬度測定の結果、これまでの化合物と比べて硬度が低く、クラックの発生が確認できない試料が作製できた。クラックから破壊じん性値を算出することはできなかったが、高い破壊靱性を示すことが期待される。

焼結体を XRD によって解析したところ、回折図形の特徴からは 16H 型シリサイドのピーク形状と判断されるが、シャープなピーク形状ではないため現時点で詳細な同定には至らなかった。EDS による解析では原料元素の偏析が確認され、単一相ではない部分があることを示しており、シャープなピーク形状にはならない要因と考えられる。

(4) 令和元年度

硬度が低下する原因として、組成の不均一や焼結状態の影響などを指摘する研究者もいる。本研究の結果の正当性を確認するため、ち密な単一相を得ることと、超耐熱材料として使用可能かを判断するため、超高温での焼結を行った。

令和元年度は 1950 での焼結を試み、得られた試料を XRD によって解析したところ非常にシャープなピーク形状が観察され、結晶性が向上したと期待し、解析したところ、結晶系は六方晶で、ほぼ単一相となっていることが確認できた。格子定数を算出し、既存の 16H 型シリサイドとの比較を行ったところ、1500 では未焼結の部分も確認されたが、ほぼち密な焼結体を得られ、硬度は既存の 16H 型シリサイドよりも低いことが確認され、亀裂もほぼ確認できなかった。

図 1 に 1500 で焼結した試料 A の硬度試験後に圧痕部分の観察を行った走査型電子顕微鏡写真の一例を示す。若干のち密化されていない部分も観察されるが、ほぼち密化しており、亀裂も観察されていない。

図 2 には、既存の Si_3Zr_5 と Si_3Ti_5 および $\text{Si}_3\text{Ti}_2\text{Zr}_3$ と今回作製した試料 A、B、C の硬度を比較した。温度は平成 30 年度の研究において 1500 で焼結した場合と令和元年度に 1950 で焼結した試料の比較である。既存の試料に比べ、硬度が低くなっていることがわかる。また、1950

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

での焼結によってち密化したということからは、少なくとも 1950 の高温において耐えられる化合物であることがわかる。

低硬度を示す理由はまだ明かではないが、元素の置換により結合状態が変化したことが作用したのではないかと期待している。

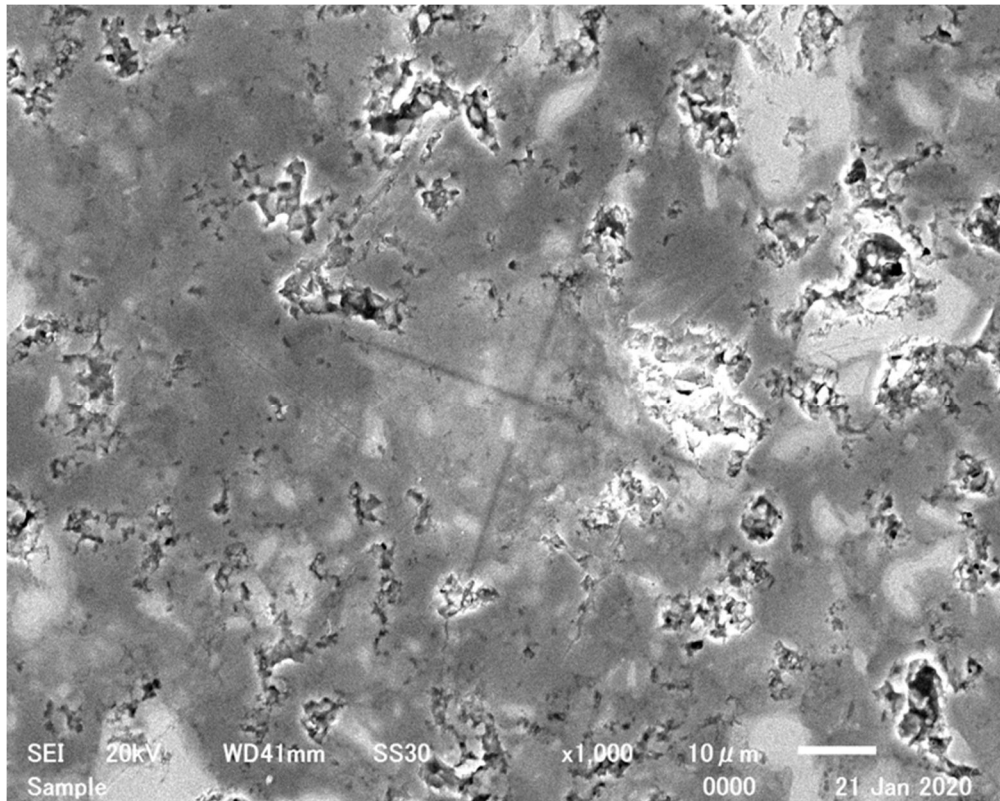


図1 硬度試験後の圧痕部分の走査型電子顕微鏡写真 (Sample A 1500 で焼結)

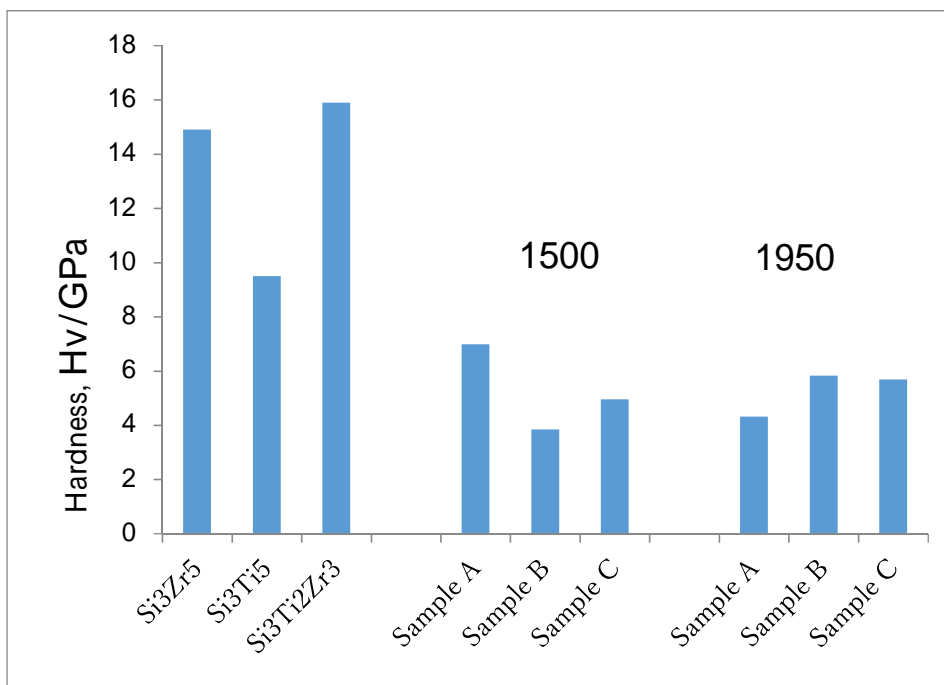


図2 16H型シリサイドの硬さの比較 (Sample とあるのは本研究で試作した試料 温度はパルス通電焼結における焼結温度)

(5) まとめ

本研究を特色ある研究を進展させるための基盤研究(一般)で申請せず、挑戦的萌芽研究で申請した大きな理由は、

- ・原子の組み合わせによる金属間化合物の生成に関するメカニズムは、三元系以上の場合はほとんどが不明である

- ・新金属間化合物の開発は現在手探りの状態である

ことに拠った。

そのため、当初予期された問題点として、期待される位置に原子が置換されないことにより、研究目的が達成できない恐れが非常にあった。現在も、16H型シリサイドにおいて原子が置換される理由は不明な点が多く、三元系の16H型シリサイドは研究開始までに確認された $\text{Si}_3\text{Ti}_2\text{Zr}_3$ だけとなる場合もあり得た。実際、回折図形の特徴からは16H型シリサイドのピーク形状と期待されても詳細な同定には至らなかった試料が多かった。

また、硬度と破壊靱性値を測定するためのち密体作製においても、試作と失敗を重ね、研究開始直後は、研究成果を発表できる結果を上げることができなかった。

しかし、本研究により、有効な新化合物の試作方法と高融点化合物のち密体作製方法の確立、そして低硬度化合物の作製が達成できた。これらの成果は、他の結晶構造の金属間化合物にも応用できると考えられる。さらに、延性が低く克服が困難とされた高融点の金属間化合物の実用化につながることを期待される。

挑戦的萌芽研究として申請し、試作と失敗を重ね、研究開始以来然したる研究成果を上げることができなかったが、最後に低硬度化合物の作製が達成できた。現在、上記研究成果をまとめ、研究発表の準備と論文作成中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----