

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360274

研究課題名（和文）新しい組織構造を有するMGC材料の新展開

研究課題名（英文） New development of MGC materials with a new microstructure

研究代表者

和久 芳春（YOSHIHARU WAKU）

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：80457176

研究成果の概要（和文）：

MGC材料の新規組成系としてペロブスカイト構造の構成相を有する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 系のMGC化を試みた。その結果、高温の大気中で使用可能な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ 二元系MGC材料を見出した。この材料は 1600°C において、 $710\sim 760\text{MPa}$ の曲げ強度を有し、同一組成・構成相の焼結複合材料の約60倍以上の高い曲げ強度を示す。また、この材料は 1600°C 大気中において組織の成長や重量増減を示さず、熱的安定性に優れた特性を有している。

研究成果の概要（英文）：

Fabrication research such as new $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ system, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ system and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ system containing phases with a perovskite structure have been conducted by using FZ furnace. We developed a new high temperature structural material of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ system having excellent high temperature characteristics at 1600°C in an air atmosphere. At a test temperature of 1600°C , the flexural strength is $710\sim 760\text{MPa}$ and approximately 60 times higher than 11.4MPa of the sintered composite with the same chemical composition. The MGC material also showed the greater thermal stability, with no grain growth and no change in mass after an exposure of 500 h at 1600°C in an air atmosphere.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：共晶凝固、単結晶、MGC材料、FZ炉、希土類酸化物、微細組織

1. 研究開始当初の背景

超耐熱材料は主にガスタービンやジェットエンジンの高温高圧タービン翼に使われ、その耐熱性が熱効率を左右する重要な材料である。熱効率1%の改善が全世界で約1兆円の省エ

ネに寄与すると言われているからその効果は絶大である。近年世界的課題として認識されている地球温暖化防止や省エネの観点から熱効率を大幅に向上させる必要があり、そのた

めには高温高压タービンの無冷却化を実現できる超耐熱材料の開発が必須である。現在のガスタービン入り口温度は1500–1600°Cであるが、この温度域における耐熱性を有する材料は唯一MGC材料だけであるが、この材料は画期的な耐熱性を有しているものの破壊靱性が低く信頼性に乏しいという大きな短所を抱えている。

2. 研究の目的

本研究ではこのMGC材料の破壊靱性を向上とさらにこの材料を高性能化するための重要基礎技術を確立することを目的としている。

3. 研究の方法

MGC材料を高性能化するためには、(1) ペロブスカイト構造の構成相が含まれていること、(2) 組織が微細であることが必須条件である。そこで本研究では、新規組成探索としてペロブスカイト構造を有する化合物の晶出が期待できる $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 二元系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 二元系および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 二元系を取り上げ、FZ炉による溶解・一方向凝固を行い、共晶反応の有無の確認と凝固組織の解析を行う。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Yb}_3\text{O}_5\text{O}_{12}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SmAlO}_3$ 系について、凝固速度の変化による組織微細化の可能性を調べる。超高温材料として有望な組成系については、(1) 高温曲げ強度、(2) 組織の熱安定性、(3) 耐酸化性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) FZ炉の立ち上げ

新規に設置した小型赤外線加熱単結晶育成装置(キャノンマシナリー(株)製 D-S S)を用いて $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Er}_2\text{O}_3$ 系の共晶組成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Er}_2\text{O}_3=81:19$ (モル比)を溶解し、一方向凝固を行った。その結果、凝固条件(回転速度、凝固速度)を適正化することにより単結晶化が可能であることが分かった。FZ炉で溶解して製造した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Er}_2\text{O}_3$ のインゴットの中央部断面組織を図1(a)に、比較のためブリッジマン法によって製造された断面組織を図1(b)に示す。図(a)と図(b)の比較から明らかのように、いずれも製造法で製造したのも象形文字状の組織となっている。XRDおよびEDAX分析の結果、組織の黒い相は Al_2O_3 相、灰色の相は $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の化合物である。これよりFZ炉によるMGC材料化が可能であることが分かった。

(2) ペロブスカイト構造の化合物相を含む組成系の探索

新規組成系として $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Sm}_2\text{O}_3$ 二元系、

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Nd}_2\text{O}_3$ 二元系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/La}_2\text{O}_3$ 二元系の共晶組成を溶解し、共晶反応が存在することを確認し、真の共晶組成を探索した(平衡状態図の共晶組成からはずれている)。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Sm}_2\text{O}_3$ 系において構成相は Al_2O_3 相とペロブスカイト構造の SmAlO_3 相であること、

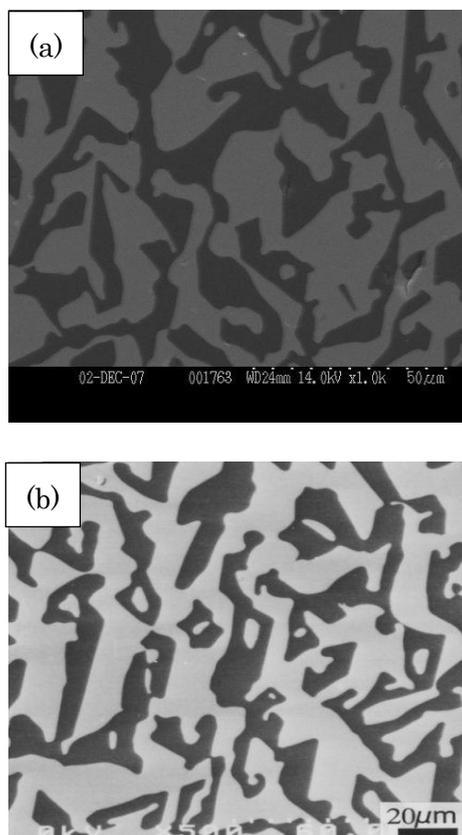


図1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 二元系の断面組織
(a) FZ炉による溶解・一方向凝固組織
(b) ブリッジマン法による溶解・一方向凝固組織

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Nd}_2\text{O}_3$ 系において Al_2O_3 相とペロブスカイト構造の NdAlO_3 相であること、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/La}_2\text{O}_3$ 二元系においては、 Al_2O_3 相とペロブスカイト構造の LaAlO_3 相であることを XRD および HRTEM により明らかにした。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Nd}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/La}_2\text{O}_3$ 系においては、凝固条件(凝固速度、回転数、溶解温度)を変えてもクラックをなくすことができなかったため、MGC材料化を断念した。クラックが発生する主原因は構成相の熱膨張係数の差が大きいためと推定される。

(3) 凝固速度の変化による組織の微細化
FZ炉を用いて、凝固速度の変化による微細化の可能性を調べた。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SmAlO}_3$ 二元系においては凝固速度を 5, 10, 20 mm/h r に

変化させると、凝固速度が速いほど組織

は微細化するが、不均一性が大きくなる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 二元系においては凝固速度を 1 mm/h から 200 mm/h まで広範囲に変化させ、凝固速度と組織サイズの関係を詳細に調べた。凝固速度を速くすると組織が微細になり、 200 mm/h で最も微細な組織が得られた。しかし、組織の形状は複雑に変化し、 20 mm/h 以上ではコロニー組織が観察された。凝固速度を速くすると組織は微細になるが、一方でコロニー組織が形成され不均一になる。図2に凝固速度とインゴット断面の組織サイズの関係を示す。組織サイズは凝固速度を速くするほど小さくなり、Jackson-Hunt モデルによって導かれる $\lambda \propto V^{-1/2}$ (λ : 共晶間隔、 V : 凝固速度) の関係が成り立つ。多くの金属合金で上記の関係が成り立つことが認められている。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 二元系においても凝固速度 $5\text{ mm/h} \sim 200\text{ mm/h}$ の範囲でこの関係が成り立つことを確認した。組織を微細化するためには凝固速度を速くすることが効果的である。

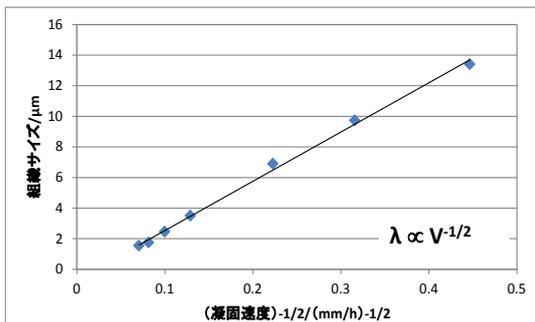


図2 凝固速度と組織サイズの関係

(4) 特性の評価と解析

①破壊靱性値

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 二元系の室温における破壊靱性値を測定した。測定は IF 法により JIS R 1607 に示してある次式により評価した。

$$K_c = 0.018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^2} \right) = 0.026 \frac{E^{1/2} P^{1/2} a}{C^2}$$

K_c : 破壊靱性値 ($\text{Pa m}^{1/2}$)

E : 弾性率

HV : ビッカース硬さ (Pa)

P : 押込荷重 (N)

C : クラック長さの平均の半分 (m)

a : 圧こんの対角線長さの平均の半分 (m)

凝固速度を $1\text{ mm/h} \sim 200\text{ mm/h}$ に変化させた場合の凝固速度と破壊靱性値 ($\text{MPa m}^{1/2}$) と関係を図3に示す。破壊靱性値は凝固速度が大きくなるほど大きくなる。すなわち組織サイズが微細なほど破壊靱性値は向上する。したがって、固液界面付近の温度勾配を大きくすること、第三酸化物の微量添加などの複合効果により、凝固速度をさらに早くすることにより、さらなる破壊靱性値の向上が期待できる。ちなみに、凝固速度 200 mm/h における $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 二元系の破壊靱性値は、先進セラミックスになかで最も破壊靱性値の高い Si_3N_4 の $6\text{ MPa m}^{1/2}$ に匹敵する値である。

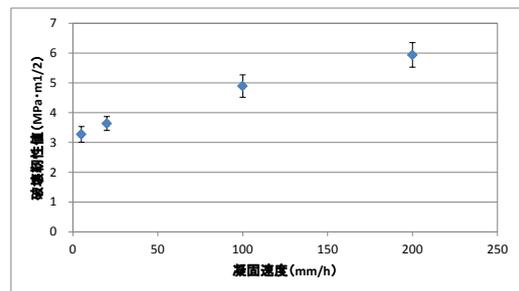


図3 破壊靱性値と凝固速度の関係

②高温曲げ強度

(株) 超高温材料研究センター岐阜事業所において、有望な組成系である $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ 二元系の 1600°C における高温曲げ試験を行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ 二元系MGCの 1600°C における応力-変位曲線を図4に示す。比較材として同一組成・同一構成相 (Al_2O_3 相および SmAlO_3 相) の焼結複合材料の結果も示してある。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ 二元系MGC材料は顕著な塑性変形を示した後、曲げ強度 $710 \sim 760\text{ MPa}$ で破壊するのに対して、焼結複合材料は低応力で塑性変形をし、その応力は 11.4 MPa である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ 二元系MGC材料の方が格段に高く約60倍以上の高温曲げ強度を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ 二元系MGC材料は Al_2O_3 単結晶と SmAlO_3 単結晶とが鎖状構造をとっている (今後 EBSD 解析による結晶方位の解析により同定が必要である。) に対して焼結複合材料は多結晶体であることと密接に関係している。すなわち、多結晶体である焼結複合材料は 1600°C において結晶粒の回転や結晶粒界すべりにより容易に塑性変形するのに対

して、MGC材料は鎖状構造のため結晶粒の回転や結晶粒界すべりが起こらず、構成相の高い強度がMGC材料の高温強度に反映されたものと推察される。

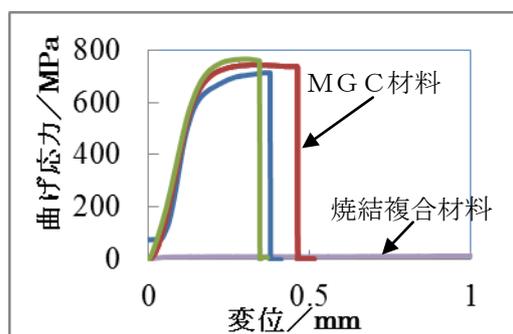


図4 Al₂O₃/SmAlO₃系MGC材料および焼結複合材料の1600°Cにおける曲げ試験の応力-変位曲線

③耐酸化性

1600°C大気中におけるAl₂O₃/SmAlO₃二元系MGC材料と先進セラミックスSi₃N₄の耐酸化性の比較を行った。耐酸化性は1600°Cの大気中に所定の時間暴露試験を行い、その後の重量変化より評価した。MGC材料は1600°C大気中500時間保持後でもほとんど重量変化がない。これに対して、比較材として用いたSi₃N₄は1600°C大気中100時間の暴露試験で大幅な重量の減少が起こり不安定性を示した。

④組織の熱安定性

Al₂O₃/SmAlO₃二元系MGC材料の1600°C大気中における組織の変化を図5に示す。同一組成で同一構成相(Al₂O₃相、SmAlO₃相)を持つ焼結複合材料の結果も示してある。MGC材料は1600°C大気中に500時間保持しても組織は全く粒成長していないのに対して、焼結複合材料の組織の粒成長が著しく不安定であることがわかる。さらに随所にポアが存在し、強度の低下が容易に予想される。

1600°C大気中における組織サイズと暴露時間との関係を示した図6から上記のことが定量的に理解できる。すなわち、焼結複合材料は1600°C大気中において約200時間の暴露試験で著しい粒成長を示しているのに対して、Al₂O₃/SmAlO₃二元系MGC材料はほとんど粒成長を示さない。Al₂O₃/SmAlO₃二元系M

G C材料は1600°Cにおいて組織は安定であり高温構造材料として優れた特性を有している。

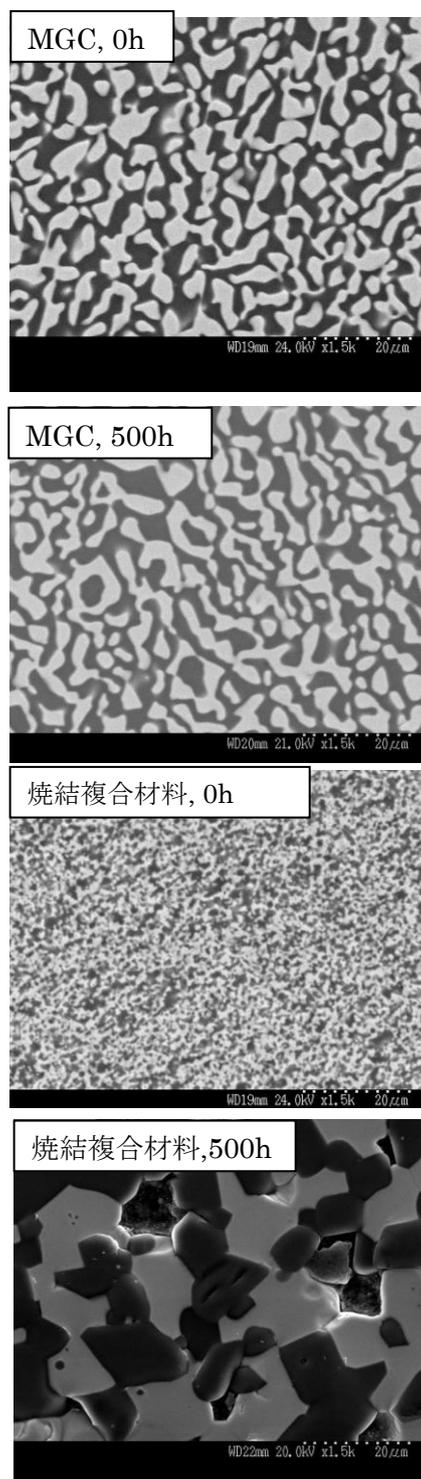


図5 1600°C大気中におけるAl₂O₃/SmAlO₃二元系MGC材料および同一組成の焼結複合材料の組織の熱安定性

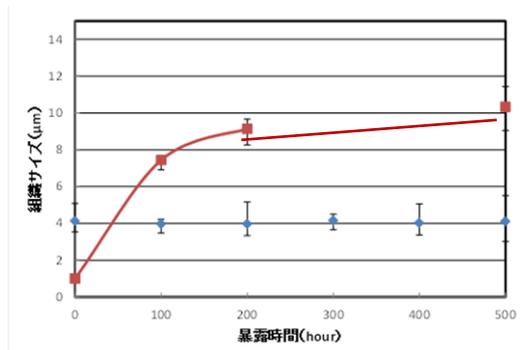


図6 1600°C大気中における組織サイズの変化と暴露時間の関係

- ◆ : Al₂O₃/SmAlO₃系MGC材料、
- : 同一組成の焼結複合材料

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 和久芳春、希土類酸化物を用いたMGC (Melt Growth Composite) 材料の開発、セラミックス、査読無、46巻、2011、51-55
- ② 和久芳春、超高温構造材料としてのバルク酸化物共晶体の開発、セラミックス、46巻、2011、673-678

[学会発表] (計4件)

- ① 藤原七月、和久芳春、吉延匡弘、Al₂O₃/Sm₂O₃ 共晶セラミックスの高温特性、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2011年9月21日名古屋大学 (名古屋市：東山キャンパス)
- ② 藤原七月、和久芳春、吉延匡弘、一方向凝固 Al₂O₃/Sm₂O₃ 共晶セラミックスの製造と高温特性、日本金属学会 2012年秋季 (第151回) 大会、2012年9月18日、愛媛大学 (松山市：城北キャンパス)
- ③ 藤原七月、和久芳春、吉延匡弘、一方向凝固 Al₂O₃/Sm₂O₃ 共晶セラミックスの組織と高温特性、日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部講演大会、鳥取大学 (鳥取市：鳥取キャンパス)、2012年8月9日
- ④ Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa and H. Yasuda, High Temperature Characteristics of Unidirectionally Solidif

ied Al₂O₃/GAP Eutectic Composites with a novel Microstructure, Thermec' 2011, August 1-5, 2011, Quebec Canada

[図書] (計1件)

- ① Yoshiharu Waku, INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER, Advances in GAS TURBINE TECHNOLOG, 2011, 371

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：セラミックス複合材料
 発明者：和久芳春、藤原七月
 権利者：島根大学
 種類：特許
 番号：特願 2013-040336
 出願年月日：2013.03.01
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和久 芳春 (WAKU YOSHIHARU)
 島根大学・総合理工学研究科・教授
 研究者番号：80457176

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉延 匡弘 (YOSHINOBU MASAHIRO)
 島根大学・総合理工学研究科・准教授
 研究者番号：40273924

森戸 茂一 (MORITO SHIGEKAZU)
 島根大学・総合理工学研究科・准教授
 研究者番号：00321242

西郡 至誠 (NISHIGORI SHIJIYO)
 島根大学・総合科学研究支援センター・准教授
 研究者番号：50273917