

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(プロジェクト名)「耐熱材料・鉄鋼リサイ
クル高性能材料」
課題名「界面機能化に基づく MoSi_2 基
Brittle/Brittle 複相単結晶超耐熱材料の開発」

終了報告書

研究開発期間 平成23年3月～令和2年3月

研究開発代表者: 乾 晴行
(京都大学大学院工学研究科、教授)

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：京都大学 教授 乾 晴行

研究開発課題名：界面機能化に基づく MoSi_2 基 Brittle/Brittle 複相単結晶超耐熱材料の開発

1. 研究開発の目的

近年の日本国内での CO_2 総排出量(約 13 億トン)の約 30%が火力発電に関連していることを考慮すれば、火力発電など燃焼システムの熱効率を向上させることが、最も現実的な CO_2 削減策であると言える。燃焼システムの熱効率の向上には、燃焼温度、すなわち、タービン入口ガス温度を上昇させることが最も有効であり、その実現にはタービン動・静翼材として従来材料より高温強度に優れた新たな耐熱材料の創成が必須である。重工業企業の試算によると、燃焼温度 1700°C 級のガスタービンでは、冷却した場合に比べ、もし、無冷却で使用すれば熱効率は 5%も向上する。国内のすべての発電所でこのガスタービン無冷却化が実現すれば、日本国内の CO_2 総排出量の 2.4%の削減が可能となり、低炭素化社会の実現へ大きく寄与することができる。さらなる二酸化炭素ガス排出削減には、将来的には、燃焼温度 $1700\sim 1800^\circ\text{C}$ 級のガスタービンを目指すべきで、これを可能にする高温強度に優れた新たな耐熱材料の創製を目指す。

2. 研究開発の概要

(1)内容:

本研究では「 1700°C 超級ガスタービンの無冷却化」を究極の目的として、これを実現するための超高温構造材料、 Mo ダイシリサイド基複相単結晶材料の開発とその実用部材化プロセス開発を行った。基軸材料として融点が 2000°C を超え、軽量(比重 6.2 g/cm^3)かつ耐酸化性に優れた遷移金属シリサイド MoSi_2 を選定し、熱安定性に優れる Mo_5Si_3 との共晶ラビリンス合金を開発対象とし、Brittle-Brittle 複相材料という新規なコンセプトの下、実験、理論計算、シミュレーションの緊密な連携のもと合金開発を行った。合金開発の目標は、最終的には、現行の実用耐熱合金である Ni 基超合金がその耐用温度である 1100°C で持ち得る、熱安定性、高温強度、クリープ特性を 1400°C でも持つ材料の開発である。また、このような優れた材料特性を有する合金を獲得するとともに、その実用を見据えて部材成形プロセスの確立に関する研究も行った。

(2)成果:

ラビリンス合金は、2 相が方位関係をもって共晶組織を形成し晶出するが、ラビリンス異相界面のエネルギー制御により 2 相微細組織の熱安定性や力学特性の向上をもたらす合金種の探索を実験、第一原理計算、フェーズフィールドシミュレーションから行った。合金元素が両相に固溶し格子ミスフィット制御が可能なグループ 1 と殆ど固溶せず界面偏析し、組織微細化するグループ 2 の 2 種に大別でき、「これらを複合添加することで、格子ミスフィットが大きくクラックの優先経路を形成しながら、それを微細に分散することができる」という指導原理を得て、 Ni 基超合金がその耐用温度である 1100°C で持ち得る、熱安定性、高温強度、クリープ特性を 1400°C でも持ち、破壊靱性値も $8\text{MPam}^{1/2}$ を超える優れた材料特性を有する材料の開発に成功した。部材成形プロセス開発では、ラビリンス単結晶合金の 2000°C 近い高融点を持つことから、積層造形(3D プリンター)法に着目し、新規ガスアトマイズプロセスで、粉末製造技術を開発するとともに、微細かつ基板結晶と同じ結晶方位を引き継ぐ超微細ラビリンス組織を形成する積層造形技術の開発に成功した。

(3)今後の展開:

ラビリンス単結晶合金の合金開発はほぼ終了しており、製造プロセスとしての積層造形プロセスもほぼ確立されている。しかし、現状はすべてラボスケールの小さな試験片で行っているものであり、今後は実用を見据えた大型部材の作製プロセス研究に展開する必要がある。

○Report summary (English)

Principal investigator: Kyoto University, Professor Haruyuki Inui

R & D title: Development of MoSi₂-Based Brittle/Brittle Single-Crystalline Ultra High-Temperature Structural Materials through Functionalization of Interphase Boundaries

1. Purpose of R & D

The most realistic solution for the reduction of CO₂ gas emission is to increase the thermal efficiency of many combustion systems such as thermal power generation, when referring to the fact that about 30% (1.3 billion tons) of the total CO₂ gas emission in Japan is from power plants of thermal power generation. The most efficient way to realize the increase in the thermal efficiency of combustion systems is to increase the combustion temperature as expressed with the turbine inlet temperature for gas turbine systems and for that purpose, new materials that exhibit high-temperature thermal and mechanical properties much better than materials already existing as turbine blade and vane materials are badly needed to be developed. According to calculation by a heavy industry company in Japan, the thermal efficiency is expected to increase by as much as 5% if these high-temperature structural materials are used without cooling in comparison with cooling in a gas turbine with the inlet temperature of 1700°C. If no cooling of high-temperature structural materials in gas turbine systems is realized in all thermal power plants in Japan, 2.4% of the total CO₂ gas emission of Japan will be reduced, and eventually this may contribute significantly to the realization of low-carbon emission society. New gas turbine systems with the high combustion temperature of 1700~1800°C must be realized in the future for considerably reducing the CO₂ gas emission, and we aimed at developing a new ultra high-temperature materials compatible to this purpose.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

We have conducted investigation on alloy and process development of MoSi₂-based brittle/brittle single-crystalline ultra high-temperature structural materials through functionalization of interphase boundaries with the ultimate goal of the realization of no cooling of high-temperature structural materials in gas turbine systems. The base material is MoSi₂ with the melting temperature more than 2000°C, light weighted (specific weight 6.2 g/cm³) and excellent oxidation resistance, and Mo₅Si₃ is chosen to form an eutectic with MoSi₂ with a labyrinth microstructure of high thermal stability. Alloy development was made under a new concept of the combination of brittle materials makes the alloy stronger and tougher, through close cooperation of experiments and theoretical calculations. The final goal of alloy development is to realize a new material that possesses the 1100°C materials properties (thermal stability, high-temperature strength and creep strength) of Ni-based superalloys even the temperature is increased to 1400°C. Process development was also made for additive manufacturing in anticipation of the realization of their practical uses.

(2) Achievements:

Alloying elements that can increase the thermal stability and mechanical properties of the two-phase eutectic labyrinth microstructure were searched first in a close cooperation of experiment and theoretical calculation and phase-field calculation. Alloying elements were categorized into two groups; Group 1 consisting of those solve into both phases through which lattice misfit control is possible and Group 2 consisting of those do not solve much in any of the two phases but segregate at the interphase boundary through which refining the labyrinth microstructure is possible. From this result, a new guiding principle that ‘co-alloying of Groups 1 and 2 elements makes the material stronger and tougher’ is emerged. We successfully developed MoSi₂-based materials that possess 1100°C materials properties (thermal stability, high-temperature strength and creep strength) of Ni-based superalloys even at 1400°C. Moreover, the toughness of the developed alloys exceeds 8MPam^{1/2}. Process development was also successful in that a new gas atomize process for powder fabrication was developed for subsequent additive manufacturing are obtained with the efficiency of 40% and that a new technique is developed by which an eutectic single crystal but with much finer microstructure is obtained by seeding.

(3) Future developments:

Alloy and process developments are both almost completed. But, this is the result of small specimens of laboratory size. For practical uses of the developed materials with excellent materials properties, further research is needed to manufacture the larger-size materials.