

補助事業番号 2019M-110

補助事業名 2019年度Zr-Al-Si基耐熱コーティング開発のための状態図的検討補助事業

補助事業者名 東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻 関戸信彰

## 1 研究の概要

二酸化炭素の排出量削減のためには、発電システムや航空機のジェットエンジンの効率向上が不可欠である。その実現には、既存の耐熱材料よりも軽くて耐熱性の高い新素材が必要となる。本研究は、次世代の軽量耐熱性材料である炭素繊維強化炭素複合材料に着目し、その欠点である高温で酸素と反応しやすいという性質を、基材表面をコーティングすることで克服するための基礎研究である。コーティング材料の候補としてZr-Al-Si系合金を選択し、同合金系の相平衡と耐酸化特性を評価した。Zr-Al-Si三元系における液相面投影図を決定するとともに、大気中1200°Cで良好な耐酸化性を示す合金組成を探索し、Zr-Al-Si系合金が次世代耐熱材料の有力な候補になり得ることを明らかにした。

## 2 研究の目的と背景

地球温暖化は、化石燃料が大量に消費され、多量の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)が大気中に排出されることで引き起こされると云われている。日本は世界屈指のCO<sub>2</sub>排出国であるため、その削減が強く求められている。日本における分野別のCO<sub>2</sub>排出量を見ると、発電分野が最も多く、全体の約40%を占める。しかしながら、2011年の震災以降、原子力発電所の稼働率は極めて低い状態にあり、火力発電への依存度が更に高くなっている。すなわち、現在の日本は、震災前よりもCO<sub>2</sub>を排出しやすい体質へと変わってしまった。近年、太陽光発電などの自然エネルギーを利用した発電システムが推進されているが、自然エネルギー由来の発電量は総電力の高々数%であり、さらに、自然エネルギーを利用した発電は、その発電量が天候に大きく左右されるため、安定的にエネルギーを供給できない。よって、現時点においては、石炭や天然ガスをエネルギー源とする従来型の火力発電システムを高効率化することが、CO<sub>2</sub>を削減する最も有効な手段である。

ガスタービンの効率は、ガス燃焼温度が高いほど、また動翼が軽いほど向上する。炭素繊維強化炭素複合材料(C/Cコンポジット)は軽量であり、高温強度に優れる魅力的な素材である。しかし、高温大気中で酸素と反応して減耗する(以降「酸化」という)性質があり、これが同素材を高温環境下で使用するための大きな障害となっている。もし、高温での酸化現象を抑制することができれば、現在ガスタービンの動翼に用いられているNi基超合金をC/Cコンポジットで代替することが可能となり、発電効率の飛躍的向上が期待できる。そのためには、C/Cコンポジットに適合可能な耐酸化コーティング材料(酸素の侵入を遮断するために表面に塗布する被覆材料)の開発が不可欠である。

新規コーティング材料に求められる特性の一つに、炭素(C)との化学的安定性が高いこと、すなわち熱力学的に平衡することが挙げられる。ZrCはCと熱力学的に平衡し、融点が高

く (3532°C)、熱膨張係数も炭素のそれと比較的近いことから、C/Cコンポジットに対するコーティング材料として有望である。しかし、現在までの研究によって、ZrC単体では耐酸化性（酸素と反応せずに減耗されない性質）が不十分であることが分かっている。そこで本研究は、C/C基材をZrCで被覆し、さらにその上を耐酸化性に優れる合金で被覆する、二層構造のコーティングシステムを検討する。耐酸化コーティングに求められる条件は、ZrCと相平衡すること、そして保護性酸化被膜を形成することであるので、ZrにAlやSiなど保護性酸化皮膜の形成元素を添加した合金が候補となる。しかしながら、Zr-Al-Si-C四元系はおろか、Zr-Al-Si三元系ですら相平衡に関する知見が不十分である。そこで本研究では、Zr-Al-Si三元系合金の相平衡を調べるとともに、保護性酸化皮膜が形成される合金組成の条件を調査し、Zr-Al-Si合金の適用性を評価することを目的とした。

### 3 研究内容

#### (1) Zr-Al-Si三元系における液相面投影図の解明

種々の組成を有するZr-Al-Si合金を、アーク溶解法で作製した。本研究で作製した合金の組成を表1に示す。電子顕微鏡 (SEM・EDS) を用いた組織観察と構成相の局所組成分析、ならびにX線回折による構成相の結晶構造解析から、各合金における初晶(最初に凝固する相)を同定した。Zr-Al-Si三元系においては、初晶域として、Zr固溶体相、Zr<sub>2</sub>Si相、Zr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相、Zr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>相、Zr<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>相、ZrSi相、ZrSi<sub>2</sub>相、Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>相、Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>相、Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>相、ZrAl<sub>2.7</sub>Si<sub>0.3</sub>相、Si相、Al相の13領域が存在することを明らかにした。さらに、Zr-Si、Zr-Al、Al-Siの各

表1: 本研究で作製した合金の組成

試料番号	合金組成 (原子%)		
	Zr	Si	Al
1	79	10	11
2	70	20	10
3	61	30	9
4	54	43	3
5	41	51	8
6	30	60	10
7	20	70	10
8	75	12	13
9	65	17	18
10	53	29	18
11	39	43	18
12	23	56	21
13	10	69	21
14	69	5	26
15	64	10	26
16	51	20	29
17	36	36	28
18	64	5	31
19	59	5	36
20	55	5	40
21	51	10	39
22	40	20	40
23	46	10	44
24	40	15	45
25	48	5	47
26	39	10	50
27	35	15	50
28	10	40	50
29	30	10	60
30	25	15	60
31	15	25	60
32	10	10	80

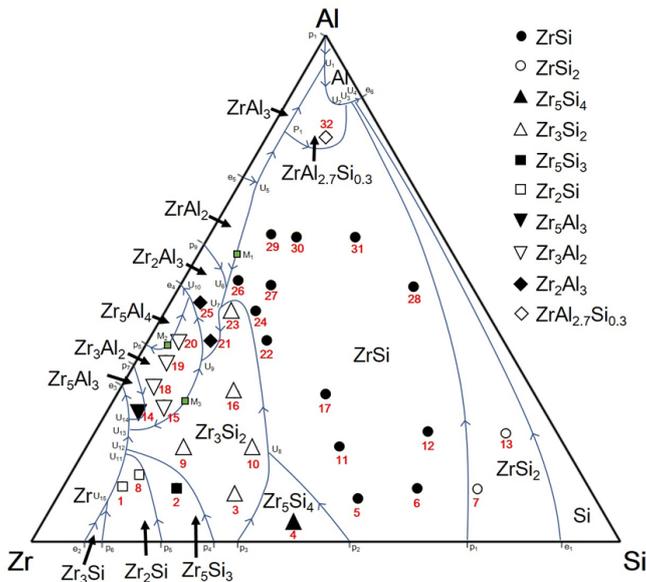


図1: 本研究で決定した Zr-Al-Si 三元系の液相面投影図

二元系状態図から不変反応点の満たすべき温度条件を検討し、液相面投影図を図1の様に決定した。この図は、重要な相平衡情報の一つであるとともに、実際にコーティング層を溶射プロセスで形成させる際にも有用である。

## (2) 耐酸化性を示す合金組成の探索

合金の耐酸化性を、大気中で1200°C/24時間の酸化試験で評価した。Siの濃度が高い試料#7、#12、#13は、良好な耐酸化性を示したが、その他の合金は耐酸化性が不十分であると判断された。最も優れた耐酸化性を示した試料#7において、酸化後の断面を観察した結果を図2に示す。ZrSi<sub>2</sub>とSiの二相からなる基材の表面に、約10μmのα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）層が形成されていることが分かった。Al濃度はSi濃度の1/7程度であるにも拘わらず、最表面に緻密なアルミナが形成していることは大変興味深い。今後はそのメカニズムを追究することで、さらに性能の良い合金開発が可能になると期待される。

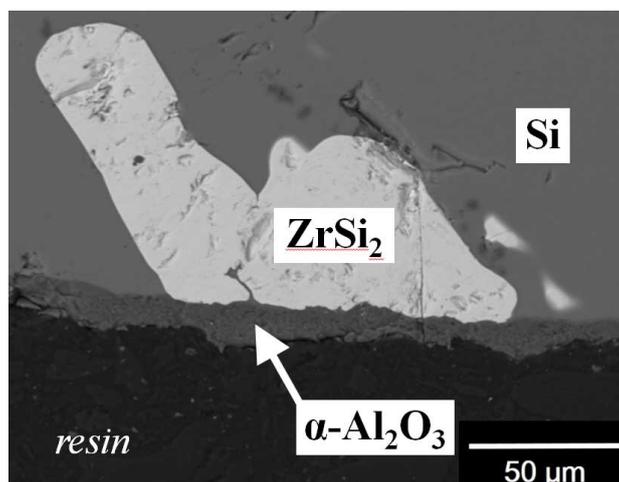


図2: 1200°C/24hの大気中で酸化させたZr<sub>20</sub>Si<sub>70</sub>Al<sub>10</sub>(試料#7)合金の断面組織。

## 4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本事業で開発したコーティング材料がさらに改良されて、炭素材料やSiC材料への適用が可能となれば、航空機用のジェットエンジンやガスタービンなどの効率が飛躍的に向上し、CO<sub>2</sub>排出量削減や化石燃料の消費量低減に大きく貢献できる。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

炭素繊維強化炭素複合材料に対する耐酸化コーティング材に、遷移金属の炭化物を含む多層コーティング材料に着目する点に新規性がある。本研究で着目するZrClは、融点が高く高温強度に優れるものの、耐酸化性が不十分であり、それを克服する合金設計を行うための状態図情報が不足している。本研究は、その様な基礎的知見の獲得を目指した研究であり、今

幅広い組成範囲での知見が得られたため、学術的価値が高い。また、優れた耐酸化性を示した合金におけるAl濃度はSi濃度の1/7程度であるにも拘わらず、最表面に緻密なアルミナが形成していることは大変興味深く、今後はそのメカニズムを追究することで、さらに性能の良い合金開発が可能となると考えられる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

無し（投稿論文準備中）

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

無し

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

無し

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名 : 東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻  
(トウホクダイガクダイガクインコウガクケンキュウカ チノウ  
デバイスザイリョウガクセンコウ)

住 所 : 〒980-8579  
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02

担 当 者 : 准教授 関戸 信彰 (セキド ノブアキ)

E - m a i l : sekido@material.tohoku.ac.jp

U R L : <http://www.material.tohoku.ac.jp/~uhtm/sekido/funds.html>