

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域(プロジェクト名)「低 CO2 排出型次世代
火力発電用新規耐熱材料の開発」
課題名「MoSiB 基超高温材料の先進的デザインと
鋳造プロセスの確立」

終了報告書

研究開発期間 平成25年10月～平成31年 3月

研究開発代表者:東北大学工学研究
科

教授 吉見 享祐

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：東北大学 教授 吉見 享祐

研究開発課題名：MoSiB 基超高温材料の先進的デザインと鑄造プロセスの確立

1. 研究開発の目的

二酸化炭素排出量を抑制し低炭素化を推進する一方で、熱機関であるガスタービンの高出力化を達成することは、世界規模で安定的な電力供給や物流システムを確立するために必要不可欠である。これを実現するために、従来のシステムよりも高い温度でかつ無冷却で操業可能な先進ガスタービンによる新規なエネルギー変換システムが待望されている。高圧タービン動翼に使用されている Ni 基超合金の耐熱性能は限界を迎えつつあり、既存のエネルギー変換システムではもはや飛躍的な高効率化は望めない。そこで、Ni 基超合金の耐熱性能を凌駕する、新しい MoSiB 基超高温材料を開発し、新規高効率エネルギー変換システムの創製に資することを本研究開発の目的とする。加えて、新材料創製に向けて技術的課題となる鑄造プロセスに対して、研究室レベルでの検討を併せて行うことを目的とする。

2. 研究開発の概要

(1)内容: Mo-Si-B 基合金に TiC を添加した合金をベースに、優れた材料特性を得るための材料設計を実験と計算から推進する。実験的には、研究室内のアーク溶解炉により異なる合金組成や種々の元素を添加した合金を試作し、マイクロ組織の解析から相安定性やマイクロ組織形成過程などを調査する。また第一原理計算結果に基づいて、構成相の熱力学的、あるいは弾性論的な考察を行う。試作した合金に対しては、室温における密度や弾性率、破壊靱性を実験的に調査するほか、超高温域における融点、圧縮強度、クリープ強度、熱膨張、酸化挙動を同じく実験的に調査し、その耐熱性能を評価する。

一方、アーク溶解+ドロップキャスト、プラズマ溶解+下方引抜き凝固、さらに高周波溶解+傾角鑄造の溶解鑄造技術を段階的に導入し、大型鑄塊の作製に挑戦する。また、開発合金のフィージビリティ研究として、摩擦攪拌接合用ツールを試作し Inconel 600 の摩擦攪拌接合に供する。さらに、耐酸化コーティングの可能性について検討する。

(2)成果: 65Mo-10Ti-5Si-10C-10B (at%)合金、通称 第1世代モシブチック合金を開発した。この合金は、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 (通称 T_2 相)、TiC の三相からなり、密度が約 8.8 g/cm^3 で Ni 基単結晶超合金と同レベルに軽量化が達成された。融点は、固相点が約 1720°C 、液相点が約 1920°C であった。超高温引張クリープ実験によって、この合金の負荷応力 137 MPa 、破断寿命 1000 時間を与える耐熱温度は約 1360°C であることが示された。また、室温破壊靱性は、 $18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ を超える優れた値を示した。この合金の優れた機械的性質は、Mo 固溶体のマイクロ組織因子に加え、 T_2 相の結晶成長と合金内の幾何学的配置に由来することが示唆された。高温酸化に関しては、Cr のマクロ添加や Ti_5Si_3 の導入によってペスト現象の抑制を含む耐酸化性の劇的な改善が見られた。

開発した第1世代モシブチック合金製の摩擦攪拌ツールで、Inconel 600 に対して良好な摩擦攪拌接合能が実証され、この合金の様々な(超)高温用途の可能性が示された。

(3)今後の展開:

第1世代モシブチック合金や耐酸化性を改善した次世代モシブチック合金の、(超)高温用途の開拓を進める。また、粉末素材の大量生産など産業化に向けて製造プロセスの開発について検討する。さらに、Ni 基超合金との組合せや複合化を模索し、超高温場利用の科学と技術を醸成する。

○Report summary (English)

Principal investigator: Tohoku University, Professor Kyosuke YOSHIMI

R & D title: Establishment of advanced design and casting process of MoSiB-based ultrahigh-temperature material

1. Purpose of R & D

Achieving high power output of gas turbines while suppressing CO₂ emissions and promoting low carbonization is essential for establishing stable power supply and distribution system on a global scale. In order to achieve this, a new energy conversion system using advanced gas turbines that can be operated at a higher temperature than conventional systems without a cooling system is desired. The heat resistance of Ni-based superalloys used for high-pressure turbine blades is approaching its limit, and existing energy conversion systems are no longer expected to achieve dramatic improvement in efficiency. Therefore, the purpose of this project is to develop a new MoSiB-based ultrahigh-temperature material that surpasses the heat resistance of Ni-based superalloys and contribute to the creation of a new high-efficiency energy conversion system. In addition, we aim to study casting process at the laboratory level, which is one of technical issues toward the creation of the new material.

2. Outline of R & D

(1) Contents: Based on the TiC-added Mo-Si-B alloy, we drive forward the material design to obtain excellent material properties through experiments and calculations. Experimentally, different alloy compositions and alloys with various additional elements were prepared by arc-melting, and phase stability and microstructure formation process were investigated through microstructure analysis. Based on the first-principles calculation results, thermodynamics and/or elasticity of the constituent phases will be considered. We experimentally examined the melting point, compressive strength, creep strength, thermal expansion, and oxidation behavior of the prototype alloys in the ultrahigh temperature range and evaluate their heat resistant properties as well as experimentally examining their density, elastic moduli and fracture toughness at room temperature.

On the other hand, we will apply the melting and casting techniques of arc melting + drop casting, plasma melting + downward drawing solidification, and high frequency melting + tilt casting step by step to challenge the production of large-scale ingots for the developed alloy. Furthermore, as a feasibility study of the developed alloy, a friction stir welding tool is prototyped and used for Inconel 600 friction stir welding. The possibility of oxidation resistant coating also will be examined.

(2) Achievements: We have developed a 65Mo-10Ti-5Si-10C-10B (at%) alloy, the so-called 1st generation MoSiBTiC alloy. This alloy consists of Mo solid solution, Mo₅SiB₂ (so-called T₂ phase), and TiC three phases, and has a density of about 8.8 g/cm³, which has achieved the same weight level as Ni-based SX superalloys. Regarding the melting points, the solidus point is about 1720°C and the liquidus point is about 1920°C. Ultrahigh temperature tensile creep experiments have shown that the alloy has the heat resistant temperature of about 1360°C which is given by the applied stress of 137 MPa and the rupture time of 1000 hours. The room temperature fracture toughness experiments also have shown an excellent value exceeding 18 MPa·m^{1/2}. As for high temperature oxidation, dramatic improvement of oxidation resistance including the suppression of the pest phenomenon was observed by macro-adding Cr and introducing Ti₅Si₃.

The friction stir tool made from the 1st generation MoSiBTiC alloy has shown good friction stir welding capability for Inconel 600, demonstrating the potential of this alloy for various (ultra) high temperature applications.

(3) Future developments: We will drive forward (ultra) high temperature applications for 1st generation MoSiBTiC alloy and its next generation with improved oxidation resistance. In addition, we will study the development of manufacturing processes for industrialization such as mass production of powder materials. Furthermore, we will explore the combination with Ni-based superalloys and cultivate the science and technology for the usage of a ultrahigh temperature field.