

## 解説

## 融液成長複合材料(MGC : Melt Growth Composite)の展開

中川成人\*

株式会社超高温材料研究センター, 755-0001 山口県宇部市大字沖宇部 573-3

## Evolution of Melt Growth Composite

Narihito NAKAGAWA\*

Japan Ultra-High Temperature Materials Research Center, 573-3 Okiube, Ube, Yamaguchi 755-0001

Received May 8, 2017; E-mail: nakagawa@jutem.co.jp

Melt growth composites (MGC) have a microstructure, in which continuous networks of single-crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases and single crystal oxide compounds YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), GAP (GdAlO<sub>3</sub>) interpenetrate without grain boundaries. Therefore, the MGC materials have excellent high temperature strength characteristics, creep resistance, superior oxidation resistance and thermal stability in the air at very high temperature. Accordingly, the MGC material is expected to be widely used in mechanical engineering at very high temperatures in the future.

Key Words: Eutectic, Oxide, Composite Material, High Temperature Strength, Thermal Resistance

## 1. はじめに

酸化物セラミックスの中でも  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) 等の単結晶は、他の高温材料と比較して、優れた高温クリープ強度を有する[1]ことから、酸化物単結晶繊維の開発[2]やそれを強化材として用いた酸化物基複合材料[3]の研究等が盛んに行われている。しかしながら、高温構造材料として最も重要な特性の一つとされている高温クリープ特性は、構成相の結晶構造や結晶方位などの結晶学的性質や粒子径、粒界などの微細構造に依存するばかりではなく、複合材料の場合には構成相同士の界面構造にも大きく影響される。従って、1773 K を超える温度領域で安定して使用し得る材料を開発するためには、結晶粒界の存在しない熱力学的に安定な組織構造、界面構造を有する材料を開発する必要がある。

このような観点から、著者らは 1773 K 以上の空気中で安定して使用できる高温構造材料の開発を目的に、酸化物原料を溶解し、一方向凝固法により融液からの共晶反応を利用して in-situ 酸化物共晶複合材料の製造及び高温強度特性に関する研究を行っている。これまで、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) 系 [4-7]、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (EAG) 系 [8-10]、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub> (GAP) 系[11]等の共晶複合材料[12-14]の製造を試み、単結晶同士が三次元的に連続して絡み合った新規な組織構造を実現することにより、従来の材料には見られなかったユニークな高温特性を有することを明らかにしてきた。そこで、本稿では、酸化物二元系の共晶として  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の代表的な組成系を選び、一方向凝固法により作製した直径  $\phi$  40mm × 高さ  $H$  70 mm サイズの  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系 Melt Growth Composite (MGC) 材料ならびに  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料についての特徴について、曲げ強度の温度依存性および 1973 K の空気中における組織の安定性などの特徴について述べる。また、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GdAlO<sub>3</sub> 系 MGC 材料について、一方向凝固時の温度勾配を変化させ、組織の微細化を試みた事例と共に組織サイズと高温強度との関係についての整理法を紹介すると共に、酸化物単結晶同士が複雑に絡み合った組織構造

を有する MGC 材料の今後の展開、可能性について述べる。

## 2. MGC 材料の製造方法

従来のセラミックスの殆どは粉末焼結法で製造されるため、その殆どは多結晶体である。Hilling によれば、ある温度  $T$  における多結晶体の強度は  $T/T_m$  に比例して低下するとされ、 $0.5T_m$  における強度は室温強度の約半分に低下すると言われている ( $T_m$ : 材料の融点) [15]。これは、高温での組成変形が主に結晶粒界における拡散によって支配され、粒界の回転や滑りが要因となるからである。このような高温における材料の塑性変形と破壊の特徴を理解した上で新しい観点からの酸化物セラミックスの組織制御が必要である。

## 2.1 結晶育成

これまでに公表された MGC 材料は、2 元系の 4 種類、3 元系の 2 種類がある。ここでは、それらの中でも代表的な組成、共晶温度ならびに得られる構成相を Table 1 に示す。構成相が  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とガーネット構造を有する複合酸化物からなる材料が 2 種類、同じく  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とペロブスカイト構造を有する複合酸化物からなる材料の 1 種類についての特徴を紹介する。

Table 1 Representative systems, composition and eutectic temperature of MGC materials.

Eutectic system	Combination ratio (mol%)	Eutectic temperature (°C)	Composition phase
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82/18	1810	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81/19	1810	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Er <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77/23	1760	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GdAlO <sub>3</sub>

## 2.2 製造方法

## 2.2.1 混合粉末の調整

市販の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末[住友化学工業(株)製, 商品名 AKP-30, 純度 99.99%]および Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末[信

越化学工業(株)製, 商品名  $Y_2O_3$ -RU,  $Er_2O_3$ -RU,  $Gd_2O_3$ -RU, いずれも純度 99.9 %]を Table 1 に示す配合比の割合でエタノールを用いて湿式ボールミルによって混合した。得られたスラリーからロータリーエバポレータを用いてエタノールを除去し, それぞれの混合粉末を得た。この混合粉末をモリブデン坩堝に仕込み, これを高周波誘導加熱により予備溶解し, 外径  $\phi$  50 mm  $\times$  長さ  $L$  200 mm  $\times$  肉厚  $T$  5 mm のモリブデン鋳型に鋳込んでインゴットを作製した。このインゴットを一方方向凝固することによって MGC 材料を得られる。

### 2.2.2 一方方向凝固

製造は(株)超高温材料研究センター: JUTEM 設置の大容量結晶制御合金試作設備(ブリッジマン法)を用いて行った。Fig.1 に製造の概略図を示す。予備溶解後のインゴットを, 真空チャンバー内にセットした内径  $\phi$  40 mm  $\times$  長さ  $L$  200 mm  $\times$  肉厚  $T$  5 mm のモリブデン坩堝に充填した後, 約  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa の真空中で, 高周波誘導加熱によりカーボンセプターを加熱し, 間接的にモリブデン坩堝を加熱することにより溶解を行った。溶解温度は共晶点温度より約 100 °C 高い温度とし, この温度で約 30 分から 1 時間保持した後, 約  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa の真空中でモリブデン坩堝を  $5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  の速度で下降させ一方方向凝固を行い, 直径  $\phi$  40 mm  $\times$  長さ  $L$  70 mm の MGC 材料を製造した。

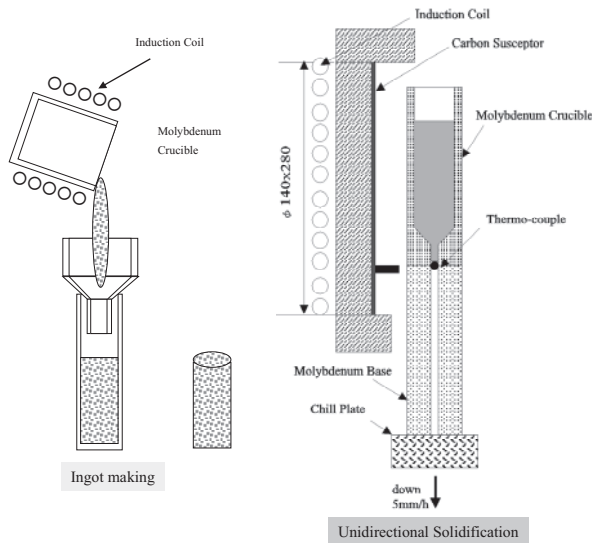


Fig.1 A Bridgman-type equipment used in unidirectional solidification experiments.

## 3. MGC 材料の組織と高温強度特性と熱安定性

MGC 材料のうち,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (EAG),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$  (GAP) の代表的な二元系を例にとって, その特徴について述べる。

### 3.1 組織

Fig.2 に 3 種類の MGC 材料の凝固方向に対して直角な断面の代表的な組織の SEM 写真を示す。組織はいずれも不定形状で黒い相が六方晶系の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 灰色の相が立方晶系の複合酸化物の YAG 相ならびに斜方晶系のペロブスカイト型構造の GAP 相である。構成相の組成, 構造は X 線回折ならびに EPMA 分析により同定している。その組織サイズを各相の短い長さで定義すると, 複合酸化物相がガーネット構造の YAG 相および EAG 相の場合は角張った形状の 20~30  $\mu\text{m}$  で

殆ど変わらない。一方のペロブスカイト型構造の  $\text{GdAlO}_3$  相の場合はやや丸みのある 3~5  $\mu\text{m}$  の大きさである。いずれの組織もマクロ的にはコロニーやポアの全く無い均一な材料である。しかしながら, 組織の形状とサイズは一方方向凝固させる際のモリブデン鋳型の引き下げ速度が同じ  $5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  でも数倍の違いが認められる。これは, 結晶構造, 融液からの凝固収縮量の違い等に起因すると考えている。

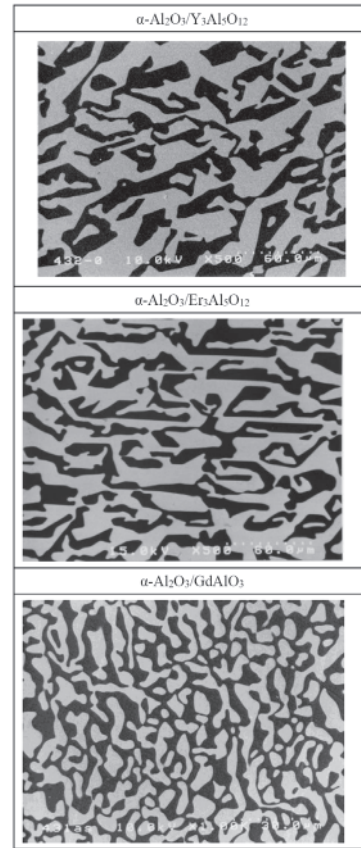


Fig.2 A typical SEM image of the microstructure of cross-section perpendicular to the solidification direction of the representative MGC materials.

### 3.2 曲げ強度の温度依存性

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$  系と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$  系の室温から 2073 K までの曲げ強度の温度依存性を Fig.3 に示す。試験片は一方方向凝固方向に対して長手方向と平行に採取し, JIS R1601 および JIS

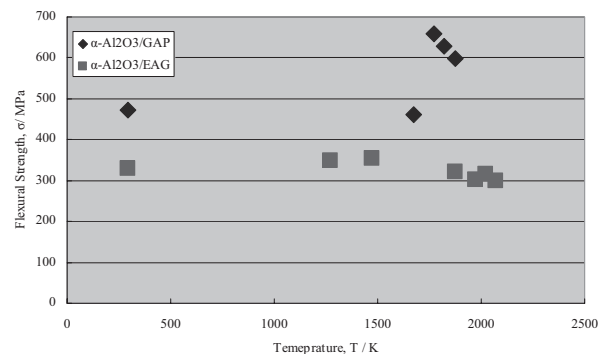


Fig.3 Temperature dependence of Flexural strength of MGC materials.

R1604 に準じて 4 点曲げ強度を測定した。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系 MGC 材料は融点(約 2100 K)直下の 2073 K まで室温強度を保持し、その値は 300~350 MPa で、概ね  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系 MGC 材料と同様の傾向がみられる。一方、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料も融点(2033 K)直下の 1923 K まで室温強度を保持し、その値は 500~600 MPa の高い値を示す。さらに、本材料の特徴的な高温強度特性として室温から 1873 K における曲げ試験の代表的な応力-変位曲線を Fig.4 に示す。本材料は 1673 K から塑性変形の兆しが現れ、1773 K 以上では高い応力で降伏現象を示したまま破断に至らず、その曲げ降伏応力は約 600 MPa である。通常の焼結法で製造されたセラミックスは高温領域で結晶粒の回転、粒界すべりあるいは粒界に生じる液相等が関与した超塑性現象が観察されているが、その変形応力は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料の 10 分の 1 以下である[16]。また、1873 K の曲げ試験で塑性変形した試験片の引張応力サイドを TEM 観察したところ、いずれの構成相にも転位組織が観察され、この塑性変形が転位の運動により生じていることが分かっている[11]。このことから、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料にみられる高い降伏応力と塑性変形を示す理由は次のように考えられる。(1)MGC 材料は単結晶同士が三次元的に複雑に絡み合った連続組織構造を有していること、(2)それぞれの相の界面にはアモルファス相が存在せず適合性の良い結晶界面が形成されており、結晶の粒界すべりや回転が起これば、各構成相の転位の運動により塑性変形が生じ高い降伏応力が得られたものと推察している。MGC 材料の特徴的な 3 次元ネットワーク組織構造は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系 MGC 材料について、Spring-8 のマイクロ X 線 CT により明らかにされている[17]。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系を黒鉛粉末中に埋設して、1923 K で 2 時間加熱して  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相を還元除去した後の EAG 相、GAP 相の SEM 写真を Fig.5 に示す。この写真からも EAG 相、GAP 相が連続して絡み合いながら繋がっていることを窺われる。

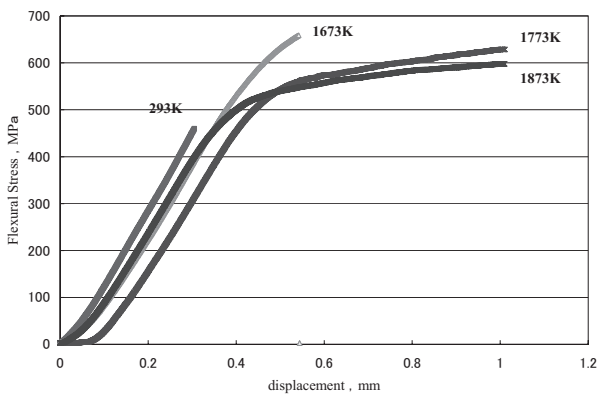


Fig.4 Typical stress-displacement curves in the four-point flexural test at 283 K to 1973 K.

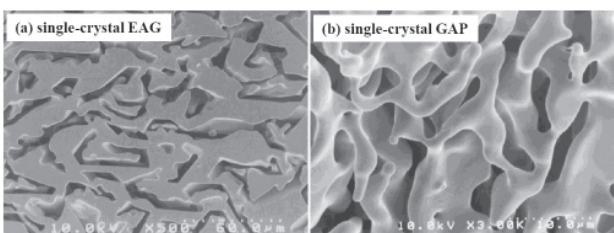


Fig.5 Micrographs showing the three-dimensional configuration of (a) single-crystal EAG in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG MGC material and (b) GAP in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP MGC material.

### 3.3 高温耐久性と組織の熱的安定性

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系 MGC 材料は空気中の 1973 K で 1000 時間の熱処理をしても組織の粗大化等の変化は観察されず、極めて安定な材料であることは既に報告している[18,19]。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系 MGC 材料について、同様の雰囲気中で 1000 時間まで、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料についても 1000 時間までの熱処理を行い、組織および強度の安定性を調べた。また、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料については、航空機用ジェットエンジンの静翼部材の適用性を検討する目的で設計されたタービン静翼部材について、直径  $\phi$  53 × 長さ  $L$  70 mm の MGC 材料から削り出した中空静翼部材の寸法安定性を調べた。

#### 3.3.1 組織の熱的安定性

Fig.6 に 1973 K の空気中で熱処理した後の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系 MGC 材料と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC 材料の凝固方向に対して直角な断面組織の SEM 写真を示す。どちらの組織も結晶成長やボイドの形成はなく均一で優れた熱的安定性を示す。また、熱処理後の強度変化の有無を調べるため、幅  $W$  4 × 厚さ  $T$  3 × 長さ  $L$  40 mm の曲げ試験片を同様の雰囲気中で熱処理した後の室温における四点曲げ強度を測定した結果を Fig.7 に示す。いずれの MGC 材料も 1973 K の高温域で長時間暴露しても強度低下はなく、組織と同様に優れた高温耐久性を有しているのが分かる。

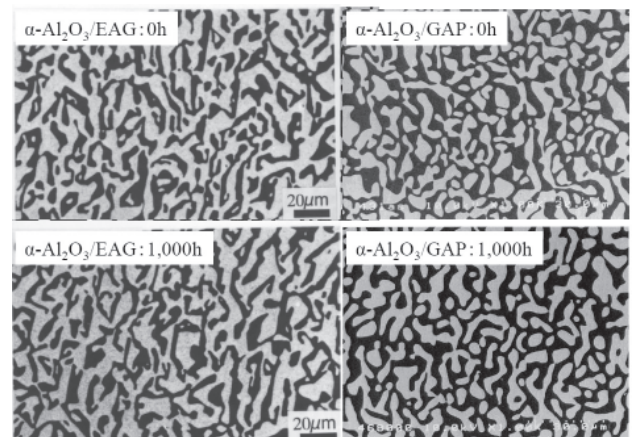


Fig.6 SEM images showing thermal stability of the microstructures at 1973 K in air atmosphere: (a) as-received, after heat treatment for (b) 500 h in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG MGC material and (c) as-received, after heat treatment for (d) 1000 h in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP MGC material.

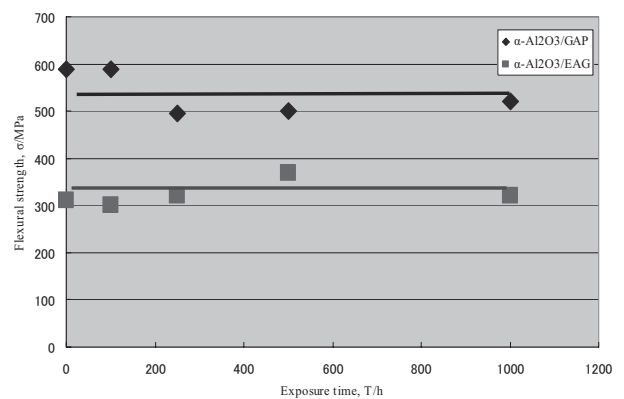


Fig.7 Changes in flexural strength after heat treatment at 1973 K in an air atmosphere in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP MGC material and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG MGC material.



### 3.3.2 高温高速燃焼ガス流中における耐エロージョン・コローシオン性

ガスタービンの高温部材にセラミックスを使用することにより無冷却が可能になれば、システム全体の熱効率は大幅に向上する。これまで、炭化ケイ素系セラミックス、窒化ケイ素系セラミックスおよびそれらの複合材料についてガスタービンの高温部材への適用技術開発が行われている。しかしながら、高温高速燃焼ガス流環境下では、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のようなケイ素系セラミックスは高温の水蒸気を含む燃焼ガス流雰囲気中に暴露されると表面に形成される酸化生成物のSiO<sub>2</sub>が水蒸気と反応してSi(OH)<sub>4</sub>となり蒸発し減肉するため、1573 K以上では耐環境性コーティングが必須とされている[20]。最近では、内閣府のプロジェクト；SIPプログラムの中で、1673 Kの耐環境性コーティング技術開発が進められている[21]。MGC材料は酸化物単結晶から構成されるとは言え、このような過酷な環境下における耐久性については評価されていなかったため、2000年から始まった経済産業省による「超高温耐熱材料 MGC の創製・加工技術開発」の中で部材創製技術開発とともに模擬実環境性試験にも取り組ませて頂いた。

高温高速燃焼ガス流中における MGC 材料の耐エロージョン・コローシオン性を調べるため、試験片レベルの高温高速燃焼ガス流試験を実施した。幅  $W$  4 × 厚さ  $T$  3 × 長さ  $L$  50 mm の短冊状試験片をガス流と直角に 3 本立てられる治具を製作し、試験前後の試験片の重量変化、表面粗さ変化および室温曲げ強度を評価した。試験条件は、燃焼ガス温度：1673～1773 K、全圧：0.1～0.3 MPa、水蒸気分圧：15～45 KPa、暴露時間：0～30 時間、燃料：灯油、燃焼ガス流速 170～270 m·s<sup>-1</sup> である。Fig.8 にガス流温度 1673～1873 K、全圧 0.1 MPa、水蒸気分圧 15 KPa、ガス流速 250 m·s<sup>-1</sup> の条件で行った  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC および  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系 MGC の表面粗さの変化を示す。比較のために市販の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の結果も示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は 1773 K で僅か 5 時間で約 5  $\mu$ m の表面粗さ変化が見られたのに対し、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系は 30 時間で約 0.3  $\mu$ m の変化、1723K では僅か 0.18  $\mu$ m の変化が見られた。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系 MGC は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC と比較して若干表面粗さが大きくなっている。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC の適用候補部材として検討されたタービン静翼部材の表面温度はタービン入り口温度が 1973 K の燃焼ガス流中において最高でも 1723 K になることがシミュレーションの結果から判明している[22]。仮に、暴露時間と共に表面粗さがリニアに変化して行くとすれば、10000 時間経過後では 60  $\mu$ m と見積もら

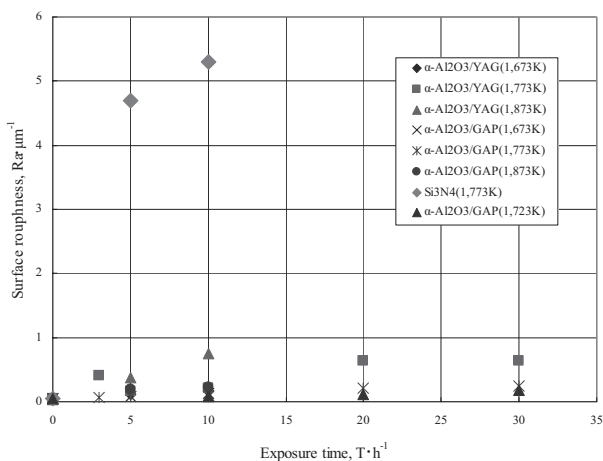


Fig.8 Changes in surface roughness from 1673 K to 1873 K in high temperature and high speed combustion gas flow atmosphere.

れ、大きな破壊応力低下はないものと考えられる。比較として使用した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は 5 mm も減肉してしまうことになり部材としての形状を留めないと推察される。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC の 1723 K において認められた僅かな表面粗さの変化は、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系 MGC、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系 MGC とともに  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相のみの減肉に起因することが表面の SEM 観察で確認された。一方の GAP 相ならびに YAG 相は 1873 K でも全く変化せず優れた耐エロージョン・コローシオン性を有している貴重な知見も得られている。

### 3.3.3 組織サイズと高温強度の関係

MGC 材料の製造方法は、従来のセラミックス材料の粉末焼結法とは全く異なるが、基本的な製造原理はジェットエンジンや火力発電用ガスタービンの高温構造材料として用いられている Ni 基単結晶超合金タービンブレードの製造方法と似ている。

本稿では、MGC 材料の代表的な二元系の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系について紹介したが、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系ならびに  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系に ZrO<sub>2</sub> を添加した三元系についても開発されており、鑄型の引き下げ速度を速くすることにより組織の微細化と高強度化が可能であることが見出されている[23-26]。そこで、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系について、直径  $\phi$  40 × 長さ  $L$  70 mm の MGC 材料を製造する際、凝固時の温度勾配を変化させて組織サイズと曲げ強度の関係を調べた結果について述べる。MGC 材料の組織は結晶粒の焼結組織ではないため、組織サイズを定量化する目的で 10  $\mu$ m<sup>2</sup> の面積中に含まれる結晶界面の長さを画像処理によって求めた。Fig.9 に温度勾配と結晶界面の長さの関係、Fig.10 に温度勾配と 1873 K におけ

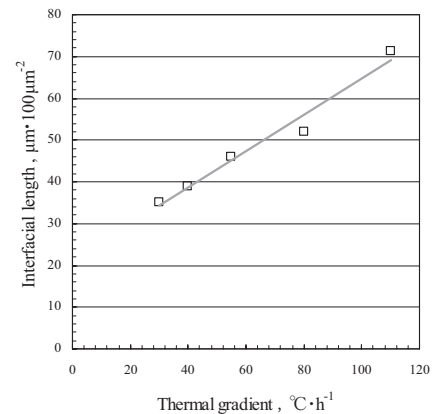


Fig.9 Relationship of thermal gradient and interfacial length.

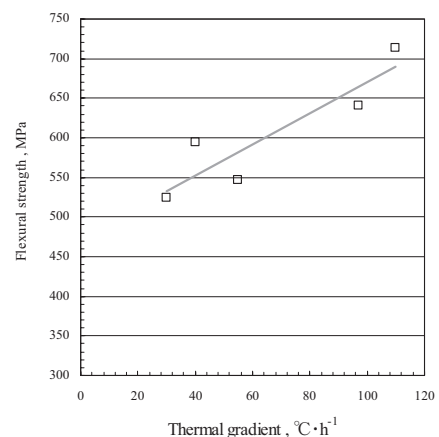


Fig.10 Relationship of thermal gradient and flexural strength of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP MGC material.

る四点曲げ強度の関係を示す。この図より、温度勾配を大きくすると組織サイズが細くなる分界面長さも長くなり、曲げ強度も大きくなる傾向にある。即ち、金属、セラミックスを問わず、結晶粒が細くなるほど室温強度は大きくなるが高温強度は低下する。MGC 材料は組織サイズが細くなるほど高温強度も高くなる従来の材料とは異なる特性を持っている。このことは前述の 2 種類の三元系 MGC 材料がいずれも組織微細化と高強度化を同時に達成していることと一致している。

#### 4. MGC 材料の展開

一方向凝固法による共晶セラミックスに関する研究は、1960 年代から米国を中心に始められ、組織学的研究が主体であった[1,2]。しかしながら、1997 年に Nature に掲載された著者らの論文[11]が契機となり国内外で活発な研究が行われてきた。最近では、スペイン、フランス、米国、中国などで積極的に研究開発が進められている。組成系は、二元系では  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG 系、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG 系、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GAP 系、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 系、三元系では  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAG/ZrO<sub>2</sub> 系、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EAG/ZrO<sub>2</sub> 系を中心として、製造プロセス研究、高温力学的特性研究、光学的機能性を活かす応用研究まで多岐に渡っている[27,28]。

高温材料の分野では、耐熱超合金部品に代替可能な損傷許容設計が可能な材料としてセラミックス複合材料：CMC (Ceramics Matrix Composites) による部材・部品開発への期待・要求がこの数年で急速に高まっている。最近では、米国、仏国において開発されてきた CMC が次期民間航空機用ジェットエンジンの耐熱部品として採用されることが決まったことを受け、NGS アドバンスファイバー(株)ではニカロン繊維の生産能力を大幅増強することや[29]、GE 社の米国工場に同繊維の生産工場が建設されていることや国内ジェットエンジンメーカーにおいても適用に向けた開発が進められる等[30-32]、炭化ケイ素系セラミックス繊維の応用展開にかけられる期待は益々高まっている。

今後、CMC 部材のジェットエンジンの高温部材への適用が加速されることに呼応して、より長期の信頼性と低コスト化を必要とする発電用ガスタービンの高効率化に必須な高温部材への適用化研究開発も再開されているようである。そのためには CMC を構成する繊維とマトリックスの組み合わせやマトリックス形成技術、それらの界面の組成と形成技術、表面の耐環境性コーティング：EBC (Environment Barrier Coating) の組成・構造は基より、製造プロセスの簡便化と低コスト化も実用化へ向けた技術開発が進められている。一方で、SiC 繊維以外では  $\alpha$ -アルミナ系 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 連続繊維が米国 3M 社で耐熱性の改善を目指した開発が続けられている。中でも優れた高温特性を持つ NEXTEL™720 は  $\alpha$ -アルミナにムライト相を含む繊維直径が 10~12  $\mu$ m、2.1 GPa の引張強度を持つ酸化物連続繊維で、1300~1500 K の温度範囲内において信頼性のある強度と優れたクリープ特性を有しているため、比較的大型の複雑形状部材も作られている。

MGC 材料の繊維化については融液成長法の一つであるマイクロ引き下げ法による製造研究が行われた[33,34]。この方法は電子デバイス向け光学結晶の高品質化・生産性向上も狙って考案されたもので、溶解増殖、融液を引き出すノズル部位を最適化することにより、繊維の径方向に均一な温度分布を有する、成長方向で急峻な温度勾配を持たせられるため高速な結晶成長と連続繊維の製造も可能と考えられる。

MGC 材料の実用化に向けての今後の展開としては、(1) 新たな組成系の探索による室温での破壊靱性の改善、(2) 組織

の微細化による更なる高性能化、(3) モリブデン等耐熱金属鑄型の簡便成型法と量産技術、(4) 2073 K でも長期耐久性を有する組成探索、(5) 1773 K 以上の高温燃焼ガス流中での耐エロージョン・コロージョン性を有する組成探索、(6) 1773 K 以上の耐熱性を有する MGC 繊維の開発、(7) 繊維強化型 MGC 材料のマトリックス簡便成型技術などが挙げられる。

#### 5. おわりに

世界各国の情勢は米国の大統領選挙、英国の EU 離脱など目撃するしさを増し、化石燃料から農産物、工業製品まであらゆる分野、品目の関税・貿易問題もどのような進展が見られるのか分からない状況である。取り分け、エネルギー情勢においても発電時はクリーンな電源と位置付けられていた原子力発電は、先の東日本大震災後の津波の影響による福島第一原子力発電所の事故により、我が国のみならず世界中のエネルギー・電力事情は一変してしまった。我が国では原子力を取り巻く環境が厳しさを増す中、運転・保守管理などの規制をクリアした所から少しずつ再稼働させてゆくようである。再生可能エネルギー、地熱発電など我が国が得意とする分野の発電比率は年々高まってゆくものと思われるが、ベースロード電源としての火力発電の役割は益々重要になってゆくであろう。

今後、発電効率の高効率化、長寿命化、高信頼化に関わる技術開発の必要性が再認識されており、中でも高温材料技術の進展による高効率化が望まれている。そのためには、原材料としての資源が豊富で、高温の燃焼ガス流環境下においても長期耐久性を有する酸化物系の新規構造材料の開発が急務と考えられている。これまで開発してきた MGC 材料の製造プロセスから組成・組織構造、高温強度特性などに関する研究成果の一部を紹介した。MGC 材料は構成相独自の機能に加えて酸化物単結晶同士が複雑に絡み合ったユニークな組織構造に起因した高次の機能化が可能と考えている。MGC 部材の実用化にはまだ課題も多いが、新たな組成の組み合わせ、製造プロセスの簡便化、大型・複雑形状部材成形プロセスの開発、連続繊維製造技術の開発等の生産技術に取り組んで、幅広い産業分野における機能性部材としての用途の探索・拡大をはかってゆこうと考えている。

#### 謝辞

本研究は、宇部興産株式会社はもとより経済産業省、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、文部科学省などとの共同研究により実施したものです。本研究の実施にあたり、ご指導とご協力を頂いた多くの関係各位のご厚意に対し、深く感謝の意を表します。

#### References

- 1) D. Viechnicki, F. Schmid, *J. Mater. Sci.*, **1969**, 4, 84.
- 2) T. Mah, T. A. Parthasarathy, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **1990**, 11, 1617.
- 3) T. A. Parthasarathy, T. Mah, L. E. Matson, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **1990**, 11, 1628.
- 4) Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, **1996**, 31, 4663.
- 5) Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Ohsora, Y. Kohtoku, *J. Japan. Inst. Metals*, **1995**, 59, 71.
- 6) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, **1998**, 33, 1217.
- 7) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, **1998**, 33, 4943.

- 8) N. Nakagawa, Y. Waku, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *J. Japan Inst. Metals*, **2000**, *64*, 101.
- 9) N. Nakagawa, Y. Waku, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, “*6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines*”, **1997**, pp.701-706.
- 10) N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku, H. Yugami, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2005**, *25*, 1285.
- 11) Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku, *Nature*, **1997**, *389*, 49.
- 12) A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S. D. Durbin, B. M. Epelbaum, D. H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, *J. Cryst. Growth*, **2000**, *218*, 67.
- 13) J. H. Lee, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Y. Waku, *J. Cryst. Growth*, **2001**, *231*, 115.
- 14) A. Yoshikawa, J.H. Lee, S. D. Durbin, T. Fukuda, *Appl. Phys. A*, **2003**, *76*, 213.
- 15) W. B. Hilling, *Mater. Sci. Res.*, **1986**, *20*, 697.
- 16) H. Yasuda, I. Ohnaka, A. Sugiyama, Y. Waku, A. Tsuchiyama, T. Nakano, K. Uesugi, “*Solidification Processes and Microstructures, Symposium in Honor of Wilfried Kurzu*”, **2004**, pp.251-256.
- 17) H. Yasuda, S. Ohtsuka, T. Sakimura, Y. Waku, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2004**, *5*, 207.
- 18) Y. Waku, *Mater. Manuf. Process.*, **1998**, *13*, 841.
- 19) Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, H. Yasuda, “*Thermec'2011 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials)*”, 1-5 August, **2011**.
- 20) G. S. Corman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1993**, *122*, 382.
- 21) Japan Science and Technology Agency, “*Development of Ceramic Environment Barrier Coating*”, Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program.
- 22) Y. Waku, N. Nakagawa, K. Kobayashi, Y. Kinoshita, S. Yokoi, “*ASME TURBO EXPO 2004 Power for Land Sea and Air*”, 14-17 June, **2004**, Vienna, Austria.
- 23) Y. Waku, *J. Japan Inst. Metals*, **2000**, *64*, 977.
- 24) Y. Waku, “*Proceedings of Advanced Materials and Processes for Gas turbine*”, United Engineering Foundation.
- 25) Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, M. Hasebe, *J. Mater. Sci.*, **2002**, *37*, 2975.
- 26) Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, *Mater. Res. Innovat.*, **2001**, *5*, 94.
- 27) T. A. Pathasarathy, T. L. Mar, Tai-II, L. E. Matson, *J. Am. Ceram. Sci.*, **1993**, *76*, 29.
- 28) A. Sayir, S. C. Farmer, *Acta. Mater.*, **2000**, *48*, 4691.
- 29) L. Mazerolles, L. Parriere, S. L. Korinek, M. Parlier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, *31*, 1219.
- 30) NGS アドバンスドファイバー(株)プレスリリース資料, 2014年9月4日.
- 31) 櫻井幹男, 森田英夫, 村上努, 黒木博史, 池田修治, 横田尋巳, 中村武志, 大重慎一郎, 日本ガスタービン学会誌, **2014**, *42*, 396.
- 32) 中村武志, 岡尚志, 今成邦之, 篠原健一, 石崎雅人, *IHI 技報*, **2013**, *53*, 34.
- 33) J. H. Lee, A. Yoshikawa, S. D. Durbin, D. H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, *J. Cryst. Growth*, **2001**, *224*, 791.
- 34) L. H. Lee, A. Yoshikawa, H. Kaiden, K. Lebbon, T. Fukuda, D. H. Yoon, Y. Waku, *J. Cryst. Growth*, **2011**, *231*, 179.