

D8₁ 型シリサイドを基盤とする 次世代耐熱材料の設計

関 戸 信 彰*

1. はじめに

この度、本誌に執筆する機会を頂き大変光栄に思う。著者は、東京工業大学 三島良直教授ならびに Wisconsin 大学 John Perepezko 教授のご指導のもと、遷移金属シリサイドをベースとする次世代耐熱材料の開発を目指した基礎研究を行ってきた。このチャレンジングな難題に、耐熱材料のチャンピオンである Ni 超合金の「壁」の高さを痛感しながら取り組んだ。今回この場をお借りし、著者が行った研究成果を紹介したい。

2. M₅Si₃ 型耐火金属シリサイド

Ni 基超合金は、ガスタービンのタービンブレードなど高度な耐熱性が必要とされる部材に使用されている。Ni 基超合金の進歩は目覚ましく、耐熱温度は既に1100°Cまで向上しており、遮熱コーティングや空冷技術を適用することで最高1500°C程度の高温環境下で使用されている。タービンエンジンの高効率化・高出力化には、更なる高温運転が有効であることは明白である。しかしながら、ジェットエンジンに関する公開データによれば、タービン入り口温度の上昇に伴いエンジン性能が向上するものの、期待される理論性能値からの差はむしろ広がる傾向にある⁽¹⁾。これはタービンブレード空冷に起因するエネルギーロスが主な原因であると指摘されている。すなわち、タービンエンジンの性能を飛躍的に向上させるためには、1500°C程度で無冷却のまま使用可能な超耐熱材料が必要とされている。

遷移金属シリサイドは、融点、比重、耐酸化性、高温強度に優れるものが多く、新規耐熱材料への応用が期待されてい

る。しかしながら、シリサイドは概して室温で脆く、構造用部材に用いるためには強靱化が不可欠である。強靱化手法の一つとして、延性相を合金組織に導入しクラック伝播に対する抵抗を増大させる「Ductile Phase Toughening」が挙げられる。その際、組織の熱的安定性は重要なファクターの一つである。例えば、高温炉の発熱体として実用されている MoSi₂ は、優れた耐酸化性特性を有するものの熱的に平衡する延性な金属相は存在せず、その強靱化は困難である。粉末冶金法により Nb や W 等の金属を MoSi₂ 母相に埋め込むことで強靱化する手法も試みられたが、高温暴露中に界面で反応生成物が形成し、破壊の起点になることが報告されている⁽²⁾。

ところで、遷移金属と Si が 5:3 の割合で化合した M₅Si₃ 型のシリサイドは、高融点を有し密度が Ni 基超合金のそれを下回るものが多い⁽³⁾。また延性相である金属固溶体相と平衡する可能性が高く、ロバストな多相組織で Ductile Phase Toughening が適用できる。M₅Si₃ 型遷移金属シリサイドの代表的結晶構造として、D8₁、D8_m、D8₈ の三つが挙げられる。このうち、D8₈ 型のシリサイドはクリープ強度が低いことが知られている⁽⁴⁾。また、D8₈ 型、D8_m 型の化合物は、熱膨張係数、弾性定数の異方性が大きいことが報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。一方 D8₁ 型化合物は、熱膨張係数や弾性定数が比較的等方的であり、高温強度にも優れている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。よって、M₅Si₃ 型のシリサイドをベースとした多相合金で構造材料を設計するには、D8₁ 型化合物が有利であると判断される。本稿では、A2 (bcc)/D8₁ 二相平衡が達成する Nb-Si 系合金および Mo-Si-B 系合金に焦点を絞る。

* 独立行政法人物質・材料研究機構材料 ラボ白金族金属研究グループ主任研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)
Design of Ultra-heat-resistant Materials Based on D8₁ Type Silicides; Nobuaki Sekido (National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: silicides, high temperature materials, microstructure control, solidification, precipitation
2008年11月4日受理

3. Nb-Si 系合金

Ductile Phase Toughening は、脆性相に発生したマイクロクラックの進展を延性相が抑制する強靱化機構である。よって、脆性相中を伝播するクラックが延性相との界面で偏向されずに捕捉され、Crack-Bridging や Crack-Blunting といった延性相の塑性変形を伴う機構が効果的に働く組織形態が望ましい。その一例として延性相と脆性相が層状に積み重なる層状(ラメラ)組織が挙げられる。ラメラ組織は、積層面と垂直方向に進展するクラックに対して偏向を起こしにくく、また高強度が得られる可能性がある。

図1にNb-Si二元系状態図⁽⁹⁾を示す。Nb-richな組成域

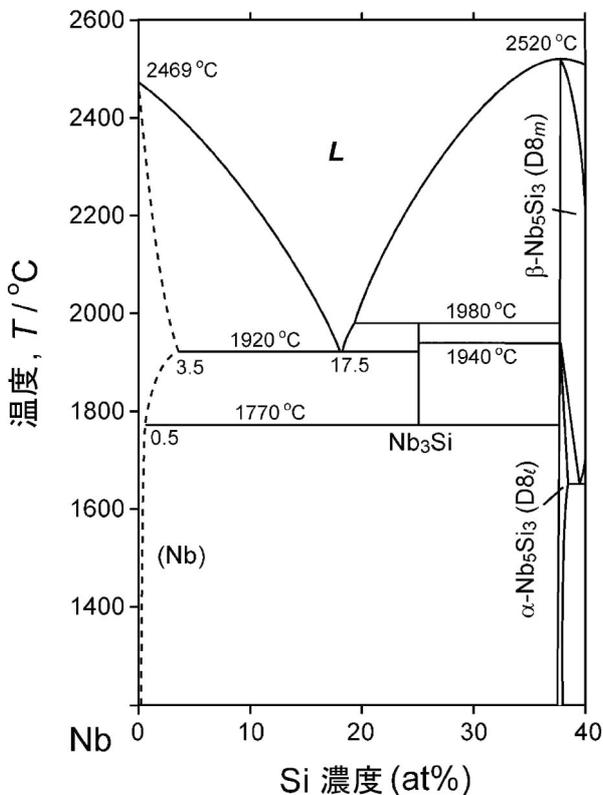


図1 Nb-Si 二元系状態図⁽⁹⁾。

においては、共晶変態($L \rightarrow Nb + Nb_3Si$)と共析変態($Nb_3Si \rightarrow Nb + \alpha-Nb_5Si_3$)の二つの不変系反応が存在し、延性相NbとD8_I型シリサイド $\alpha-Nb_5Si_3$ の二相が1770°Cまで平衡する。

これら2つ不変系反応を利用し、Nb/ $\alpha-Nb_5Si_3$ 二相の二重ラメラ組織を制御する。具体的には、共晶凝固を制御してNbとNb₃Siより構成される比較的粗大なラメラ組織を形成させ、その後の熱処理によりNb₃SiをNbと $\alpha-Nb_5Si_3$ の微細共析ラメラを形成させる。図2にNb/Nb₃Si共晶組成を有する合金組織を示す⁽¹⁰⁾。アーク溶解のままの合金では、サブミクロンサイズの粒状Nb相がNb₃Si相中に分散した微細共晶組織が形成される(図2(a))。一方同合金を10 mm/hの凝固速度で一方凝固させると、棒状のNb相がNb₃Si母相中に均質微細に整列配向した組織が得られる(図2(b))。高温相Nb₃Siの共析分解反応は遅く、凝固のままの合金ではNb₃Siが未分解のまま残留している。その共析分解反応を完了させるには高温で長時間の熱処理が必要であるが、我々はTi添加によりその分解反応が促進されることを見出した⁽¹¹⁾。図2(c)は10 at%のTiを添加した合金を一方凝固し、その後の熱処理でNb₃Siの共析反応を制御した合金組織を示している。Nbと $\alpha-Nb_5Si_3$ の二重ラメラ構造が形成している。

これら合金に対して室温破壊靱性値試験と高温圧縮強度試験を行い、組織と力学特性の関連を調査した⁽¹²⁾。一方凝固合金については、破壊靱性試験を凝固方向と垂直にノッチを入れた四点曲げ試験により測定し、圧縮試験は凝固方向と平行に応力負荷した。アーク溶解材の破壊靱性値(K_Q)は3 MPa m^{1/2}程度であるのに対し、一方凝固法により共晶組織を制御した合金は、破壊靱性値が14 MPa m^{1/2}程度まで向上する。さらに、Nb₃Siを共析反応によりNb/ $\alpha-Nb_5Si_3$ の微細ラメラ組織に制御することで破壊靱性値を18 MPa m^{1/2}まで向上させることが可能である。これら合金に高温圧縮試験により1400°Cまでの静的強度を測定した結果を図3に示す。一方凝固のままのNb/Nb₃Si共晶合金は、1400°Cで600 MPa程度の優れた強度を有している。最も高い破壊靱性値を示した二重ラメラ構造を有する合金(図2(c))は、Nb₃Siの分解反応によってNb相の体積率が増加したため強度が低下しているものの、1400°Cで200 MPaを

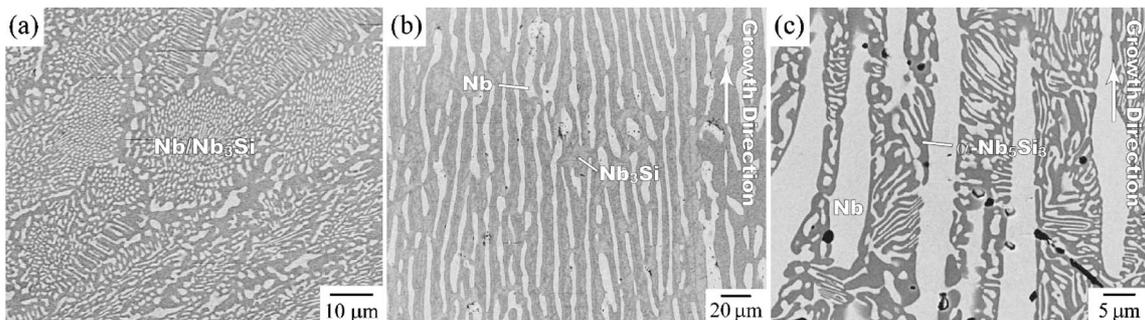


図2 Nb-Si 合金のSEM組織：(a)アーク溶解のままのNb-17.5Si合金、(b)10 mm/hの速度で一方凝固したNb-17.5Si合金、(c)10 mm/hの速度で一方凝固した後1500°Cで500時間熱処理したNb-10Ti-17.5Si合金。

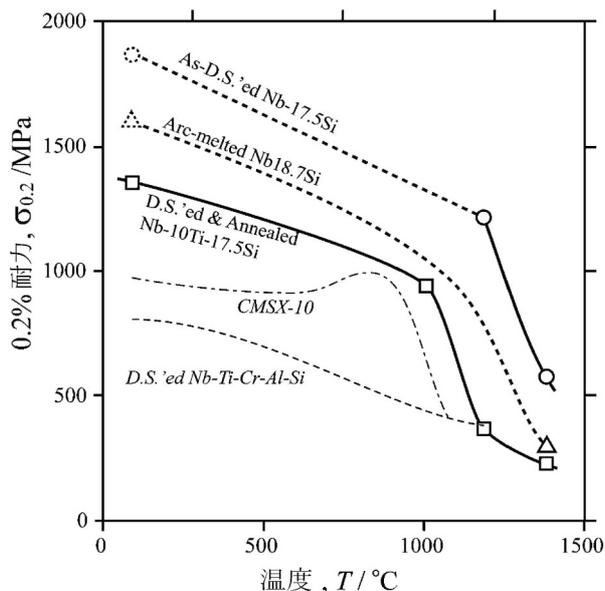


図3 Nb-Si合金の0.2%耐力の温度依存性.

上回る高強度を有している。付言すると、図2(c)に示した二重ラメラ構造を有する合金にはTiが添加されているため、共晶組織の寸法やNb固溶体相の力学特性が二元系合金のそれらと異なり、単純比較することはできない。しかしながら上記結果は、凝固組織を制御することで、特定方向に対する力学特性を劇的に改善できることを示している。換言すれば、この種の材料のポテンシャルを引き出すためには、組織学的異方性の積極利用が有効である、という材料設計指針が見出される。

4. Mo-Si-B系合金

Mo-Si二元系においては、 Mo_3Si (A15)、 Mo_5Si_3 (D8_m)、 MoSi_2 (C11_b)の三つのシリサイド相が存在する。このうち、 Mo_3Si と Mo_5Si_3 は耐酸化性に乏しく、保護性酸化被膜が形成されない。近年これらシリサイドにBを添加することにより耐酸化性が向上することが見出され⁽¹³⁾、Mo-Si-B合金が次世代耐熱材料の候補として挙げられるようになった。図4にMo-Si-B三元系における1600°C等温断面図を示す⁽¹⁴⁾。この合金系においては、Mo固溶体相による強靱化が期待できる組成域においても、良好な耐酸化性保護膜が形成される⁽¹⁵⁾。中心的役割を果たすのは三元化合物 Mo_5SiB_2 相であり、あるいは自己修復性耐酸化被膜の形成に必要なSi、Bのリザーバとして機能する。 Mo_5SiB_2 相の興味深い特徴として、比較的広い単相域と温度依存性を示す固溶限が挙げられる。図5にMo-20Si-10B合金のas-cast組織と熱処理後の組織を示す。初晶として Mo_5SiB_2 相が晶出した後、Moと Mo_5SiB_2 の一変系共晶組織が形成する(図5(a))。この合金を1600°Cで熱処理すると、初晶 Mo_5SiB_2 母相内にMo相が析出する(図5(b))。上記結果は、 Mo_5SiB_2 の固溶限は高温でMo-rich側に張り出しており、凝固時にMo過

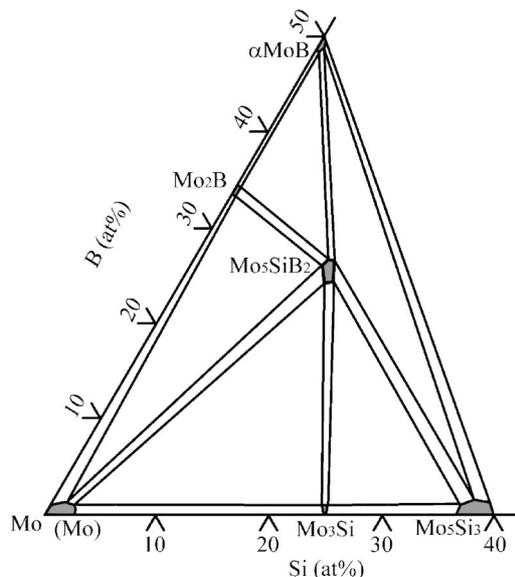


図4 Mo-Si-B三元系における1600°C等温断面図⁽¹⁴⁾.

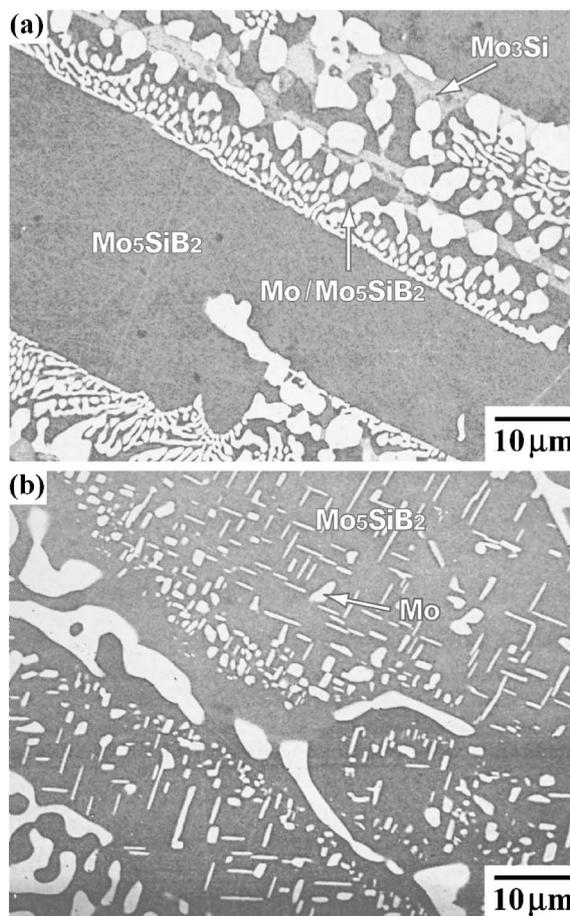


図5 アーク溶解により作製したMo-20Si-10B合金のSEM組織：(a) as-cast, (b) 1600°Cで150時間の熱処理後。

飽和な Mo_5SiB_2 相が形成することを示している。一般的に、遷移金属シリサイドの単相領域は狭く、しばしばLine-Compoundとして状態図上に現れる。そのため、シリサイ

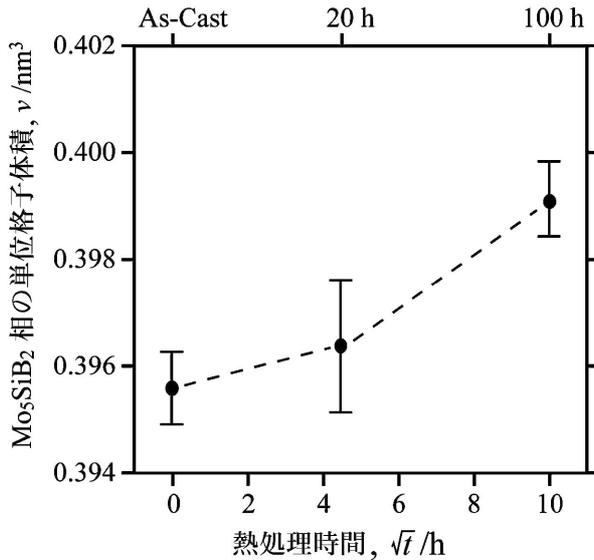


図6 1600°Cの熱処理により生ずる Mo_5SiB_2 相の単位格子体積 ($v=a^2c$) の経時変化。

ド中に第二相、特に金属相が析出する例は少ない。他方、 Mo_5SiB_2 相における固溶限の温度依存性は第四添加元素に敏感であり、例えば Mo-Si-B 三元系に少量の Nb を添加すると Mo 固溶体相の析出は見られない⁽¹⁶⁾。この Mo_5SiB_2 の特異な固溶挙動を解明することは、 Mo_5SiB_2 相安定性の理解、延いては合金設計の確立に不可欠である。

一般的に金属間化合物における非化学量論組成は、構成原子の置換型欠陥、あるいは特定原子サイトにおける構造空孔に起因する。非化学量論組成を有する Mo_5SiB_2 の格子定数を測定した結果、原子半径は $\text{Mo} > \text{Si} > \text{B}$ の順に大きくなるにも関わらず、 Mo リッチな非化学量論組成を有する Mo_5SiB_2 相ほど格子定数が小さくなる⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾。同様の結果が、 Mo-20Si-10B で形成した Mo 過飽和 Mo_5SiB_2 相においても見られる。図6に1600°Cの熱処理により生ずる Mo_5SiB_2 相の単位格子体積の経時変化を示す。凝固時に形成した Mo 過飽和 Mo_5SiB_2 相は、熱処理中に原子サイズの大きな Mo が排出され、 Mo 固溶体相を析出するにもかかわらず、熱処理時間の経過に伴い単位格子体積が増大する。すなわち、 Mo -rich な Mo_5SiB_2 相は、 Mo 原子の Si/B サイト置換でなく、主として Si/B サイトに構造空孔が導入されることにより形成すると結論される。凝固時に導入された構造空孔は、熱処理中 Mo 相の析出に伴い消滅する。図7にアーク溶解後熱処理した Mo-20Si-10B 合金における Mo_5SiB_2 相の透過型電子顕微鏡像を示す。As-cast 合金では Mo_5SiB_2 相中に転位などの格子欠陥がほぼ存在しないことを確認している。熱処理後、 Mo_5SiB_2 相には多数の転位と Mo 析出物が形成しており、転位の発達に空孔の消滅過程において生じたものと考えられる。

構造空孔を含む B2 型金属間化合物においては、温度上昇に伴い規則度が低下し、定義上構造空孔の濃度が低下することが知られている。それに対して、 Mo -rich な Mo_5SiB_2 相

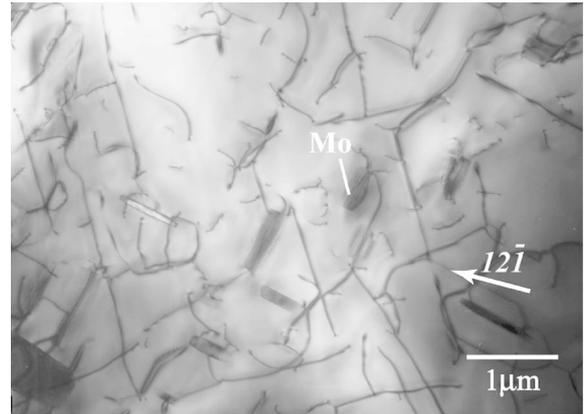


図7 Mo-20Si-10B 合金を1550°Cで20時間熱処理した合金における Mo_5SiB_2 相の内部組織。

は、温度上昇に伴い構造空孔が増加すると考えられる。この点に関しては今後詳細な研究が必要であるが、本研究の結果は、少なくとも Mo 原子が B サイトを置換する欠陥は発達しにくいことを示唆している。

5. おわりに

一般的に強度と靱性はトレードオフの関係にあり、それらを両立させることは容易でない。Ductile Phase Toughening においては、延性相の体積率増加により靱性向上が期待できるものの、同時に強度の低下を招き得る。本研究の結果は、組織の異方性を積極的に利用し、ある特定方向に対して強度と靱性を“引き出す”組織制御を行うことが一つの解決策となる可能性を示唆している。しかしながら、Ductile Phase Toughening を基盤とする合金設計には、本質的な問題が内在していることに注意しなければならない。この種の材料は、低応力レベルにおいても脆性相中にマイクロクラックが発生する可能性がある。すなわち、本質的に小さなダメージが蓄積されやすい材料であり、繰り返し疲労に対して脆弱である⁽¹⁸⁾。よって、層間強度・靱性への対応を含め、材料の信頼性をいかに確保するかが今後の課題である。そのためには、マクロスケールの組織制御のみならず、脆性相自身の靱性改善や界面特性の制御も必要である。

信頼性確保に加え、 Nb-Si 合金においては耐酸化性へのアプローチも不可欠である。近年、 Nb-Si 二元系に Hf を添加することにより、耐酸化性が向上することが示された⁽⁴⁾。しかしながら、 Hf 添加により D8_8 型の Nb_5Si_3 相が安定化され、クリープ強度が低下することも指摘されている⁽⁴⁾。 D8_1 構造の安定性は、 Mo-Si-B 合金においても重要な知見である。 Mo-Si-B 合金は、その優れた耐酸化性から耐酸化コーティング材への応用が期待されている。その際、母材との相互拡散により相安定性が変化し、 D8_1 構造 Mo_5SiB_2 の利点を失いかねない。今後は、得られた Mo_5SiB_2 の欠陥構造に関する知見を活用し、 D8_1 化合物の構造安定性に関して理解を更に深めるとともに、状態図計算の援用を考慮に入れ、デ

データベースを構築する必要がある。

次世代超耐熱材料は、ジェットエンジン・ガスタービンエンジンの高効率化やCO₂排出量低減や化石燃料節減に貢献するのみならず、将来的に市場拡大が期待されるスペースプレーンや超音速旅客飛行機の実現に必要不可欠な技術である。日本発の新規耐熱材料の開発を目指し、上記課題に取り組んでいきたい。

本稿に紹介した研究に対して日頃よりご指導、ご助言を賜っている Wisconsin 大学 J. H. Perepezko 先生, R. Sakidja 博士, 東京工業大学 三島良直先生, 木村良里先生, 北海道大学 三浦誠司先生に謝意を表したい。

文献

- (1) D. M. Dimiduk and J. H. Perepezko: MRS Bull, **28**(2003), 639-645.
- (2) W. J. Boettinger, J. H. Perepezko and P. S. Frankwicz: Mater. Sci. Eng., **A155**(1992), 33-44.
- (3) J. D. Rigney, P. M. Singh and J. I. Lewandowski: JOM, **44**(1992), 36-41.
- (4) B. P. Bewlay, C. L. Briant, E. T. Sylvén and M. R. Jackson: MRS Symp. Proc., **753**(2003), 321-326.
- (5) T. Nakashima and Y. Umakoshi: Philos. Mag. Lett., **66**(1992), 317-321.
- (6) C. L. Fu and X. Wang: Philos. Mag. Lett., **80**(2000), 683-690.
- (7) K. Ihara, K. Ito, K. Tanaka and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Eng., **A329-331**(2002), 222-227.
- (8) K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura and M. Yamaguchi: Intermetallics, **9**(2001), 591-602.
- (9) H. Okamoto: *Desk Handbook-Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, (2000).
- (10) N. Sekido, Y. Kimura, S. Miura and Y. Mishima: Mater. Sci. Eng., **444**(2007), 51-57.
- (11) N. Sekido, Y. Kimura, F.-G. Wei, S. Miura and Y. Mishima: J. Japan Institute of Metals, **64**(2000), 1056-1061.
- (12) N. Sekido, Y. Kimura, F. G. Wei, S. Miura and Y. Mishima: J. Alloys Compounds, **425**(2006), 223-229.
- (13) M. K. Meyer and M. Akinc: J. American Ceramic Society, **79**(1996), 938-944.
- (14) C. A. Nunes, R. Sakidja and J. H. Perepezko: 2nd International Symposium on Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, (1997), 831-839.
- (15) D. M. Berczik: *Oxidation Resistant Molybdenum Alloys*, U.S. Patent 5693156 (1997).
- (16) R. Sakidja and J. H. Perepezko: Metall. Mat. Trans. A, **36**(2005), 507-514.
- (17) N. Sekido, R. Sakidja and J. H. Perepezko: Intermetallics, **15**(2007), 1268-1276.
- (18) K. T. V. Rao, G. R. Odette and R. O. Ritchie: Acta Met. Mater., **42**(1994), 893-911.



関戸信彰

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2002年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科
博士後期課程修了
2002年6月 ウィスコンシン大学工学部博士研究員
2007年4月 現職
専門分野：耐熱材料, 金属間化合物
現在は白金族金属をベースとする構造材料, 機能性材
料の研究に取り組んでいる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★