Mo-Si 基金属間化合物から MoSiBTiC 合金への展開

吉見享祐*, 関戸信彰*, 井田駿太郎*,

1. はじめに

Mo-Si 基金属間化合物は、耐熱性の高い金属材料として 注目されてきた. MoSi₂ はスーパーカンタルという商品名で 知られる発熱体の主成分として実績があり、その耐熱性能に は一定の評価が得られている(1)(2). 残念ながら,低温側の破 壊靭性が乏しいため、MoSi2 が構造部材、とりわけその耐熱 性を活かしたエネルギー変換部材として用いられた実績は、 筆者が知る範囲において無い.また, MoSi₂は400-600℃の 中温域で、ペスト現象と呼ばれる極めて脆弱な酸化挙動を示 すことがよく知られている(3). ペスト現象を抑制するには, Alの添加⁽⁴⁾や材料欠陥の制御⁽⁵⁾などが有効であるとされて いる. MoSi2 の作製に関しては、発熱体への実用化の経緯か ら粉末焼結法が主である.しかし、シリサイド粉末の表面に は SiO₂ 不動態皮膜が生成しているため、焼結プロセスの過 程で非晶質 SiO₂ が粉末境界に凝集し、高温下でのクリープ 強度を低下させるという問題が生じる⁽²⁾.一方向凝固法など の特殊凝固法によりこの問題は解消され、良好な高温強度を 示すこともよく知られている.近年,萩原らは,C11_b構造 の MoSi₂ と C40 構造の NbSi₂ からなる二相ラメラ構造体の 高温圧縮クリープ強度を調査し、ラメラ界面の配向とクリー プ挙動の関係についても明らかにしている(6).

Mo-Si 基金属間化合物の大きな課題は,破壊靭性の改善 である. MoSi₂の破壊靭性値はせいぜい4 MPa(m)^{1/2} 程度 である⁽¹⁾. これに対して,耐熱部材として要求される室温の 破壊靭性値は15 MPa(m)^{1/2} と言われており⁽¹⁾⁽⁷⁾, Mo-Si 基 金属間化合物の耐熱部材への応用には大きな壁となってい た.したがって, Mo-Si 基金属間化合物の研究開発の歴史 は,致命的な破壊靭性の克服の歴史と言っても過言では無い. MoSi₂の破壊靭性値4 MPa(m)^{1/2} はセラミックス材料と同 程度である.しかしこれは, Mo-Si 基金属間化合物に限ら ず耐熱性の高い多くの金属間化合物が同様の破壊靭性値を示 すことから,金属間化合物分野共通の課題でもあった.その 中で考えられた効果的な高靭化機構が,延性金属相の導入に よる Ductile Phase Toughening 機構⁽⁸⁾である. ところが, 少なくとも Mo-Si 二元系平衡状態図上では, MoSi₂ は金属 相とは相平衡しない⁽⁹⁾. そこで,第3,4元素のマクロ添加 と Mo:Si 組成の検討によって金属相の導入を含めた低靭性 克服のための材料研究が進められた.

その大きな契機となったのが,ホウ素(B)添加の効果であ る. 1996年,米国の Iowa 州立大学 Ames 国立研究所の Meyer と Akinc は, 適量の B を加えることで, それまで壊 滅的と考えられていた Mo₅Si₃ 金属間化合物の耐酸化性が劇 的に改善することを見出した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.この研究成果の重要な 点は,酸化機構に対するBの役割である.酸化初期におい て、MoとSiとBは同時に酸化され酸化物になるが、Mo は MoO₃ となって揮発する. 一方, 基材上では SiO₂ に B が 溶け込んだ流動性の高いホウケイ酸ガラスが生成し、これが 基材表面を直ちに覆うことで良好な耐酸化性が発現すると考 えられた⁽¹²⁾.しかもこのホウケイ酸ガラスは、実用上重要 となる600-800℃においても比較的良好な流動性を示すた め,この温度範囲の脆弱な耐酸化性に対しても効果を発揮す ることが見出された.このB添加の効果は,Mo-Si基金属 間化合物の酸化抵抗の本質的な改善というよりは、生成する 酸化物の改質であったため、他の Mo-Si 基金属間化合物に 対しても有効であると考えられ、研究対象は直ちに Mo-Si-B基へと拡張した.そこで注目を集めたのが Mo₅SiB₂相で ある. Mo₅SiB₂は, Mo-Si-B 三元系状態図中に存在する唯 一の三元化合物であり⁽¹³⁾,高温強度が著しく高く⁽¹⁴⁾, Mo₅Si₃相で問題となった熱膨張係数の結晶学的異方性も小 さい⁽¹⁵⁾.しかし最も重要だったのは、金属 Mo 相と相平衡 することである. Mo₅SiB₂相と金属 Mo 相の複合化によっ て, Mo-Si 基金属間化合物類で Ductile Phase Toughening 機構による高靭化の可能性が示唆された. しかし後述するよ うに、金属 Mo 相による Mo₅SiB₂ 相の高靭化は粉末プロセ スによるミクロ組織制御で辛うじて達成された⁽¹⁶⁾が,近年 の著者らの研究によって見出された TiC のマクロ添加効果 に至るまでは困難を極めた.

そこで本稿ではまず Mo-Si-B 三元系の状態図に基づいた

* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻;1)教授 2)准教授 3)助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) Recent Research Progress from Mo-Si-based Intermetallics to MoSiBTiC Alloy; Kyosuke Yoshimi, Nobuaki Sekido and Shuntaro Ida (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai) Keywords: *molybdenum, ultra-jigh temperature materials, intermetallic compounds, titanium carbide* 2019年4月8日受理[doi:10.2320/materia.58.363] 相平衡やミクロ組織について紹介し,なぜ金属 Mo 相による Ductile Phase Toughening 機構が Mo₅SiB₂ 相に対して効果 的に機能しなかったのかを述べる.次いで,Mo-Si-B系に Tiをマクロ添加した Mo-Ti-Si-B 四元系合金の研究動向を 紹介する.これは,Yang と Chang⁽¹⁷⁾ や Sakidja ら⁽¹⁸⁾が初 めて Mo-Si-B系に対する Ti 添加の効果を論文発表した当 時,どこまでその可能性を見極めていたのか定かでは無い が,結果的には高靭化,さらには耐酸化性の向上といった観 点から,Tiのマクロ添加は有望な合金系への進化と見るこ とができる.そして最後に,著者らが到達した Mo-Ti-Si-C-B 五元系合金,いわゆるモシブチック合金を,特にミク ロ組織形成とそれによる高靭化の観点から紹介し,本稿をま とめたい.

2. Mo-Si-B 三元系合金のミクロ組織と破壊靭性

Mo-Si-B 三元系状態図が初めて報告されたのは、1957年 の Nowotny らの論文⁽¹³⁾であると考えられている. 彼らは 1600℃の等温断面図を報告しているが、その後約40年の時 を経て、Nunes らが若干の変更を加えて1600℃の等温断面 図と液相面投影図を報告した⁽¹⁹⁾.1600℃の等温断面図と液 相面投影図はその後、さらに細部に若干の変更が加えられた ものが数件報告されている⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾. 2012年に, Haらは 1800℃の Mo 過剰側の Mo-Si-B 三元系等温断面図を報告し た.図1に, Ha らが報告した Mo 過剰側の1800℃の Mo-Si-B三元系等温断面図を示す⁽²³⁾. 1800℃の等温断面図は 1600℃のものと大きな違いは見られないが、特徴的な点と して Mo₅SiB₂ 単相域が Mo₅SiB₂ の化学量論組成を含んでい ないところが興味深い. このことは, Yang と Chang が提唱 した Mo-Mo₅SiB₂ 組成断面図⁽²²⁾とも良く一致している. ま たこのとき, Mo₃Si や Mo₅SiB₂ と相平衡する Mo 固溶体中 のSi濃度はおよそ1.6-3.4 at%となっており、このSiの固 溶によって金属 Mo 相が顕著に固溶強化されるとの指摘があ る⁽²⁴⁾.しかし,Siによる金属Mo相の固溶強化と合金の破 壊靭性については,明瞭な因果関係は見出されていない.

近年,我々の研究グループは、このHaのMo-Si-B三元 系状態図を参考に,液相面投影図を再考した.その結果, $Mo-Mo_3Si-Mo_5SiB_2$ 三相共晶点(不変反応点; E_1)が,これ まで報告されてきた液相面投影図とは異なることを明らかに した⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾. 従来の液相面投影図の中には, Mo-Mo₃Si-Mo₅ SiB₂三相共晶点は Mo-Si-B 三元系状態図中の Mo₃Si-Mo₅ SiB2二相組成域に隣接するように描いているものがあり, そのため共晶組織は金属 Mo 相の体積率が著しく小さく、ほ ぼ Mo₃Si と Mo₅SiB₂ の二相共晶であるかのように考えられ てきた.しかし実際の共晶点(E_1)は,図2に示すように Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ 三相三角形内に存在しており、共晶内 の金属 Mo 相の体積率も相応となることが理解される. この ことは、特に溶解鋳造法による凝固ミクロ組織制御において 極めて重要である.なぜならば,前節で述べたように, Ductile Phase Toughening 機構を機能させるためには適度 な金属 Mo 相の分散が必要になるからである.

図 3 ℃, (a) Mo-15Si-8B, (b) Mo-16.5Si-7.8B, (c) Mo-8.7Si-15.7B(at%)の鋳造ミクロ組織を示す⁽²⁶⁾. 各組成 点は、図2中にa, b, c でそれぞれ示している. (a) \geq (b) は、各々 Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ 三相共晶点(E_1)近傍にて、 Mo初晶とMo₅SiB₂初晶となる組成に対応しているため, 少量の各初晶に加えて Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ 三相共晶が生成 する. (c)は初晶が Mo₂B で, Mo と Mo₅SiB₂ が液相+Mo₂ Bから分解反応にて生成する反応点(U₁)近傍にあるため, 初晶 Mo₂B, Mo-Mo₅SiB₂ 共晶, さらに少量の Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂三相共晶が生成する.これに対して,図4に図3 (a)-(c)の各合金を1800℃,24時間熱処理した後のミクロ組 織を示す⁽²⁶⁾.ここで注目すべきことは、いずれの合金も金 属 Mo 相が均一に分散しているものの,連続相となる母相は $Mo_3Si や Mo_5SiB_2$ といった脆性相であるという点である. これは, 共晶反応点 *E*₁ が Mo₃Si 組成に, また *U*₁ 点は Mo₅ SiB₂組成に非常に近いことに由来する.言い換えれば,脆 性相が連続相となるミクロ組織の形成は、Mo-Si-B 三元系 状態図と液相面投影図の関係から、冷却速度を多少変化させ



図1 1800℃における Mo 過剰側の Mo-Si-B 三元系等 温断面図⁽²³⁾.



図2 1800℃における Mo 過剰側の Mo-Si-B 三元系等 温断面図⁽²³⁾と液相面投影図⁽²⁶⁾. 灰色で表した相 の化学式は凝固過程における初晶領域を示す.



図3 Mo-Si-B 三元系合金の鋳造ミクロ組織の走査型 電子顕微鏡(SEM)反射電子(BSE)像⁽²⁶⁾. (a) Mo-15Si-8B, (b) Mo-16.5Si-7.8B, (c) Mo-8.7Si-15.7B(at%).

たところで変わりようの無い不可避な現象であると理解できる.したがって,Schneibelらが粉末プロセスによって行った金属 Mo 相を連続相とするようなミクロ組織の形成⁽¹⁶⁾は,溶解鋳造法では達し得ない.

図5は、LembergとRitchieによってまとめられたMo-Si-B 三元系合金ならびに一部添加元素を含む四元系合金の 室温の破壊靭性値と、金属 Mo 相の体積率との関係⁽²⁷⁾を図 示している.LembergとRitchieのレビュー論文中に集録さ れている破壊靭性値はすべてコンパクト・テンション(CT) 試験法や曲げ試験法によって得られたもので、インデンテー ション試験で得られたものは除外されている.Schneibelら の破壊靭性値⁽¹⁶⁾は、金属 Mo 相の体積率が38%でありなが ら、粉末プロセスによって金属 Mo 相を連続相とするミクロ 組織制御がなされた結果、14.8 MPa(m)^{1/2}を示している.



図4 1800℃, 24時間熱処理後の Mo-Si-B 三元系合金 の走査型電子顕微鏡(SEM)反射電子(BSE) 像⁽²⁶⁾. (a) Mo-15Si-8B, (b) Mo-16.5Si-7.8B, (c) Mo-8.7Si-15.7B(at%).



図5 Lemberg と Ritchie によってまとめられた Mo-Si-B 系合金の室温破壊靭性値と金属 Mo 相の体 積率との関係⁽²⁷⁾.

この値は、これまで報告されたきた Mo-Si-B 系合金の破壊 靭性値としては最も高い.一方、溶解鋳造法で作製された Mo-Si-B 系合金の中にも、金属 Mo 相の体積率が42%であ りながら13.5 MPa $(m)^{1/2}$ に達するものが示されてい る⁽²⁸⁾.この合金には約1at%のZr が合金元素として添加さ れており、このZr 添加が高靭化に寄与したものと理解され ている.しかしいずれにしても、開発目標である15 MPa $(m)^{1/2}$ に到達した例は報告されていない.

3. Mo-Ti-Si-B 四元系合金のミクロ組織と高温強度

Mo-Si-B系の相平衡に対する Ti 添加の効果は, 2005年 の Yang と Chang による熱力学計算⁽¹⁷⁾にまで遡る.彼らは, Mo-18Si-9B(at%)合金の Mo を 32.5 at%の Ti で置き換え ることによって、金属 Mo と Mo₅SiB₂, Mo₅Si₃, Ti₅Si₃の四 相が平衡することを実験的に示した. この Ti 添加によって, Mo₅Si₃やTi₅Si₃は安定化し、相対的にMo₃Siが不安定化す ることでその生成は抑制される.このことを図1の Mo-Si-B 三元系状態図で定性的に説明すれば、Mo₃Siの消失により Mo と Mo₅Si₃(+Ti₅Si₃)が相平衡する組成範囲が出現するた め、合金中の Si 濃度を上昇させて Mo₅Si₃(+Ti₅Si₃)の生成 により耐酸化性を改善しながら、金属 Mo 相の体積率も増加 させて破壊靭性の改善を図るミクロ組織制御が可能となる. 事実, Yang らの論文⁽¹⁷⁾中に示された1600℃, 150時間熱処 理を施した Mo-18Si-9B-32.5Ti には、伸長した粗大な Mo₅SiB₂を取り囲むように微細な Mo-Mo₅Si₃-Ti₅Si₃ 組織が 形成しており、その中では前節の Mo-Si-B 三元系では見ら れなかった金属 Mo 相の体積増加と連続化が観察されている.

ほぼ同時期に,Sakidja らも Mo-Si-B 合金に対する Ti の マクロ添加の効果を報告している⁽¹⁸⁾⁽²⁹⁾.彼らは,Mo-20Si-10B(at%)合金の Mo を40ないしは 50 at%の Ti で置 き換えた合金を溶解鋳造法で作製した後,1600℃,100時間 熱処理し,そのミクロ組織を観察している⁽²⁹⁾.彼らの合金 中には Mo₅Si₃ が存在していない.これは,Yang と Chang が熱力学計算によって求めた(Mo-18Si-9B)-Ti 擬二元系状 態図⁽¹⁷⁾に基づけば,Ti 添加量が過剰であったため Mo-Mo₅SiB₂-Ti₅Si₃ 三相領域組成になったことが原因であると 考えられた.加えて同論文の中で,Ti のマクロ添加によっ て合金密度も大幅に低減できることも指摘されている.

その後、Schliephake らも Mo-9Si-8B(at%)合金の Mo を 29 at%の Ti で,また Mo-12.5Si-8.5B(at%)合金の Mo を 27.5 at%の Ti で置き換えた場合の熱力学計算を行い、Mo-Mo₅SiB₂-Mo₅Si₃ 三相平衡の可能性を示した上で、実験的に その確認を試みた⁽³⁰⁾.しかしながら、1600°C、150時間の 熱処理後も Mo-9Si-8B-29Ti 合金では Mo-Mo₅SiB₂-Ti₅Si₃ の三相平衡、Mo-12.5Si-8.5B-27.5Ti 合金では Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂-Ti₅Si₃ の四相平衡となり、Mo₅Si₃ 相は生成・相平 衡しないことがわかった.以上のことから、Mo₅Si₃ 相を含 んだ Mo - Mo₅SiB₂ - Mo₅Si₃ の三相平衡 あるいは Mo -Mo₅SiB₂-Mo₅Si₃-Ti₅Si₃ 四相平衡が実現される温度一組成ウ

ィンドウはかなり狭いものと考えられた. ここで, 正方晶を 基本とする規則構造を有する Mo₅Si₃ 相は熱膨張係数の結晶 学的異方性が大きく, a 軸と c 軸の熱膨張係数 a と a の比 (α_c/α_a) は室温近傍でおよそ2.2である⁽³¹⁾. このことによっ て、熱応力が強く発生しバルク内部でマイクロクラックの発 生などが懸念された. 六方晶を基本とする規則構造を有する Ti₅Si₃相の熱膨張係数の結晶学的異方性はもっと大きく, $\alpha_{\rm c}/\alpha_{\rm a}$ ~4.1と報告されている⁽³²⁾. (Ti₅Si₃相の熱膨張係数の 結晶学的異方性は~2.7程度であるとの報告(33)もある.)これ によって発生する熱応力で Ti₅Si₃ 相内に多量のマイクロク ラックが発生することが報告されており⁽³⁴⁾,これを抑制す るためのミクロ組織制御が必要となる.一方, Schliephake らは同論文⁽³⁰⁾の中で, Mo-9Si-8B-29Ti 合金の1200℃にお ける高温圧縮クリープ強度を調査しており、同合金がそれま で報告されてきた Mo-Si-B 系合金と比較して良好な高温ク リープ強度を発揮することを報告している.

以上のように, Mo-Si-B に対する Ti のマクロ添加は, 合 金密度の低減を図りながら, Mo₃Si 相の生成を抑制すること で金属 Mo 相の体積率の増加と合金全体の Si 濃度の増加が 同時に達成される合金設計を可能にするものである.しかし ながら, 破壊靭性への効果は未だ明らかになっていない.

モシブチック(MoSiBTiC)合金の合金設計と機械 的性質

(1) モシブチック合金のミクロ組織

近年,著者らの研究グループは,Mo-Si-B系合金にとっ て長年の課題であった室温破壊靭性の問題を解決するため, TiC のマクロ添加を試みた⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾. その根拠となったのは, Mo-TiC 共晶合金である. 栗下らは, Mo-Ti-C 状態図⁽³⁷⁾中 の Mo-TiC 共晶反応に注目し、アーク溶解法で作製した Mo-TiC 共晶合金の機械的性質を調査した⁽³⁸⁾.この論文中 で、MoとTiCによる微細なラメラ状の共晶組織を有するこ と、また1500℃であっても 400 MPa 前後の比較的高い変形 応力を維持することなどを報告した.一方, Mo-TiC 擬二元 系状態図(図6)⁽³⁷⁾を見てみると, Mo-TiC 共晶点はおよそ Mo-20 mol%TiC(およそMo-17 at%Ti-17 at%C)にて 2175℃であると報告されている.これは、TiCの融点が約 3160℃, Moの融点が約2620℃であることから考えると大幅 な融点降下であり、このことが微細なラメラ構造の生成に強 く影響を及ぼしているものと考えられた.しかも,共晶組成 は Mo 濃度の方が TiC 濃度よりも高いため、天秤の法則か ら微細なラメラ構造は金属 Mo 相の体積率の方が TiC より も高くなることが予想された.これは,第2節で論じた Mo-Si-B 三元系の凝固過程における金属 Mo 相と脆性相の 体積率の関係とは真逆である.そのため、TiCを Mo-Si-B 合金にマクロ添加することによって、凝固経路の変化や凝固 ミクロ組織の変化がもたらされるものと期待された.

図 7⁽³⁵⁾に, Mo-Mo₅SiB₂ 二相組成に該当する Mo-6.25Si-12.5B(mol%)合金に 10 mol%相当の TiC をマクロ添加した



図7 第1世代モシブチック合金 Mo-5Si-10B-10TiC (mol%)のミクロ組織(SEM-BSE 像)⁽³⁵⁾. (a) 鋳 造ミクロ組織. (b) 1800℃, 24時間熱処理後のミ クロ組織.

Mo-5Si-10B-10TiC(mol%)合金の鋳造ミクロ組織と,鋳造 材を1800℃,24時間,アルゴンガス雰囲気で熱処理した後 のミクロ組織を示す.この合金は,図7(a)に示すように, 初晶としてTiC相が晶出し,次いでMo-TiC二相共晶が晶 出する.次いで,細長いMo₅SiB₂相がわずかに晶出した後 に,微細なMo-Mo₅SiB₂-TiC 三相共晶が晶出,そして最後



図8 電子線後方散乱回折(EBSD)で得られた第1世代 モシブチック合金 Mo-5Si-10B-10TiC(mol%)の 逆極点方位(IPF)マップ⁽³⁹⁾. (a) 金属 Mo 相, (b) Mo₅SiB₂(T₂)相, (c) TiC 相.

に微細な Mo-Mo₅SiB₂-Mo₂C 三相共晶で凝固が完了する. これを1800℃,24時間熱処理すると,図7(b)に示すよう に,初晶 TiC 以外はミクロ組織が顕著に粗大化する.熱処 理材を電子線後方散乱回折法(EBSD)で観察した結果を,図 8⁽³⁹⁾に示す.図8(a)の金属 Mo 相と図8(b),(c)の Mo₅SiB₂ (T₂)相ならびに TiC 相の逆極点方位(IPF)マップを比較す ると,第2節で紹介した Mo-Si-B 三元合金とは明らかに異 なり,連続性の高い金属 Mo 相が形成していることがわか る.このように,Mo-Si-B 合金に TiC をマクロ添加するこ とによって,溶解鋳造法で作製した Mo-Si-B 系合金の凝固 ミクロ組織を大きく改善できる.上記の Mo-5Si-10B-10TiC(mol%)合金は,後述するように良好な室温破壊靭性 と優れた高温強度を有することから,新規な超高温材料とし て第1世代モシブチック(MoSiBTiC)合金と呼ばれるように なった.



図 9 共晶反応を有する A-B 二元系状態図の模式図⁽⁴⁰⁾. $T_{\rm E}$ は共晶温度. $C_{\rm E1}$ は元素 A と B の融点 $(T_{\rm M1}^{A}, T_{\rm M1}^{B})$ がほぼ同じである場合の共晶組成. $C_{\rm E2}$ は 元素 A の融点 $(T_{\rm M2}^{A})$ が元素 B の融点 $(T_{\rm M2}^{B})$ に比 べて著しく高い場合の共晶組成.

溶解鋳造法によって作製されたモシブチック合金で金属 Mo相の連続性が向上した理由は、以下のように理解され る.モシブチック合金の構成相の融点に関しては、純物質あ るいは化学量論組成において金属 Mo が~2620°C, Mo₅SiB₂ が~2200°C, TiC が~3160°C, Mo₂C が~2530°Cである.ま た, Mo-Si-B 三元合金の構成相の1 つである Mo₃Si の融点 は~2020°Cである.これらが共晶反応する場合、共晶組成 は構成相の融点と因果関係がある.例えば A-B 二元系共晶 を考えた場合(図 9⁽⁴⁰⁾), A と B の融点がほぼ同じであるな らば、両相中の溶質の固溶限によって多少変化するだろう が、共晶点は概ねA:B=1:1の組成となるはずである.

ところが, A と B の融点が大きく異なる場合, 液相線が共 晶温度に到達するまでの温度差も大きく異なるため、共晶点 は融点の低い元素の側に移動する. その結果, 天秤の法則か ら、生成する共晶組織は融点の低い相の体積率が高まり、連 続性も高くなる. Mo-Si-B 三元合金の場合,最も融点が高 い相は金属 Mo であり,次いで Mo₅SiB₂,そして最も融点 の低い相は Mo₃Si であるため、反応組成は Mo-Mo₅SiB₂ 共 晶反応では Mo₅SiB₂ に近く, また Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ 共晶 反応では Mo₃Si に近い. したがって, 脆性相である Mo₃Si や Mo₅SiB₂の体積率と連続性がおのずと高くなる.一方, モシブチック合金の場合,最も融点が高いのは TiC 相であ るため、Mo-TiC 共晶部では金属 Mo 相の体積率が高まり連 続性も高まる. Mo-Mo₅SiB₂-TiC 三相共晶部では, この考 え方からすれば Mo₅SiB₂ 相の体積率が最も高いと考えられ る. 事実, Miyamoto らの透過型電子顕微鏡(TEM)観察結 果⁽³⁵⁾では,第1世代モシブチック合金の鋳造材においては Mo₅SiB₂(T₂)相の体積率が最も高い. ところが1800℃, 24 時間の熱処理によって Mo₅SiB₂ 相が粗大に伸長する.この 過程で, Mo-Mo₅SiB₂-TiC 三相共晶部や Mo-Mo₅SiB₂-Mo₂C 三相共晶部では、相対的に金属 Mo 相の連続性が高ま



図10 3 種類の異なる曲げ試験法で見積もられたモシブ チック合金の室温破壊靭性値, K_Q⁽³⁹⁾. TiCp は 第1世代モシブチック合金, T2p と Mop は組成 の異なるモシブチック派生合金. 比較のため に, 市販の超硬合金 RF06 と RX95(サンアロイ 工業㈱製)も同じ試験法にて評価した.

る. その結果, 合金のミクロ組織全体で金属 Mo 相の連続性 が高まったものと考えられる.

(2) モシブチック合金の室温破壊靭性と高温クリープ強度

第1世代モシブチック合金の密度は約8.8g/cm³であ り⁽³⁵⁾,Ni基単結晶超合金と同レベルまで軽量化が達成され た. また,室温のヤング率は純 Mo と純 W の中間の約 360 GPa であり⁽³⁹⁾,金属材料としては非常に剛性の高い素材で ある.そこで,前4(1)節で述べた溶解鋳造法で作製した第1 世代モシブチック合金のミクロ組織が、機械的性質、とりわ け開発課題であった室温破壊靭性に対して、期待通りの効果 を発揮しているか否かが注目されるところである. 著者ら は、第1世代モシブチック合金を含む組成の異なる3種類 のモシブチック合金をアーク溶解法で作製し、熱処理後に形 状やサイズの異なる角棒試験片にシェブロン・ノッチを導入 して,3点ないしは4点曲げ試験にて室温破壊靭性を評価し た. その結果を図10に示す⁽³⁹⁾. 図中 TiCp と表示されてい るのが第1世代モシブチック合金の結果であり、T2pと表 示されているのは Si と B の濃度を高めたことにより Mo₅ SiB₂を初晶とした合金, Mop と表示されているのは Mo 濃 度を高めたことにより金属 Mo 相を初晶とした合金の各々の 結果である. 第1世代モシブチック合金(TiCp)の室温破壊 靭性は、試験法や試験片サイズによって若干のばらつきはあ るものの,平均で15.2 MPa(m)^{1/2}という高い値を示し,世 界で初めて15 MPa(m)^{1/2}の壁を超えた.期待通りに金属 Mo相の連続性を高めた効果が得られたものと考えられる.

上記3つのモシブチック合金に対しても、室温破壊靭性 値と金属 Mo 相の体積率の関係を図5中にプロットした. それを図11⁽³⁹⁾に示す.モシブチック合金の破壊靭性値は, 赤,青,緑で色付けした open symbol で示す.図11では, 金属 Mo 相が連続的であるか不連続的であるかを, Lemberg と Ritchie の評価⁽²⁷⁾に基づいて区別した.第1世



図11 Lemberg と Ritchie によってまとめられた Mo-Si-B 系合金の室温破壊靭性値と金属 Mo 相との 関係⁽²⁷⁾と,第1世代モシブチック合金(TiCp)な らびに T2p, Mop の室温破壊靭性値と金属 Mo 相の体積率, V'_{Mo} ,および金属 Mo 相と TiC の 体積率の和, V'_{Mo} + V'_{TiC} ,の関係⁽³⁹⁾.金属 Mo 相の体積率, V'_{Mo} ,に対しては赤,青,緑色の open symbol,金属 Mo 相と TiC の体積率の和, V'_{Mo} + V'_{TiC} ,に対しては solid symbol で示す.

代モシブチック合金である TiCp は, Mop よりもわずかで はあるが金属 Mo 相の体積率が低い. それにもかかわらず, 第1世代モシブチック合金は Mop よりも高い破壊靭性値を 示していることがわかる. 金属 Mo 相の体積率に関しては Mop の方が第1世代モシブチックよりも高いが, 凝固組織 の変化によって Mop 中では金属 Mo 相の連続性がやや低下 している.このことからも、モシブチック合金の破壊靭性 は、金属 Mo 相の体積率と共にその連続性が重要な役割を果 たしていることが理解される. さらに興味深いことは, TiC 相の役割である.図11中に、金属 Mo 相と TiC 相の体積率 の和に対しても、上記3つのモシブチック合金の室温破壊 靭性値を,赤,青,緑で色付けした solid symbol でプロッ トしている. TiC の体積率を加味することで、モシブチック 合金の破壊靭性値と金属 Mo 相と TiC 相の体積率の和の間 には良好な直線関係が発現する.しかも、この直線関係を金 属 Mo相と TiC 相の体積率の和がゼロになるところまで外 挿すると,破壊靭性値約3MPa(m)1/2が得られる.この値 は、Mo₂C相の体積率が極めて低いことからその影響を無視 すれば、Mo₅SiB₂単相の破壊靭性値に相当し、それは過去 の報告例(41)とも良く一致する.このことから、モシブチッ ク合金の破壊靭性値は金属 Mo 相の体積率と共に, TiC 相の 体積率にも依存すると見ることができる. その場合の TiC の役割は、TiC そのものが高靭化したとする見方と、TiC の 体積率の上昇が金属 Mo 相の連続性を高めたとする見方があ る.しかし,先述の議論に基づけば,後者の金属 Mo 相の連 続性を高めたと考えた方が妥当かもしれない.いずれにして も、TiCのマクロ添加はモシブチック合金の高靭化には不可 欠である.



図12 第1世代モシブチック合金のクリープ破断時間 に対するラーソン・ミラー・プロット⁽⁴⁴⁾. 試験 温度は1400-1600℃,負荷応力は100-300 MPa,定数項は最適化により14.4を適用.

最後に、第1世代モシブチック合金の高温強度について 簡単に触れておく. 第1世代モシブチック合金から TiC を 除いた母合金の組成は Mo-6.25Si-12.5B(at%)であり、そ れと直接比較できる強度データは無いが、比較的近い組成と 金属 Mo 相の体積率を有する Mo-Mo₅SiB₂ 二相合金との比 較から、第1世代モシブチック合金は1400℃までの温度範囲 で明らかに高強度化していることがわかる⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾.また著者 らは, 第1世代モシブチック合金の高温引張クリープ強度 を報告している(44).得られた破断寿命から,最適なラーソ ン・ミラー因子を求め、ラーソン・ミラー・プロットしたも のを図12に示す. 試験応力とラーソン・ミラー因子(C= 14.4)の間には、非常に良い直線性が見られる. これを定式 化すると、図中に示されているように $\log \sigma = -0.155 \times$ P_{LM-R}+6.542となった.この関係式を使って寿命予測してみ ると、1400℃では約390時間、1300℃では約4660時間、 1200℃になると約78480時間という驚異的な強さとなってい ることがわかった. 第1世代モシブチック合金のクリープ 変形機構に関しては、現在調査中であるが、固溶体金属のク リープ変形の要素と複合材料のクリープ変形の要素をあわせ 持った挙動となっているようである. 今後の解析に期待する ところである.

5. おわりに

第1世代モシブチック合金は, Mo-Si 基金属間化合物材 料の課題であった低温での乏しい破壊靭性を解決し, しかも 優れた高温(クリープ)強度を発揮する新規な超高温材料とな った.第1世代モシブチック合金の現在の課題は, 高温の 耐酸化性である.第1世代モシブチック合金の機械的性質 は, 耐熱モリブデン合金としてよく知られている析出強化型 の TZM や MHC 合金をすでに超えている. 一方, TZM や MHC 合金は耐酸化性に必要な Cr, Al, Si などを含んでい ないため、高温での使用には雰囲気に対して強い制限があ る.もし,良好な室温破壊靭性と優れた高温(クリープ)強 度、そして耐酸化性を兼ね備えた新しいモシブチック合金 (第2世代)の開発に成功すれば、高温プロセスや熱機関等 で大きなブレークスルーが起こることは間違いない.モシブ チック合金の耐酸化性の改善には、Ti₅Si₃相の利用が検討さ れているところではある⁽³⁴⁾⁽⁴⁵⁾が,課題はまだまだ多い. さ らなる研究・開発の展開に期待したい.

本稿の一部は, (国研)科学技術振興機構(JST)の戦略的創 造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発(ALCA)によって 助成された「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」の成果を含む.

文 献

- (1) R. Mitra: Int. Mater. Rev., 51(2006), 13-64.
- (2) A. K. Vasudévan and J. J. Petrovic: Mater. Sci. Eng. A, 155 (1992), 1-17.
- (3) D. A. Berztiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Pettit and G. H. Meier: Mater. Sci. Eng. A, A155(1992), 165-181.
- (4) K. Yanagihara, T. Maruyama and K. Nagata: Intermetallics, 4 (1996), S133-S139.
- (5) K. Kurokawa, H. Houzumi, I. Saeki and H. Takahashi: Mater. Sci. Eng. A, 261(1999), 292-299.
- (6) K. Hagihara, T. Ikenishi, H. Arai and T. Nakano: Sci. Rep., 7 (2017), 3936.
- (7) 小型セラミックガスタービン,高田浩之 監修, 飿日本ガス タービン学会編,エヌ・ティー・エス,(2003),12-27.
- (8) M. F. Ashby, F. J. Blunt and M. Bannister: Acta Metall., 37 (1989), 1847-1857.
- (9) Binary Alloy Phase Diagram 2nd edition, ed. T. B. Massalski, ASM Inetrnational, Materials Park, OH, USA, 3(1990), 2664-2666.
- (10) M. K. Meyer and M. Akinc: J. Am. Ceram. Soc., 79(1996), 938 - 944
- (11) M. K. Meyer and M. Akinc: J. Am. Ceram. Soc., 79(1996), 2763-2766.
- (12)M. K. Meyer, A. J. Thom and M. Akinc: Intermetallics, 7 (1999), 153-162.
- (13) H. Nowotny, R. Kieffer and F. Benesovsky: Planseeber. Fuer Pulvermetall., 5(1957), 86-93.
- (14) T. Hayashi, K. Ito, K. Ihara, M. Fujikura and M. Yamaguchi: Intermetallics, **12**(2004), 699–704.
- (15) K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujiwara and M. Yamaguchi: Intermetallics, 9(2001), 591-602.
- (16) J. H. Schneibel, M. J. Kramer, Ö. Ünal and R. N. Wright: Intermetallics, 9(2001), 25-31.
- (17) Y. Yang, Y. A. Chang, L. Tan and W. Cao: Acta Mater., 53 (2005), 1711-1720.
- (18) R. Sakidja and J. H. Perepezko: Metall. Mater. Trans. A, 36A (2005), 507-514.
- (19) C. A. Nunes, R. Sakidja and J. H. Perepezko: Structural Intermetallics, eds. M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Warrendale, PA, USA, (1997), 831-839.
- (20) R. Sakidja, J. Myers, S. Kim and J. H. Perepezko: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 18(2000), 193-204.
- (21) S. Katrych, A. Grytsiv, A. Bondar, P. Rogl, T. Velikanova and M Bohn: J. Alloy. Comp., 347 (2002), 94-100.
- (22) Y. Yang and Y. A. Chang: Intermetallics, 13(2005), 121-128.
- (23) S.-H. Ha, K. Yoshimi, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto: Mater. Sci. Eng. A, 552(2012), 179-188.
- (24) P. Jain and K. S. Kumar: Sripta Mater., 62(2010), 1-4.

- (25) S.-H. Ha, K. Yoshimi, J. Nakamura, T. Kaneko, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto: J. Alloy. Comp., 594(2014), 52 - 59.
- (26) K. Yoshimi, T. Iizawa, S. Yamamoto, J. Nakamura, K. Maruyama, H. Katsui and T. Goto: Proc. Int. Gas Turbine Cong. 2015 Tokyo, (2015), 319-327.
- (27) J. A. Lemberg and R. O. Ritchie: Adv. Mater., 24(2012), 3445 - 3480.
- (28) J. H. Schneibel, R. O. Ritchie, J. J. Kruzic and P. F. Tortorelli: Metall. Mater. Trans. A, 36A(2005), 525-531.
- (29) R. Sakidja, J. H. Perepezko, S. Kim and N. Sekido: Acta Mater., 56 (2008), 5223-5244.
- (30) D. Schliephake, M. Azim, K. von Klinski-Wetzel, B. Gorr, H. J. Christ, H. Bei, E. P. George and M. Heilmaier: Metall. Mater. Trans. A, 45A(2014), 1102-1111.
- (31) F. Chu, D. J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta and Y. He: Intermetallics, 7(1999), 611-620.
- (32) L. Zhang and J. Wu: Scripta Mater., 38 (1997), 307-313.
- (33) J. H. Schneibel and C. J. Rawn: Acta Mater., 52(2004), 3843-3848.
- (34) M. Zhao, S. Nakayama, T. Hatakeyama, J. Nakamura and K. Yoshimi: Intermetallics, 90(2017), 169-179.
- (35) S. Miyamoto, K. Yoshimi, S.-H. Ha, T. Kaneko, J. Nakamura, T. Sato, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto: Metall. Mater. Trans. A, 45A(2014), 1112–1123.
- (36) K. Yoshimi, J. Nakamura, D. Kanekon, S. Yamamoto, K. Maruyama, H. Katsui and T. Goto: JOM, 66(2014), 1930-1938.
- (37) V. N. Eremenko and T. Ya Velikanova: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, OH, USA, 6(1995), 7085-7096.
- (38) 栗下裕明, 吉永日出男, 高尾文雄, 後藤正治: 日本金属学会 誌, 44(1980), 395-403.
- (39) T. Moriyama, K. Yoshimi, M. Zhao, T. Masnou, T. Yokoyama, J. Nakamura, H. Katsui and T. Goto: Intermetallics, 84(2017), 92 - 102.
- (40) 吉見享祐: 溶射, 55(2018), 73-79.
- (41) K. Ihara, K. Ito, K. Tanaka and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Eng. A, **329–331** (2002), 222–227.
- (42) K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura and S. Hanada: Intermtallics, 11(2003), 787-794.
- (43) 山本詩歩, 吉見享祐, 金 正旭, 横山健太郎: 日本金属学会 誌, 80(2016), 51-59.
- (44) S. Y. Kamata, D. Kanekon, Y. Lu, N. Sekido, K. Maruyama, G. Eggeler and K. Yoshimi: Sci. Rep., 8(2018), 10487.
- (45) 畠山友孝, 関戸信彰, 吉見享祐:日本ガスタービン学会誌, 46(2018), 486-494.

***** 吉見享祐

- 1990年3月 東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了
- 1990年6月より 東北大学金属材料研究所助手, 同助教授
- 2003年4月より 東北大学大学院環境科学研究科助教授 2012年4月より 東北大学大学院工学研究科准教授
- 2013年4月より 現職
- 専門分野:金属物性,超高温材料,格子欠陥制御工学
- ◎金属間化合物学研究で培われた学理を発展させ、高融点金属と金属間化合 物,セラミックスの三相平衡に基づいた超高温材料の設計・組織制御,材 料プロセッシングや超高温材料試験技術、表面処理技術を中心に研究





井田駿太郎