

Mo-Si 基金属間化合物から MoSiBTiC 合金への展開

吉見享祐¹⁾ 関戸信彰²⁾ 井田駿太郎³⁾

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、低温側の破壊靱性が乏しいため、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°C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、破壊靱性の改善である。MoSi₂の破壊靱性値はせいぜい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靱性値は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、致命的な破壊靱性の克服の歴史と言っても過言では無い。MoSi₂の破壊靱性値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基金属間化合物が同様の破壊靱性値を示すことから、基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靱化機構が、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靱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 基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°C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 機構による高靱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 相の高靱化は粉末プロセスによるマイ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-high temperature materials, intermetallic compounds, titanium carbide
2019年4月8日受理[doi:10.2320/materia.58.363]

相平衡やマイ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 Mo_5SiB_2 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、結果的には高靱化、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出来る。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、特にマイクロ組織形成とそれによる高靱化の観点から紹介し、本稿をまとめたい。

2. Mo-Si-B 三元系合金のマイクロ組織と破壊靱性

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°C 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°C の等温断面図と液相面投影図を報告した⁽¹⁹⁾。1600°C 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°C 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°C の Mo-Si-B 三元系等温断面図を示す⁽²³⁾。1800°C の等温断面図は 1600°C のものと大きな違いは見られないが、特徴的な点として Mo_5SiB_2 単相域が Mo_5SiB_2 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- Mo_5SiB_2 組成断面図⁽²²⁾とも良く一致している。またこのとき、 Mo_3Si や Mo_5SiB_2 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靱性については、明瞭な因果関係は見出されていない。

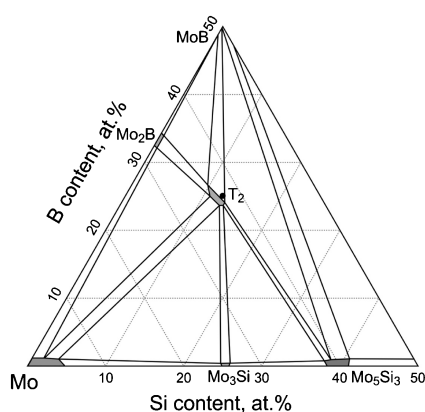


図 1 1800°Cにおける Mo 過剰側の Mo-Si-B 三元系等温断面図⁽²³⁾。

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- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 三相共晶点は Mo-Si-B 三元系状態図中の Mo_3Si - Mo_5SiB_2 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 Mo_3Si と Mo_5SiB_2 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- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 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マイ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 に、(a) Mo-15Si-8B, (b) Mo-16.5Si-7.8B, (c) Mo-8.7Si-15.7B (at%) の鋳造マイクロ組織を示す⁽²⁶⁾。各組成点は、図 2 中に a, b, c でそれぞれ示している。(a) と (b) は、各々 Mo- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 三相共晶点 (E_1) 近傍にて、Mo 初晶と Mo_5SiB_2 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- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 三相共晶が生成する。(c) は初晶が Mo_2B で、Mo と Mo_5SiB_2 が液相 + Mo_2B から分解反応にて生成する反応点 (U_1) 近傍にあるため、初晶 Mo_2B 、Mo- Mo_5SiB_2 共晶、さらに少量の Mo- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 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°C、24 時間熱処理した後のマイクロ組織を示す⁽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 Mo_3Si 組成に、また U_1 点は Mo_5SiB_2 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マイクロ組織の形成は、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

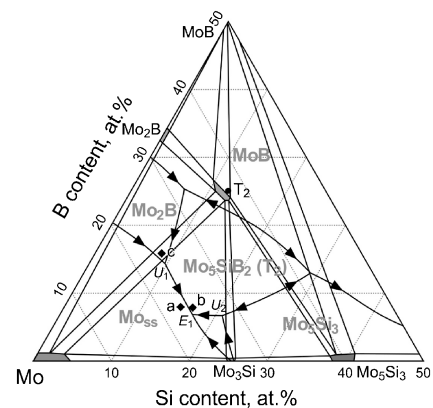


図 2 1800°Cにおける Mo 過剰側の Mo-Si-B 三元系等温断面図⁽²³⁾と液相面投影図⁽²⁶⁾。灰色で表した相の化学式は凝固過程における初晶領域を示す。

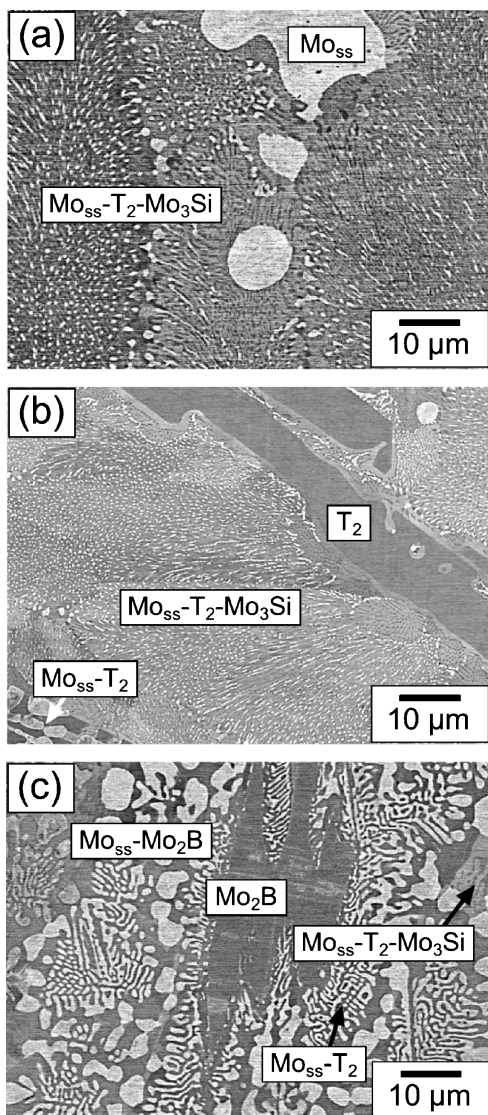


図3 Mo-Si-B 三元系合金の铸造マイクロ組織の走査型電子顕微鏡 (SEM) 反射電子 (BSE) 像⁽²⁶⁾. (a) Mo-15Si-8B, (b) Mo-16.5Si-7.8B, (c) Mo-8.7Si-15.7B(at%).

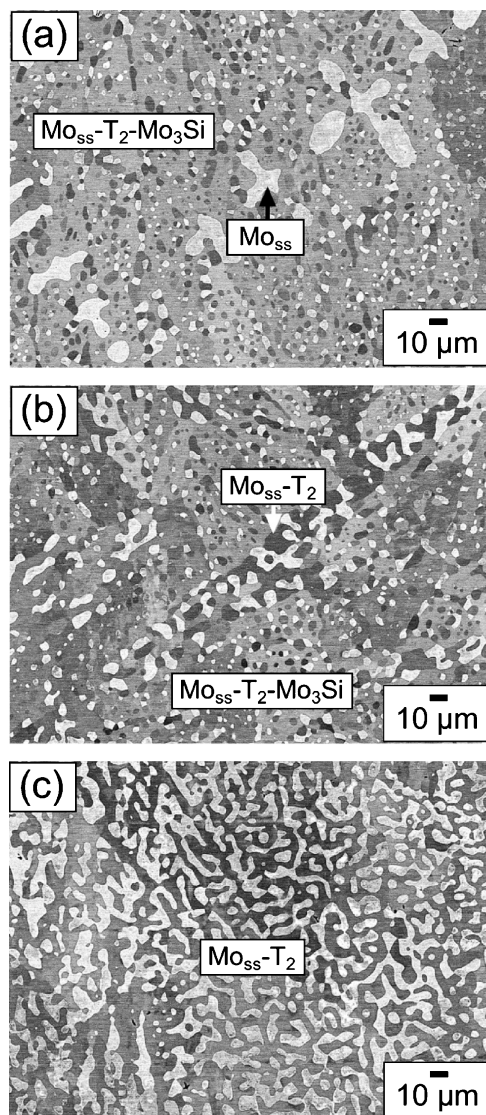


図4 1800°C, 24時間熱処理後の Mo-Si-B 三元系合金の走査型電子顕微鏡 (SEM) 反射電子 (BSE) 像⁽²⁶⁾. (a) Mo-15Si-8B, (b) Mo-16.5Si-7.8B, (c) Mo-8.7Si-15.7B(at%).

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マイクロ組織の形成⁽¹⁶⁾は、溶解铸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 相を連続相とするマイ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。

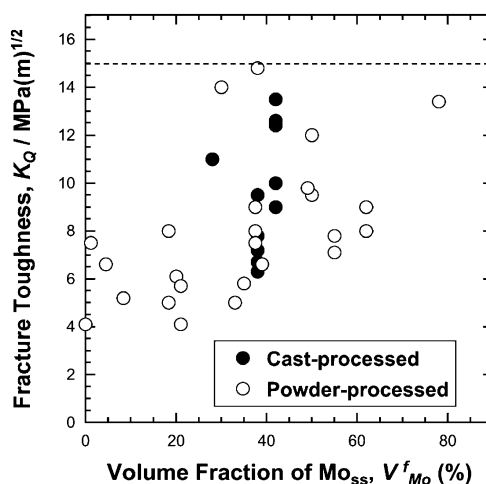


図5 Lemberg と Ritchie によってまとめられた Mo-Si-B 系合金の室温破壊靭性値と金属 Mo 相の体積率との関係⁽²⁷⁾.

この値は、これまで報告されたきた Mo-Si-B 系合金の破壊靱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 1 at% の Zr が合金元素として添加されており、この Zr 添加が高靱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靱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°C、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°C、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-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 α_a と α_c 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まだ大きく、 $\alpha_c/\alpha_a \sim 4.1$ 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°C 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、破壊靱性への効果は未だ明らかになっていない。

4. モシプチック (MoSiBTiC) 合金の合金設計と機械的性質

(1) モシプ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靱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⁾。この論文の中で、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°C 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°C であると報告されている。これは、TiC の融点が約 3160°C、Mo の融点が約 2620°C 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

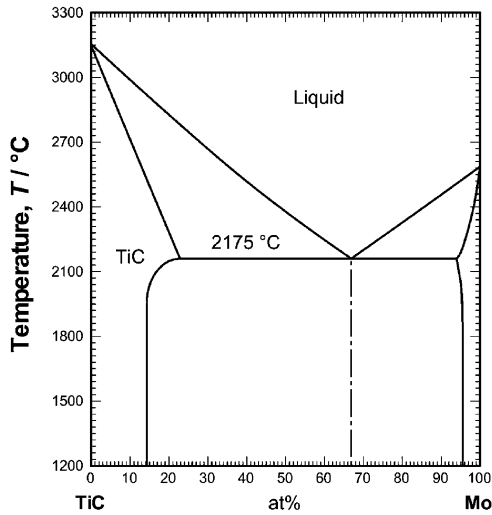


図6 TiC-Mo 擬二元系状態図⁽³⁷⁾.

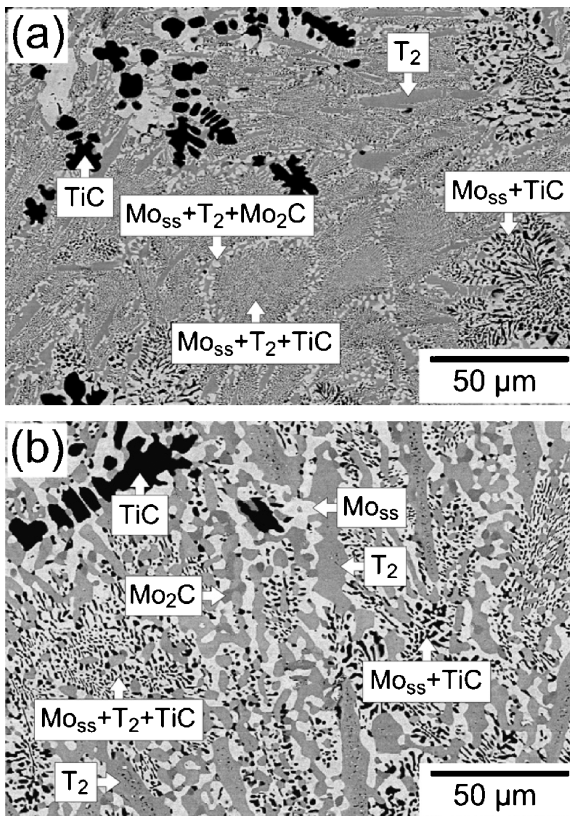


図7 第1世代モシブチック合金 Mo-5Si-10B-10TiC (mol%) のマイクロ組織 (SEM-BSE 像)⁽³⁵⁾. (a) 铸造マイクロ組織. (b) 1800 °C, 24時間熱処理後のマイクロ組織.

Mo-5Si-10B-10TiC (mol%) 合金の铸造マイクロ組織と、铸造材を1800 °C, 24時間, アルゴンガス雰囲気中で熱処理した後のマイクロ組織を示す. 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

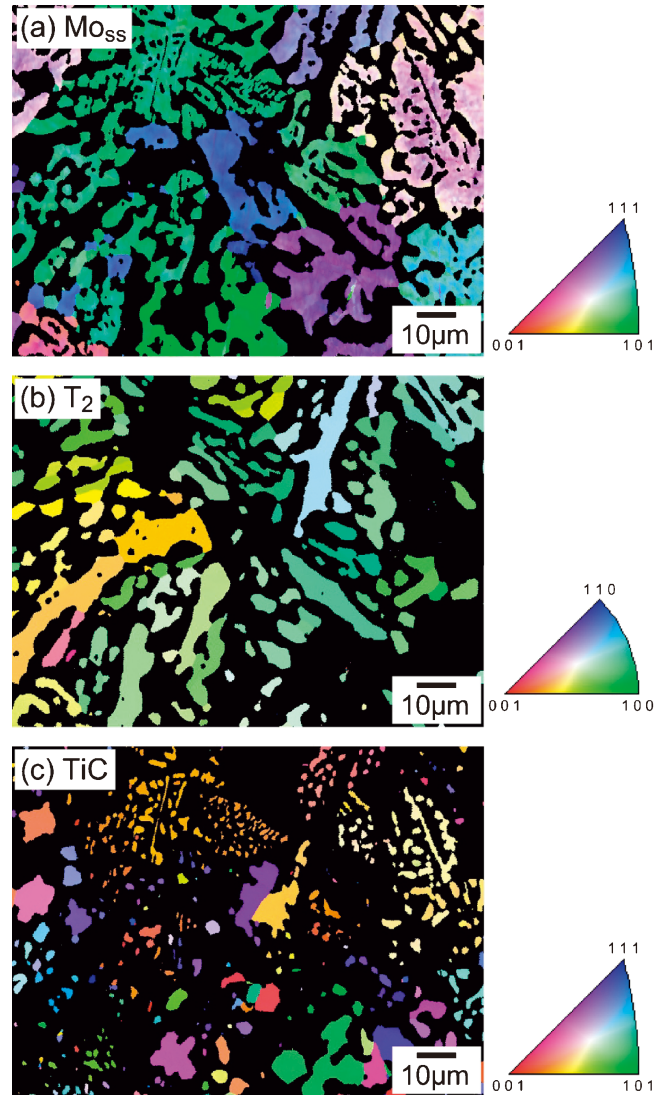


図8 電子線後方散乱回折 (EBSD) で得られた第1世代モシブチック合金 Mo-5Si-10B-10TiC (mol%) の逆極点方位 (IPF) マップ⁽³⁹⁾. (a) 金属 Mo 相, (b) Mo₅SiB₂ (T₂) 相, (c) TiC 相.

に微細な Mo-Mo₅SiB₂-Mo₂C 三相共晶で凝固が完了する. これを1800 °C, 24時間熱処理すると, 図7(b)に示すように, 初晶 TiC 以外はマイ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, 溶解铸造法で作製した Mo-Si-B 系合金の凝固マイ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靱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.

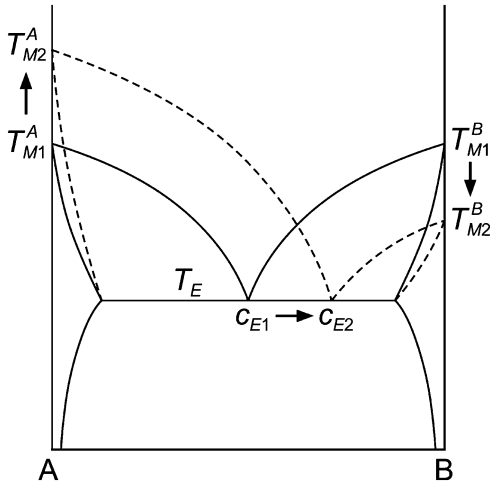


図9 共晶反応を有するA-B二元系状態図の模式図⁽⁴⁰⁾. T_E は共晶温度. C_{E1} は元素AとBの融点(T_{M1}^A , T_{M1}^B)がほぼ同じである場合の共晶組成. C_{E2} は元素Aの融点(T_{M2}^A)が元素Bの融点(T_{M2}^B)に比べて著しく高い場合の共晶組成.

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 $\sim 2620^\circ\text{C}$ 、 Mo_5SiB_2 が $\sim 2200^\circ\text{C}$ 、TiCが $\sim 3160^\circ\text{C}$ 、 Mo_2C が $\sim 2530^\circ\text{C}$ である。また、Mo-Si-B三元合金の構成相の1つである Mo_3Si の融点は $\sim 2020^\circ\text{C}$ 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 Mo_5SiB_2 、そして最も融点の低い相は Mo_3Si であるため、反応組成はMo- Mo_5SiB_2 共晶反応では Mo_5SiB_2 に近く、またMo- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 共晶反応では Mo_3Si に近い。したがって、脆性相である Mo_3Si や Mo_5SiB_2 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- Mo_5SiB_2 -TiC三相共晶部では、この考え方からすれば Mo_5SiB_2 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 Mo_5SiB_2 (T₂)相の体積率が最も高い。ところが 1800°C 、24時間の熱処理によって Mo_5SiB_2 相が粗大に伸長する。この過程で、Mo- Mo_5SiB_2 -TiC三相共晶部やMo- Mo_5SiB_2 - Mo_2C 三相共晶部では、相対的に金属Mo相の連続性が高ま

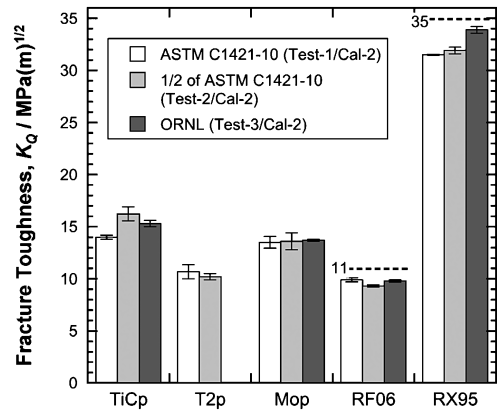


図10 3種類の異なる曲げ試験法で見積もられたモシブチック合金の室温破壊靱性値, K_Q ⁽³⁹⁾. TiCpは第1世代モシブチック合金, T2pとMopは組成の異なるモシブチック派生合金. 比較のために、市販の超硬合金RF06とRX95(サンアロイ工業株製)も同じ試験法にて評価した.

る。その結果、合金のマイ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靱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 8.8 g/cm^3 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マイクロ組織が、機械的性質、とりわけ開発課題であった室温破壊靱性に対して、期待通りの効果を発揮しているか否かが注目される場所である。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靱性を評価した。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 Mo_5SiB_2 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)の室温破壊靱性は、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 $15.2\text{ MPa(m)}^{1/2}$ という高い値を示し、世界で初めて $15\text{ MPa(m)}^{1/2}$ 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、室温破壊靱性値と金属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靱性値は、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

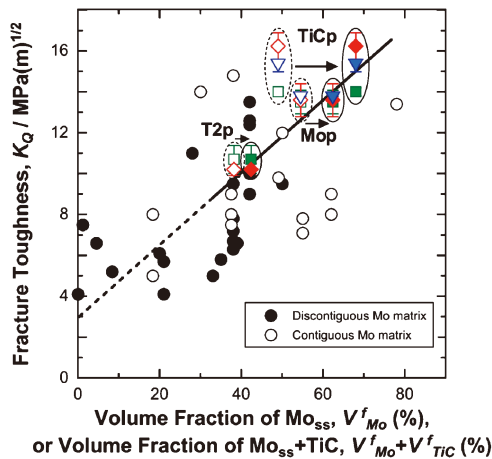


図11 Lemberg と Ritchie によってまとめられた Mo-Si-B 系合金の室温破壊靱性値と金属 Mo 相との関係⁽²⁷⁾と、第1世代モシブチック合金(TiCp)ならびに T2p, Mop の室温破壊靱性値と金属 Mo 相の体積率, V_{Mo}^f , および金属 Mo 相と TiC の体積率の和, $V_{Mo}^f + V_{TiC}^f$, の関係⁽³⁹⁾. 金属 Mo 相の体積率, V_{Mo}^f , に対しては赤, 青, 緑色の open symbol, 金属 Mo 相と TiC の体積率の和, $V_{Mo}^f + V_{TiC}^f$, に対しては solid 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 よりも高い破壊靱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, モシブチック合金の破壊靱性は, 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靱性値を, 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靱性値と金属 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, 破壊靱性値約 3 MPa(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 単相の破壊靱性値に相当し, 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靱性値は金属 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 そのものが高靱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靱化には不可欠である.

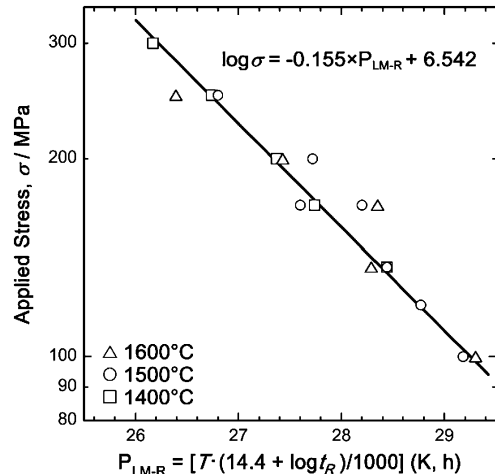


図12 第1世代モシブチック合金のクリープ破断時間に対するラーソン・ミラー・プロット⁽⁴⁴⁾. 試験温度は1400-1600°C, 負荷応力は100-300 MPa, 定数項は最適化により14.4を適用.

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°C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°Cでは約390時間, 1300°Cでは約4660時間, 1200°C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靱性を解決し, 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

