

TiC の利活用の拡大に向けた Mo-Ti-C 三元系における凝固組織および 非化学量論 TiC の弾性率の研究

井田 駿太郎*

1. はじめに

この度は第33回日本金属学会奨励賞を頂戴しましたこと、この場を借りて関係各位に改めて感謝申し上げます。また、本記事を執筆する機会を頂き、大変光栄に思います。

著者は、東京工業大学大学院、理工学研究科、物質材料学専攻、鉄鋼材料学講座にて竹山雅夫教授、小林覚准教授のもと、博士号を取得しました。博士論文研究では、Ni₃Al- γ' 相に頼らないNi基合金の組織設計として、 γ' 相以外の金属間化合物により粒界を被覆し、低応力長時間クリープ強度を向上させる組織設計を目指し、Ni-Nb-Co三元系状態図の作製⁽¹⁾や状態図を基にした粒界析出挙動の解明⁽²⁾⁽³⁾を行いました。その研究のベースとなる学問は平衡論、速度論であり、研究の目標温度は、石炭火力発電やガスタービン、ジェットエンジンに使用される鍛造Ni基合金を想定し、700-1200°Cにおける高温でした。

現在は東北大学大学院工学研究科、知能デバイス材料学専攻、ナノ材料物性学講座にて吉見享祐教授、関戸信彰准教授のもと、カーボンニュートラル実現に向けたガスタービンやジェットエンジンの高温化や宇宙用材料も見据えて、1500°Cを超える超高温材料の研究にも取り組んでいます。本稿では、東北大学での成果である受賞対象研究の取り組みと今後の展望について紹介します。

2. 研究背景

著者の所属する研究室では吉見享祐教授を中心に超高温材料のMoSiBTiC合金の研究を精力的に進めている。本合金はMo-Si-B合金にTiCを添加しており、Mo-Si-B三元系合金よりも優れた強度と靱性を兼ね備えている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

著者はTiCに着目した研究を行っている。TiCは、高融点(3067°C)、低密度(4.93 g/cm³)、硬い性質を有し、高温材料の強化相として有望である⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。結果として、この炭化物は工具鋼のコーティング、サーメットの硬化相やIF鋼における侵入型元素の固定化等として利用されている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾。その一方で、TiCの課題は乏しい靱性であり、化学量論組成のTiCの室温破壊靱性値は3 MPa(m)^{1/2}程度である⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、金属固溶体相と相平衡するB1型TiCが化学量論組成に近い場合、例えばFe-Ti-C三元系合金では、TiCの体積率の増加に伴い合金の延性が低下する⁽¹⁸⁾。この低靱性化によりTiCの高温での優れた特性を活かした材料設計が十分になされていない。

一方で、MoSiBTiC合金における興味深い点は、TiC添加に伴う靱性の向上である。本合金の破壊靱性値はMo-Si-B合金よりも高く、TiCおよびMo固溶体相の体積率の和の増加に伴い上昇する傾向にある⁽⁵⁾。このTiC添加に伴う靱性の向上の要因の解明はTiCのさらなる利活用の可能性を拓くと考えられる。そこで本研究では、MoSiBTiC合金をブレイクダウンしたMo-Ti-C三元系合金を用い、

* 東北大学大学院工学研究科；助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Study of Solidification Microstructure and Elastic Moduli of Off-stoichiometric TiC in Mo-Ti-C Ternary System for Expansion of TiC Utilization; Shuntaro Ida (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *solidification microstructure, elastic modulus, off-stoichiometry, ultra-high temperature*
2024年4月8日受理[doi:10.2320/materia.63.549]

TiC 添加に伴う韌性改善に関連すると考えられる凝固組織変化および TiC の非化学量論性に伴う弾性率変化を調べた。

3. TiC の添加に伴う凝固組織変化

Mo 基合金において、凝固は組織に大きく影響する現象である。図 1 に Mo-Si-B 三元系および Mo-Ti-C 三元系の 1800 °C 等温断面図を示す⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。Mo 固溶体相には MoSiBTiC 合金の構成元素のうち Ti 以外はほとんど固溶しないため、析出を利用した組織設計は困難である。また、各相の融点も非常に高いため、熱処理による組織変化も生じにくい。すなわち、Mo 基合金の組織設計において凝固組織が他の合金系に比べて重要となる。そこで、Mo 合金の凝固組織に及ぼす TiC の添加の効果の解明を目指し、Mo-Si-B 三元系および Mo-Ti-C 三元系の液相面投影図を含めた凝固過程を調べた。

図 2 に Mo-Si-B 三元系および Mo-Ti-C 三元系の液相面投影図を示す⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。Mo-Si-B 三元系に関しては、温度不

変反応の詳細な組成を調べ、これまでの報告と大きく異なることを、Mo-Ti-C 三元系に関しては、報告されていた温度不変反応 ($L \rightarrow Mo + TiC + Mo_2C$) とは異なる温度不変反応 ($L + Mo_2C \rightarrow Mo + TiC$) が生じることなどを明らかにした。ここでは、MoSiBTiC 合金の構成相を含む共晶反応である Mo-Si-B 三元系における液相 (L) \rightarrow Mo + Mo_5SiB_2 (T_2) および Mo-Ti-C 三元系における $L \rightarrow Mo + TiC$ に着目する。前者の共晶反応組成は生成される両相の化学量論組成のおおよそ中央付近にある。一方、後者の共晶反応組成は比較的 Mo 相側によっており、Ti 濃度の増加に伴いさらに Mo 相側シフトする。この共晶反応組成は各相の融点に影響されていると考えられる。図 3 (a) に模式的な Mo-Ti-C 三元系状態図を示す。また、各相の化学量論組成における融点も示す。共晶反応組成は生成される固相の融点に影響される場合が多い。例えば、Mo-C 二元系の $L \rightarrow Mo + Mo_2C$ の共晶反応では、両固相の融点が同等であるが、この場合の共晶反応組成は両相のおおよそ中央付近となる。したがって、共晶組織における固溶体相と化合物の割合は同等である。一方で、

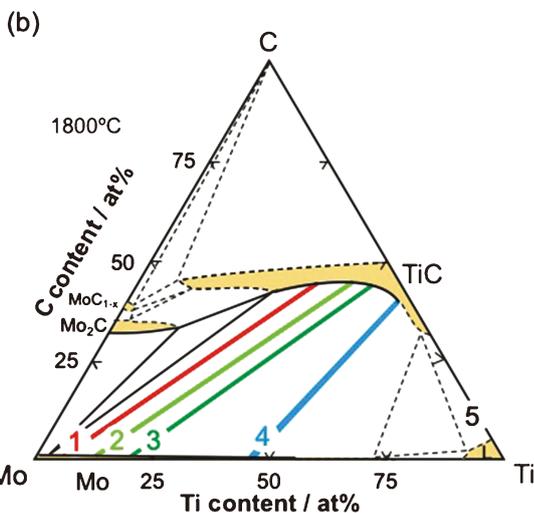
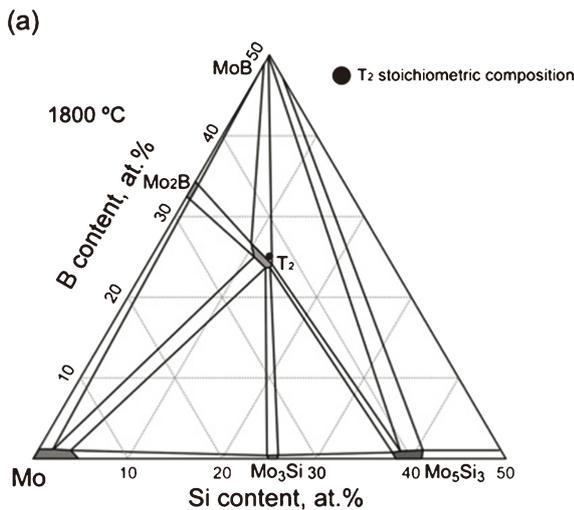


図 1 1800 °C における等温断面図 : (a) Mo-Si-B 三元系, (b) Mo-Ti-C 三元系⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

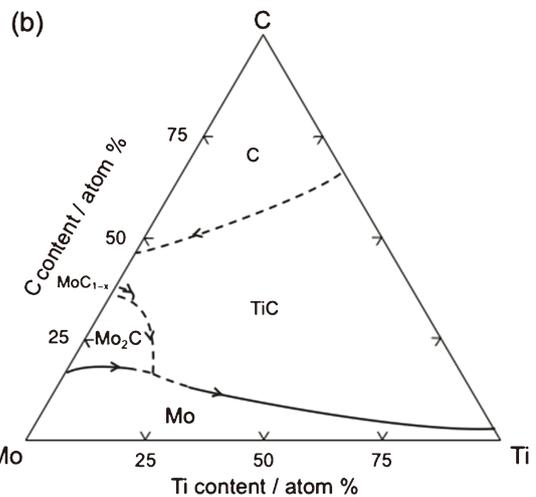
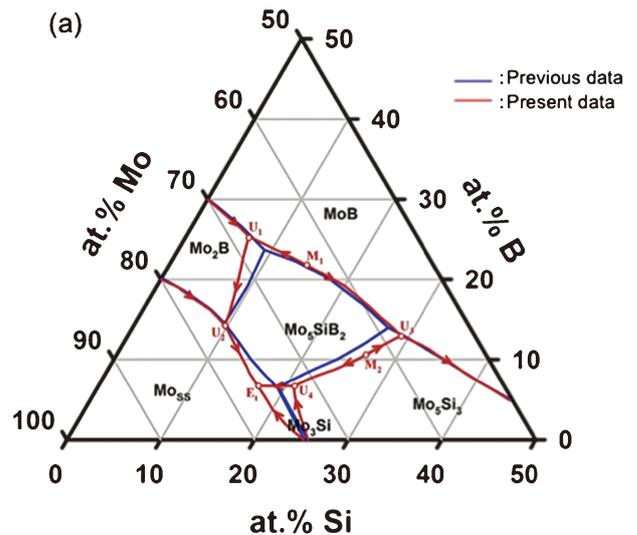


図 2 液相面投影図 : (a) Mo-Si-B 三元系, (b) Mo-Ti-C 三元系⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

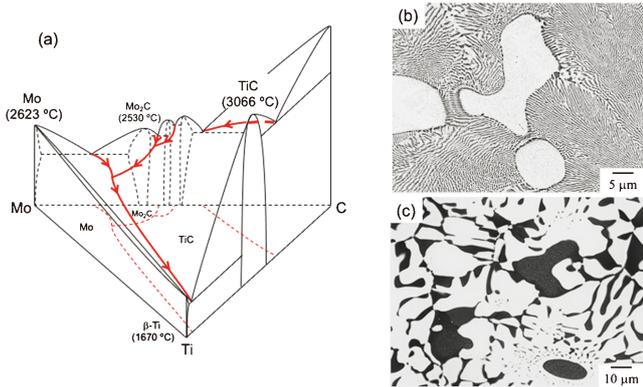


図3 模式的な Mo-Ti-C 三元系状態図(a)および Mo-15 at% Ti-15 at% C と Mo-50 at% Ti-15 at% C の凝固まま材の反射電子像(b, c)。(オンラインカラー)

Ti-C 二元系の $L \rightarrow \beta\text{-Ti} + \text{TiC}$ の共晶反応では、TiC の融点が十分高く、共晶反応組成は $\beta\text{-Ti}$ 相側にある。その結果、共晶組織における固溶体相の割合が高い。この効果が Mo-Ti-C 三元系にも生じている。すなわち、固溶体相(Mo 相)よりも融点の高いTiCの添加および Mo 相の融点を下げる Ti の添加は $L \rightarrow \text{Mo} + \text{TiC}$ の共晶反応組成を Mo 相側にシフトさせ、共晶組織における Mo 相の割合を高める効果がある。図 3(b), (c)に Mo-15 at% Ti-15 at% C と Mo-50 at% Ti-15 at% C の凝固まま材の共晶組織を示す。共晶反応組成が Mo 相側によりシフトした Mo-50 at% Ti-15 at% C の共晶組織の Mo 相の割合は Mo-15 at% Ti-15 at% C よりも高くなり、Mo 相の連続性も上昇している。このような共晶組織における延性相の Mo 相の体積率や連続性の上昇は Ductile Phase Toughening による強靱化機構をより有効に発揮させ、靱性向上に有効と考えられる。

同様のメカニズムが Mo-Si-B 三元系合金と MoSiBTiC 合金にも生じていると考えられる。Mo-Si-B 三元系合金で生じる共晶組織よりも MoSiBTiC 合金の共晶組織はより連続的な Mo 相を有しているが、これは TiC の添加による共晶反応組成のシフトに起因すると考えられる。この TiC の添加による共晶組織における Mo 相の連続性や体積率の向上が MoSiBTiC 合金の高靱性化の要因の一つと考えられる。

4. TiC の非化学量論性に伴う弾性率変化

TiC は大きな非化学量論性を持つ場合がある。例えば、Mo-Ti-C 三元系では(図 1(b)), 金属相(Mo 相)と平衡する TiC の組成は高 Mo 側だけでなく、低 C 側にも大きく拡大している⁽²⁰⁾。前者は Ti サイトにおける Mo の置換、後者は C サイトにおける空孔の形成に対応しており、この非化学量論性が TiC の組織形成や材料特性に影響すると考えられる。また、MoSiBTiC 合金中の TiC もこの非化学量論性を有している⁽²²⁾。この非化学量論性が TiC の材料特性を変化させ、靱性を改善している可能性がある。一方で、TiC を含む遷移金属炭化物のバルク体には作製中に空隙が形成するた

め、バルク体を用いた材料特性の正確な測定は困難である⁽²³⁾。

そこで本研究では、非化学量論性を持つ TiC と金属相が平衡する合金を用いた弾性率の算出を試みた。図 1(b)に示すように Mo-Ti-C 三元系の 1800°C における Mo/TiC 二相域における複数のタイライン上の合金を作製した。これら合金のうち、同じタイライン上の合金は金属相と TiC の体積率は異なるものの、各相の組成は同じである。したがって、これら合金の弾性率を測定し、複合則で整理すれば、各タイラインのターミナル組成を有する TiC の弾性率が算出できると考えた。

図 4 に各タイラインの合金の弾性率と TiC の体積率の関係を示す⁽²⁴⁾。なお、Tie line 1-4 は Mo-Ti-C 三元系の Mo/TiC 二相合金であり、図 1(b)の状態図のタイラインの色と対応している。また、Tie line 5 は Ti-C 二元系の $\beta\text{-Ti}/\text{TiC}$ 二相合金である。いずれの Tie line の合金のヤング率(E)、剛性率(G)、体積弾性率(K)も TiC の体積率の増加に伴い直線的に変化した。したがって、複合則の Voigt モデルを用い、

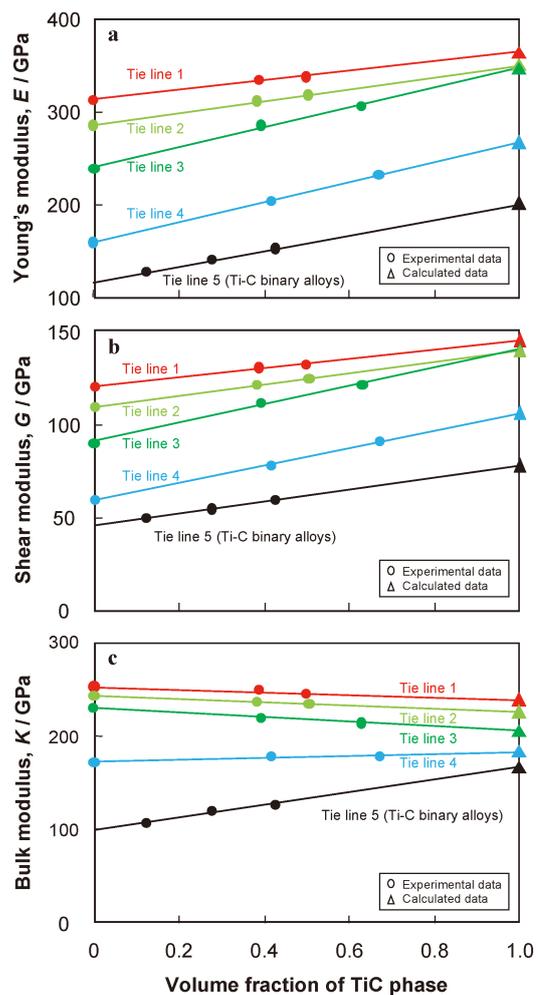


図4 Mo-Ti-C 三元系合金の Mo/TiC 二相域におけるタイラインの合金の弾性率と TiC の体積率の関係：(a) ヤング率, (b) 剛性率, (c) 体積弾性率。(オンラインカラー)

TiCの体積率が1, すなわち各 Tie line のターミナル組成を持つ TiC の弾性率を算出した. E と G は Tie line 1-3 ではほとんど変化せず, Tie line 3-5 では大きく低下した. その一方で, 体積弾性率は Tie line 1-5 にかけて単調に低下した. これらは各弾性率に及ぼす非化学量論性の効果が異なることを示唆している.

そこで, Tie line 1-3 の TiC のターミナル組成は C 濃度が同等であることから, Tie line 1-3 の TiC の弾性率のデータから Ti サイトにおける Mo の置換の効果を算出した. さらに Tie line 3-5 では C 濃度も Mo 濃度も変化することから, C サイトにおける空孔の形成の効果と Ti サイトにおける Mo の置換の効果の両者の効果が含まれる. そこで, Tie line 3-5 の TiC の弾性率のデータから上述した Ti サイトにおける Mo の置換の効果を引くことにより C サイトにおける空孔の形成の効果を分離した. その結果を図 5 に示す⁽²⁴⁾. なお, 実験結果と第一原理計算の結果を併せて示す. Ti サイトにおける Mo の置換に伴い E と G はほとんど変化しないものの K は上昇し, C サイトにおける空孔の形成によりいずれの弾性率も変化するが, その効果は K に比べ E

と G の方が大きかった. これは, 各弾性率の支配因子が異なることを示唆している. そこで, 各弾性率が TiC の結合力に支配されると仮定し, 弾性率の支配因子を以下のように考察した.

化学量論組成の TiC における C サイトの C と Ti サイトの Ti で, 6 の Ti-C 最近接結合と 12 の Ti-Ti および C-C 第二近接結合を形成している(図 6 (a)). C サイトに空孔が形成されると(図 6(b)), 6 の Ti-C 最近接結合と 12 の C-C 第二近接結合が消失する. その結果, K に比べ E と G の方が低下したことから, Ti-C 最近接結合力と C-C 第二近接結合力は K に比べ E と G を支配する因子であると考えられる. 一方で, Ti サイトに Mo が置換されると(図 6(c)), 6 の Ti-C 最近接結合が Mo-C 最近接結合となり, 12 の Ti-Ti 第二近接結合が Ti-Mo 第二近接結合になる. ここで, Ti-Mo 結合力は Ti-Ti 結合力よりも強いと考えられる. これは Mo 固溶体相の弾性率(図 4)が Mo 濃度の増加に伴い上昇したためである. しかし, E と G は Mo の置換に伴いほとんど変化しなかったことから, Mo-C 最近接結合力は Ti-C 最近接結合力よりも弱いと考えられる. 一方で, K は Mo の置換に伴い上昇したことから, Ti-Ti 第二近接結合力は E と G に比べ K を支配する因子であると考えられる. また, 第一原理計算と実験結果が十分近い値を示すことから, 第一原理計算で室温の TiC の弾性率の予測が可能であることがわかった(図 5). そこで, TiC の Ti サイトと C サイトに元素や空孔を系統的に置換させ, これに伴う弾性率の変化を第一原理計算で幅広く調べることにより, 弾性率の支配因子のさらなる解明を進めている. その支配因子を用いることにより, 非化学量論性を持つ TiC の弾性率の予測に挑戦している.

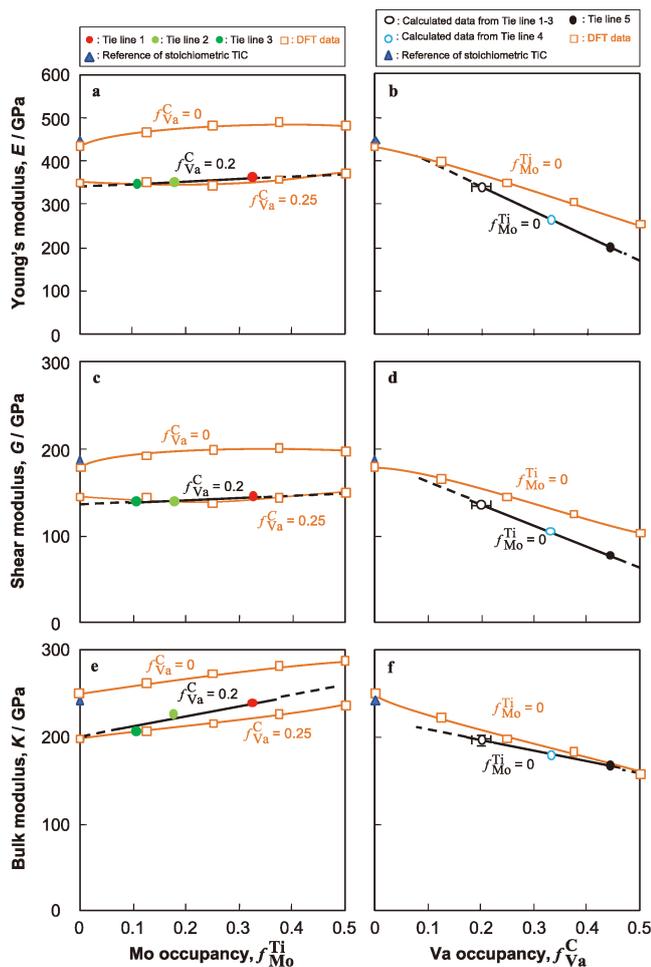


図 5 Mo-Ti-C 三元系の TiC の Ti サイトにおける Mo の割合(a, c, e)および C サイトにおける空孔の割合(b, d, f)に伴う弾性率変化: (a) ヤング率, (b) 剛性率, (c) 体積弾性率. (オンラインカラー)

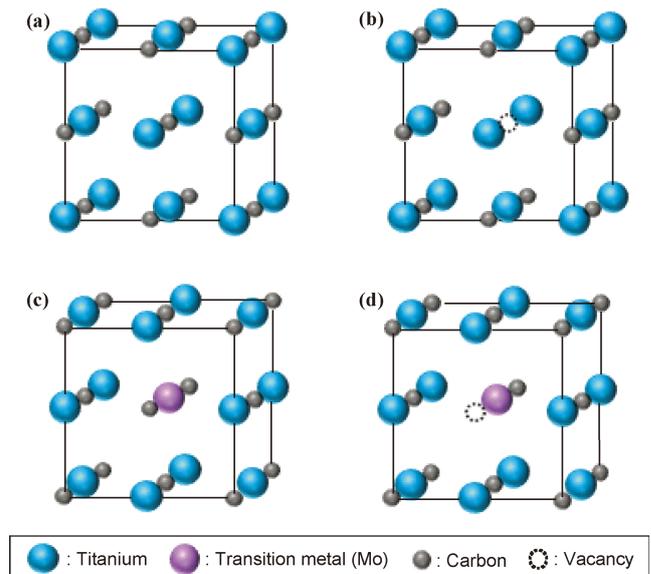


図 6 B1 型 TiC の構造: (a) 化学量論組成, (b) 化学量論組成の TiC の C サイトに空孔が形成された構造, (c) 化学量論組成の TiC の Ti サイトに Mo が置換した構造, (d) 化学量論組成の TiC の C サイトに空孔が形成され, Ti サイトに Mo が置換した構造. (オンラインカラー)

