

モシブチック合金は道なき道を 歩み続けることができるか

吉見享祐¹⁾ 関戸信彰²⁾ 井田駿太郎³⁾

1. はじめに

2019年のあたりあ7月号に「Mo-Si 基金属間化合物から MoSiBTiC 合金への展開」⁽¹⁾ という記事を寄稿してから、早5年が経過した。原稿の執筆依頼を受けてから、産みの苦しみを味わいながらパソコンの前で悪戦苦闘していたことが、まるで昨日のことようだ。しかしその一方で、あらためてこの5年間を振り返ると、モシブチック (MoSiBTiC) 合金の研究開発は間違いなく前進した。それを確認できたことは、本稿執筆の大きな成果の一つである。

この間、新型コロナウイルス感染症の拡大によって、世界中で研究活動や人的交流が著しく停滞し、特に国際会議等での情報収集の機会を、しばらくの間、逸することとなった。著者の一人、吉見が、COVID-19パンデミック下で最初に国際会議に出席したのは、我が国で新型コロナウイルス感染症が5類に移行する1年ほど前、2022年5月30日から6月3日の日程で、オーストリア・ロイテで開催された第20回プランゼー・セミナーであった。折しも、COVID-19パンデミックによって世界中でロックダウンによる社会活動や人的交流の強烈的な制限が行われた一方で、オンライン会議システムの発達によって、新しい情報伝達の仕組みが確立されつつあった。そんな中で、世界中の知人・友人らと再会できたのは感無量であった。そして、オンライン会議では得ることのできない、人と人とが、互いに顔色を伺いながらのコミュニケーションによる情報収集の重要性を、あらためて実感した。それと同時に、モシブチック合金が世界でどのように扱われているのかを肌で感じ取ることができたことは、大きな収穫だった。

図1は、2022年の日本ガスタービン学会誌の Vol. 50, No. 5 に寄稿した「マイクロ組織制御によって進化を続けるモシブチック合金 - 開発と材料特性の現状 -」⁽²⁾ の中で示した、各

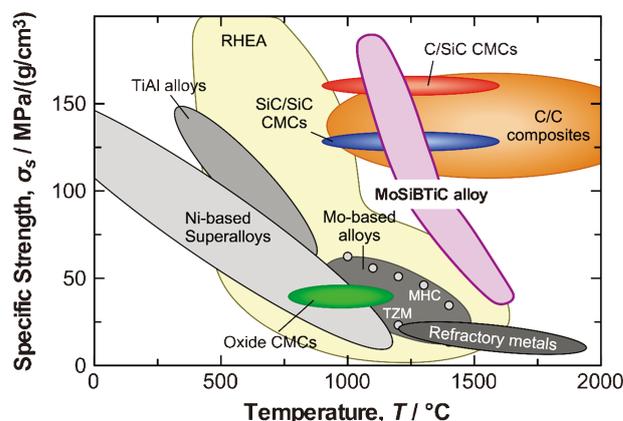


図1 各種耐熱材料の比強度の温度依存性の比較⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。

種耐熱材料の比強度の温度依存性⁽³⁾⁻⁽⁶⁾をまとめたものである。ハイエントロピー合金のデータは、2018年に J. Mater. Res. の Vol. 33 に掲載された、Senkov らの Review⁽⁶⁾ を引用した。この図から、モシブチック合金の耐熱材料としての位置付けがよくわかる。モシブチック合金の比強度は、SiC_f/SiC CMC や C_f/SiC CMC などの SiC マトリックス複合材料と高融点合金類、高融点金属ハイエントロピー合金の間を橋渡しするような存在であり、まさに両者の「帯に短し褌に長し」と思われる不足した特性をカバーすることができる特異な存在だ。加えて、同日本ガスタービン学会誌の記事⁽²⁾ に寄せた、ラーソン・ミラー因子によって整理したモシブチック合金のクリープ強度⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾も、図2に示す。参考までに、NASA から報告された SiC_f/SiC CMC のデータ⁽¹⁰⁾も併記している。SiC_f/SiC CMC のクリープは、合金類とは変形や破断の様式が異なるため、破断寿命で単純に比較することには問題を含んでいるかもしれない。しかしそれにしても、負荷応力が 60 MPa 以上では、モシブチック合金の方が破断寿命は総じて長いことは非常に興味深い。

* 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)
Can the MoSiBTiC Alloy Continue Down a Pathless Path?; Kyosuke Yoshimi, Nobuaki Sekido and Shuntaro Ida (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: molybdenum, alloys, composites, ultrahigh temperature, powder metallurgy, oxidation, gas atomization
2024年7月16日受理[doi:10.2320/materia.63.764]

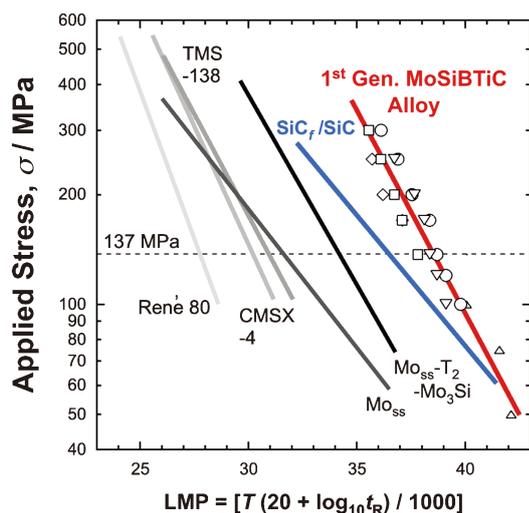


図2 定数20のラーソン・ミラー因子によるモシブチック合金と他の耐熱材料のクリープ強度の比較⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾.

モシブチック合金の魅力の一つは、室温での比較的良好な破壊靱性である。前報⁽¹⁾でも紹介したように、モシブチック合金は室温で $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の破壊靱性値を有する⁽¹¹⁾。しかもこの値は、シェブロンノッチを導入した試験片から3点曲げ、4点曲げ試験によって導出されたものであり、他の材料との比較から工業的にも妥当であると判断できる⁽¹⁰⁾。しかしこの値は、金属間化合物を含む高温強度に優れた合金群としては、異例の高さである。すなわち、モシブチック合金は、単に高温強度に優れた材料というだけではなく、低温の破壊靱性ともバランスの取れた、次世代の熱機関や超高温加工などの高効率化を実現しうる、極めて優れた超耐熱材料である。しかしながら、2014年にモシブチック合金を最初に *Metall. Mater. Trans. A* で報告⁽¹²⁾してから10年余、世界的にモシブチック合金の研究開発が活発になったかと言うと、そうでもない、というのが筆者らの正直で、冷静な分析結果である。なぜか？モシブチック合金は優れた性能によって高いポテンシャルを秘めているのに、なぜ世界で大きなムーブメントが起こらないのか？

上述の疑問に対しては、様々な要因が存在するのだろう。そもそも、モシブチック合金は今まさに、道なき道を行んでいるところである。そこで本稿は、モシブチック合金に対して材料学的、あるいは技術的に解決すべき課題について、現在、筆者らが注目するポイントを紹介し、これまでの取り組みと共に、将来への期待をまとめてみたい。

2. 材料プロセス

モシブチック合金は、モリブデン合金の一種なのか？金属間化合物系の新しい合金種なのか？はたまた金属基複合材料(MMCs)なのか？といった疑問に対して、筆者らの答えは、「Mo固溶体を母相とするセラミックス相強化型の複合材料」すなわちMMCsの一種と考えている。金属基の複合材料に関しては、これまでAl基⁽¹³⁾やMg基⁽¹⁴⁾、Cu基⁽¹⁵⁾、Fe基⁽¹⁶⁾、Ti基⁽¹⁷⁾など数多くの研究報告がなされており、

また、製造プロセスに関しても広く検討がなされている⁽¹⁸⁾。しかしながら、Mo基のモシブチック合金は、上記MMCsの中でもサーメット(Cermet)と呼ばれる超硬合金系に分類され、その代表的なものはCoをバインダーとするWC-Co系超硬合金⁽¹⁹⁾である。WC-Co系超硬合金の製造方法は、粉末焼結法である。WC-Co合金は、1320°Cの共晶温度で液相が生じるが、焼結温度は一般にそれよりも高く、固液二相域で焼結する。しかし、こういったサーメットの製造方法とは異なり、モシブチック合金の基本プロセスは溶解铸造である。モシブチック合金は、液体から凝固過程を経て、複雑で、階層的なマイクロ構造を生成し、これがモシブチック合金の材料特性に重要な役割を果たす。具体的には、複数の共晶反応が存在し、それらが段階的に生じることで階層的なマイクロ構造となる⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。しかし言い換えれば、現時点では、凝固プロセスの制御以外に、例えば熱間鍛造のような二次加工によってマイクロ構造を制御する術は、検討されていない。なぜならば、モシブチック合金の高温強度が高すぎて、昨今の熱間加工技術ではマイクロ構造を制御することが極めて難しいからである。したがって、現在、モシブチック合金のマイクロ構造制御のためのプロセス技術としては、急冷凝固技術の応用になる。

(1) Electrode Induction Melting Inert Gas Atomization (EIGA)

Electrode Induction Melting Inert Gas Atomization(通称EIGA)というノズル無しでガスアトマイズする技術が開発されている⁽²³⁾。これは、図3に示すように、原料を棒状の電極とし、その先端を高周波誘導コイルで溶融し、落下する溶湯の液滴を高周波誘導コイル直下で不活性ガスを吹き付けることによって粉末化するプロセスである。この方法では、ノズルを使用しないため、原料を溶融した際にノズルとの反応によって生じる不純物の混入が無く、棒状の電極原料の純度を保った状態で粉末を得ることができる。したがって、ノズルとの反応性の高い活性物質や、ノズル素材よりも融点の高い高融点物質の粉末化に適している。加えて、粉末化の過程で溶湯の液滴は吹き付けられた不活性ガスにより、粉末状に急冷凝固する。すなわち、EIGAによって得られる粉末は、急冷凝固粉末である。このEIGAプロセスを、モシブチック合金に適用した⁽²⁴⁾。

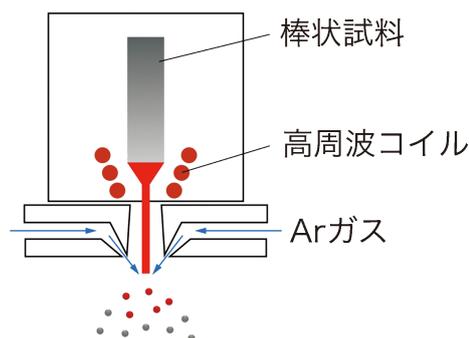


図3 EIGAの模式図。

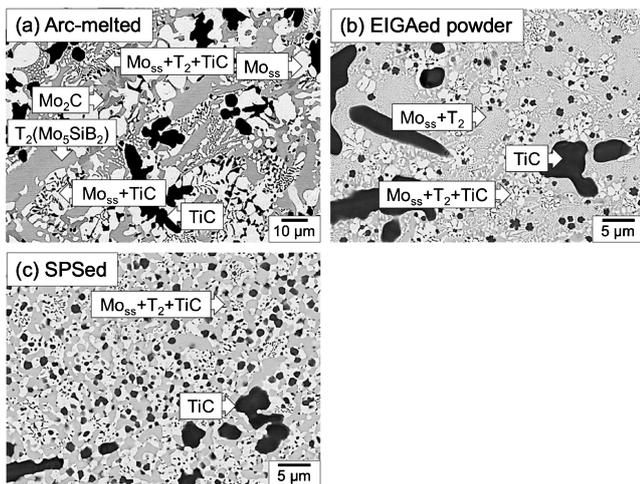


図4 モシブチック合金のマイクロ構造の反射電子像⁽²⁵⁾。(a) 標準的な非消耗電極型アーク溶解法で作製されたボタンインゴット。(b) EIGA プロセスで作製されたガスアトマイズ粉末。(c) 放電プラズマ焼結法で焼結されたEIGA 粉末の焼結体。

図4に、標準的な非消耗電極型アーク溶解法で作製したモシブチック合金インゴット、それをEIGA プロセスによって得た粉末の内部、そしてその粉末を放電プラズマ焼結 (SPS) 法で焼結した焼結体各々のマイクロ構造⁽²⁵⁾を示す。この図4の3枚のマイクロ構造写真から、EIGA の急冷凝固効果を定性的に理解することができる。図4(b)はEIGA 粉末のマイクロ構造写真である。図4(b)が図4(a)のおよそ2.5倍の拡大倍率で撮影されたことを考慮すると、TiC デンドライト初晶のサイズに大きな変化はない。しかしその背景には、急冷効果によって生成した直径約1 μm のTiC 粒子と超微細な共晶構造が存在している。この粉末を、1600℃にてSPS したものが図4(c)となるが、EIGA 粉末と比べて共晶組織領域でマイクロ構造がやや粗大化している。これは、1600℃でSPS したことによる熱処理効果である。

図5に、このEIGA 粉末のSPS 焼結体を、1100℃、1400℃、1600℃の3つ温度で、ひずみ速度 $2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で圧縮して得られた応力-塑性ひずみ曲線を示す⁽²⁵⁾。比較のために、熱処理後のインゴット材の応力-ひずみ曲線⁽³⁾も示す。非常に興味深いことに、EIGA 粉末のSPS 焼結体は、1100℃では降伏後、明瞭な加工硬化を示す。1200℃以上の温度範囲でも、降伏後は流動応力がほぼ一定となる定常変形を示しながら、高ひずみ側で流動応力がわずかに上昇する挙動を示した。1600℃の場合のみ、全ひずみで定常変形となった。また、降伏応力は、1100℃から1300℃の範囲では、EIGA 粉末のSPS 焼結体の方がインゴット材よりも高く、1500℃以上では逆にEIGA 粉末のSPS 焼結体の方がインゴット材よりも低くなった。高温側でEIGA 粉末のSPS 焼結体の降伏応力が低くなるのは、結晶粒微細化によって異相界面およびその周辺のすべり変形が容易になったためである。一方、低温側でEIGA 粉末のSPS 焼結体の降伏応力が高くなる理由は、インゴット材が降伏後に変形応力が低下していく原因と関係している。すなわち、インゴット材は、1100℃で脆性破壊こそしないものの、ひずみの増加と共に

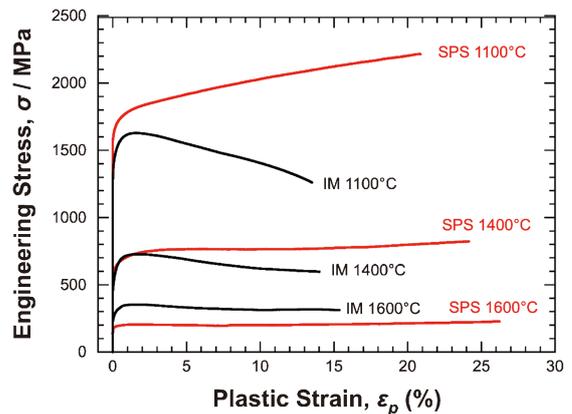


図5 EIGA 粉末のSPS 焼結体⁽²⁵⁾と熱処理後のインゴット材⁽³⁾の圧縮変形による1100℃、1400℃、1600℃の応力-塑性ひずみ曲線図。

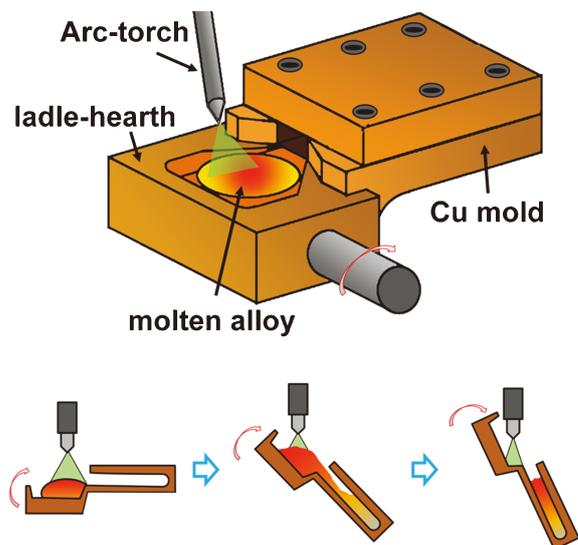


図6 傾角鋳造法の模式図⁽³⁾。

試料内で微細な裂が大量に発生し、これが進展していくことで変形応力が低下する。しかし、EIGA 粉末のSPS 焼結体では、結晶粒微細化によって塑性変形能が向上し、それによって微細な裂の発生も抑制される。このように、これまでモシブチック合金の材料特性に対するマイクロ構造の効果はほとんど調査されてこなかったが、そこには大きな可能性が秘められている。

(2) 傾角鋳造

傾角鋳造法は、金属ガラスの製造法として一般的であり、比較的高い急冷凝固効果が得られる。著者らがモシブチック合金の作製に使用した傾角鋳造法は、図6⁽³⁾に示すように、非消耗電極型アーク溶解法でモシブチック合金を溶解し液体になったところで、銅ハースを傾け、アークトーチを当てながら棒状銅鋳型にモシブチック融体を流し込む方法である。これによって、図7(a)に示すように、直径約4 mm、長さ約50 mm の急冷凝固モシブチック合金を得た⁽²⁶⁾。冷却速度は、当然のことながら、直接銅ハースに接触する外周部の方が中心部よりも速く、また、凝固が開始する図7(b)の底部

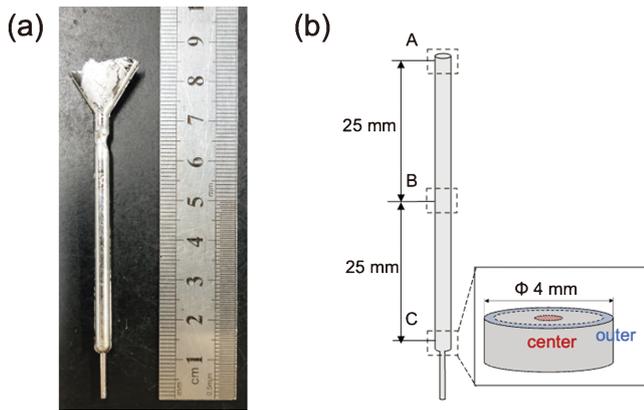


図7 傾角鋳造法によって作製されたモシブチック合金⁽²⁶⁾. (a) 外観写真. (b) 試料位置の呼称.

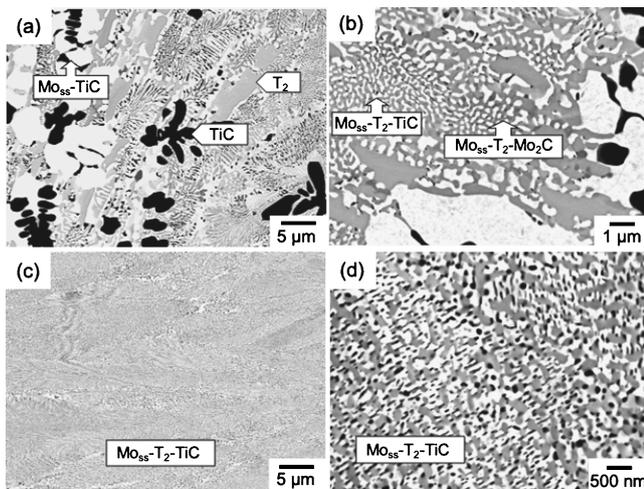


図8 傾角鋳造法で作製された急冷凝固モシブチック合金に対して、図7(b)で示した底部Cの反射電子像⁽²⁶⁾. (a) 中心部, (b) 高倍率の中心部, (c) 外周部, (d) 高倍率の外周部.

Cの方が、上部AやBよりも速い。図8に、底部Cの中心部付近と外周部各々のマイクロ構造の観察結果を示す⁽²⁶⁾。中心部付近のマイクロ構造(図8(a), (b))は、図4(b)のEIGA粉末と比べると、粗なMo固溶体がしばしば観察されるなど、急冷凝固効果はやや弱いことが推察される。これに対して、外周部のマイクロ構造は、サブミクロンレベルにまで微細化し、例えば図8(c)は、図8(a)と同じ倍率で観察したが、微細すぎてよくわからない。そこで、図8(b)の2倍の倍率で観察したところ、図8(d)に示すように、100から200 nm程度のMo固溶体とT₂、TiCの三相の粒子が比較的均一に分散した共晶組織になっていることがわかった。このように、急冷凝固効果を高めることで、複雑で階層的だったモシブチック合金のマイクロ構造は、比較的均質なナノ構造を形成するという新たな知見が得られた。こういった技術を、今後のモシブチック合金の材料プロセスやマイクロ構造制御に応用していくことが重要な課題になると考えられる。

(3) 3次元積層造形

Zhouら⁽²⁷⁾は、世界で初めてモシブチック合金の3次元積

層造形に関して、レーザー粉末床溶融結合(L-PBF)法による作製例を報告した。当該研究では、既報のMo-Si-B基合金⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾と同様、急冷効果によって発生する熱応力で、モシブチック合金積層造形体中に多くの微小き裂が発生した。Takedaら⁽³²⁾は、L-PBFで作製したモシブチック合金の内部に存在するマイクロき裂をHIP処理によって低減することを試み、これが機械的性質に対して一定の改善効果があることを示した。一方、Mo-Si-B基合金に関しては、微小き裂の抑制には予備加熱が効果的であることが指摘されている⁽³¹⁾。HigashiとYoshimi⁽³³⁾は、電子ビーム積層造形装置を使って、モシブチック合金バルク基材の表面を走査電子ビームで溶融することで積層造形を模擬し、その実行可能性を検討した。その結果、電子ビームを使った予備加熱によって微小き裂の発生を抑制できること、さらに、連続的に多重ビードを生成することで基材が蓄熱し、予備加熱と同様の効果によって微小き裂の発生を抑制できることを見出した。このように、モシブチック合金に対しても積層造形法は適用可能と考えられ、将来、有効な製造プロセスの1つとなる可能性が高い。モシブチック合金粉末の供給体制が整えば、大いに期待できるところである。

3. 耐酸化性の改善

市販の耐熱モリブデン合金であるTZMやMHCは、TiCやZrC、HfCといったB1型炭化物分散によって強化されたもので、母相であるモリブデン相はわずかに不純物を含んだ純モリブデンと考えて良い。そして、これらモリブデン合金が高温で酸化すると、MoO₂やMoO₃といった酸化物が生成する⁽³⁴⁾。六価モリブデンのMoO₃は高温で昇華性があり、気体となって揮発するため、モリブデン合金の酸化は著しい重量減少となる。そこで、モリブデン合金に耐酸化性を付与するためには、不動態皮膜を形成する元素の添加による合金設計が必要である。よく知られる不動態皮膜形成元素はCr、Al、Siであり、そのうちモシブチック合金はSiを含有するが、残念ながら不動態皮膜の形成には量的に不十分であり、何らかの対策が必要であった。

Zhaoら⁽³⁵⁾は、モシブチック合金に対して、Ti₅Si₃相が相平衡することを見出した。したがって、彼女らが調査した合金組成はMo-30Ti-17Si-10C-5B(at%)で、従来のモシブチック合金と比べて、Tiは20 at%、Siも12 at%も高いが、これはTi₅Si₃と同じTi:Si=5:3になっている。また、Ti₅Si₃生成の一方でMo固溶体量が大きく減じるため、Mo₅SiB₂(T₂)の生成量を抑えるよう、ボロン量を5 at%減少させた設計になっている。Nanら⁽³⁶⁾は、上記合金の700°Cから1300°Cの温度範囲の酸化挙動を調査した。その結果を図9に示す。驚くべきことに、この合金は、800°Cを除くほぼ全ての温度域で、優れた耐酸化性を発揮している。唯一、800°Cだけは10時間を超えたあたりから急激な重量減少となり、酸化が進行したことを示している。この温度周辺だけは、長時間にわたって健全な不動態皮膜の維持ができなかった。Nanらは、酸化試験片断面の詳細な観察から、特に800°Cの酸化では試験片のエッジ部から酸化進行が顕著であ

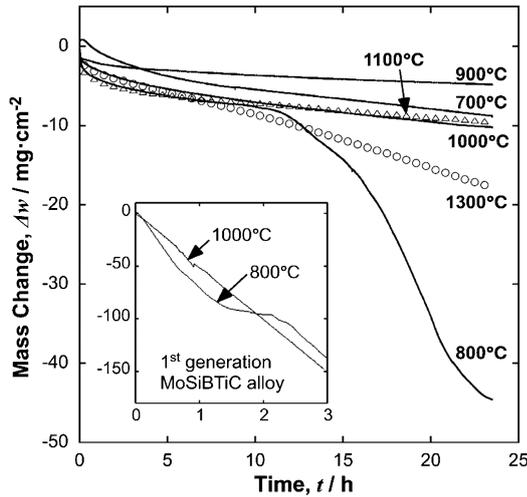


図9 Mo-30Ti-17Si-10C-5B(at%)合金の等温酸化曲線⁽³⁶⁾.

ったこと、酸化スケールはTiO₂粒子の隙間をSiO₂ガラスが埋める複合体となっていること、さらにTi₅Si₃は極めて酸化の進行が遅く酸化スケール中に残存していたことなどを指摘した⁽³⁶⁾。これは非常に興味深い発見であり、TiO₂が当該合金の不動態皮膜形成に強く関与していたことを示している。

Hatakeyamaらは⁽³⁷⁾、Ti₅Si₃は耐酸化性が高すぎてTiO₂/SiO₂複合酸化スケールの生成に十分に関与できていない。そして、TiO₂とSiO₂の供給源はMo固溶体中のTiや、T₂相中のSiだと考え、Mo-xTi-14Si-6C-6B(x=28-54at%)という合金を作製し、その耐酸化性を系統的に調査した。その結果、モリブデン合金の耐酸化性付与に対して極めて新しい、重要な知見を得るに至った。図10に上記合金の800°C、1100°C、1200°Cで得られた等温酸化曲線を示す。驚くべきことに、Ti濃度がx=45at%を超えた辺りから、合金の耐酸化性が劇的に改善されていたのである。これまでなかなか耐酸化性が改善できなかった800°Cでは、100時間後の合金の重量変化は高々±1%程度であり、ほとんど酸化が進行していない。1100°Cや1200°Cでは、Nanらの合金が重量減少を示していたのに対して、Hatakeyamaらの合金は重量増加を示すようになった。このことは、1100°C、1200°Cといった高温領域でも緻密性の高い比較的良好な不動態皮膜が形成したため、MoO₃の揮発が抑制されていることを示唆している。

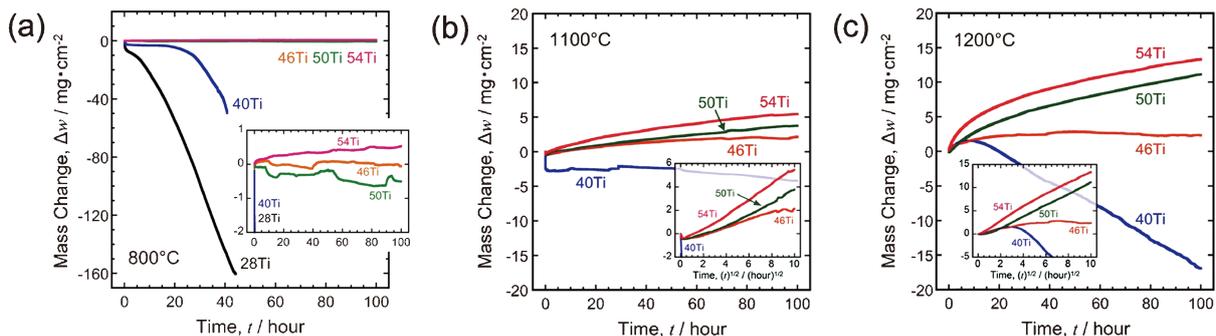


図10 Mo-xTi-14Si-6C-6B(x=28-54at%)合金の等温酸化曲線⁽³⁷⁾。(a) 800°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C。

Hatakeyamaらはこの研究成果の解釈として、Mo-Ti固溶体と生成するTiO₂のモル体積のバランス、すなわちPilling-Bedworth (PB)比で説明できると主張している⁽³⁷⁾。今後、モシブチック合金の耐酸化設計のためには、Mo固溶体のTi濃度制御も重要なパラメーターとなる。

その後Nanらは、上記Hatakeyamaらの合金のx=28at%であるMo-28Ti-14Si-6C-6B合金に対して、CrおよびAl添加の効果を調査するため、Mo-28Ti-14Si-6C-6B-(10-y)Cr-yAl(y=0, 5, 10at%)合金の耐酸化性を調査した⁽³⁸⁾。その結果、AlやCrの添加によって、800°Cの耐酸化性が劇的に改善された。特に、Cr添加は効果的であった。さらにNanらは、米国Wisconsin大学のJ. H. Perepezko教授と共同で、パックセメンテーション法を用いたモシブチック合金に対するボロシリサイドコーティングを試み、耐酸化性改善に対して一定の成果を得ている⁽³⁹⁾。

以上のように、これまで耐酸化性に対して問題を抱えていたモシブチック合金ではあったが、Ti濃度の増加やCr, Alの添加、さらにはコーティングなど様々な方法で解決策が提案されてきている。今後、機械的性質とのバランスを見ながら耐酸化性の検討を進めることで、モシブチック合金の実装に向けた研究開発がさらに発展していくものと期待している。

4. 終わりに

先述のように、この5年間、材料プロセスと耐酸化性の解決に多大な時間と労力を割いてきた。実装に向けて、この2つの課題は越えなければならない重要課題であり、なんとか解決できるレベルに到達したというのが現状認識である。そして2024年現在から、2030年に向けて、おそらくもうひと山ありそうだ。それは、組成(Composition)-材料プロセス(Process)-ミクロ構造(Structure)-高温強度、破壊靱性、耐酸化性を含む材料特性や材料性能(Properties and Performance)といった全ての問題を統合し、最適化を図ったその先に、実装に耐え得る材料が創製できるのか?という課題である。著者はこのような材料課題の統合を、C-P-S-P² Linkageと呼んでいる。そして最適化を進めるためには、従来の手続きを踏まえるならば、一層膨大な時間と労力が必要となる。しかし近年、データ科学の発展によって、材料課題の統合と最適化に要する時間や労力を大幅に圧縮し得ることに期待が高まっている。データ科学では、近年のコンピュー

