

令和元年6月25日現在

機関番号：56301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18261

研究課題名(和文) 方位制御複相シリサイド結晶の革新的高靱性化と高クリープ強度化

研究課題名(英文) Development of toughness and creep strength of B added transition metal disilicides with lamellar structure

研究代表者

當代 光陽 (Todai, Mitsuahru)

新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・准教授

研究者番号：10610800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はBの添微量加が複相シリサイドにおけるC40/C11b層状組織への影響と、これがもたらす室温靱性ならびに高温クリープ特性等の力学特性への寄与を明らかにし、以下の知見を得た。1) B添加は層状組織における3種のバリエーション関係を有する析出C11b相の体積率を減少させるとともに多バリエーション化をもたらす。2) B添加シリサイドは微細化したC11b相とC11b/C11b界面の存在によって靱性値が4.0 MPa m^{1/2}以上を示す。3) C40/C11b層状組織発達によって高温クリープ特性の異方性が発現する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

航空機等の輸送機関の高速化および発電用タービンの燃焼効率の改善には、ガス燃焼温度の増大は不可欠であるが、現在のNi基超合金製タービン翼の使用限界温度は1000℃付近であり、その開発が限界にある近づきつつある。高融点シリサイドの室温靱性と高温クリープ特性の向上は、実用化に至っていない遷移金属シリサイド結晶の将来的な実用化に向けたキーテクノロジーとして大きく寄与すると考えられ、その潜在的価値は非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：The present study clarified the influence of B addition on the C40 / C11b lamellar structure in transition-metal disilicides and the contribution to mechanical properties such as room temperature toughness and high temperature creep property. From this study, the following findings were obtained. 1) B-addition led to an increasing in the volume fraction of the C11b phase having secondary-variant orientation relationship, accompanied by the reduction in their growth rate. 2) It was found that this varied microstructure drastically improved the fracture toughness of the duplex crystal, exhibiting the highest value of ~4.5 MPa m^{1/2} in the three-point bending test. 3) B added transition-metal disilicides exhibit an anisotropy of creep strength.

研究分野：材料強度学

キーワード：遷移金属シリサイド クリープ特性 超高温構造材料 単結晶育成 結晶方位 環境

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止の観点から温室効果ガスの排出削減が世界的に求められている。その一環として航空宇宙材料や高性能ガスタービンの高耐熱化が求められており、実際耐熱合金の使用温度は増加の一途である。このことから現在では Ni 超合金を超えるような 1600°C 級の超耐熱合金の開発が喫緊の課題であり、高融点、高強度、耐酸化性に優れた新規耐熱材料の開発がなされている。この要請をクリアする候補としてセラミックスや金属間化合物などの非常に高い融点を有する材料群の適用が考えられる。セラミックスは非常に高い融点を有し、耐酸化性に優れているため、超高温材料としての候補に挙げられる。しかしながら、その変形は個々の原子の拡散に基づくため、高温での変形は可能であるが、低温では非常に脆く、そのため構造材料として強度に問題がある。一方、金属間化合物は金属元素または半金属元素間の二元系またはそれ以上の他元系において、いわゆる中間相として出現する化合物であるが、その塑性変形は転位の運動によるものであるため低温でも塑性変形が可能であり、結晶構造も比較的対称性が良い。このことから、超耐熱材料の候補として数多くの金属間化合物の研究がなされており、中でも、高融点ならびに低密度を有する遷移金属シリサイドに多くの注目が集められ、多くの研究者によって研究および開発が行われている。

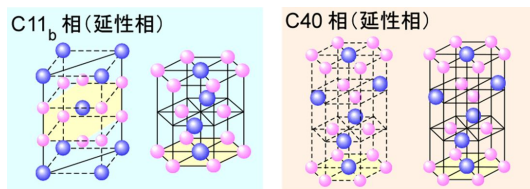


Fig. 1 C11_b相と C40 相の結晶構造の模式図.

2. 研究の目的

遷移金属ダイシリサイドは、遷移金属と珪素を 1 : 2 で含む化合物であり、SiO₂ を酸化膜として表面に形成するため、優れた耐酸化性を示す。様々な遷移金属ダイシリサイドの

うち、比較的結晶対称性が高く、低温においても塑性変形が期待されるシリサイドの構造として、Fig.1 に示すように正方晶型の C11_b 型ならびに六方晶型の C40 型構造が知られている。C11_b 型構造の(110)面、C40 型構造の(0001)面に注目すると、その原子配列は類似しており、各原子面内でのわずかな格子ひずみを無視すれば、それぞれの構造は積層周期のみの違いで分類される。積層原子の占有位置は、A、B、C、D の 4 か所存在し、C11_b 型構造では ABAB... の 2 周期、C40 型構造では ABDABD... の 3 周期でそれぞれ積層している。結晶の対称性は C11_b 型構造が最も高く、それゆえ延性相として期待される。実際、C11_b 型構造の MoSi₂ 単結晶はミーゼス則を満たし、多数のすべり系の活動が報告されている。次に結晶対称性の高い C40 型構造を有する代表的な化合物である NbSi₂ では、主すべりである底面すべり系が活動する場合には、高温度域において異常強化現象を示し、強化相として期待できる。これらのことから、我々の研究グループでは、これまで延性相として C11_b 型構造の MoSi₂ 相、強化相として C40 型構造の NbSi₂ を選択し、FZ 法(浮融体溶融法; Floating zone 法)と熱処理を組み合わせることにより、C11_b 相と C40 相との複相層状組織(ラメラ組織)を導入させることに成功し、さらにこの層状組織導入によるシリサイドの機械的性質の向上を報告してきた。さらにごく最近では、この複相層状組織にボロンを微量添加することで、高温における複相層状組織の粗大化を阻止し、微細な複相層状組織形成に成功しており、さらにこの B 添加 MoSi₂-NbSi₂ 複相シリサイドは室温靱性 4.0 MPa m^{1/2} を超える高靱性であることを見出している。しかしながら、実用化に向けては高温クリープ特性等の高温力学特性の把握とその向上が必須である。そこで、本研究では、B 添加 MoSi₂-NbSi₂ 複相シリサイドにおける高温クリープ特性評価とその異方性を利用した高クリープ化に向けた材料設計指針構築を目指すこととし

た。

3. 研究の方法

($\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_2$ (以後 85Mo 材)、 $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_2\text{-B}$ (以後 B 添加材)、組成の合金を、Mo(純度 99.9%)、Nb(純度 99.9%)、Si(純度 99.9%)、B(純度 99.9%)を用いてアーク溶解法により溶製した。得られたインゴットを光学式浮遊帯溶融法(キャノンマシナリー社製 SC-35HD)により高純度アルゴン雰囲気中、結晶成長速度 2.5 mm/h で単結晶試料を育成した。得られた C40 単結晶を 1400°Cにて熱処理を施し、試料中に複相層状組織を導入した。各組成の試料はエメリー紙(#800~#4000)、ダイヤモンドペースト(粒度 6 μm および 1 μm)を用いて機械研磨を施した後、腐食液(硝酸:フッ酸:塩酸=1:2:2)により氷水中(0°C)において1分間化学腐食した後、ノマルスキー型光学顕微鏡を用いて表面組織の観察を行った。さらに導入された複相層状組織の結晶方位関係を解明するため、走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-6500)を用いて SEM-EBSD 解析を行った。高温クリープ試験には as FZ 状態の C40 単相状態と 1400°Cにて168h熱処理を行い、複相層状組織を導入した荷重軸は層状組織との角度差によって2種類を選択した。一つは層状組織と同じ方位となる[10-10]方位を、一方は[10-10]から[0001]方位へと45°傾けた方位とした。試験中の温度はB熱伝対によって測定し、それぞれの試験において測定温度に到達後、炉内の温度を十分均一にするため、30分保持した後、速やかに測定を開始した。ひずみ量の変化をRudolph社製光学式非接触ひずみ計(Extensometer Model ZS 32)を用いて測定した。各クリープ試験では、測定試料近傍に同様の熱処理をすでに施している試料を配置し、無応力下、同熱履歴における組織変化を観察した。以後この試料をコントロール材と称する。試験後、各試料を放電加工機にてさらに切り出し、組織変化についてクリープ前後ならびにコントロー

ル材との比較を行った。

4. 研究成果

B添加材(1400°C, 168h annealing)における1400°Cの高温圧縮クリープ試験によって得られたクリープ曲線を得ることに成功した。試験初期において応力保持時にひずみ速度が増加する1次遷移クリープ域が見られ、数時間後以降にひずみ速度が一定になる定常クリープ域に遷移した。また200 MPaおよび300 MPaを負荷した試料では試験時間内にひずみ速度が大きく増加する加速クリープ域に遷移した。興味深いことに、荷重軸0°方位および45°方位における試験結果よりクリープ強度は荷重軸に強く依存していることが見出された。クリープ曲線の温度依存性、荷重依存性より応力指数nおよび活性化エネルギーQを算出した。さらに、試験後の試験片を用いたTEM観察より、活動した転位の同定とシュミット因子との比較を行った。以上の結果を85Mo材との比較を行うことで、複相層状組織形態がクリープ特性におよぼす影響、とりわけクリープ強度の異方性とクリープ変形を誘発する因子について解明できた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計22件)

- [1] T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano: Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, Journal of Alloys and Compounds, 753 (2018) 412-421. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.082>, 査読有.
- [2] K. Hagihara, T. Nakano, M. Todai: Unusual dynamic precipitation softening in induced by dislocation glide in biomedical beta-titanium alloys, Scientific reports, 7 (2017) srep8056. DOI:10.1038/s41598-017-08211-7, 査

読有.

[3] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano: Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, Scripta Materialia, 129 (2017) 65-68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.028> 査読有.

[4] M. Todai, T. Nakano, T. Liu, H.Y. Yasuda, K. Hagihara, K. Cho, M. Ueda, M. Takeyama: Effect of building direction on the microstructure and mechanical properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy additively manufactured by electron beam melting, Additive Manufacturing, 13 (2017) 61-70. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.001>, 査読有.

[5] M. Todai, K. Hagihara, K. Kishida, H. Inui, T. Nakano: Microstructure and fracture toughness in boron added NbSi₂(C40)/MoSi₂(C11b) duplex crystals, Scripta Materialia 113 (2016) 236-240. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.11.004>, 査読有.

〔学会発表〕(計 85 件)

[1] 高橋知司, 真中俊明, 當代光陽, 平澤英之, 池田咲里, 大内忠司: 大気中での TiAl-Zr 合金の高温酸化とその速度論的考察, 軽金属学会第 2019 年春期大会 2019 年 5 月 11 日, 富山国際会議場.

[2] 當代光陽: 力学特性指向化構造材料の設計と開発, 研究奨励賞受賞講演, 日本鉄鋼協会第 177 回春季講演大会, 2019 年 3 月 21 日, 東京電機大学.

[3] 當代光陽: 生体材料としてのチタン合金の低ヤング率化と新しい製造プロセス, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部第 65 回材質制御研究会 2019 年 2 月 7 日, 鳥取大学. (招待講演)

[4] 當代光陽, 萩原幸司, 中野貴由: β 型チタン合金における疲労試験時の特異な軟化現象と ω 相変態との相関, 日本材料科学会四国支部第 27 回講演大会, 2018 年 6 月 9 日 愛媛大学.

[5] 當代光陽: Ti 系合金の相変態を利用した合金設計, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第 39 回若手フォーラム 2018 年 2 月 17 日 ピュアリティまきび. (招待講演)

[6] 當代光陽, 萩原幸司, 中野貴由: 複相化遷移金属シリサイドの組織制御と高靱性化, 日本材料科学会四国支部第 26 回講演大会 6 月 10 日 高知工科大学

[7] 當代光陽: 拡散および無拡散構造相変態を利用した戦略的組織制御による力学特性の向上 構造材料ゼミ, 2016 年 6 月 21 日, 国立研究開発法人 物質・材料研究機構. (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.niihama-nct.ac.jp>

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp6/nakano>

6. 研究組織

(1) 研究分担者: なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 中野 貴由

ローマ字氏名: Takayoshi Nakano

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。