

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19206071

研究課題名（和文） 超高速一方向共晶凝固と共析分解・球状化熱処理による高靱性耐熱ニオブ合金の実現

研究課題名（英文） Heat-resisting Nb-based material with microstructure control by combining eutectic solidification under high speed cooling, eutectoid decomposition and spheroidization.

研究代表者

三浦 誠司 (MIURA Seiji)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50199949

研究成果の概要（和文）：

凝固速度 1500mm/h で高速一方向凝固した Nb-18.1Si-1.5Zr 合金を熱処理したところ、所期の金属組織が得られた。Nb 相の 3D イメージングより、高温材料として有利な巨大サイズ Nb 結晶粒実現が示唆された。この試料は室温で 2% の圧縮塑性変形能を示し、50kg でダイヤモンド圧子を押し込んでも、脆い強化相 Nb₅Si₃ の破壊は周囲の延性 Nb 母相が抑制する。高温変形特性を決める Nb 相の高温強度を向上させる Mo、W 添加は、Ta 添加と組み合わせると組織制御と高強度化を同時に達成できる。

研究成果の概要（英文）：

It was found that a proper microstructure composed of Nb and Nb₅Si₃ was obtained by heat treatment of an Nb-18.1Si-1.5Zr alloy uni-directionally solidified with a rate as high as 1500mm/h. Three-dimensional imaging revealed that large Nb grains are formed through the above-mentioned technique. The alloy shows a room temperature compressive ductility of about 2% and the propagation of cracks in brittle Nb₅Si₃ phase is suppressed by surrounding ductile Nb. Ta addition is required to keep the phase transformation route for the microstructure control with addition of Mo and W for strengthening Nb phase which governs the high temperature deformation behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	23,100,000	6,930,000	30,030,000
2008年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
年度			
年度			
総計	35,200,000	10,560,000	45,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 機能・構造材料

キーワード：ニオブ、シリサイド、耐熱合金、一方向凝固、球状化、靱性、高温強度

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーの有効利用にはエンジンでの燃焼温度向上が不可欠であるが、現用の耐熱合金主成分はニッケル（融点1455°C）であり、基材温度1100°Cの更なる向上は困難である。ニオブ（Nb）はニッケルと比べて融点が1000°C以上も高くかつ比重が低い。常温靱性など機械的性質に優れ、資源も豊富である。これに、高融点・高強度・耐酸化性を兼ね備えるNbシリサイド（珪化物: Nb₃Si、Nb₅Si₃)を組み合わせた研究が世界各地で遂行されているが、未だその特性を十分引き出していない。これは、組織形成過程や変形過程を支配する異相間結晶学的方位関係などの諸因子が十分理解されておらず、形成される組織の最適化が不十分なためであるといえる。高温強度と十分な靱性を両立するためには、粗大なNb母相粒内に強化相を分散させた組織が適していると考えられるが、このような組織は十分に確立されていない。

2. 研究の目的

高温材料としての特性向上は、母相の結晶粒径粗大化、および安定な分散強化材導入に依存する。図1に示すNb-Si状態図によれば、L→Nb+Nb₃Si共晶凝固の構成相の一方であるNb₃Siが共析変態Nb₃Si→Nb+Nb₅Si₃によってNbとNb₅Si₃に変化する。この時、共晶セルがそのままのサイズで巨大Nb母相粒となり、同

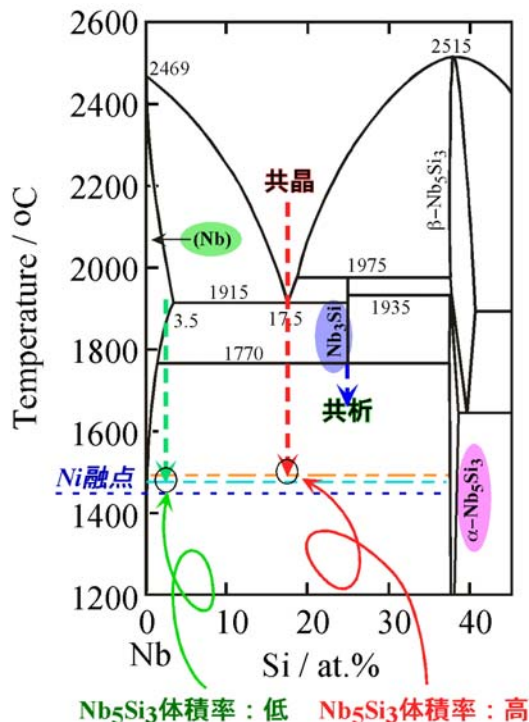


図1 Nb周辺のNb-Si二元系状態図。

時にその内部への微細強化Nb₅Si₃相導入が実現されることを見出した。先行研究例を見ないこの特異な組織制御法の基礎的な理解と、本組織の機械的特性（強度-靱性バランスの理解）、改善のための高度組織制御および、更なる特性改善のための添加元素導入の基礎原理確立を目指した。

3. 研究の方法

3-1. 凝固組織の解明

本研究では、共析変態過程（Nb₃Si→Nb+Nb₅Si₃）を加速するZrを添加（1.5at%）することとし、種々の合金の組織観察から基本組成はNb-18.1Si-1.5Zr、さらに組織球状化のため100ppmのMgを添加した。凝固組織形成を明らかにするため、光学式浮遊帯溶融（OFZ）装置を用いて種々の凝固速度で一方向凝固した。組織観察には走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた。SEMに付属の組成分析装置（EPMA）および電子後方散乱回折（EBSD）装置を用い、局所領域の組成や異相間結晶学的方位関係を調査した。凝固方向約2ミクロン毎にSEM観察した結果から組織の立体的構造を明らかにするシリアルセクションング法を用いて凝固組織の3D可視化を行い、これらの結果を理解するためにセルオートマトン法を用いた理論計算を試みた。

3-2. 熱処理組織の解明

1650°C×100時間の熱処理を施すことで共析変態（Nb₃Si→Nb+Nb₅Si₃）させた。これによって球状化したNb₅Si₃粒がNb母相中に埋め込まれる組織を得て、3-1と同様にSEMおよびTEMを用いて形成過程や結晶学的方位関係を明らかにした。また、熱処理条件の組織形成への影響を調べた。

3-3. 合金元素添加の影響の把握

Ta、Mo、Wなどを添加した合金を作成し、その凝固組織や熱処理組織を明らかにした。これに基づき、適切な添加元素の選択と組み合わせの基礎原理を抽出し、化合物相の安定性と結びつけた理解を試みた。

3-4. 高温変形挙動

1400°Cまでの高温での変形挙動を、圧縮試験を用いて調査した。ひずみ速度急変試験や異なる温度での変形挙動から、高温クリープ特性についての知見を得るとともに、変形後の内部組織変化も調査した。

3-5. 常温での破壊挙動

種々の熱処理および高温変形によって得られた組織と、常温での圧縮変形挙動、さらには走査型共焦点レーザー顕微鏡in-situ観察

を併用した常温局所的亀裂伝播速度計測を行い、靱性値を求めた。

4. 研究成果

4-1. 凝固組織

OFZ（光学式浮遊帯溶融）装置を用いてインゴットを種々の凝固速度で一方向凝固した結果、凝固速度150mm/hにおいてアーク溶解で作成したインゴットと類似した組織が得られ、1500mm/h以上では全く同一となった。すなわち、Nb共晶セルは[112]、Nb₃Siは[001]を凝固方向としており、同一共晶セル内では同一の結晶学的方位を有する。一方、凝固速度1.5mm/hでは共晶セルを形成しなかった。これは、凝固速度上昇が所期の組織獲得に有利であることを示しており、るつぼの耐久性や作製工程の時間短縮といった点から本組織制御法の工業上の利点であるといえる。シリアルセクションング法により、共晶セル内のNb相は互いに連結／分離を繰り返して3次元ネットワークを形成していること、隣接する共晶セルとも連結していることが明らかとなった（図2）。これは、これまで想定していた「共晶セルサイズ=Nb粒サイズ」よりも大きな「共晶セル群サイズ=Nb粒サイズ」の実現が可能であることを示唆するものであり、適切な凝固条件／熱処理条件／添加元素選択によって、高温材料として有利な組織が達成可能であると期待される。

4-2. 熱処理組織

1650℃×100時間の熱処理によって、凝固速度150mm/h以上の一方向凝固材でも、アーク溶解材と同様のNb₃Si球状化組織が得られることが確認された。TEM観察から、Nb内に

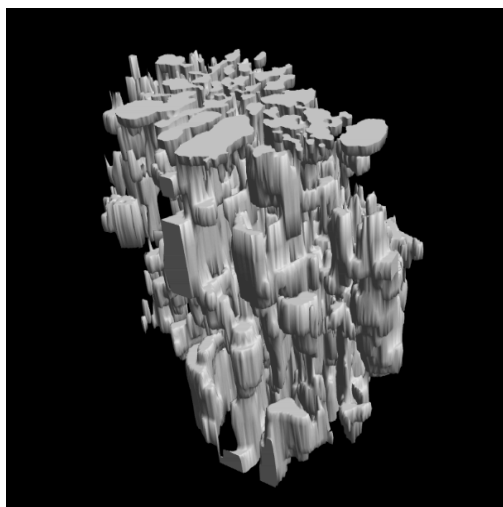


図2 シリアルセクションング法により3Dイメージ化した共晶凝固組織中のニオブ相組織。

小角粒界が見出された。これは、凝固時に形成されたNb（棒状Nb）と、共析変態過程で形成されたNbラメラ板の組成の違いによる格子定数差が原因と考えられる。一方、熱処理温度を1300℃と低下させることで、微細なラメラ組織が形成されることが明らかとなった。また、結晶学的観点から、集合組織の3次元的な特徴を2次元の結晶方位学的解析結果から推定するソフトを開発した。

4-3. 合金元素添加の影響の把握

本研究で用いた組織形成過程はNb₃Si→Nb+Nb₅Si₃という共析分解を核とする。高温相Nb₃SiはMo、Wなどの添加で不安定になる一方、Taは安定化する。Mo、Wの添加はNbの高温強度を著しく向上させる。よって、安定化元素Taと適切に組み合わせることで組織制御と高強度化を同時に達成することが可能と考えられる。種々の組成の合金の組織と強度（常温硬さで評価）を調べた結果、適切な組成領域を見出すことができ、常温硬さ試験で評価した機械的性質も大幅に向上した。このことから、相安定性を考慮した合金開発指針が有効であることが明らかとなったと同時に、今後の広範な合金開発展開が可能となった。

4-4. 高温変形挙動

高温クリープ特性がNb固溶体の変形に支配されていること、変形初期に組織変化が起きて後に定常変形段階に到達することを明らかにした。シンプルな組成であるにもかかわらず、他の研究者が提案している種々の元素が添加された共晶型Nb合金と比べても強度に遜色はなく、同一の強度で比較した場合、ニッケル基超合金と比べて耐熱温度は200℃程度高い。

4-5. 常温での変形・破壊挙動

図3に常温圧縮試験結果を示す。いずれも1500MPaを超える高強度を示している。アーク溶解材にラメラ組織を導入した1300HT材は高強度であるものの塑性変形能はほとんどないが、球状化組織を導入した1650HT材は1.5%程度の常温圧縮延性を示す。さらに、凝

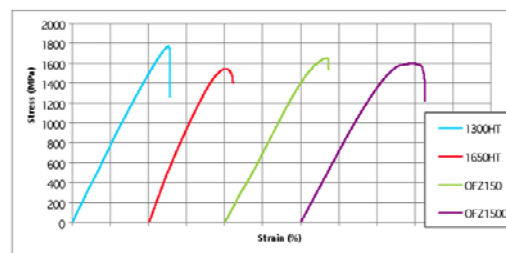


図3 常温圧縮試験結果の比較。

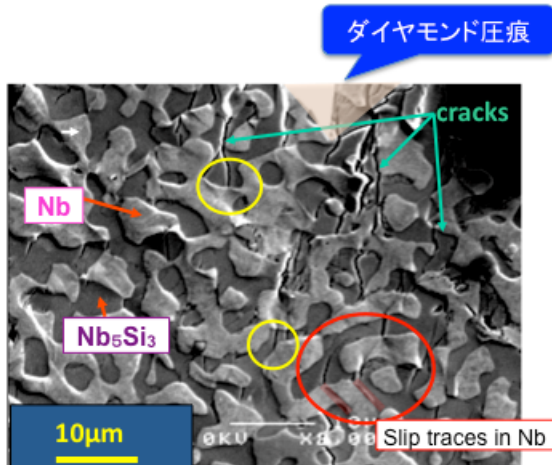


図4 明るい相が延性 Nb、暗い相が脆性 Nb₅Si₃ である。右上に痕跡が残っている荷重 50kg のビッカース押し込み試験により、Nb₅Si₃ 中の亀裂形成と Nb 相での伝播抑制が起きている。

固速度 1500mm/h で一方向凝固した試料 (OFZ1500) は 2% の塑性変形能を示し、内部組織が変形挙動に大きな影響を及ぼすことが確認された。シェブロンノッチ微小試験片およびビッカース硬さ試験による靱性値計測手法の適用性を検討し、構成相および合金の靱性を検討した。1650HT 材に荷重 50kg のビッカース試験を行ったところ、脆性な強化相 Nb₅Si₃ 中に形成された亀裂の進展は周囲の延性 Nb 母相のすべり変形によって効果的に抑制されることが明らかとなった (図 4)。一方、走査型共焦点レーザー顕微鏡 in-situ 観察による亀裂伝播観察から、亀裂は常温で毎秒 10mm 以上の高速度で伝播しており、その観察のために毎秒 1000 フレーム以上の高速度カメラを用いる必要があることが確認されるとともに、常温での靱性値は $\sim 8 \text{MPam}^{1/2}$ と評価された。これに対し、1100°C での亀裂進展は緩やかで塑性変形を伴い、靱性値は $\sim 20 \text{MPam}^{1/2}$ と評価された。

4-6. まとめと今後の展望

本研究では Nb-Si-Zr 合金を用い、組織形成過程および変形過程の支配機構を明らかにした。その結果、本研究で提案した組織設計手法により、常温での靱性を確保しながら高温強度が得られることが明らかとなった。さらに、合金開発に不可欠な元素添加による高合金化のための組成設計手法が確立され、今後の次世代耐熱合金開発のための基礎が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. “Alloy design of Nb-Si based high temperature alloys by phase stability control”, Seiji Miura, Tatsuichi Tanahashi, Yoshinao Mishima, Tetsuo Mohri, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7), 4 ページ, 2010, In press. 査読有り
2. ”Effect of microstructure on the high temperature deformation behavior of Nb-Si alloys”, Seiji Miura, Yuki Murasato, Yoshihito Sekito, Yuki Yoshi Tsutsumi, Kenji Ohkubo, Yoshisato Kimura, Yoshinao Mishima and Tetsuo Mohri, Materials Science and Engineering A 510-511 (2009) 317-321, 査読有り
3. ”Modeling of Microstructure Evolution in Nb-Si Eutectic Alloy Using Cellular Automaton Method”, Kenichi Ohsasa and Seiji Miura, in Advanced Intermetallic-Based Alloys for Extreme Environment and Energy Applications, MRS Symp. Proc., Vol. 1128, M. Palm, B. P. Bewlay, Y.-H. He, M. Takeyama and J. M. K. Wiezorek, eds., MRS, Warrendale, PA, (2009), 407-412, 査読有り
4. “Effect of growth rate on microstructure and microstructure evolution of directionally solidified Nb-Si alloys”, Yoshihito Sekito, Seiji Miura, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri, Norihito Sakaguchi, Seiichi Watanabe, Yoshisato Kimura, and Yoshinao Mishima: in Advanced Intermetallic-Based Alloys for Extreme Environment and Energy Applications, MRS Symp. Proc., Vol. 1128, M. Palm, B. P. Bewlay, Y.-H. He, M. Takeyama and J. M. K. Wiezorek, eds., MRS, Warrendale, PA, (2009), 281-286, 査読有り
5. “DEFORMATION BEHAVIOR OF Nb-Si BASED ALLOY HAVING LARGE Nb GRAINS WITH Nb₅Si₃ DISPERSOIDS”, Seiji Miura, Yuki Murasato, Yoshihito Sekito, Yuki Yoshi Tsutsumi, Kenji Ohkubo, Yoshisato Kimura, Yoshinao Mishima and Tetsuo Mohri, Proceedings of Plasticity 2008, The 14th International Symposium on Plasticity and Its Current Applications, Sheraton Keauhou Bay Resort, Kailua-Kona, Hawaii, Jan. 3-8, 2008, ed. by, A. S. Khan and B. Farrokh,

NEAT Inc. P457-459, 査読有り

6. “Microstructure control of Nb-Si alloy doped with Zr and Mg through eutectic and eutectoid reactions and its deformation behavior”, Seiji Miura, Yuki Murasato, Kenji Ohkubo, Yoshisato Kimura, Nobuaki Sekido, Yoshinao Mishima and Tetsuo Mohri: MRS Symp. Proc., Vol.980, J. Wiezorek, C.L. Fu, M. Takeyama, D. Morris and H. Clemens, eds., MRS, Warrendale, PA, (2007), II05-33, 査読有り

その他、投稿中2件、準備中2件

[学会発表] (計26件)

1. “Alloy design of Nb-Si based high temperature alloys by phase stability control”, Seiji Miura, Tatsuichi Tanahashi, Yoshinao Mishima, Tetsuo Mohri, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7), 2010. 8. 発表決定済
2. “Modeling for Eutectic Growth in Nb-Si Alloy Using Cellular Automaton Method”, Kenichi Ohsasa and Seiji Miura, The 2nd International Symposium on Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification and Casting, Abstract Book, K. Nakajima, H. Miyahara and M. Ohno eds., 2010. 2. 4
3. 「組織制御した Nb-Si-Zr 合金の変形及び破壊挙動」、堤之義、三浦 誠司、大久保 賢二、毛利 哲夫、日本金属学会秋期大会 (京都大学)、2009. 9. 15
4. “Directional solidified Nbss/Nb₅Si₃ eutectic alloy with full-lamellar microstructure”, Yulong Li, Seiji Miura, Tetsuo Mohri, Kenichi Ohsasa, Chaoli Ma, Hu Zhang, 日本金属学会秋期大会 (京都大学)、2009. 9. 15
5. 「組織制御した Nb-Si-Zr 合金の高温変形及び室温における破壊靱性」、堤之義、三浦 誠司、毛利 哲夫、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と組織研究会「平成 21 年度夏の学校」、有馬温泉、2009. 8. 9
6. 「Nbss/Nb₅Si₃ 二相組織の形成過程と機械的特性に対する W、Mo、Ta の影響」、棚橋 達一、三浦 誠司、毛利 哲夫、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と組織研究会「平成 21 年度夏の学校」、有馬温泉、2009. 8. 9
7. “Processing and properties of as-grown Nbss/Nb₅Si₃ eutectic alloy with full-lamellar microstructure”, YuLong Li, Seiji Miura, Tetsuo Mohri, Kenichi Ohsasa, Chaoli Ma, Hu Zhang、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と組織研究会「平成 21 年度夏の学校」、有馬温泉、2009. 8. 9
8. 「金属間化合物 Nb₅Si の相安定性への W、Mo、Ta の影響」、棚橋達一、三浦 誠司、毛利 哲夫、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、室蘭工業大学、室蘭、2009. 7. 24
9. 「Nbss/Nb₅Si₃ 二相合金の室温における破壊と亀裂進展」、堤之義、三浦 誠司、大久保賢二、毛利 哲夫、本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、室蘭工業大学、室蘭、2009. 7. 24
10. 「液体-固体変態のコンピュータシミュレーション」、大笹 憲一、メタマテリアルサイエンス研究会、秋田大学、2009. 7. 18
11. 「マテリアルサイエンスにおける状態図の役割とニオブ基超耐熱合金設計」、三浦 誠司、メタマテリアルサイエンス研究会、秋田大学、2009. 7. 18
12. “Effect of Microstructure of Nb-Si Alloy on compressive deformation behavior at various temperatures”, Seiji Miura, Yuki Murasato, Yuki Yoshi Tsutsumi, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri, Yoshisato Kimura, Yoshinao Mishima, Materials Research Society Fall meeting, Boston, 2008. 12. 3.
13. “Modeling of Microstructure Evolution in Nb-Si Eutectic Alloy Using Cellular Automaton Method”, Kenichi Ohsasa and Seiji Miura, Materials Research Society Fall meeting, Boston, 2008. 12. 3.
14. “Effect of growth rate on microstructure and microstructure evolution of directionally solidified Nb-Si alloys”, Yoshihito Sekito, Seiji Miura, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri, Norihito Sakaguchi, Seiichi Watanabe, Yoshisato Kimura, and Yoshinao Mishima, Materials Research Society Fall meeting, Boston, 2008. 12. 2.
15. 「共晶-共析複合反応を利用した Nb₅Si₃ 分散 Nb 基合金の組織設計と変形挙動」三浦 誠司、日本金属学会秋期大会、熊本大学、**基調講演**、2008. 9. 24
16. 「一方向凝固した Nb-Si-Zr 合金組織への育成速度の影響」、関戸義仁、三浦 誠司、大久保賢二、毛利 哲夫、日本金属学会秋期大会、熊本大学、2008. 9. 24
17. 「一方向凝固した Nb-Si-Zr 合金の組織と高温変形特性に与える凝固速度の影響」、関戸義仁、堤之義、村里有紀、三浦 誠司、大久保賢二、毛利 哲夫、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と組織研究会「平成 20 年度夏の学校」、軽井沢、2008. 8. 9
18. 「Nb-Si-Zr 合金の組織制御と高温変形特性への影響」、堤之義、関戸義仁、村里有紀、三浦 誠司、大久保賢二、毛利 哲夫、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と

組織研究会「平成 20 年度夏の学校」、軽井沢、2008. 8. 9

19. 「組織を変えた Nb/Nb₅Si₃ 二相合金の常温機械的特性の比較」、堤 之義、大久保賢二、三浦誠司、毛利哲夫、村里有紀、日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同夏季講演大会、2008. 7. 25、北海道大学(札幌)
20. “Effect of microstructure on the high temperature deformation behavior of Nb-Si alloys”, Seiji Miura, Yuki Murasato, Yoshihito Sekito, Yukiyoshi Tsutsumi, Kenji Ohkubo, Yoshisato Kimura, Yoshinao Mishima and Tetsuo Mohri, 11th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Creep 2008, *Invited*, Bayreuth, Germany, 2008. 5. 6
21. 「凝固速度による異相間方位関係の変化から見た界面エネルギーコントロールの可能性」、三浦誠司、日本金属学会春期大会、武蔵工業大学、*基調講演*、2008. 3. 27
22. “DEFORMATION BEHAVIOR OF Nb-Si BASED ALLOY HAVING LARGE Nb GRAINS WITH Nb₅Si₃ DISPERSOIDS”, Seiji Miura, Yuki Murasato, Yoshihito Sekito, Yukiyoshi Tsutsumi, Kenji Ohkubo, Yoshisato Kimura, Yoshinao Mishima and Tetsuo Mohri, The 14th International Symposium on Plasticity and Its Current Applications, Plasticity 2008, Sheraton Keauhou Bay Resort, Kona, Hawaii, 2008. 1. 4.
23. “Microstructure control of Nb-Si-Zr alloy by combining eutectic and eutectoid reactions and its mechanical properties”, 三浦誠司、軽金属学会東北支部主催、“Structural Silicides”, *Invited*, 東北大学(仙台)、2007. 11. 16.
24. 「Nb-Si-Zr 合金の亀裂形成傾向と組織の関係」、村里有紀、三浦誠司、毛利哲夫、大久保賢二、木村好里、三島良直、日本金属学会 2007 年秋期大会、岐阜大学、2007. 9. 21.
25. 「組織制御した Nb-Si 合金の変形挙動と温度依存性」、村里有紀、三浦誠司、大久保賢二、毛利哲夫、木村好里、三島良直、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と組織研究会「平成 19 年度夏の学校」、高知工科大学、2007. 8. 30
26. 「(Nb, Mo)bcc 固溶体と B2-NiAl の高温相平衡と力学挙動」、関戸義仁、堤義之、三浦誠司、大久保賢二、毛利哲夫、日本金属学会分科会 先進材料の高温強度と組織研究会「平成 19 年度夏の学校」、高知工科大学、2007. 8. 30.

その他、申込済 3 件 (2010 年度)、Invited 1 件 (2011 年度)

[図書] (計 1 件)

1. メタマテリアルサイエンス研究会シンポジウム概要集、三浦誠司、渡辺精一、大笹憲一 編著、2010. 5

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 誠司 (MIURA Seiji)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50199949

(2) 研究分担者

毛利 哲夫 (MOHRI Tetsuo)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20182157

研究分担者

滝沢 聡 (TAKIZAWA Satoshi)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20240632

研究分担者

渡辺 精一 (WATANABE Seiichi)

北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・教授

研究者番号：60241353

研究分担者

大笹 憲一 (OHSASA Kenichi)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：90111153

研究分担者

三島 良直 (MISHIMA Yoshinao)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・

教授

研究者番号：00143660

研究分担者

木村 好里 (KIMURA Yoshisato)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・

准教授

研究者番号：90262295