

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18229

研究課題名(和文) Mo₅SiB₂の物理的・機械的性質に対する非化学量論性研究課題名(英文) Effect of off-stoichiometry on physical and mechanical properties of Mo₅SiB₂

研究代表者

中村 純也 (Nakamura, Junya)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：60613031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Mo-Si-B複相合金中に存在するT₂相から単結晶マイクロピラー微小試験片を作製し、室温微小圧縮試験を実施することで、非化学量論T₂単結晶の室温変形挙動および破壊挙動を明らかにした。

Mo-Si-B三相合金の巨視的弾性率と各構成相の体積率からの各構成相の弾性率の予測を提案し、体積率と複合則に基づいて各構成相の弾性率を見積ることの妥当性を検討するとともに、変形応力、破壊応力および弾性率等のT₂相の各種物性に関する非化学量論組成の影響を調査した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the single-crystal micropillar was prepared by Mo₅SiB₂ (T₂) phase in Mo-Si-B three phase alloys. The effect of off-stoichiometry on the deformation and fracture behavior of T₂ at room temperature was studied by micro-compression tests.

Elastic moduli of each constitution phases of the Mo-Si-B alloys were estimated by using the macroscopic elastic constant, volume fraction of each constitution phases and the rule of mixtures. The effect of the off-stoichiometry on elastic moduli of T₂ phase were investigated.

研究分野：超高温材料

キーワード：超高温材料 マイクロピラー 弾性率 非化学量論性

1. 研究開始当初の背景

ジェットエンジンや発電用ガスタービン等のタービン動翼材として、Ni 基超合金が用いられている。省資源、CO₂ 排出量削減などの観点からタービン類の更なる高効率化が求められており、そのためには作動温度の上昇が必須となる。そこで 1500°C 以上の超高温領域で無冷却・無遮熱状態の使用に耐え得る新規な超高温材料の開発が求められており、その最有力候補として、Mo-Si-B 合金が、今、世界的に注目を集めている。Mo-Si-B 合金は、融点が 2000°C を超える高温安定相から構成されている。特に、Mo-Mo₅SiB₂ 二相材や Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si 三相材などは、優れた高温クリープ強度を示すことが報告されている。しかしその一方で、比重の高さや室温破壊靱性の乏しさが問題点として挙げられる。これらを改善し、低密度化、高強度化を実現するために、近年 Mo-Si-B-X 四元あるいは Mo-Si-B-X-Y 五元系合金の設計が試みられており、近年、Yoshimi らによって Mo、Mo₂C、Mo₅SiB₂、TiC からなる非常に微細なマイクロ組織を有し、Ni 基超合金と同程度の低密度で、高温強度、クリープ特性、室温破壊靱性に優れた次世代超高温材料として期待される MoSiBTiC 合金が開発された[1-3]。しかしながら、5 元系で 4 相ないしは 3 相からなる本合金は、自由度の観点から、合金組成によって各相の非化学量論組成が複雑に変化する。各相の機械的性質の非化学量論性に関する知見は全く得られておらず、系統的な調査が今後の重要な課題である。

2. 研究の目的

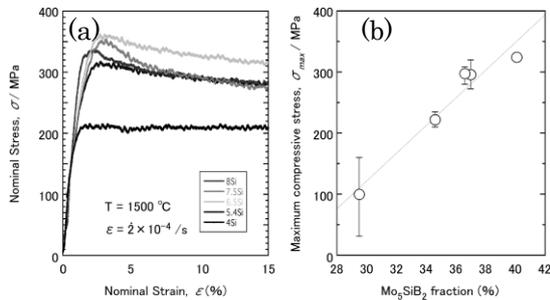


Fig. 1 1500°C、真空雰囲気における圧縮試験結果 (a) 応力-ひずみ曲線、(b) 最大圧縮応力と Mo₅SiB₂ の体積割合との関係。

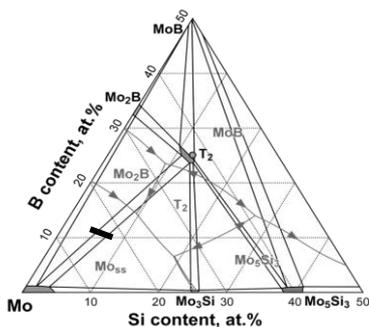


Fig. 2 1800°Cにおける Mo-Si-B 三元系状態図 [4]と液相面投影図[5]。

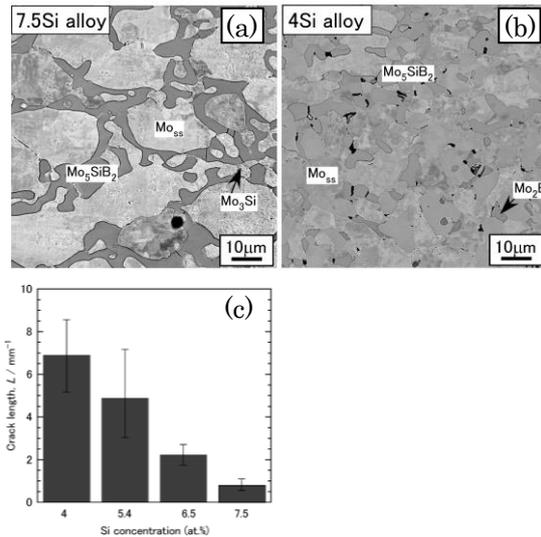


Fig. 3 高温圧縮試験後の変形組織とマイクロクラック長さ。

Fig. 1 に異なる Si 濃度の Mo-Si-B 三元系合金の 1500°C における高温圧縮強度を示す。これらの組成は、Fig. 2 中の太線で示すように、Mo_{ss}-Mo₂B-Mo₅SiB₂ 三相域から Mo_{ss}-Mo₅SiB₂ 二相域を経由して Mo_{ss}-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ 三相域へと変化している。このとき、Fig. 1(b) に示すように、Mo-Si-B 三元系合金の高温強度の指標の一つである最大圧縮強度 σ_{max} は、Mo₅SiB₂ 相の体積割合と良い相関がみられ、Mo₅SiB₂ が Mo-Si-B 三元系合金の高温強度を支配する重要な構成相であることは明らかである。ところが、変形後のマイクロ組織を詳細に観察・解析したところ、Fig. 3(a), (b) に示すように、Mo₅SiB₂ 相中には多量のマイクロクラックが発生しており、このマイクロクラックの平均長さは、Fig. 3(c) に示すように Si 濃度の増加と共に減少する傾向が見られた。さらに Fig. 4 に示すように、Mo_{ss}-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ 三相合金のような高 Si 濃度で、Mo₅SiB₂ 相の室温硬さは減少、すなわち軟化することが分かった。このことは Mo₅SiB₂ 相の機械的性質がその非化学量論性に強く依存し、Fig. 3 で示したマイクロクラック発生挙動に関しても、周辺マイクロ組織との形態学的要因のみならず、1500°C における Mo₅SiB₂ 相の強度、あるいは

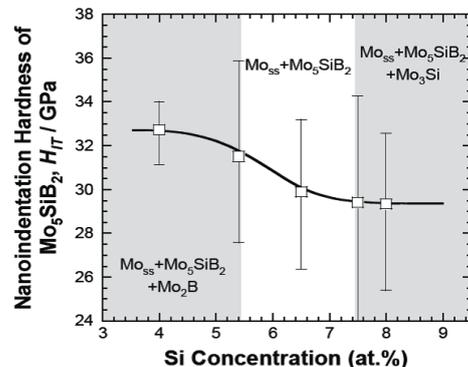


Fig. 4 非化学量論組成に起因した Mo₅SiB₂ の室温硬度変化。

は破壊靱性の Si 濃度依存性を反映した可能性が高い。Mo₅SiB₂ の高温の破壊靱性は、Mo-Si-B 三元系合金の引張(クリープ)挙動でさらに一層大きな影響を及ぼすはずであり、Mo₅SiB₂ の物理的・機械的性質に対する非化学量論性の解明とその制御は、Mo-Si-B 基超高温材料の開発に向けてもはや避けて通る事は出来ない。しかしながら、Mo₅SiB₂ 相は、その凝固経路や相平衡に由来して単相の作製が極めて難しい。そこで本研究では、それら二相、三相合金を作製し、各々の合金内の Mo₅SiB₂ 相に対して、物理的・機械的性質を系統的に調査することを目的とする。

3. 研究の方法

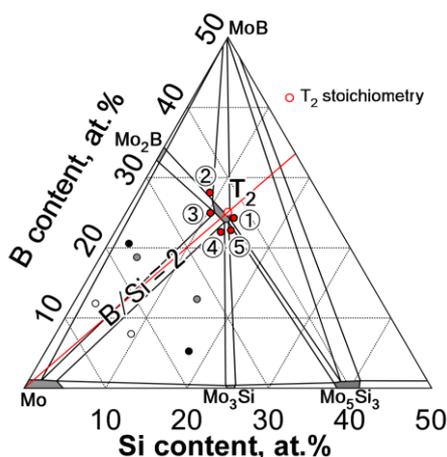


Fig. 5 1800 °Cにおける Mo-Si-B 三元系平衡状態図[4]と各試料の合金組成。

(1). 室温破壊挙動の調査

Mo₅SiB₂ 単相組成近傍の 5 種類の組成の Mo-Si-B 合金(①~⑤)を、純度 99.99 wt. %の純 Mo、純度 99.9999 wt. %の純 Si、純度 99 wt. %の純 B を原料としてアーク溶解法で作製した。また、それぞれ組成を 1800°Cにおける Mo-Si-B 三元系等温断面図(図)中にプロットした。各合金組成はいずれも Mo₅SiB₂ 相を含む各三相領域に含まれる。従って、各合金中の Mo₅SiB₂ 組成は Mo₅SiB₂ 単相領域の各頂点部の組成となることが想定される。溶製した試料に対して、Ar 雰囲気にて 1800°C、24h の均質化処理を施した。得られた試料に対して室温破壊挙動は SEM-EBSD 法を用いて、Mo-Si-B 合金中に存在する Mo₅SiB₂ 相の結晶方位を決定し、これを圧縮軸として FIB を用いて成型した 3 × 3 × 6 μm³ の直方体圧縮試験片を作製した。この直方体試料に対してナノインデントを用いて荷重速度 0.1mN/s、室温にて破壊するまで圧縮した。

(2). 弾性率測定

各 3 種類の組成の Mo + Mo₃Si + Mo₅SiB₂ および Mo + Mo₂B + Mo₅SiB₂ 三相合金を、純度 99.99 wt. %の純 Mo、純度 99.9999 wt. %

の純 Si、純度 99 wt. %の純 B を原料としてアーク溶解法で作製し、Ar 雰囲気にて 1800°C、24h の均質化処理を施した。各合金組成 (at. %) を、Fig. 5 の Mo-Si-B 三元系平衡状態図[4]上に合わせてプロットした。これによって、Mo-Si-B 三元系状態図内における Mo + Mo₃Si + Mo₅SiB₂ 三相三角形内で相平衡する Mo と Mo₃Si と Mo₅SiB₂、また Mo + Mo₂B + Mo₅SiB₂ 三相三角形内で相平衡する Mo と Mo₂B と Mo₅SiB₂ 各々の弾性率を求めることとする。

また、各合金の密度をアルキメデス法を用いて測定した。熱処理後の試料は、5 mm × 5 mm × 4 mm の直方体形状に切り出し、電磁超音波式弾性定数解析装置(日本テクノプラス、CCII-HT)を用いて共鳴周波数の測定を行った。測定はコイルによる動磁場と永久磁石による静磁場を直交させた B1g モードと、それを並行にさせた Ag モードと呼ばれる二つの振動モードで共鳴スペクトルを測定した。測定雰囲気は真空中で、室温から 1000°C までの温度範囲で測定した。また、弾性率測定に供した試料に対して、走査型電子顕微鏡を用いた後方散乱電子回折法(SEM-EBSD)によって各構成相の体積率を測定した。

4. 研究成果

(1). 室温破壊挙動の調査

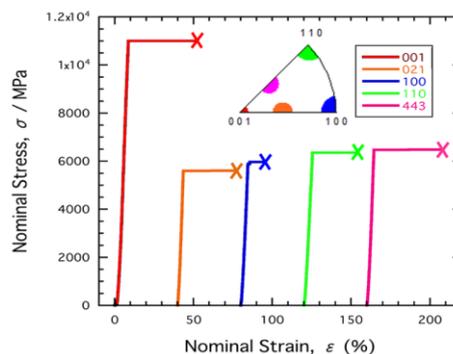


Fig. 6 マイクロピラー圧縮試験結果。

Fig. 6 に Fig. 5 の図中④で示した組成の Mo + Mo₃Si + Mo₅SiB₂ 三相領域における Mo₅SiB₂ 相について、5 種類の圧縮方向から圧縮したマイクロピラー圧縮試験の荷重-ひずみ曲線を示す。何れの方角からのマイクロピラー圧縮試験においても、弾性変形での

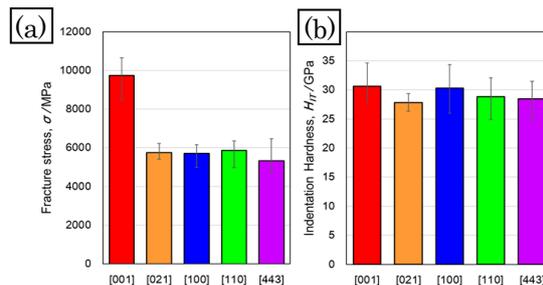


Fig. 7 破壊応力と押し込み硬さにおける方位依存性。

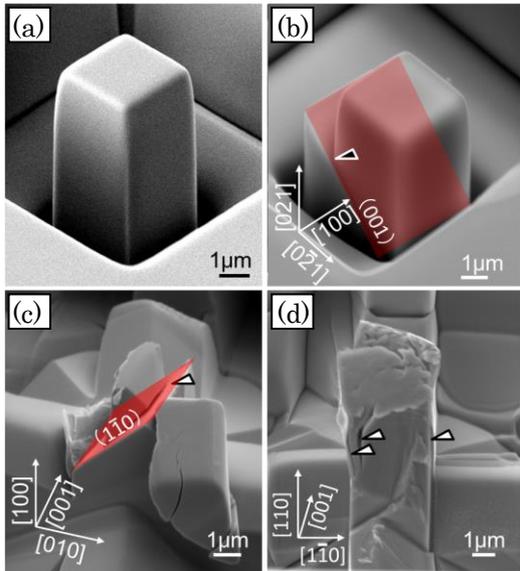


Fig. 8 圧縮試験前後におけるマイクロピラー試験片 (a) 試験前、(b)–(c) 圧縮試験後、(b) [021]、(c) [100]、(d) [110].

直線的な応力、ひずみの増加の後、マイクロピラー破壊による急激な変位量の増加を示し、降伏的な塑性変形挙動を示すものは確認されなかった。この急激に変位の増大した時の応力を破壊応力として、Fig. 7(a)に示す。[001]方向から圧縮したものが最も高い破壊応力を示し約 10 GPa 程度であったのに対して、他の 4 方向からの圧縮結果では何れも 6 GPa 程度と同程度の破壊応力を示した。一方、Fig. 7(b)にパーコピッチ圧子を用いた押し込み硬さを示すが、ナノインデンテーション試験における押し込み硬さには、試験方位に対して明確な方位の依存性は観察されずほぼ同程度の値を示した。

Fig. 8 には、試験前のマイクロピラー試験片 (a) 及び破壊した試験片の中でも特に特徴的な破壊形態を示す圧縮方位の試験後の試験片を示す。まず、[021]方向からの圧縮では (001) 面でのせん断破壊が観察され、[100]方向からの圧縮では {110} 面でせん断破壊によるへき開面が観察された。これらは何れも圧縮軸方向に対してほぼ 45° のへき開面を示した。前述の 2 種類の圧縮方位とは異なり、[110]方向ではピラーの柱面に平行な {110} 面で割裂破壊が観察された。それぞれ、せん断破壊が観察された試験方位に対してへき開面からせん断破壊応力を計算すると、破壊応力が同程度で、共に圧縮軸に対して 45° で

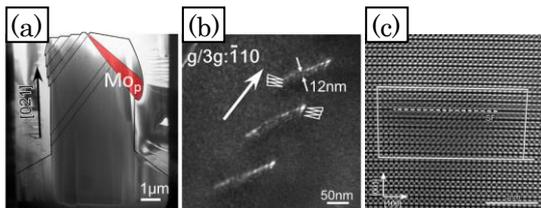


Fig. 9 [021] 試験片中の <100>(001) 転位 (a) 試験片全景、(b) ウィークビーム像、(c) HAADF-STEM 像。

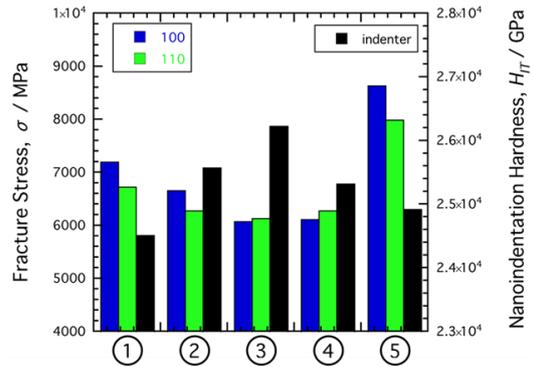


Fig. 10 各三相領域に存在する Mo_5SiB_2 相の破壊応力及び室温硬度分布。

せん断破壊していたことから、せん断破壊応力も同程度でおよそ 2.8 GPa 程度と計算される。これらの値を Mo_5SiB_2 の剛性率の文献値 151.1 GPa[6]の値と比較すると、剛性率の約 50 分の 1 程度と理想せん断強度に対して非常に低い値でせん断破壊していることがわかる。

ここで、[021]方向からの圧縮したピラーの中で、ピラー内部に Mo 析出物が含まれており偶然ではあるが塑性変形的な挙動を示したので、 Mo_5SiB_2 中に導入された転位の観察を行ったところ、Fig. 9 に示すように、導入された転位は [021] 方向からの圧縮試験で最大のシュミット因子をもつ (001) 面上を活動する <100> 転位であることがわかる。また、<100> 転位は 3 本の部分転位に分解されており、これらの情報を基にパイエルス応力を次

$$\tau_m = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right)$$

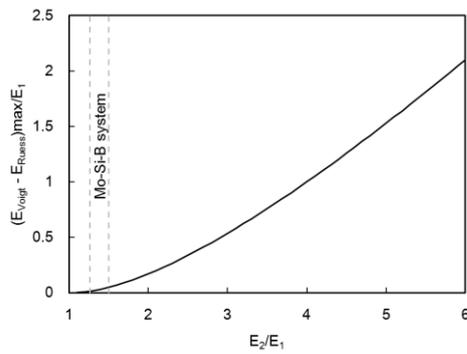
式によって計算した。

計算されたパイエルス応力は約 2.87 GPa とせん断破壊応力お非常に良い一致を示しており、[021]試験片でのせん断破壊応力は、おおよそ臨界分解せん断応力に相当すると考えられる。

最後に Fig. 10 に各組成に Mo_5SiB_2 に対して圧縮方位 [100] と [110] で圧縮したマイクロピラー圧縮試験の破壊応力とナノインデンテーション試験における押し込み硬さを合わせて示した。 Mo_5SiB_2 相の破壊応力は、① → ②の結果と⑤ → ④ → ③の比較から、B/Si 比が高くなるにつれて徐々に破壊応力は減少する傾向が見られた。また、これらの傾向は、押し込み硬さに対して逆の傾向を示し、押し込み硬さの高い組成程、低い破壊応力を示した。

(2). 弾性率測定

各構成相の弾性率を使った複相材の巨視的弾性率の予測は古くから提唱されており、特に Voigt-Reuss 境界や Hashin-Shtrikman 境界などが知られている。ここで、Fig. 11 に 2 相材の弾性率を E_1 及び E_2 (ここで $E_1 < E_2$) とした時の、Voigt 則、Reuss 則各々から



求められる巨視的弾性率の差分、いわゆる Fig. 11 Voigt-Reuss 境界と構成相の弾性率差の関係。

Voigt-Reuss 境界を示す。Fig. 11 の縦軸に示した規格化された Voigt-Reuss 境界における 0 とは、複相材中の応力を一定とする Reuss 則が、構成相の体積率の線形複合則である Voigt 則に一致することを表す。この図からわかるように、2 相の弾性率の差が小さくなるにつれて巨視的弾性率は各相の体積率の線形和に近づいていく。ここで、Mo-Si-B 三元系合金の場合は、弾性率が最も低いと予想される Mo_{ss} 相であってもヤング率は 300 GPa 程度[7]と高く、強化相である Mo_3Si の約 340 GPa[8]や Mo_5SiB_2 の約 380 GPa [6]と大きな差がないことから、Mo-Si-B 三相合金の巨視的弾性率はこれら構成相の体積率に対する線形的な複合則から大きく外れない事が予測される。言い換えれば、巨視的弾性率と各構成相の体積率から、各構成相の弾性率を予測出来る可能性がある。そこで本研究では、組成の異なる複数の Mo-Si-B 三元系合金に対して巨視的弾性率を測定し、体積率と複合則に基づいて、各構成相の弾性率を見積ることの妥当性を検討した。

Fig. 12(a)に Voigt-Reuss 則と Hashin-Shtrikman 則を考慮した巨視的弾性率と各構成相の体積率の関係を示す模式図、(b)には両モデルを用いて巨視的弾性率から各構成相の弾性率を導いた場合の模式図をそれぞれ示す。Fig. 12(a)に示すように、各構成相の弾性率から予測される巨視的弾性率は、複相材中のひずみが一樣であるとして線形な複合則を用いた Voigt 則が上限値を示し、複相材中の応力を一定とする Reuss 則が下限値

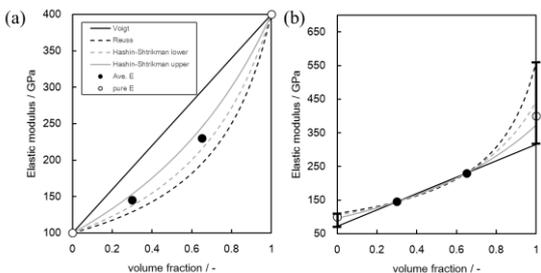


Fig. 12 (a)巨視的弾性率と2つの構成相の体積率との関係。(b)巨視的弾性率から2つの構成相の弾性率を導出した場合の各弾性率と構成相の体積率との関係。

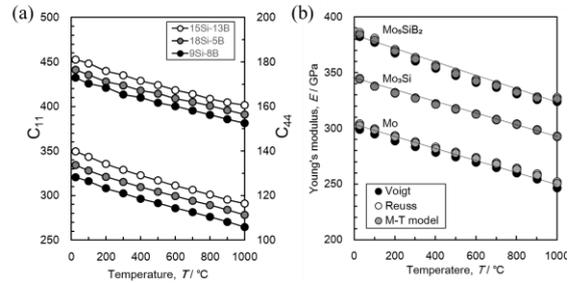


Fig. 13 (a) EMAR 法によって得られた各合金の C_{11} および C_{44} 、(b) Mo, Mo_3Si , Mo_5SiB_2 各々のヤング率の温度依存性。

を与える。Hashin-Shtrikman モデルでは、介在物を球状とするなどの仮定の下に、母材・介在物を共に Hooke の等方弾性体として扱うことによって、Voigt-Reuss 境界よりも見積り領域を狭めるものとなる。従って、巨視的弾性率から各構成相の弾性率を逆算する場合、Voigt 則が逆に下限値を示し、Reuss 則が上限値として予測される。本研究では、3 合金の巨視的弾性率と構成相の体積率を用いて、構成相 3 種類の弾性率を Voigt 則、Reuss 則それぞれのモデルに対して、連立方程式を解くことによって、各構成相の弾性率を計算した。

Fig. 13(a)に既報の手続きに沿って弾性定数の解析[9]を行った、 $Mo + Mo_3Si + Mo_5SiB_2$ 三相合金の C_{11} および C_{44} の温度依存性を示す。さらに、Fig. 13(b)に各モデルから計算した、Mo, Mo_3Si , Mo_5SiB_2 各々のヤング率の温度依存性を示す。計算された各構成相の値は前述の通り Reuss 則が最大値を、Voigt 則が最小値を示したが、それらの差は室温で Mo_{ss} が 5 GPa, Mo_3Si が 1 GPa, Mo_5SiB_2 が 4 GPa 程度とかなり小さく、各相の弾性率は比較的精度よく見積られているといえる。また、これら見積られた弾性率の妥当性を検討する目的で、Fig.14 に上記の手法で見積られた 2 つの Mo_{ss} の弾性率と、EMAR 法で同様に求められた純 Mo と 1-3 at. %Si を添加した Mo-Si 2 元系合金の弾性率の温度依存性 (25) を合わせて示す。今回得られた 2 つの Mo_{ss} の弾性率は、 $Mo_{ss} + Mo_2B + Mo_5SiB_2$ 三相材中の Mo_{ss} は Mo-1 at. %Si と Mo-2 at. %Si の間の値を示し、 $Mo_{ss} + Mo_3Si + Mo_5SiB_2$ 三相材中の Mo_{ss} は Mo-2 at. %Si と Mo-3 at. %Si 合金の間で Mo-3 at. %Si に

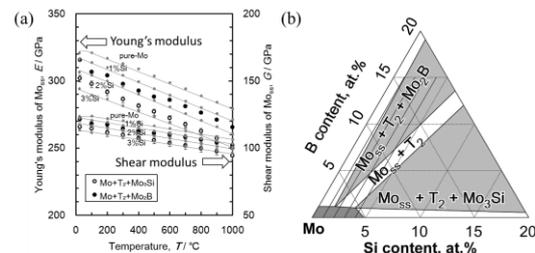


Fig. 14 (a) Mo_{ss} 、純 Mo および Mo-1-3 at.%Si の弾性率。(b) Mo-Si-B 合金の 1800 °C 等温断面図[4]の Mo_{ss} 周辺の拡大図。

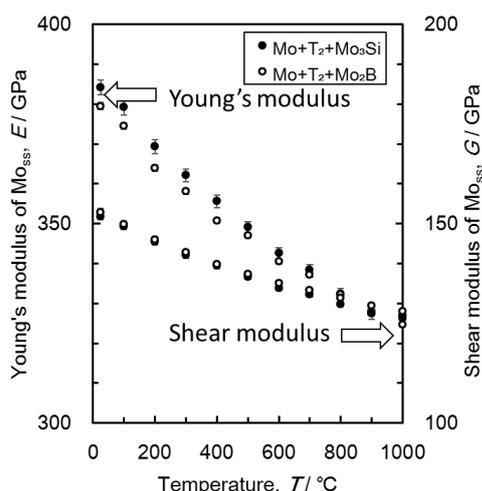


Fig. 15 Mo_5SiB_2 の弾性率における温度依存性.

近い値を示した。これらの結果が示す各 Mo_{SS} の組成は、Fig. 14(b)に示す $1800\text{ }^\circ\text{C}$ の Mo-Si-B 三元系の等温断面図[4]の Mo_{SS} 周りの拡大図から読み取れる Mo_{SS} の Si 濃度とも比較的良い一致を示した。

続いて、 Mo_5SiB_2 相の結果を Fig. 15 に示す。室温における $\text{Mo} + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 三相材中の Mo_5SiB_2 相の弾性率は $E = 384.3 \pm 2$ [GPa]、 $G = 151.9 \pm 1$ [GPa]、 $\text{Mo} + \text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 三相材中の Mo_5SiB_2 相の弾性定数は $E = 379.4 \pm 3$ [GPa]、 $G = 152.9 \pm 1$ [GPa] であり、 Mo_5SiB_2 単結晶の文献値 $E = 383$ [GPa]、 $G = 151$ [GPa] と非常に良い一致を示した。今回得られた 2 つの三相領域における Mo_5SiB_2 相の弾性率の僅かな差が非化学量論性に起因するものか否かはさらなる調査を必要とするが、本手法を用いて体積率が異なる複数の試料の巨視的弾性率を求めることにより、各構成相の弾性率を逆算する手法は、弾性率測定・解析手法として妥当な精度であるものと考えられた。

- [1] Miyamoto S. et al., Metall Mater Trans A, 45(2014), 1112–1123.
- [2] Yoshimi K. et al., JOM, 66(2014), 1930–1938.
- [3] Takahiro M. et al., Intermetallics, 84(2017), 92–102.
- [4] Seong-Ho Ha, et al., Mater. Sci. Eng. A, 552(2012), 179–188.
- [5] Y. Yang, Y. A. Chang, Intermetallics, 13(2005), 121–128.
- [6] Ito K. et al., Intermetallics, 9(2001), 591–602.
- [7] R. Farraro and R.B. Mclellan: Metal. Mater. Trans. A 8 (1977), 1563 – 1565.
- [8] H.M. Tütüncü et al., Phys. Rev. B 82, 214510 (2010), 1 – 6.
- [9] 篠崎ら, 耐熱金属材料 123 委員会研究報告, 53(2012) 141-150.

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 7 件)

① Yuanyuan Lu, Jyunpei Yamada, Junya Nakamura, Kyosuke Yoshimi, Hidemi Kato, Effect of B2-ordered phase on the deformation behavior of Ti-Mo-Al alloys at elevated temperature, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、696 巻、2017 年、130-135. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.211

② Takahiro Moriyama, Kyosuke Yoshimi, Mi Zhao, Tiffany Masnou, Tomohiro Yokoyama, Junya Nakamura, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Room-temperature fracture toughness of MoSiBTiC alloys, Intermetallics, 査読有、84 巻、2017 年、92-102. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.01.004

③ Junya Nakamura, Daiki Kanekon, Kyosuke Yoshimi, Characterization of Mo/Mo₂C interface in MoSiBTiC alloy, Materials Letters, 査読有、180 巻、2016 年、340-343 DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.133

[学会発表] (計 13 件)

① 中村純也, 関戸信彰, 吉見享祐, 電磁超音波共鳴法を用いた Mo-Si-B 合金の弾性率測定、日本学術振興会・耐熱金属材料第 123 委員会 平成 29 年 3 月期研究会 先進耐熱材料・プロセス分科会第 50 回

2017 年 3 月 6~7 日、東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

② Junya Nakamura, Nobuaki Sekido and Kyosuke Yoshimi, Effect of Off-Stoichiometry on Room Temperature Micro-Compression Behavior of Mo_5SiB_2 Single Phase, 2016 MRS Fall Meeting 2016 年 11 月 27~12 月 2 日、ボストン (アメリカ)

③ J. Nakamura, K. Yoshimi, Effect of Off-Stoichiometry of Mo_5SiB_2 on High Temperature Strength and Deformation Microstructure of Mo-Si-B Ternary Alloys, PRICM9

2016 年 8 月 01 日~5 日、国立京都国際会館 (京都)

[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]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 純也 (NAKAMURA, JUNYA)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号: 60613031