┫技術論文 ┣━

# MoSiBTiC合金の機械的性質及び耐酸化性に及ぼすTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の影響

# Effect of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase on Mechanical Properties and Oxidation Resistance of MoSiBTiC-based Alloys

**畠山 友孝**<sup>\*1</sup> HATAKEYAMA Tomotaka 関戸 信彰<sup>\*2</sup> SEKIDO Nobuaki 吉見 享祐<sup>\*2</sup> YOSHIMI Kyosuke

## ABSTRACT

TiC-added MoSiB-based alloys have attracted a great attention as a novel ultra-high temperature material because of their outstanding mechanical properties. Since they suffer from poor oxidation resistance at elevated temperature, introduction of an oxidation-resistant phase, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, to the MoSiBTiC alloys is attempted by macro-alloying of Ti and Si, and the effect of the Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase on mechanical properties and oxidation resistance of the MoSiBTiC alloys is investigated in this study. Mo-16Si-7B (mol%) and Mo-xTi-14Si-6C-6B (mol%, x = 6, 19, 24, 28) were prepared by arc-melting followed by homogenization heat-treatment at 1800°C for 24 h. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase was stabilized instead of Mo<sub>3</sub>Si with a significant increase in the volume fraction of Mo<sub>ss</sub> phase when Ti concentration reached 28 mol%. The Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-containing MoSiBTiC alloy had lower density, excellent high-temperature compressive strength and reasonable room-temperature fracture toughness. Besides, as expected, the oxidation resistance of the alloys was improved by the Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase.

キーワード: Mo-Si-B合金, ミクロ組織, 金属間化合物, 高温強度, 室温破壊靭性, 耐酸化性 Key words: Mo-Si-B alloy, Microstructure, Intermetallics, High temperature strength, Room temperature fracture toughness, Oxidation resistance

# 1. 緒言

火力発電や航空機の動力として用いられるガスタービ ンの高効率化には、タービン入口温度の上昇が有効であ る<sup>(1),(2)</sup>。これまでタービン入口温度の上昇は、高圧ター ビン動静翼に使用されるNi基超合金の耐用温度の上昇 及び、遮熱コーティングや冷却機構の高性能化により 達成されてきた<sup>(3)</sup>。しかし、タービン入口温度はNi基超 合金の融点(約1400℃)を大きく上回る1700℃に達して おり、これ以上の高温化は困難であると考えられてい る。今後、さらなる高温化による効率向上を図るために は、Ni基超合金を上回る耐熱性を有する新規な超高温材 料の開発が必要となる。

近年, 我々の研究グループでは, 超高温材料の一つ として期待されてきたMoSiB合金に対してTiCを添加し た新規な超高温材料, 第一世代MoSiBTiC (モシブチッ ク) 合金 (Mo-10Ti-5Si-10C-10B (mol%)) を開発した<sup>(4)</sup>。 この合金は主にMo固溶体 (Moss), Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) 及び TiCの三相から構成されており<sup>(4)</sup>, Ni基超合金並みの密

原稿受付 2018年2月5日 査読完了 2018年10月6日 \*1 東北大学大学院工学研究科(院生)

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02 \*2 東北大学大学院工学研究科 度<sup>(4)</sup>と優れた高温強度<sup>(4),(5)</sup>に加え,これまで超高温材料 系の大きな課題であった室温破壊靭性が15 MPa(m)<sup>1/2</sup> 程度まで改善された<sup>(6)</sup>。しかしながら,Siの濃度が 5 mol%程度であるため十分な保護性酸化皮膜が形成さ れず,その結果,1100℃での耐酸化性が乏しいことが報 告されている<sup>(7)</sup>。また,MoSiB合金系では,700 - 800℃ の温度域でそもそも良好な保護性酸化皮膜が形成されず, MoO<sub>3</sub>の昇華によって連続的な重量減少が起こることが 報告されており<sup>(8),(9)</sup>,この悲惨な耐酸化性(ペスト現象) についても対策が必要である。

MoSiBTiC合金に耐酸化性を付与するためには, MoSiB合金と同様、緻密なSiO<sub>2</sub>皮膜の形成が効果的であ ると考えられ、そのためには合金中のSi濃度を高める必 要がある。しかしながら、合金中のSi濃度を単純に増加 すればMossの体積率は減少し、逆にMo<sub>3</sub>Siの体積率が増 加するため<sup>100</sup>、破壊靭性の著しい低下が懸念される。さ らに、Mo<sub>3</sub>Siの耐酸化性はそもそも良くない<sup>111</sup>。このこ とから、単純なSi濃度の増加によるMoSiBTiC合金の耐 酸化性の改善は期待できない。したがって、MoSiBTiC 合金の機械的性質を損なわずに耐酸化性の改善を達成す るためには、Mossと相平衡する新たなSi供給相が必要で ある。

ここで、MoSiB合金中のMoを多量のTiで置換した場

合,Mo<sub>3</sub>Siが不安定化しMo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>またはTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が安定化する ことが報告されている<sup>120,130</sup>。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>は1200℃程度まで良 好な耐酸化性を有し,ペスト現象も観察されない<sup>144</sup>こと から,MoSiBTiC合金の耐酸化性改善に効果的な相であ ると考えられる。さらに先行研究において,Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を 含むMo-Si-B-Ti合金は良好なクリープ強度と耐酸化性を 発揮することが報告されている<sup>150-137</sup>。そこで本研究では, MoSiBTiC合金に対してTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を導入するための組成 範囲を検討し,MoSiBTiC合金の機械的性質及び耐酸化 性に及ぼすTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の影響について調査することを目的 とする。

Table 1 Nominal compositions of alloys examined in the present study (mol%).

	Composition (mol%)				
Alloy ·	Мо	Ti	Si	C	В
Base	77		16		7
6Ti	68	6	14	6	6
19Ti	55	19	14	6	6
24Ti	50	24	14	6	6
28Ti	46	28	14	6	6

# 2. 実験方法

 アーク溶解法にて、Table 1に示す組成を有する5
 種類の合金を作製した。このとき、Base合金はMoss-Mo<sub>3</sub>Si-T<sub>2</sub>の三相共晶組成<sup>108</sup>であり、6Ti合金はMo:Si:Bの 原子比率がBase合金と同じになるようにしてTiCを合 金組成で6 mol%添加した。また、19、24、28Ti合金は 6Ti合金中のMoを一部Tiで置換するようにTi濃度を増加 させた。原料にはMo棒(純度99.99 mass%)、Siチップ (同99.999 mass%)、Bチップ(同99.5 mass%)、Tiチッ プ(同99.99 mass%)及びTiC粉末(同99 mass%)を用 い,これらの原料をAr雰囲気中でアーク溶解すること によって鋳造材を得た。作製した鋳造材に対してAr雰 囲気中,1800℃,24時間の均質化熱処理を施し,熱処 理材を得た。耐酸化性を比較するため,同様の手法に より第一世代モシブチック合金(Mo-10Ti-5Si-10C-10B (mol%))を作製した。

鋳造材及び熱処理材に対して, 走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL JXA-8530F), SEMに付属したエネルギー 分散型X線分析法 (SEM-EDX), X線回折法 (XRD, Bruker D8 Advance) を用いて、ミクロ組織観察及び 相同定を行った。加えて、電子後方散乱回折法 (SEM-EBSD, JEOL JSM-7100F) を用いて構成相の体積率を測 定した。また、アルキメデス法によって、室温での合金 密度を測定した。続いて、各合金の熱処理材からワイヤ 放電加工機を用いて4×2×2 mm<sup>3</sup>の角柱試験片を切り出 し, Instron5982を用いて試験温度1400℃, 真空雰囲気 (<10<sup>-3</sup> Pa)の中,初期ひずみ速度2.1×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>で高温圧 縮試験を行った。さらに、5×5×5 mm<sup>3</sup>の立方体の試験 片を用いて、電磁超音波共鳴法 (EMAR) により室温 での弾性パラメータを測定した<sup>19</sup>。その後, Instron5982 を用いてシェブロン・ノッチを導入した5×5×25 mm<sup>3</sup> の角柱試験片に対して、室温にてクロス・ヘッド速度10 μm/sで3点曲げ試験を行った。得られた荷重-変位曲 線を解析し、下記の式(1)を用いて室温破壊靭性値K<sub>Q</sub>を 算出した。

$$K_Q = \sqrt{G_C E'} = \sqrt{\frac{U}{A} \cdot \frac{E}{1 - \nu^2}} \tag{1}$$

ここで、 $K_Q$ は破壊靭性値 [MPa(m)<sup>1/2</sup>]、 $G_C$ は臨界エネ ルギー解放率 (=U/A) [kJ/m<sup>2</sup>]、Uは試験片破断に要す るエネルギー [N・mm=mJ]、Aは切欠破断部の投影断



Fig. 1 BSE images of as-cast (a) Base, (b) 6Ti, (c) 19Ti, (d) 24Ti and (e) 28Ti alloys.

面積 [mm<sup>2</sup>]。*E*はヤング率 [GPa], vはポアソン比で あり, *U*は3点曲げ試験によって得られた荷重を変位で 積分することで算出した。さらに、4×3×0.7 mm<sup>3</sup>に切 り出した小片の4×3 mm<sup>2</sup>面の両面を,放電加工による 熱影響部を除去するため0.1 mmずつエメリー紙で研磨 し4×3×0.5 mm<sup>2</sup>となった試験片を用いて800℃での等 温酸化試験を行った。酸化試験は熱重量分析装置 (TGA) を用い、まず40 ml/minのArガスフロー中で試験温度ま で昇温し、そこで炉内温度安定化のため30分間保持した 後に10 ml/minのO<sub>2</sub>ガスを導入してその後の重量変化を 記録した。酸化後の試験片に対して、SEM、SEM-EDX, XRDを用いて表面及び断面の観察、また生成酸化物の 同定を行った。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 各合金のミクロ組織

SEMのBSEモードで観察した鋳造材のミクロ組織を Fig. 1に示す。Base合金は、少量の初晶Moss及びMoss-Mo3Si-T2三相共晶から構成されていた。6Ti合金は板 状に晶出した初晶T2相<sup>201</sup>、デンドライト状に晶出した Mo3Si相、及びMoss-Mo3Si-T2-Mo2C四相共晶から構成 されていた。19Ti合金はデンドライト状の初晶TiC相 とMoss相、板状に晶出したT2相、及びMoss-Mo3Si-T2-TiC四相共晶から構成されていた。24Ti合金ではデン ドライト状の初晶TiC相とMoss相、板状のT2相に加え て、Mo3Si-TiC共晶及びMoss-Ti5Si3共晶から構成されて いた。28Ti合金は、構成相は24Ti合金と同様であったが、 Moss-Ti5Si3共晶の体積比が24Ti合金と比較して顕著に増 加していた。このように、24Ti合金並びに28Ti合金では、 本研究の狙いどおり、Ti5Si3相が晶出することを確認し た。また、Ti濃度の増加によって、Ti5Si3相の体積率は 増加し、逆にMo<sub>3</sub>Si相の体積率が減少することも確認した。

Fig. 2にSEMのBSEモードで観察した熱処理材のミク ロ組織を示す。Base合金はMo<sub>3</sub>Si相がマトリックスと なっており、球状化したMoss相及びT2相が分散してい た。6Ti合金も同様に、Mo<sub>3</sub>Si相がマトリックスとなっ ており、それに加えて一部粗大化したT2相が観察され た。またマトリックス中にはMoss相, T<sub>2</sub>相, TiC相及び Mo<sub>2</sub>C相が分散していた。19Ti合金,24Ti合金について もMo<sub>3</sub>Si相がマトリックスとなっており、加えて、デン ドライト状のMoss相やTiC相,伸長したT2相が観察され た。また、24Ti合金の鋳造材に晶出していたTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相は 熱処理後には消失した。これに対して熱処理後の28Ti 合金では、デンドライト状のTiC相や粗大化したMoss 相,伸長したT<sub>2</sub>相に加えて,Moss-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶が粗大化 したと考えられる領域が広く観察された。さらに、Fig. 2(f)の28Ti合金の高倍SEM-BSE像中に矢印で示すよう に、Moss-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶部分のTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の中で比較的伸長し ている部分にマイクロクラックが生成していた。これは, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>内に発生する熱応力に起因するものと考えられる。

Fig. 3にSEM-EDXで測定した熱処理材のMoss相, Mo3Si相, T2相及びTi5Si3相のMo, Ti, Siの組成変化を示す。Ti添加量の増加に伴い, Moss, Mo3Si, T2各相中のTi濃度は線形的に増加し, Mo濃度は線形的に減少した。また, 各相のSi量はTi濃度に依存せずほぼ一定であった。このことから, Moss, Mo3Si, T2各相において, TiはMoサイトを優先的に置換しているものと考えられた。ここでFig. 3(b)では, Ti添加量が24 mol%以下はMo3Si相中のMo, Ti, Si濃度を示すが, 28 mol%ではTi5Si3相中の各元素の濃度を示す。Ti5Si3相中には23 mol%程のMoが含まれているが, Si濃度は化学量論組成



Fig. 2 BSE images of heat-treated (a) Base, (b) 6Ti, (c) 19Ti, (d) 24Ti, (e) 28Ti and (f) 28Ti alloys (high magnification).

489

に近い37 mol%であることから,MoはTiサイトを選択 的に置換しているものと考えられる。Fig. 4に,Ti添加 量と各構成相の体積率の関係を示す。Ti量が24 mol% までは,MossとMo3Siの体積率に大きな変化は見られな い。しかし,Tiが28 mol%となると,Ti5Si3相が生成し, その体積率は約28 %であった。一方,Mo3Si相は消失し, Moss相の体積率が24Ti合金の約20%程度から約42%まで 増加した。T2相の体積率は全Ti添加量の範囲内で大き な変化はなく,またTiC相も19 - 28%のTi添加量の範囲 内で大きな変化は見られなかった。このことから,Ti 添加量が28 mol%においては,Mo3Si相が単純にMossと Ti5Si3に相分解した結果となっていた。

#### 3.2 合金密度と機械的性質

室温においてアルキメデス法により測定した各合金の 密度を, Fig. 5に示す。Ti添加量の増加に伴い, 合金の 密度は単調に減少した。最もTi濃度の高い28Ti合金の 密度は約7.4 g/cm<sup>3</sup>であり, 第一世代モシブチック合金





Fig. 4 Volume fractions of the constituent phases as a function of Ti concentration of the alloys.

(ρ = 8.8 g/cm<sup>3</sup>)<sup>(4)</sup>と比較して16%の軽量化を達成した。
 さらに,第2世代から第5世代までのNi基単結晶超合
 金の密度は8.6 - 9.2 g/cm<sup>3 (2)</sup>と報告されていることから,
 Ni基単結晶超合金と比較しても十分に低い密度である
 ことが分かる。

高温圧縮試験によって得た各合金の応力-ひずみ曲線 をFig. 6に示す。いずれの合金も流動応力は降伏直後に 最大値(ピーク応力)を示し、その後緩やかに減少に転 じた。Base合金はピーク応力が600MPa程度と最も低く、 逆に6Ti合金はおよそ950MPaと最も高かった。Base合 金、6Ti合金のいずれも、流動応力はピーク応力を示し た後一旦緩やかに減少したが、その後は緩やかな増加、 あるいは増減を示した。19Ti, 24Ti, 28Ti合金は、い ずれも800MPa程度のピーク応力を示した後に、流動応 力の緩やかな減少を示した。変形後の試験片側面には巨 視的なき裂が観察され、流動応力の低下が著しかった 19Ti合金では試験片全体にき裂が進展していた。このこ とから、19Tiから28Ti合金の流動応力の低下は、き裂 の発生・進展が主な原因と考えられた。

Fig. 7に, 1400℃で公称ひずみ約20%圧縮変形した 19Tiならびに28Ti合金のミクロ組織を示す。図中に矢



Fig. 5 Density of the alloys measured by the Archimedes' principle at room temperature.



Fig. 6 Nominal stress – nominal strain curves of the heat-treated alloys measured at 1400°C under the initial strain rate of  $2.1 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

印で示した相がT<sub>2</sub>相である。(a)19Ti合金では, 圧縮方 向に伸長したT<sub>2</sub>相を横切るようにき裂が進展したこと がわかる。一方で(b)28Ti合金では, 圧縮方向から大き く傾斜した方向に伸長したT<sub>2</sub>相に沿ってき裂が進展し ていた。ここで, 合金中の金属間化合物であるMo<sub>3</sub>Si, T<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の延性-脆性遷移温度(DBTT)はそれぞれ 1400, 1500, 1200℃と報告されている<sup>(14)</sup>。本実験結果は これらと良く一致しており, 試験温度がDBTTを上回っ たTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相ではき裂の発生は認められず, DBTTが試験 温度以上のMo<sub>3</sub>Si相ならびにT<sub>2</sub>相ではき裂が発生してい た。また28Ti合金において, 粗大なT<sub>2</sub>相に沿ってき裂 が成長・進展していたことから, T<sub>2</sub>相の粗大化を抑制 し, これらを微細に分散させたミクロ組織制御が出来れ ば, き裂の成長・進展を抑制でき, 1400℃における合金 の変形能は向上するものと考えられる。

高温圧縮試験で得たピーク応力を合金の密度で除す ことによって1400℃における各合金の比強度を算出し た。最もピーク応力の高かった6Ti合金の比強度は、約 108 MPa/(g/cm<sup>3</sup>) であった。最も密度が低かった28Ti 合金は約109 MPa/(g/cm<sup>3</sup>) であり、わずかではあるが 6Ti合金を上回った。Base合金を除く他の合金も、103 MPa/(g/cm<sup>3</sup>) を超える値であった。第一世代モシブ チック合金の比強度が93.5 MPa/(g/cm<sup>3</sup>) と報告されて いることから<sup>(4)</sup>、本研究で調査した合金は、Base合金を 除いて第一世代モシブチック合金と比較して優れた比強 度を有することが分かった。

Fig. 8に,シェブロン・ノッチを導入した試験片に対 して,室温にて3点曲げ試験を行い求めた破壊靭性値を 示す。Base合金,6Ti,19Ti及び24Ti合金の破壊靭性値 はいずれも7-8 MPa (m)<sup>1/2</sup>であったのに対して,28Ti



Fig. 7 BSE images of (a) 19Ti and (b) 28Ti alloys compressed up to the nominal strain of 20% at 1400°C.



Fig. 8 Room-temperature fracture toughness values of the alloys.

合金は11.4 MPa (m)<sup>1/2</sup>という比較的良好な破壊靭性値 を有することが分かった。本研究において,破壊靭性値 の算出は3点曲げ試験を各々3回実施しその平均値とし ているが,Base合金及び28Ti合金についてエラーバー が比較的大きくなった。この要因としては,熱膨張係数 の強い異方性により導入されたと考えられるTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相内 に存在するマイクロクラックの影響のほか,鋳造ミクロ 組織の不均質さも影響している可能性が考えられる。

#### 3.3 高温酸化挙動

Fig. 9に,各合金を800℃,Arガス流量40 ml/min,O<sub>2</sub> ガス流量 10 ml/minの雰囲気で酸化した場合の重量変化 (酸化曲線),ならびに酸化後の19Ti及び28Ti合金の外 観写真を示す。比較のため,第一世代モシブチック合金 の800℃の酸化曲線も図中に示す。いずれの合金におい ても,酸化によって生成するMoO<sub>3</sub>の昇華による重量減 少が起こっていた。28Ti合金を除くMo<sub>3</sub>Si相を含んだ合 金ならびに第一世代モシブチック合金は,試験片全体が 酸化されるまで約100 mg・cm<sup>-2</sup>・h<sup>-1</sup>の速度で直線的に 重量減少した。また,酸化後の試験片は著しく脆く,試 料が粉化する典型的なペスト現象が起こっていた。これ



Fig. 9 Mass change of the alloys at  $800^\circ$ C under the gas flow of Ar in 40 ml/min and O<sub>2</sub> in 10 ml/min.

らの合金はMo<sub>ss</sub>相, Mo<sub>3</sub>Si相, T<sub>2</sub>相及びTiC相から構成 されているが,この温度域ではボロシリケイト皮膜の形 成が遅く,酸化の進行を抑制できない<sup>22</sup>ことからMoO<sub>3</sub> の生成と昇華を抑制することができず<sup>23</sup>,直線的な重量 減少によって試験片全体が酸化したものと考えられる。 これに対して28Ti合金は,酸化開始から1h程度までは 重量減少速度が大きいものの,その後重量減少速度は減 少し10 mg・cm<sup>-2</sup>・h<sup>-1</sup>程度の重量減少率となった。また 図中に示すように,酸化後の試験片は試験前の形状を維 持していた。ただし,800°、8h酸化後の断面を観察し たところ,厚さ0.5 mmあった試験片の大部分が酸化物 となっていた。一方で,酸化物層内ではTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が酸化 されずにわずかに残存していた。

そこで、28Ti合金の酸化挙動をより詳細に調査する ため、当該合金について800℃で1分の酸化試験を行い、 同じ視野で酸化前後のミクロ組織の比較を行った。酸 化前のBSE像(Fig. 10(a))の各相のコントラストを比 較すると、Moss相が最も明るく、T<sub>2</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、TiCの順 に暗くなっていた。一方で、酸化後のBSE像(Fig. 10 (b))では、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相であった箇所が最も明るく、Moss相 とTiC相は同程度の明るさとなっていた。T<sub>2</sub>相は、酸化 によって最も暗くなった。Fig. 11に示す28Ti合金の酸 化前後のXRDプロファイルから、酸化後の表面近傍に はTiO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成していることが 分かる。一方、Siの酸化物は確認できなかったことから、 SiO<sub>2</sub>がアモルファス化している可能性が示唆された。こ



Fig. 10 BSE images of the heat-treated 28Ti alloy <sup>(a)</sup> before oxidation and <sup>(b)</sup> after oxidation at 800°C for 1 min.

こで、MoO<sub>2</sub>やMoO<sub>3</sub>が確認されたことは、酸化物層内 部の酸素分圧が低いこと、ならびにMoO<sub>3</sub>の昇華が抑制 されていることを意味しており、本合金において表面の 酸化物層は、他の合金のものと比べてある程度の保護性 を有していると考えられた。

Fig. 12に28Ti合金の800℃, 1分酸化後の試験片断面 のBSE像を示す。基材表面は、主にTiO2からなり、Mo やSiを含んだ厚さ20 - 30 μm程度の混合酸化物層で覆 われていることが分かった。ただし、酸化物層の内部に はTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が酸化されずに残存していた。Fig. 11に示し たXRDプロファイルにおいて、酸化前はMossのピーク が最大であったのに対し、酸化後はMossのピークが小さ くなり、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相のピークが最大となっていた。これは、 Moss相が酸化され酸化物となる一方で、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の大部 分が酸化されず表面近傍に残存していたことに対応し ている。さらに、Fig. 10(b)においてTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相部分のコン トラストが最も明るくなったのは、試験片表面は全体が TiO2で覆われているものの、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相上ではTiO2層が薄 くなっており、その下に存在するTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相による反射電 子強度が相対的に高くなったためである。以上の結果か ら、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の酸化速度は他の構成相と比べて明らかに



Fig. 11 XRD profiles of the heat-treated 28Ti alloy before and after oxidation at 800°C for 1 min.



Fig. 12 BSE images of a cross section of the 28Ti alloy oxidized at  $800^{\circ}$ C for 1 min.

遅いことが示された。

#### 4. 考察

熱処理材のミクロ組織において、28Ti合金ではTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相が安定化すると同時にMoss相の体積率が大きく増加し ていた。この現象は、次のように考えることで説明で きる。合金中のTi濃度の増加によってMo<sub>3</sub>Si相は不安定 化し、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が安定化する<sup>12,13</sup>。その結果、Mo-Si-B三 元系平衡状態図<sup>100</sup>においてMoss相とT<sub>2</sub>相と三相平衡する Mo<sub>3</sub>Si相は消失し、新たにMo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の三相領域が出 現する。それはあたかも、Mo-Si-B三元系平衡状態図に おいてMo<sub>3</sub>Si相が消失しMo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相がMo<sub>ss</sub>相とT<sub>2</sub>相と相平 衡する状況と酷似している。このとき,Mo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>-Mo<sub>3</sub>Si 及びMoss-T2-Mo5Si3の二つの三相三角形上で天秤の法則 を考えると、同じSi, B濃度であれば、Moss-T<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>三 相平衡材は、Moss-T<sub>2</sub>-Mo<sub>3</sub>Si三相平衡材よりもMoss相の 体積率が高くなることは明らかである。この現象がTiC 相を含む四相平衡材で起こったことが、28Ti合金におけ るMoss相の体積率の増加に寄与している。合金の破壊靭 性を考慮すると、合金中のMoss相の体積率は高い方が有 利である<sup>(6)</sup>。つまり,同じSi濃度で合金を設計する場合 には、Si供給相としてMo<sub>3</sub>SiよりもTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を利用する方が 望ましい。

Fig. 2(f)に示すように、28Ti合金中のTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相にはマイ クロクラックが発生していた。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の線膨張係数は. a 軸が5.058×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, c軸が22.197×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>であり, 異方 性が $M_5Si_3$ シリサイドの中で最も大きい ( $\alpha_c/\alpha_a \sim 4.4$ ) ことが知られている<sup>24-26</sup>。そのため、鋳造プロセスに よって合金を作製した場合、冷却中に熱応力によってマ イクロクラックが発生し、破壊靭性や疲労特性の低下を もたらすことが懸念される。Zhaoらによって報告され たTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を含むMoSiBTiC合金でも、粗大に伸長した Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相内に多数のマイクロクラックが観察されている <sup>(7)</sup>。一方, 同報告<sup>(7)</sup>において, Moss-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶中には, マ イクロクラックの発生が観察されなかったことが記され ている。これは、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を取り囲む延性相のMossによっ て冷却中の熱応力が緩和されたためとされている。本研 究おける28Ti合金中のTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相もほとんどはMoss-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶によって得られたものであり、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相中のマイク ロクラックの密度は低く抑えられていた。このことから, 先行研究
<sup>(7)</sup>でも検討された熱間鍛造などのミクロ組織制 御プロセスを28Ti合金に対して適用すれば、マイクロク ラックの密度は低減され、室温破壊靭性を一層高めるこ とができると考えられる。

ここで、各構成相が高温強度に及ぼす影響について 検討する。Fig. 13に、本研究で調査されたMoSiBTiC合 金を含むMoSiB基合金のMoss相の体積率と1400℃におけ る最大圧縮応力の関係を示す。Moss相の体積率が増加す るほど、T<sub>2</sub>やTiC相などの強化相の体積率が減少するこ とから、先行研究におけるMoss-T<sub>2</sub>二相合金<sup>con</sup>やMoss-T<sub>2</sub>-



Fig. 13 Relationship between volume fraction of  $Mo_{ss}$  and compressive peak stress of the MoSiB-based alloys at 1400°C under the initial strain rate of  $2 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

TiC (-Mo<sub>2</sub>C) 合金<sup>(4)</sup>の最大圧縮応力は右下がりの相関を 有している。また、本研究で調査された28Ti合金の最大 圧縮応力は、そのMo<sub>5s</sub>相の体積率に対して、これら先行 研究のものと同レベルにあることがわかる。しかしなが ら、Mo<sub>3</sub>Si相を含むBase合金と6Tiから24Ti合金の最大 圧縮応力は、Mo<sub>5s</sub>相の体積率が低い、すなわち強化相の 体積率が高いにもかかわらず、上記の相関よりも低いレ ベルにある。このことから、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相は、T<sub>2</sub>相やTiC相 と同様にMoSiBTiC合金の強化相として有効である一方、 Mo<sub>3</sub>Si相はMoSiBTiC合金の高強度化にそれほど効果的 でないことが示された。すなわち、高温強度の観点から も、Si供給源の観点からも、Mo<sub>3</sub>Si相よりもTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相の方 が望ましいと考えられた。

次いで、各構成相が室温破壊靭性に及ぼす影響につい て検討する。Mo<sub>3</sub>Si相は、Base合金、6Tiから24Ti合金 の母相であり、Fig. 4に示したように各合金のミクロ組 織中で50%程度の体積率を占めている。ここにT2相の体 積率を加算すると、これら脆性相の体積率の和はいず れも80%程度となる (Fig. 4)。ここで, Mo<sub>3</sub>Si多結晶体 の室温破壊靭性値はおよそ3.0 MPa (m)<sup>1/2</sup>と報告されて いる<sup>28</sup>。また、Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>は単結晶でありながら、その室 温破壊靭性値はおよそ2.0 MPa (m)<sup>1/2</sup>であると報告され ている<sup>20</sup>。したがって、これら4合金の室温破壊靭性値 がいずれも8 MPa (m)<sup>1/2</sup>以下で同程度となっていたの は、Mo<sub>3</sub>Si相とT<sub>2</sub>相の高体積率、言い換えれば延性相で あるMoss相の20%以下の低体積率を反映したものと見る ことができる。先行研究において、第一世代モシブチッ ク合金はMoss相だけでなく硬質相であるTiCもその高い 破壊靭性に寄与していることが指摘されている<sup>(6)</sup>。また, これらMoSiBTiC合金の破壊靭性値はMoss相とTiC相の 体積率の和に比例することが報告されている<sup>(6)</sup>。Fig. 14 に、Moriyamaらによって報告されたMoSiBTiC合金の 室温破壊靭性値とMoss相とTiC相の体積率の和との相関

関係<sup>(6)</sup>に、本研究で得られた各々の合金の室温破壊靭性 を加えたものを示す。比較のため、第一世代モシブチッ ク合金の値<sup>(6)</sup>も示しておく。本研究で得られた破壊靭性 値に関しては、特に24Tiと28Ti合金が、先行研究で得 られたMoSiBTiC合金が示す相関関係に良く一致してお り、28Ti合金の高い破壊靭性値は、Moss相の高い体積 率を反映していることは明らかである。3点曲げ試験後 の破面では、28Ti合金についてもMossとTiCの両相内で リバーパターンが観察されたことから、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を含む MoSiBTiC合金においてもTiC相が高靭化に寄与するも のと考えられた。以上のことから、本研究によって調査 されたTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を含むMoSiBTiC合金は、Moss相及びTiC 相の体積率を増加する合金設計と、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相内のマイク ロクラックを低減するミクロ組織制御によって、破壊靭 性の更なる向上が期待される。



Fig. 14 Relationship between the volume fraction of  $Mo_{ss}$ +TiC and room-temperature fracture toughness of the alloys with that reported in the previous study<sup>(6)</sup>.

28Ti合金の構成相には、Fig. 3(a)及び(c)からわかるよ うにMoss相やT2相にもそれぞれ20%程度のTiが固溶し ている。これらの相が酸化した場合、Mo酸化物に加え Ti, Si, B酸化物も生成する。ここで, MoO<sub>3</sub>は800℃で は昇華性があること<sup>233</sup>に加え、エリンガム図<sup>303</sup>からTiO<sub>2</sub> が熱力学的に最も安定であり、その成長速度は他の酸化 物と比較して速い<sup>30</sup>ことから,Fig. 12に示すように試料 表面は早期にTiO2で覆われたと考えられる。本研究の 実験結果から、28Ti合金の構成相の中でTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が最も 優れた耐酸化性を発揮することは明らかであり、分散し たTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相中のMoは酸化されずに保持されること、また、 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相直下の相はTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相によって保護されMoO<sub>3</sub>の生 成・昇華が抑えられることなどが重量減少速度の抑制に 繋がったものと考えられる。しかしながら,28Ti合金に おいても直線的な重量減少が起こり、酸化の進行を完全 に食い止めることができなかったことから、依然として 800℃における28Ti合金の耐酸化性は不十分であると言

わざるを得ない。今後、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の良好な耐酸化性を最大 限に活かすミクロ組織制御や、新たな元素の添加によっ て保護性酸化皮膜の形成を一層促進し、28Ti合金の耐酸 化性をさらに改善していく必要がある。

## 5. 結言

本研究では、Ti量を変化させたMoSiBTiC合金を作製 し、得られた合金のミクロ組織と高温圧縮強度、室温破 壊靭性、及び耐酸化性を系統的に調査した。本研究に よって得られた結論は以下のとおりである。

(1)Mo固溶体 (Moss), Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>), Mo<sub>3</sub>Si, TiCを構成相とするMoSiBTiC合金中のTi濃度を増加させたところ, Ti濃度が24%までは構成相に変化は見られない一方, Ti濃度が28%に達したところで, Moss, T<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiCの四相を構成相とする合金 (Mo-28Ti-14Si-6C-6B (mol%))が得られる。

(2)Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を構成相に含む28Ti合金は,第一世代モシブ チック合金(Mo-10Ti-5Si-10C-10B(mol%))を上回る高 温圧縮比強度を有する。

(3)Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を構成相とする合金は、同じSi濃度であって もMo<sub>3</sub>Si相を構成相とする合金と比較して高いMo<sub>ss</sub>相の 体積率となるため、室温破壊靭性値が向上する。

(4)Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相を構成相とする合金は、同じSi濃度であって もMo<sub>3</sub>Si相を構成相とする合金と比較して、800℃の酸 化において重量減少速度が低下する。これは、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の 良好な耐酸化性によるものである。

(5)MoSiBTiC合金において、Ti₅Si₃相の導入によって優 れた機械的性質を維持しつつ、800℃での耐酸化性改善 の可能性が示された。このことから、Ti₅Si₃相は次世代 のMoSiBTiC合金の設計において重要な役割を果たす相 であると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、(国研)科学技術振興機構(JST)の戦略 的創造研究推進事業先端的低炭素化技術開発(ALCA) により助成された「MoSiB基超高温材料の先進的デザイ ンと鋳造プロセスの確立」(No. JPMJAL1303)の一部 である。

#### 参考文献

- 谷村聡, 塚越敬三, 伊藤栄作, 斉藤圭司郎, 湯浅厚志, 1700℃級ガスタービン燃焼器の開発, 高温学会誌, Vol. 33, No. 5 (2007), pp. 257-263.
- J. H. Perepezko, The hotter the engine, the Better, Science, Vol. 326, (2009), pp. 1068-1069.
- (3) 佐藤彰洋, 松永康夫, 吉澤廣喜, 高橋耕雲, 森信義, 航空 ジェットエンジン用熱遮へいコーティングシステムの現 状, 高温学会誌, Vol. 33, No. 5 (2007), pp. 252-256.
- (4) S. Miyamoto, K. Yoshimi, S-H. Ha, T. Kaneko, J. Nakamura, T. Sato, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto, Phase Equilibria, Microstructure, and High-Temperature

Strength of TiC added Mo-Si-B Alloys, Metallurgical and Material Transactions A, Vol. 45A (2014), pp. 1112-1123.

- (5) 山本詩歩,吉見享祐,金正旭,横山健太郎,TiC添加した Mo-Si-B合金の高温強度に及ぼすミクロ組織の影響,日本 金属学会誌, Vol. 80, No. 1 (2016), pp. 51-59.
- (6) T. Moriyama, K. Yoshimi, M. Zhao, T. Masnou, T. Yokoyama, J. Nakamura, H. Katsui and T Goto, Roomtemperature fracture toughness of MoSiBTiC alloys, Intermetallics, Vol. 84 (2017), pp. 92-102.
- (7) M. Zhao, S. Nakayama, T. Hatakeyama, J. Nakamura and K. Yoshimi, Microstructure, high-temperature deformability and oxidation resistance of a Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>containing multiphase MoSiBTiC alloy, Intermetallics, Vol. 90 (2017), pp. 169-179.
- (9) T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) -Mo<sub>3</sub>Si alloys, Acta Materialia, Vol. 50 (2002), pp. 1857-1868.
- (10) S-H. Ha, K. Yoshimi, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto, Compositional regions of single phase at 1800°C in Morich Mo-Si-B ternary system, Materials Science and Engineering A, Vol. 552 (2012), pp. 179-188.
- (11) F. A. Rioult, S. D. Imhoff, R. Sakidja, and J. H. Perepezko, Transient oxidation of Mo-Si-B alloys: Effect of the microstructure size scale, Acta Materialia, Vol. 57 (2009), pp. 4600-4613.
- (12) R. Sakidja, J.H. Perepezko, S, Kim and N. Sekido, Phase stability and structural defects in high-temperature Mo-Si-B alloys, Acta Materialia, Vol. 56 (2008), pp. 5223-5244.
- (13) Y. Yang, Y.A. Chang, L. Tan and W. Cao, Multiphase equilibria in the metal-rich region of the Mo-Ti-Si-B system: thermodynamic prediction and experimental validation, Acta Materialia, Vol. 53 (2005), pp. 1711-1720.
- (14) R. Mitra, Mechanical behavior and oxidation resistance of structural silicide, International Materials Reviews, Vol. 51 (2006), pp. 13-64.
- (15) M. A. Azim, S. Burk, B. Gorr, H.-J. Christ, D. Schliephake, M. Heilmaier, R. Bornemann and P. H. Bolıvar, Effect of Ti (Macro-) Alloying on the High-Temperature Oxidation Behavior of Thenary Mo-Si-B Alloys at 820-1300°C, Oxidation of Metals, Vol. 80 (2013), pp. 231-242.
- (16) D. Schiliephake, M. A. Aizm, K. V. K-Wetzel, B. Gorr, H.-J. Christ, H. Bei, E. P. George and M. Heilmaier, High-Temperature Creep and Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys with High Ti Contents, Metallurgical and Material Transactions A, Vol. 45A (2014), pp. 1102-1111.
- (17) M. A. Aizm, D. Schliephake, C. Hochmuth, B. Gorr, H.-J. Christ, U. Glatzel and M. Heilmaier, Creep Resistance

and Oxidation Behavior of Novel Mo-Si-B-Ti Alloys, JOM, Vol. 67, No. 11 (2015), pp. 2621-2628.

- (18) K. Yoshimi, T. Iizawa, S. Yamamoto, J. Nakamura, K. Maruyama, H. Katsui, T. Goto: Phase Stability, Microstructure and Ultrahigh-Temperature Strength of Mo-Si-B-Based Alloys for the Applications in Uncooling Turbine Systems, Proceedings of IGTC 2015 Tokyo (2015), pp. 319-327.
- (19) M. Zhao, K. Yoshimi, K. Maruyama and K. Yubuta, Thermal vacancy behavior analysis through thermal expansion, lattice parameter, and elastic modulus measurements of B2-type FeAl, Acta Materialia, Vol. 64 (2014), pp. 382-390.
- (20) 上村宗二朗,山室賢輝,金正旭,森園靖浩,連川貞弘,吉見 享祐,アーク溶解・傾角鋳造法で作製したMo-Si-B-TiC 合金の微細組織の定量評価,日本金属学会誌, Vol. 80 (2016), pp. 529-538.
- (21) A. Sato, H. Harada, A.-C. Yeh, K. Kawagishi, T. Kobayashi, Y. Koizumi, T. Yokokawa and J-X. Zhang, A 5<sup>th</sup> generation SC superalloy with balanced high temperature properties and processability, Superalloys 2008 (TMS 2008), (2008) pp. 131-138.
- (22) V. Supatarawanich, D. R. Johnson and C.T. Liu, Effects of microstructure on the oxidation behavior of multiphase Mo-Si-B alloys, Materials Science and Engineering A, Vol. 344 (2003), pp. 328-339.
- (23) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew and F. A. Brassart, Oxidation of Molybdenum 550 to 1700°C, Journal of the Electrochemical Society. Vol. 110, No. 9 (1963), pp. 952-959.
- (24) L. Zhang and J. Wu, Thermal expansion and elastic moduli of the silicide based intermetallic alloys Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (X) and Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Scripta. Materialia. Vol. 38 (1997), pp. 307-313.
- (25) F. Chu, D.J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta and Y. He, Synthesis and properties of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> single crystals, Intermetallics Vol. 7 (1999), pp. 611-620.
- (26) K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura and M. Yamaguchi, Physical and mechanical properties of single crystals of the T<sub>2</sub> phase in the Mo-Si-B system, Intermetallics Vol. 9 (2001), pp. 591-602.
- (27) K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura and S. Hanada, Intermetallics Vol. 11 (2003), pp. 787-794.
- (28) I. Rosales and J. H. Schneibel, Intermetallics Vol. 8 (2000), pp. 885-889.
- (29) K. Ihara, K. Ito, K. Tanaka and M. Yamaguchi, Materials Science and Engineering A, Vol. 329-331 (2002), pp. 222-227.
- (30) 阿座上竹四, 栗倉泰弘, 金属製錬工学, (1999), 176-188, 日本金属学会.
- (31) S. Melsheimer, M. Fietzek, V. Kolarik, A. Rahmel and M. Schutze, Oxidation of the intermetallics MoSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub> - A Comparison, Oxidation of Metals, Vol. 47 (1997), pp. 139-203.