

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，室温破壊靱性，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°C)を大きく上回る1700°C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(Mo<sub>ss</sub>)、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

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靱性が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°C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°C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Mo<sub>ss</sub>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>(10)</sup>、破壊靱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>(11)</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わずに耐酸化性の改善を達成するためには、Mo<sub>ss</sub>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

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

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>(12),(13)</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>(14)</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>(15)-(17)</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%).

Alloy	Composition (mol%)				
	Mo	Ti	Si	C	B
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Mo<sub>ss</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-T<sub>2</sub>の三相共晶組成<sup>(18)</sup>であり、6Ti合金はMo<sub>3</sub>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 casting material を得た。作製した casting material 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。

casting material 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、マイ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。

$$K_Q = \sqrt{G_c E'} = \sqrt{\frac{U}{A} \cdot \frac{E}{1 - \nu^2}} \quad (1)$$

ここで、K<sub>Q</sub>は破壊靭性値 [MPa(m)<sup>1/2</sup>]、G<sub>c</sub>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

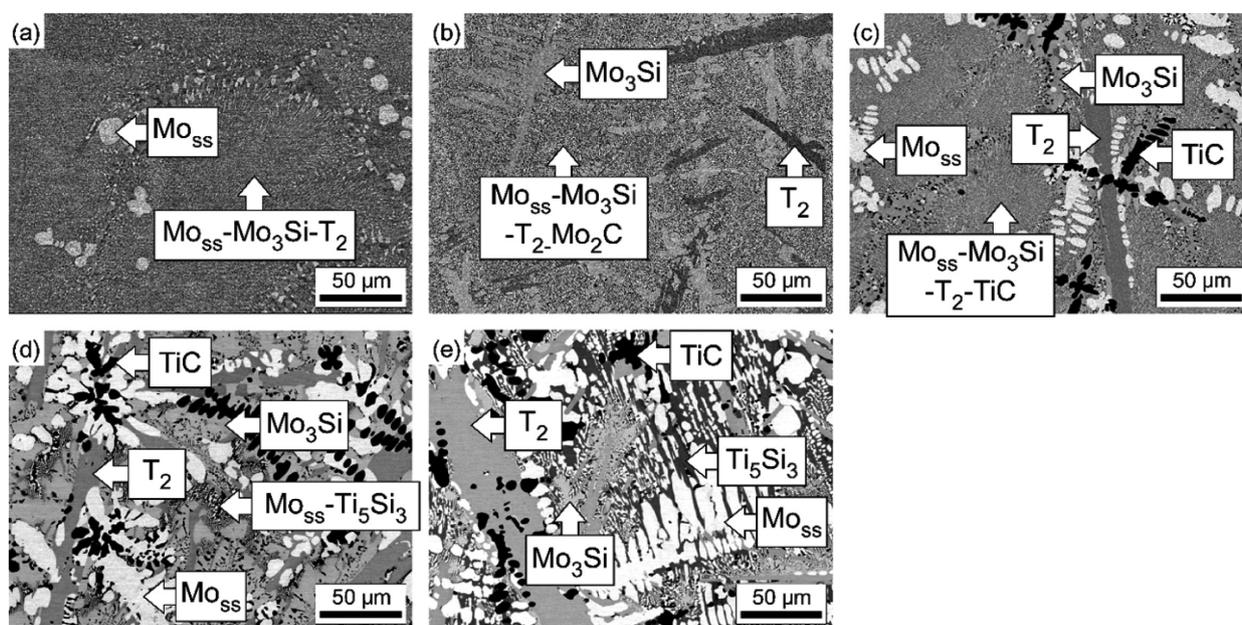


Fig. 1 BSE images of as-cast (a) Base, (b) 6Ti, (c) 19Ti, (d) 24Ti and (e) 28Ti alloys.

面積 [mm<sup>2</sup>].  $E$ はヤング率 [GPa],  $\nu$ 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,  $4 \times 3 \times 0.7$  mm<sup>3</sup>に切り出した小片の $4 \times 3$  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 $4 \times 3 \times 0.5$  mm<sup>2</sup>となった試験片を用いて800°C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 各合金のマイクロ組織

SEMのBSEモードで観察した鋳造材のマイクロ組織をFig. 1に示す。Base合金は, 少量の初晶Mo<sub>ss</sub>及びMo<sub>ss</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-T<sub>2</sub>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T<sub>2</sub>相<sup>20</sup>, デンドライト状に晶出したMo<sub>3</sub>Si相, 及びMo<sub>ss</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-T<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C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Mo<sub>ss</sub>相, 板状に晶出したT<sub>2</sub>相, 及びMo<sub>ss</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-T<sub>2</sub>-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Mo<sub>ss</sub>相, 板状のT<sub>2</sub>相に加えて, Mo<sub>3</sub>Si-TiC共晶及びMo<sub>ss</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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, Mo<sub>ss</sub>-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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マイクロ組織を示す。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Mo<sub>ss</sub>相及びT<sub>2</sub>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T<sub>2</sub>相が観察された。またマトリックス中にはMo<sub>ss</sub>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Mo<sub>ss</sub>相やTiC相, 伸長したT<sub>2</sub>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Mo<sub>ss</sub>相, 伸長したT<sub>2</sub>相に加えて, Mo<sub>ss</sub>-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, Mo<sub>ss</sub>-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Mo<sub>ss</sub>相, Mo<sub>3</sub>Si相, T<sub>2</sub>相及びTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相のMo, Ti, Siの組成変化を示す。Ti添加量の増加に伴い, Mo<sub>ss</sub>, Mo<sub>3</sub>Si, T<sub>2</sub>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, Mo<sub>ss</sub>, Mo<sub>3</sub>Si, T<sub>2</sub>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Mo<sub>3</sub>Si相中のMo, Ti, Si濃度を示すが, 28 mol%ではTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相中の各元素の濃度を示す。Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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

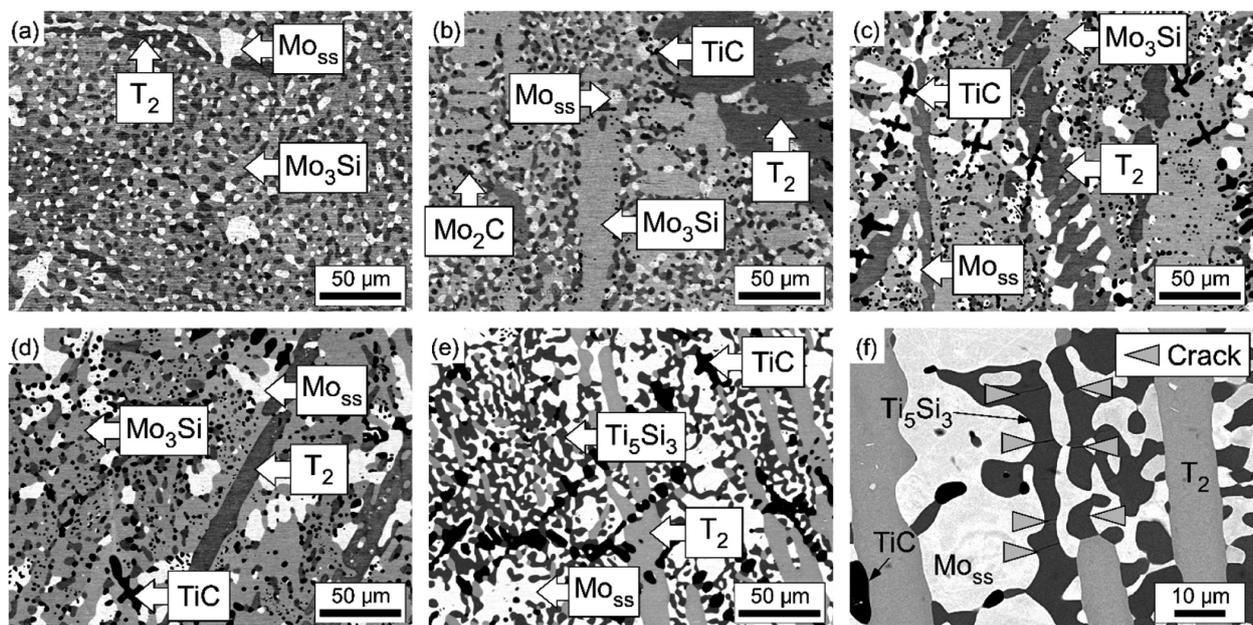


Fig. 2 BSE images of heat-treated (a) Base, (b) 6Ti, (c) 19Ti, (d) 24Ti, (e) 28Ti and (f) 28Ti alloys (high magnification).

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、Mo<sub>ss</sub>とMo<sub>3</sub>Si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、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が生成し、その体積率は約28%であった。一方、Mo<sub>3</sub>Si相は消失し、Mo<sub>ss</sub>相の体積率が24Ti合金の約20%程度から約42%まで増加した。T<sub>2</sub>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、Mo<sub>3</sub>Si相が単純にMo<sub>ss</sub>とTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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

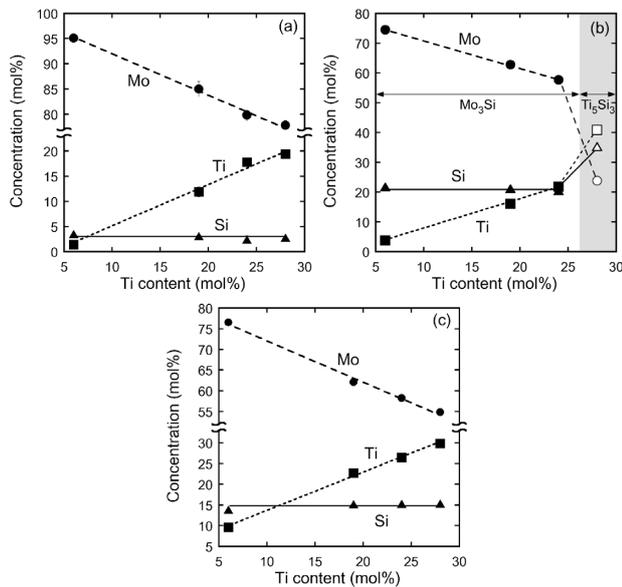


Fig. 3 Compositions of (a) Mo<sub>ss</sub>, (b) Mo<sub>3</sub>Si or Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and (c) T<sub>2</sub> phases measured by SEM-EDX as a function of Ti concentration of the alloys.

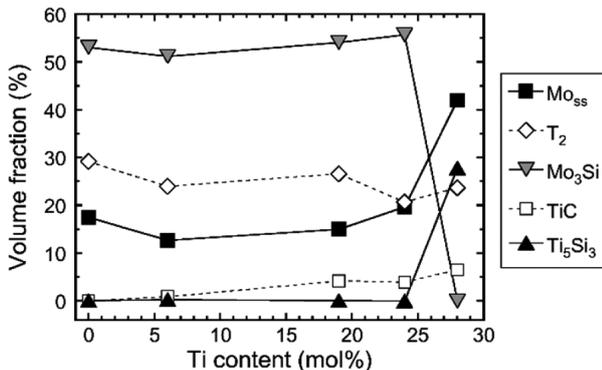


Fig. 4 Volume fractions of the constituent phases as a function of Ti concentration of the alloys.

( $\rho = 8.8 \text{ g/cm}^3$ )<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</sup><sup>(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合金のマイクロ組織を示す。図中に矢

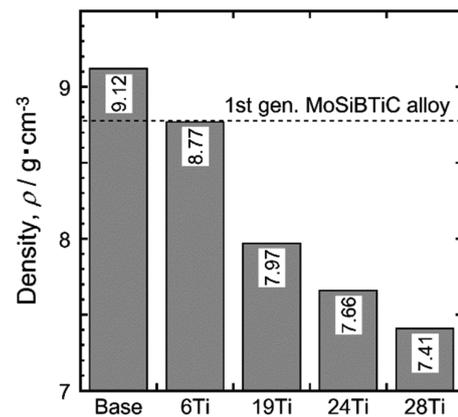


Fig. 5 Density of the alloys measured by the Archimedes' principle at room temperature.

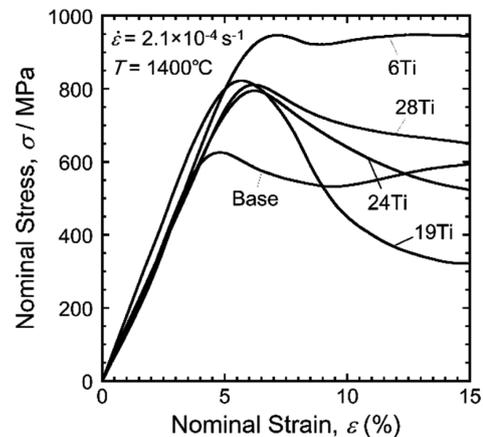


Fig. 6 Nominal stress - nominal strain curves of the heat-treated alloys measured at 1400℃ under the initial strain rate of  $2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

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°C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マイクロ組織制御が出来れば、き裂の成長・進展を抑制でき、1400°C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°C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

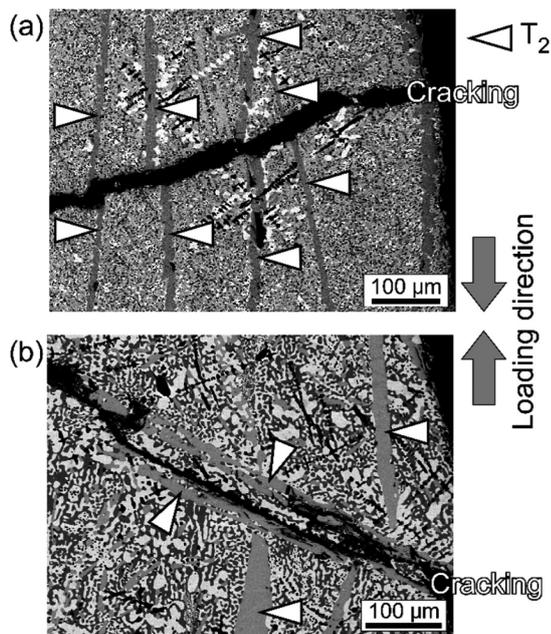


Fig. 7 BSE images of (a) 19Ti and (b) 28Ti alloys compressed up to the nominal strain of 20% at 1400°C.

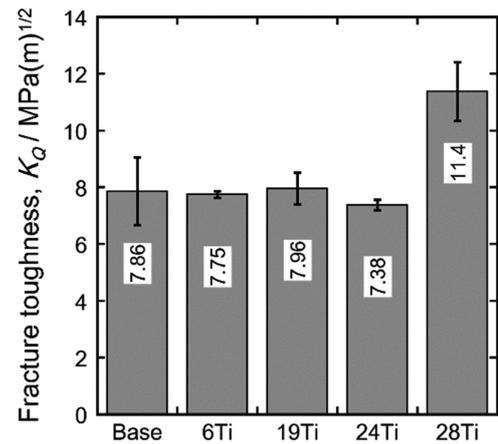


Fig. 8 Room-temperature fracture toughness values of the alloys.

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、鑄造マイ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°C、Arガス流量40 ml/min、O<sub>2</sub>ガス流量10 ml/minの雰囲気中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°C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、試験料が粉化する典型的なベスト現象が起こっていた。これ

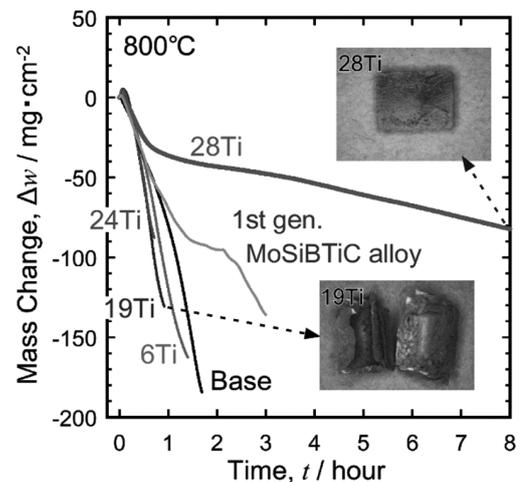


Fig. 9 Mass change of the alloys at 800°C under the gas flow of Ar in 40 ml/min and O<sub>2</sub> in 10 ml/min.

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°C, 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°C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, Mo<sub>ss</sub>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, Mo<sub>ss</sub>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

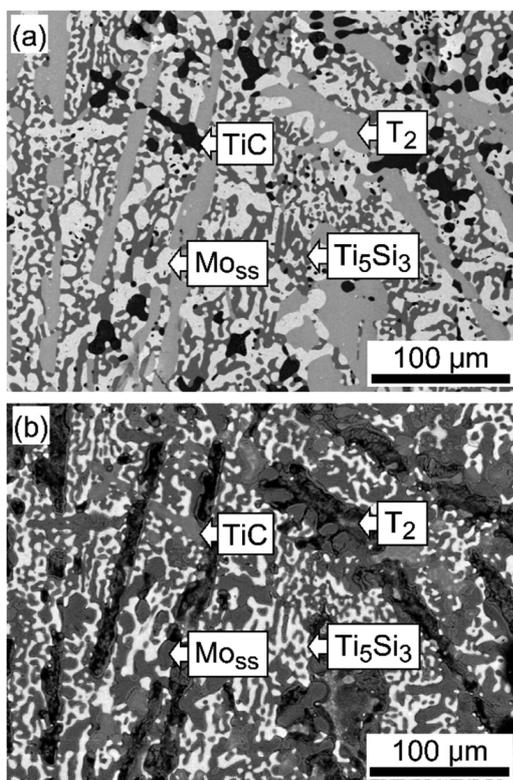


Fig. 10 BSE images of the heat-treated 28Ti alloy (a) before oxidation and (b) after oxidation at 800°C for 1 min.

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, 他の合金のものとは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°C, 1分酸化後の試験片断面のBSE像を示す。基材表面は, 主にTiO<sub>2</sub>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Mo<sub>ss</sub>のピークが最大であったのに対し, 酸化後はMo<sub>ss</sub>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, Mo<sub>ss</sub>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TiO<sub>2</sub>で覆われているものの, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相上ではTiO<sub>2</sub>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

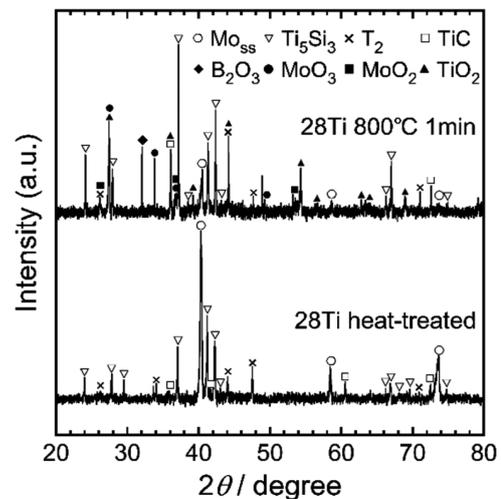


Fig. 11 XRD profiles of the heat-treated 28Ti alloy before and after oxidation at 800°C for 1 min.

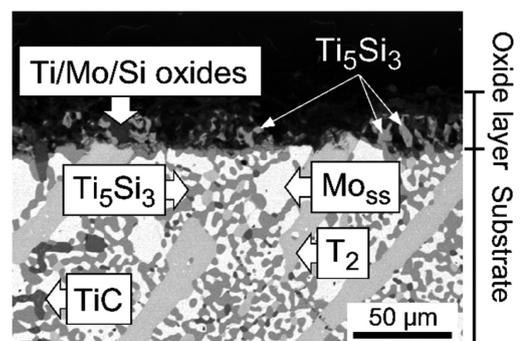


Fig. 12 BSE images of a cross section of the 28Ti alloy oxidized at 800°C for 1 min.

遅いことが示された。

#### 4. 考察

熱処理材のマイクロ組織において、28Ti合金ではTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相が安定化すると同時にMo<sub>ss</sub>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>(10)</sup>においてMo<sub>ss</sub>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Mo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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、Mo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>三相平衡材は、Mo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>-Mo<sub>3</sub>Si三相平衡材よりもMo<sub>ss</sub>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Mo<sub>ss</sub>相の体積率の増加に寄与している。合金の破壊靱性を考慮すると、合金中のMo<sub>ss</sub>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 $5.058 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、*c*軸が $22.197 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、異方性がM<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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、鑄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、破壊靱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、Mo<sub>ss</sub>-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Mo<sub>ss</sub>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。本研究における28Ti合金中のTi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相もほとんどはMo<sub>ss</sub>-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マイ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、室温破壊靱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Mo<sub>ss</sub>相の体積率と1400°Cにおける最大圧縮応力の関係を示す。Mo<sub>ss</sub>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Mo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>二相合金<sup>(27)</sup>やMo<sub>ss</sub>-T<sub>2</sub>-

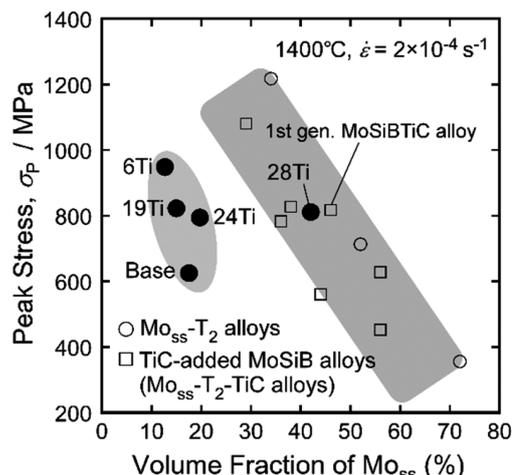


Fig. 13 Relationship between volume fraction of Mo<sub>ss</sub> and compressive peak stress of the MoSiB-based alloys at 1400°C under the initial strain rate of  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

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>ss</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>ss</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靱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マイクロ組織中で50%程度の体積率を占めている。ここにT<sub>2</sub>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多結晶の室温破壊靱性値はおよそ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>Si<sub>2</sub>は単結晶でありながら、その室温破壊靱性値はおよそ2.0 MPa (m)<sup>1/2</sup>であると報告されている<sup>(29)</sup>。したがって、これら4合金の室温破壊靱性値がいずれも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Mo<sub>ss</sub>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Mo<sub>ss</sub>相だけでなく硬質相であるTiCもその高い破壊靱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合金の破壊靱性値はMo<sub>ss</sub>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合金の室温破壊靱性値とMo<sub>ss</sub>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靱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靱性値に関しては、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合金の高い破壊靱性値は、Mo<sub>ss</sub>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Mo<sub>ss</sub>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相が高酸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、Mo<sub>ss</sub>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マイクロ組織制御によって、破壊靱性の更なる向上が期待される。

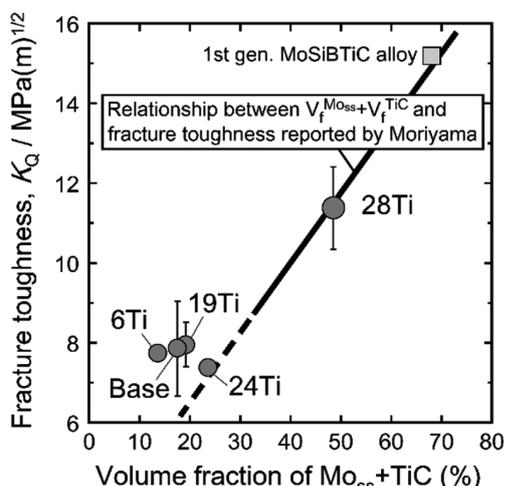


Fig. 14 Relationship between the volume fraction of Mo<sub>ss</sub>+TiC and room-temperature fracture toughness of the alloys with that reported in the previous study<sup>6)</sup>.

28Ti合金の構成相には、Fig. 3(a)及び(c)からわかるようにMo<sub>ss</sub>相やT<sub>2</sub>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>23)</sup>に加え、エリンガム図<sup>30)</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>31)</sup>ことから、Fig. 12に示すように試料表面は早期にTiO<sub>2</sub>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マイクロ組織制御や、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、得られた合金のマイクロ組織と高温圧縮強度、室温破壊靱性、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 (Mo<sub>ss</sub>), 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、Mo<sub>ss</sub>, 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、室温破壊靱性値が向上する。

(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、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>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製造プロセスの確立」(No. JPMJAL1303) の一部である。

## 参考文献

- (1) 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.
- (2) 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マイクロ組織の影響, 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, Room-temperature 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.
- (8) M. G. Mendiratta, T. A. Parthasarathy and D. M. Dimiduk, Oxidation behavior of Mo-Mo<sub>3</sub>Si-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) three phase system, Intermetallics, Vol. 10 (2002), pp. 225-232.
- (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 Mo-rich 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. Bolivar, Effect of Ti (Macro-) Alloying on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ternary Mo-Si-B Alloys at 820-1300°C, Oxidation of Metals, Vol. 80 (2013), pp. 231-242.
- (16) D. Schliephake, 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) 上村宗二郎, 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, 粟倉泰弘, 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.