Handbook of Functionally Graded Materials 何斜機能的料 ハンドブック

監修 篠原 嘉一 渡辺 義見 長谷崎 和洋 編集 傾斜機能材料ハンドブック編集委員会

NTS

第2節 超高温耐用複相シリサイド合金の開発

Keyword

1	傾	斜	構	造	(無段階傾斜) (段階的傾斜 (3段以上) 2段階傾斜
2	傾	斜	範	Ħ	(全体傾斜) 部分傾斜) 表面傾斜) 界面傾斜
3	傾	斜	意	X	(新機能化) (寄機能化) (劣化対策) (コスト削減)
4	傾	斜	対	象	組成傾斜 組織傾斜 機能傾斜 構造傾斜
5	傾釒	料ス	ケー	·ル	マクロ傾斜 ミクロ傾斜 ナノ傾斜 サブナノ傾斜
6	傾	斜	材	料	金属 (セラミックス) (半 導 体) (高 分 子) (生体組織)

1. 緒 言

1.1 開発の背景

大気圏再突入可能な往還機はもちろん,人工衛星 や宇宙ステーションなどの設計には,高性能,具体 的には耐熱性(超高融点),高温強度,耐酸化性に優 れ,かつ軽量,低熱膨張率,安価,そして何より塑 性変形(加工)が可能な構造材料の開発が必須であ る。現在航空機のタービンブレードに使用されてい る Ni 基超合金や TiAl 合金では,宇宙材料としては 耐熱性が十分でないため,上記の特性を同時に具備 する新材料として,より高融点を有した金属間化合 物の研究開発が注目されている。

その中で,遷移金属と珪素(Si)を1:2の割合で 含有する遷移金属ダイシリサイドは,表1に示す ように高融点,低密度という特徴を持つ。また,高

表1 遷移金属ダイシリサイドが示す結晶構造,融点, 密度

		融点(分解 温度) (K)	密度 (g/cm ³)
	ReSi ₂	2253	10.68
C11 _b	WSi ₂	2433	9.86
	MoSi ₂	2293	6.24
	CrSi ₂	1763	4.98
C40	VSi ₂	2023	4.63
C40	NbSi ₂	2203	5.66
	TaSi ₂	2473	9.10
C54	TiSi ₂	1773	4.39
C49	ZrSi ₂	1893	4.88
C1	CoSi ₂	1599	4.95

温において材料表面にSiO₂を形成することから優 れた耐酸化性を示す。このことから特にNb系シリ サイドは耐熱コーティング材料としての実用化が米 国で進められている。そしてさらに、後述するよう に、一部の遷移金属ダイシリサイドは、高温におい て降伏応力が温度の上昇に伴い増大する、いわゆる 異常強化現象を示すことから、高温強度も期待でき る。以上のことから宇宙材料としての用途を含む次 世代超高温構造材料として、遷移金属ダイシリサイ ドの開発が期待されている¹⁾⁻³⁾。

1.2 遷移金属ダイシリサイドの結晶構造

図1(a)に特に構造材料としての利用が期待され る遷移金属ダイシリサイドが示す代表的な結晶構造 を示す。主として正方晶のC11,構造、六方晶の C40構造,そして斜方晶のC54構造が存在する。 各構造を有する遷移金属ダイシリサイドとして. C11_b構造はReSi₂, WSi₂, MoSi₂が, C40構造は CrSi₂, VSi₂, NbSi₂, TaSi₂が, C54 構造はTiSi₂が 知られている。一見すると各構造は全く異なる構造 のように見えるが、それぞれの構造中の最密面であ る. C11,構造の(110)面. C40構造の(0001)面. C54 構造の(001)面の積層に着目すると、図1(b)に 示すように各構造は最密面の積層周期の違いのみで 分類できる類似構造であることがわかる。具体的に C11_b構造は最密面の2層周期,C40構造は3層周 期. そして C54 構造は 4 層周期から構成されてい る。これら構造の類似性が、後述するように各シリ サイドの変形挙動、複相組織発達に強い影響を及ぼ す。



図1 (a) 遷移金属ダイシリサイドが示す代表的な結晶構造,(b) 共通の最密面に着目した積層周期の 違い

1.3 遷移金属シリサイドの塑性変形機構

前述のように遷移金属ダイシリサイドは半金属で ある Si を多量に含むものの、転位の運動による塑 性変形が可能であり、これがシリサイドの塑性変形 能を生み出す源となっている。各結晶中での活動変 形モードについては単結晶を用いた検討がこれまで になされており、結晶対称性に対応した形で、C11_b- $MoSi_{2} \subset t \{013\} < 33\overline{1}$, $\{110\} < 1\overline{1}1$, $\{011\} < 100$]. {010) < 100], {023) < 100] といった複数のすべり 系⁴⁾⁵⁾ が, 一方 C40-NbSi₂ で は(0001) $< 2\overline{110} > 6^{6}$, C54-TiSi,では(001)<110>すべり⁷⁾のみの活動が 主に報告されている(超高温では他のすべり系の活 動の報告もある⁸⁾。また C11_b においては、結晶構 造の正方晶対称性を明確に表すため. ミラー指数 (括弧の表示)として、最初の2つの指数と、異なる 対称性を示す3番目の指数を区別する。 (hkl). <uvw]混合表記を使用する)。

ここで注目すべきは、C11b 構造での [110) <111],

C40構造での(0001)<2110>. C54構造での(001) <110>すべりの幾何学的関係である。これらは図 1に示した共通の最密面上での、遷移金属元素に着 目した最近接方向へのすべりである。圧縮試験にお ける、この最密面すべりにより生じる単結晶の降伏 応力の温度依存性について、NbSi₂をベースとした 種々の C40 結晶における例に示したものが図2で ある⁹⁾。二元系 NbSi₂に着目すると、広い荷重軸方 位にて、図中には示されていないが室温ですら転位 運動による塑性変形可能であり、低温では温度の上 昇に伴い急激に降伏応力は低下する。その後800~ 1,200℃の温度域で降伏応力はほぼ一定値を示した 後, さらに試験温度が上昇すると, 温度の上昇に伴 い強度が上昇する"異常強化現象"が発現する。類似 の異常強化はC11_b-MoSi_oにおいても認められ る⁴⁾⁵⁾。このことがシリサイドを超高温構造材料と して適応する大きなメリットの1つとなる。またこ こで興味深いことに、図2に示すようにこの異常強 化の程度は NbSi。への第三元素添加により著しく変



図2 C40-NbSi₂単結晶,および Nb を他の元素で数 at.%置換した各 C40単結晶が示す降伏応力の温度 依存性

詳細は文献9)を参照のこと。

化し、Mo、W、Re といった C11_b構造を安定化さ せる元素の添加により異常強化の程度は著しく上昇 する。この要因は前述のシリサイド結晶構造の類似 性と強く関連する。C40-NbSi₂中にて、(0001)面を 運動する $a/3 < 2\overline{110} > 転位(a: 格子定数)は自己エ$ ネルギーを下げるため、以下のような分解反応を示す。

 $a/3 < 2\overline{110} > \rightarrow a/6 < 2\overline{110} > + a/6 < 2\overline{110} >$

この時 a/6<2110>部分転位の間には super lattice intrinsic stacking fault(SISF)と呼ばれる面欠 陥が形成し、部分転位間の積層構造がC40におけ る3層周期からC11,が示す2層周期へと局部的に 変化する。この結果として図3に示すように、元 素の拡散が容易となる高温においては, SISF の周 りに C11b 構造を安定化させる Mo, W, Re といった 元素または原子空孔がトラップされることにより転 位の運動抵抗が大きく上昇し、このことが異常強化 を生じる要因となる(動的な鈴木効果)⁶⁾⁹⁾。このよ うに、シリサイドにおける転位運動挙動を制御する には、各構造間のエネルギー安定性(相安定性)を理 解することが重要となる。例えば、この NbSi2 に 50% 以上の Mo を添加した際には、シンクロシアー¹⁰⁾と 呼ばれる、数レイヤーの原子面上での協調的な転位 運動が生じるなど、変形機構そのものに変化が生じ る¹¹⁾。また上述以外に C49 型 ZrSi₂ に着目した研究 事例も報告されている12)。



図3 C40 型遷移金属ダイシリサイドにおける, 異常強 化をもたらす転位不動化機構

2. C40/C11_b 複相シリサイド合金の開発

2.1 方位制御した層状組織制御

前述のように、遷移金属ダイシリサイドは結晶構 造に由来してすべり系が変化する。具体的に C11-MoSi。では5種類のすべり系が存在するため、多結 晶体の変形に必要な5つの独立なひずみテンソルが 確保されるのに対し、C40-NbSi。では、特に低温に おいて1種のすべり系のみしか活動しない。このこ とから遷移金属ダイシリサイドの中でも MoSi,は 延性に優れ、一方 NbSi。は強度に優れるといった異 なる力学的特徴を示すこととなる。そこでこの MoSi,とNbSi,を組み合わせることで、強度延性の バランスの取れた複相材料が開発できる期待があ り,新しい宇宙材料への展開が開ける¹³⁾⁻¹⁶⁾。最終的 には積層造形法等を活用することで部位に応じて合 金組成を連続的に変化させることができれば、力学 特性の傾斜機能化まで達成され得る強い期待があ る。

図4にMoSi₂-NbSi₂擬二元系状態図(模式図)を 示す。C40-NbSi₂に対するMoの固溶域は広く,約 90%近い量のMoを固溶可能である。そこでMo過 飽和C40相の単結晶を光学式浮遊帯溶融(FZ)法に より作製し、この単結晶を1,400~1,500℃といっ たC40/C11_bの二相域で熱処理することにより、 C11_b相をC40母相に対し整合析出させた方位制御 結晶を作製することを着想した。 図 5(a) に C40 型(Mo_{0.85}Nb_{0.15})Si₂ 単結晶の熱処理 により得られた典型的な組織(SEM-EBSD 像)を示 す。当該図のカラー表記については,原著論文 24) ならびに巻頭口絵を参照いただきたい。C40 相(黒 色の部分)から析出した C11_b 相は期待通り一方向に 層状に析出し,微細なラメラ組織の形成が認められ



図4 MoSi2-NbSi2 擬二元系状態図(模式図)

た。図6にC40/C11_b異相界面の高分解能TEM像



図 6 (a) C40-NbSi₂/C11_b-MoSi₂ 複相合金中の異相界面 の透過型電子顕微鏡 (TEM) 高分解能像, (b) 拡大像



※口絵参照

図 5 (Mo_{0.85}Nb_{0.15})Si₂ C40 単結晶を 1400℃にて 168 h 熱処理した 際に発達する複相組織の SEM-EBSD 像

黒の母相部分が C40 相, 色のついた部分が C11_b 相。(a) 無添加三元合金, (b) 1 at.% Cr 添加合金, (c) 1 at.% Ir 添加合金, (d) 0.5 at.% Cr, 0.5 at.% Ir 共添加合金。(e) Cr, Ir 共添加合金中に発達した特徴的な格子ラメラ組 織の模式図。詳細は文献 24) を参照のこと。



図7 複相合金中にて C40 母相と3 種の C11_b 相バリアント (V1, V2, V3) が示す結晶方位関係

を示すが,層状組織の界面は,多くの原子ステップ を伴うものの,前述の共通の最密面と平行であり, 両者は式(1)のような結晶方位関係を示すことが確 認された¹⁴⁾。

$$\{110\}_{C11b} / / (0001)_{C40} \tag{1}$$

ただしここで、C11_b結晶中(110)面上ではC40相 (0001)面と比較したわずかな原子位置のゆがみ (C11_b相(110):2回対称、C40相(0001):6回対称) が存在するため、両相は複相結晶中で以下、および 図7に示すような3種のバリアント方位関係を示 す。

V1 :
$$[\overline{1}2\overline{1}0]_{C40} / [1\overline{1}0]_{C11b}, [10\overline{1}0]_{C40} / [001]_{C11b}$$
(2)

 $V2: [2\overline{1}\overline{1}0]_{C40} / [1\overline{1}0]_{C11b}, \ [0\overline{1}10]_{C40} / [001]_{C11b}$ (3)

$$V3: [\overline{11}20]_{C40} / [1\overline{1}0]_{C11b}, \ [\overline{1}100]_{C40} / [001]_{C11b}$$
(4)

複相層状組織化は、耐熱材料における先行成功例 である TiAl 合金にも見られるように力学特性制御 のための有効な組織制御法と期待できる。ただし、 ここで問題となるのがこの層状組織の熱的安定性で ある。上述の V1-V3 バリアントは図 5(a) 中の赤、 ピンク、紫色の C11_b 結晶粒に対応し、期待された ような微細な層状組織を形成している。しかし長時 間熱処理後にはそれら C11_b バリアント層状組織粒 に加え、特定の方位関係を持たない粗大な C11_b 相 粒が頻繁に発達し、最終的には層状組織の崩壊をも たらすことが確認された¹⁷⁾。このような粗大 C11_b 相が発達する駆動力として、C40/C11_b 異相界面に おける両相間の格子ミスフィットに由来して生ずる 界面ひずみが考えられる。高温耐熱材料としての利 用を検討する上では、このような組織の高温不安定 性は致命的である。そこで筆者らはこれを改善すべ く、上述の(Mo,Nb)Si₂ 三元系合金に、C11_b 安定化 元素である W, Re や、C40 安定化元素である Cr, V, また他の構造を安定化させる Zr, Ir といった各 第四元素を微量添加し、それらの界面偏析誘導を介 した格子ミスフィットの低減を試みている¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。

この結果,図5(b)に示すように、特にわずか 1 at.%の Cr 添加により、 試料全体が平滑な層状組 織で覆われ. 著しい組織の熱的安定性向上が達成さ れた。この Cr 添加材を 1400℃にて 1000 h 保持し た後も、層状組織の乱れはほとんど見られなかっ た。このような劇的な組織安定性向上の理由につい て TEM による解析を行ったところ, 層状組織界面 でのモアレフリンジ解析において、実際に Cr 添加 によるに界面ミスフィットの低減が実証された17)。 さらにその物理的起源として. STEM-EDS 解析に おいて、層界面近傍の数 nm の範囲に添加した Cr が選択的に偏析していることが見出され¹⁸⁾, Cr 添 加による界面構造変化が層状組織の熱的安定性の飛 躍的向上をもたらすことが明らかとなった。現在. 計算機シミュレーションにより偏析挙動の更なる制 御法の検討が進められている²⁰⁾²¹⁾。また.この Cr 添加による複相シリサイドの耐酸化性向上について も検討がなされている22)

一方,図5(c)に示すように,Ir 添加においては 上述のバリアント方位関係を満足しないC11_b相の 体積率はほとんど減少しないものの,結晶方位関係 を示さないC11_b結晶相の異常な粒成長が抑えられ, 微細な組織が維持された。さらに上述のCrとIrを 0.5 at.%ずつ共添加した場合には,図5(d)に示すよ うに,Cr添加の効果としてバリアント方位関係を 持たないC11_b結晶粒が消失すると同時に,Ir添加 の効果として組織が微細化した。かつさらにこの微



図 8 (Mo_{0.85}Nb_{0.15})Si₂ C40/C11_b 複相合金の圧縮変形における降伏応力(破壊応力)の温度依存 性

(a)0°方位,(b)45°方位。C40,C11_b相の単結晶から予測される降伏応力も参考として図中に曲線 として示している。文献24)より引用(CC-BY4.0)。

表 2 C40/C11_b 複相合金での、0°、45°方位力学試験において各相で活動が予想されるすべり系のシュ ミット因子値

					45°方位			
活動すべり系	C11 _b バリアントタイプ		C40	C11₀ バリアントタイプ		C40		
	V1	V2	V3		V1	V2	V3	
荷重軸方位	[001]	[331]	[331]	[1010]	[1.735 1.735 1]	[6.465 0.465 1]	[0.465 6.465 1]	[10 1 1.228]
{110)<1 <u>1</u> 1]	0	0.375	0.375	-	0.433	0.433	0.433	_
{100)<010]	0	0.375	0.375	-	0.250	0.062	0.062	-
{101)<010]	0	0.463	0.463	-	0.365	0.183	0.183	—
{023)<100]	0	0.480	0.480	-	0.398	0.226	0.226	—
{013)<33 <u>1</u>]	0.387	0.387	0.387	-	0.305	0.376	0.376	-
(0001)<1120>	-		-	0	_	-	_	0.433

文献 24) より引用。

細な層状組織界面を貫通するように、ロッド状の C11_b粒が新たに形成し、この結果として図 5(e)に 示すような特異な微細組織が発達した。Cr、Ir 共 添加によりこのような特異組織が形成する起源は現 在まだ十分に明らかになっていないが、後述するよ うにこの組織発達が力学特性向上に大きく寄与する ことから、筆者らはこの組織を「格子ラメラ組織」と 呼び、注目している²³⁾²⁴⁾。

2.2 圧縮変形挙動

図8(a) (b) に各種第四元素を添加した C40/C11_b

複相シリサイドが示す降伏(破壊)応力を1,000, 1,400℃における圧縮試験により評価した結果を示 $j^{24)25}$ 。試験は二種の異なる荷重方向で実施した。 1つは C40 母相の[1 $\overline{1}$ 00]と荷重軸が平行な方位で, もう1つは C40 母相の[11 $\overline{2}$ 0]に直交する形で[0001] に向かって[1 $\overline{1}$ 00]から 45°傾斜した方位である。す なわち,前者は荷重軸が層状組織界面に平行であ り,後者は層状組織界面に対して 45°傾斜している。 以下これらの荷重方向をそれぞれ 0°,45°方位と呼 ぶ。C11_b および C40 相で予想される活動すべり系 のシュミット因子の値を**表2**に示す。また、図 8 中には、層状結晶の主構成要素である、3つのC11_b バリアントとC40相について、それぞれの単結晶 の試験から予測された降伏応力の温度依存性を曲線 にて示している。変形に際し、0°方位では、試験片 を巨視的に変形させるためには、層状組織を横切る 変形、すなわちC40相とC11_b相の両方が必ず塑性 変形する必要がある。一方、試験片が完全な層状組 織で構成されている場合、45°方位の理想的な状況 ではC40またはC11_b相いずれかの変形のみにより 塑性変形が可能となる。

実際に試験を行ったところ、0°方位では1,000℃ においてすべての試験片が塑性変形前に破壊した が、この際の破壊応力は45°方位の降伏応力よりも 著しく高い値を示した。添加元素の効果として Cr、 Ir の添加は強度をわずかに増加させたが、Cr と Ir の共添加により、破壊応力はさらに著しく増加し た。また注目すべき点として Cr、Ir を共添加した結 晶では、1,400℃にて約0.2%とわずかではあるが0° 方位でも塑性変形が可能となった。この際の降伏応 力は C11_b-V1 粒にて予想される値と同等であった。 一方,図8(b)に示すように,45°方位ではすべて の試料が1,000℃から塑性変形可能であり,この際 の降伏応力は添加元素の種類により大きく変化し た。1,000℃での変形の場合,Ir添加による組織微 細化により降伏応力は増加し,その効果はCr,Ir 共添加結晶でより顕著となった。対照的にCrの単 独添加は降伏応力を低下させた。1,400℃では,Cr 添加結晶とIr添加結晶の降伏応力差は小さくなり, 無添加結晶と同等またはわずかに低い値を示した。 一方,Cr,Ir共添加結晶の降伏応力は,無添加結 晶よりもはるかに高く,1,400℃においてもC40母 相の降伏応力に匹敵する約430 MPa もの高い値を 示した。

図 8(a) 中に示すように、0°方位にて評価された 降伏(破壊)応力は、第3世代のNi 基超合金 CMSX-10 の強度より著しく高い。さらに、相対的に低強 度を示した 45°方位においてすら、その降伏応力は Cr、Ir 共添加結晶では 1,000℃を超えると CMSX-10 よりも高い値を示した。このことは、複相シリ サイド合金において層状結晶の形態、結晶配向を適



図 9 (a, b) 1,400℃での圧縮クリープ試験により評価されたクリープひずみの時間変化。 (c, d)対応するクリープひずみ速度と塑性ひずみとの関係。(a, c) 0°方位, (b, d) 45° 方位。

文献 24) より引用 (CC-BY 4.0)。

切に制御することで、従来材料を上回る優れた高温 力学特性が得られる可能性を明瞭に示している。

2.3 高温クリープ挙動

図9(a) (b)は無添加剤および各種第4元素添加材 において、1,400℃で0°、45°の両方向にて圧縮ク リーブ試験を実施した際のクリープひずみの時間変 化を示す²⁴⁾。また、図9(c) (d)は最小クリープひ ずみ速度(MCR)を評価するための、ひずみ量に伴 うクリープひずみ速度変化を示す。調査したすべて の結晶において、クリープひずみは0°方位よりも 45°方位にて著しく高い値が認められた。これは前 述の圧縮試験にて45°方位の降伏応力が0方位より もかなり小さいことと一致する。ただし、合金元素 を添加した場合のクリープ挙動変化は両方位にて大 きく異なった。

0°方位では、いずれの第四元素添加によっても耐 クリープ性が向上した。しかし、その程度、すなわ ちクリープひずみ速度の低下の大きさは、添加した 元素によって異なった。MCR は Ir 添加<Cr 添加 \leq Cr、Ir 共添加の順に大きな低減を示した。Cr 添加 結晶と Cr、Ir 共添加結晶では、1,400℃、400 MPa での MCR の値は、MoSi₂ 単結晶中、最も高い耐ク リープ性を示す[001]方位にて測定された MCR の 最小値²⁶⁾とほぼ同等の値まで低減した。最も優れた クリープ耐性を示した Cr、Ir 共添加結晶では1,400℃、 150 MPa で約 500 時間応力負荷後も試験片は破壊 せず、クリープひずみは約 1.0%という小さな値に とどまった。

しかし一方で,図9(b)(d)に示すように,Cr添加は0°方位でのクリープ抵抗を大幅に改善するが,同時に45°方位でのクリープ抵抗を無添加材と比較して劣化させることに注意する必要がある。同様の挙動はIr添加結晶でも観察された。しかし一方で,無添加結晶と比較した45°配向でのクリープ抵抗の低下は,Cr,Ir共添加結晶では観察されなかった。すなわちこれら実験結果は,格子ラメラ組織の発達が45°方位でのクリープ抵抗の劣化を誘発することなく,0°配向でのクリープ抵抗の大幅な増加を達成する極めて有効な方策であることを示している。

格子ラメラ組織を有する Cr, Ir 共添加結晶にお ける耐クリープ性の改善の起源とその制御因子を明 らかにするため、クリープ変形挙動の温度および負 荷応力依存性を 0°方位で調べた結果を図 10 に示 す。図 10(a) (b) は 1.400℃での負荷応力依存性. および 300 MPa 負荷応力下での試験温度に依存し たクリープ挙動変化をそれぞれ示している。さら に、図 10(c) (d) は対応するクリープひずみ速度と ひずみとの関係を示す。すべての試験片にて、約3 時間までの比較的高いひずみ速度領域の後、定常ク リープ変形領域が現れた。クリープひずみ速度 vs ひずみ曲線から, 図に示すように最小クリープ速度 (MCR)が決定された。MCR は一定の温度下で負荷 応力が増加するか、一定の負荷応力下にて温度が上 昇すると増加する。図10(e)(f)は、評価された MCR と負荷応力、温度の逆数との関係をそれぞれ 示している。これらのプロットから、0°方位のク リープの応力指数nと見かけの活性化エネルギー Qは、それぞれ 3.54 と 234 kI/mol と評価された。 同様にして 45° 方位での Cr.Ir 共添加結晶における. 負荷応力と温度によるクリープ挙動の変化を調べた 結果,45°方向のクリープのnとQの値は、それぞ れ 2.56 と 333 kJ/mol と評価された。

以上の結果をまとめた,MCRと負荷応力の関係 を図11に示す。また、各結晶におけるn、Q値を 表3に示す。また、図12には無添加およびCr添 加複相シリサイド材の0°方位におけるクリープ特 性を、現在ジェット機のタービンブレード等に使用 されているNi基超合金と比較するため、Larson-Miller法により評価した結果を示す。実験値より算 出されるLarson-Miller Parameter(LMP)は、値が 大きいほど高い高温クリープ耐性を示す。この解析 結果からも、既存の第五世代Ni超合金と比べ、本 複相材は耐クリープ特性において極めて高いポテン シャルを持つことがわかる。

これに加え格子ラメラ構造を持つ Cr, Ir 共添加 結晶では図 11 に示すように, さらに耐クリープ性 が向上した。ここで, Cr,Ir 共添加結晶にて測定さ れた n, Q の値は, 0°と 45°の両方位で無添加結晶 と同程度であることから, クリープ挙動を支配する メカニズム自体には変化がないにもかかわらず, Cr,Ir 共添加によりクリープ耐性が著しく向上する ことが示唆される。

このような高い耐クリープ性が 0° 方位で認めら れた理由を考察する。添加元素の種類によらず、0° 方位での n 値は約 3.1~3.5 という値を示した。こ れらの値は、C11_b-MoSi₂ 単結晶 (n=~2.4-2.6) と C40-(Mo, Nb)Si₂ 単結晶 (n=~7.9) で測定された値



図10 Cr, Ir 共添加結晶 0°方位でのクリープ試験における, (a) 1400℃でのクリー プひずみの負荷応力依存性, (b) 300 MPa 負荷応力下での試験温度に依存し たクリープ挙動変化.(c, d)対応するクリープひずみ速度と塑性ひずみとの 関係。(e, f)評価された最小クリープ速度と負荷応力,温度の逆数との関係

文献 24) より引用 (CC-BY 4.0)。

の中間にあり、両相がクリーブ変形に寄与すること を示唆している。ここでまず、無添加複相シリサイ ド結晶におけるクリープ変形挙動を支配するメカニ ズムを考察すると、これは図2に示した、構成要素 である C40 および各バリアント C11_b 相の降伏応力 の変化に焦点を当てることによって理解できる²⁷⁷。 前述のように C40 相は底面すべりを介して変形す る。しかし、0°方位において荷重軸は底面に平行な ため、底面すべりのシュミット因子はほぼ0とな る。このため、C40 相は0°方位においては効果的 な強化要素として機能する。一方 C11_b 相は、高い 結晶対称性のために5つのすべり系が活動可能であ り、延性相として振舞う。ただし図 8(a)中に示す ように、その中でも[001]荷重軸を持つ C11_b-V1 粒 は、高い降伏応力を伴う強化相として機能する。こ れは、C11_b-V1 粒では、著しい異常強化挙動を示す (013) <331]すべりのみが活動し、他のすべり系の シュミット因子が小さな値を取るためである²⁶⁾。こ れらの強化要素の存在が 0°方位での耐クリープ性 向上に有効に寄与する。なぜなら、0°方位において はすべての結晶粒が変形することなしに試料のマク ロ変形は不可能であるためである。この考察に基づ くと、図 11 に見られた格子ラメラ組織の発達によ る Cr,Ir 共添加結晶の強化機構として、クリープ変 形に対する強化成分の増加が考えられる。図 13 に クリープ試験した各結晶中の構成相の体積分率を円



図 11 クリープ試験により評価された最小クリープ速度 MCR と負荷応力の関係のまとめ

文献 24) より引用 (CC-BY 4.0)。

表3 クリープ試験により評価された各結晶における応 力指数n値,活性化エネルギーQ値

	0°ブ	与位	45°方位		
	n	Q (kJ/mol)	n	Q (kJ/mol)	
無添加	3.48	284	2.50	381	
Cr添加	3.13	-	1.88	-	
lr添加	3.53	-	2.19	-	
Crlr共添加	3.54	234	2.56	333	

グラフにて示す。この円グラフにて、黒の領域は C40 および C11_b-V1 といった強化要素を示す。Cr, Ir を添加した結晶で Ir 添加の効果により,母相と の方位関係を示さない粗い C11_b相粒子がほぼ消失 し,結果として C11_b-V1 粒の体積分率が大幅に増 加した。さらに C40 相の体積分率も無添加結晶中 と比較してわずかに増加した。これは C40 相を安 定化する Cr 添加により母相の相安定性が増加した ためである。このような組織学的変化に由来して Cr, Ir を添加した結晶においては耐クリープ性が 大幅に増加したと考えられる。これに加えさらに, 格子ラメラという特有の組織形態が,粒界すべりが 起こらない 1,400℃といった温度域では,0°方位以 外でのクリープ特性の劣化抑制にも有効に寄与して いるものと考えられる。



図 12 無添加および Cr 添加複相シリサイド材の 0°方位 におけるクリープ特性の Larson-Miller 法による 評価結果

2.4 室温破壊挙動

上述のようにシリサイド結晶は極めて優れた高温 力学特性を示すが、実用化に向けた難点の1つとし て、室温靭性の低さが挙げられる。しかしながら、 この点についても複相層状組織化は特性改善に有効 である。図14 は室温三点曲げ試験により評価した C40 単相材および C11_b/C40 複相材(無添加材)の破 壊靭性値を示す²⁸⁾。C40 単相材においては、いずれ の荷重軸方位においてもクラックはノッチ部から直 線的に進展して破断に至り、その破壊靭性値は 2.1 ~ 2.7 MPam^{1/2} という低い値を示した。一方、複相 材においては、破壊挙動が荷重負荷軸と層状組織と の成す角度、導入したノッチの方位等に依存して大



図13 クリープ試験した各結晶中の構成相の体積分率

(a) 無添加三元合金,(b)1 at.% Cr 添加合金,(c)1 at.% Ir 添加合金,(d)0.5 at.% Cr, 0.5 at.% Ir 共添加合金。ハッチングした部分がクリープ変形に対する強化相に対応する。文献 24)より引用(CC-BY 4.0)。

きく変化した。ノッチ導入面と層状組織界面が平行 な場合(C-1)を除いて.破壊靭性値は単相材に比べ 増大し.特に層状組織界面が試料側面と平行な場合 (A-2)には、破壊靭性値が単相材に比べ 20%以上上 昇した。この際. 試料破面はクラックの進展が左右 に大きく偏向することに起因し複雑な形態を示した が、そのクラック偏向面は母相である C40 相の劈 開面と同定された {1010} 面にマクロに一致した。 複相化による C11_b 相の導入は、結晶中のクラック の伝播抵抗の増大をもたらし、このことがクラック の偏向、特定の劈開面上での選択的なクラック進展 を助長した。微視的に見ると、各 C11_b 相内の破面 はマクロなクラック進展面とは一致せず、多くの場 合マクロな破面から10°程度傾斜した面より構成さ れていた。このことは C11_b. C40 両相中の劈開面 が、複相結晶中で幾何学的に一致しないことと深く 関連しており、これが破壊靭性上昇に強く寄与して いると考えられる28)。また層状組織界面が荷重負荷 面と平行に導入された試料 B-1, B-2 においても、 破壊靱性値に若干の上昇が認められたことから、層 状組織界面の導入によるデラミネーションの誘導も 急速なクラック進展に対する有効な障害として働く ことが示唆された。さらにこの効果は、適切な予ひ

三点曲げ試験破壊靭性値 (MPa m^{1/2})

	C40単相	複相合金
A-1	2.11	2.22
A-2	2.65	3.19
B-1	2.43	2.56
B-2	2.58	2.84
C-1	2.53	2.14



図14 室温三点曲げ試験により評価した(Mo_{0.85}Nb_{0.15}) Si₂ C40/C11_b 複相合金,単相合金の破壊靭性値 の比較

ずみ導入による界面上への圧縮残留応力付与により さらに助長し得る可能性がヴィッカース試験の結果 から示唆された²⁹⁾。

さらにクリープ特性の向上に寄与した複相結晶へ の第四元素添加は、特定の荷重軸方位において靭性 の向上にも有効に寄与することが示唆された³⁰⁾。こ の要因として、実験結果、第一原理計算による考察 から、第四元素添加に伴う異相界面の凝集エネル ギー変化が複相結晶の破壊挙動を支配する界面剥 離、デラミネーション挙動に強い影響を及ぼすこと が示唆された³⁰⁾。さらに、Cr、Ir 共添加による格子 ラメラ組織の発達はいずれの方向からの荷重軸負荷 においても飛躍的な破壊靭性の向上に寄与すること が見出された²³⁾。また上述の方策以外にも、TaC な どの第三相の導入による靭性向上等も検討されてい る³¹⁾。

製品化に向けたシリサイド積層造形 の検討

積層造形(additive manufacturing: AM)は,次世 代の製造プロセスとして,近年実用化展開が大変注 目を集めている。シリサイドは上述のようにある程 度の塑性変形能を有するものの,室温での強加工は 現状においては困難である。このため製品の最終形

詳細は文献28)を参照のこと。

状を,粉末へのビーム照射により直接的に造形する AMは,宇宙材料としてのシリサイド製品化に向け 極めて有望な技術である。さらに,形状制御と比較 しこれまであまり強調されていない金属 AM なら ではのもう1つの注目すべき特徴は,微細組織や結 晶方位(集合組織)を局所領域ごとに幅広く制御でき る可能性を有することである³²⁾。このような観点か ら,筆者らは金属材料のみならず,シリサイドに着 目した,粉末床溶融(Powder bed fusion: PBF)法に よる造形,集合組織制御の可能性について検討を進



5 mm =

図 15 レーザ積層造形 (X-スキャン方式) により三次元造 形した NbSi₂ サンプルの外観図

文献 33) より引用 (CC-BY 4.0)。

めている。

その一例として、図 15 に X-スキャン方式と呼 ぶ、一方向へのレーザビームの往復により造形した NbSi₂ サンプルを示す³³⁾。ビーム走査速度、粉末サ イズ、入力エネルギーといった適切な造形条件の選 択により、遷移金属シリサイドにおいても、複雑な ジャングルジム形状の試料まで造形可能であり、同 様の積層造形を MoSi₂ に対してもすでに達成して いる³⁴⁾。

このようにして作製した造形体中に発達する典型 的な集合組織を評価した結果を図 16 に示す。材料 の種類, またビームの走査方式により異なる集合組 織発達が生じることが見て取れる。ここで注目すべ きは, C11_b-MoSi₂ではXスキャンにおいてビーム 走査方向に[001]が配向した単結晶状集合組織が, また C40-NbSi₂では造形方向に[0001]が配向した 繊維状集合組織が発達した点である。[2.3]にて説 明したように両方位は高温での耐クリープ性に優れ る方位であり, すなわち積層造形の利用は形状制御 だけでなく, 耐クリープ性を向上するための結晶方 位制御法としても極めて有用であることを示してい る。

このような六方晶系 C40-NbSi₂ ならびに正方晶 系 C11_b-MoSi₂ 中の造形体における集合組織発達過



図 16 bcc-Ti, C11_b-MoSi₂, C40-NbSi₂の積層造形体中に発達する典型的な集合 組織

詳細は文献 32)を参照のこと(CC-BY 4.0)。



図 17 (a) 結晶構造,凝固時の優先結晶成長方向と、レーザ積層造形プロセス中に発達する集合組織との相関。 (b) X スキャン, XY スキャンプロセスにおける集合組織発達過程の特徴の比較

詳細は文献 32, 33) を参照のこと(CC-BY 4.0)。

程を,これまで報告されていた立方晶 fcc, bcc 金属 材料中の結果³⁵⁾³⁶⁾と比較することで,図**17**に示すよ うに,材料が持つ結晶対称性,より具体的には凝固 時の結晶成長における優先成長方向の多重度性が, 造形体中における集合組織の発達挙動を支配する重 要な因子となることが初めて明らかとなった。この 知見は,金属積層造形における精緻な集合組織制御 法の確立において,結晶構造,物性値の異方性の理 解が極めて重要となることを示唆している。この詳 細については別紙の解説³²⁾を参照いただきたい。

このように C40-NbSi₂ にて積層造形による方位 制御化が達成されたことから, FZ 法による単結晶 化と同様の観点から,今後,Mo 過飽和 C40-(Mo, Nb)Si₂,さらにはこれに Cr,Ir 等を添加した合金 に着目した積層造形を行い,熱処理を施すことによ り,製品形状と同時に方位制御,組織形態を制御し た複相シリサイド材料の創製が可能となる。将来的 には,さらにこれに部位に応じた合金組成制御を組 み合わせることで,構成相体積率,組織形態の制御 による力学機能の傾斜機能化までも含めた,高機能 な超高温耐熱シリサイド合金の開発が強く期待でき る。

文 献

- 1) Y. Umakoshi et al.: Acta Metall. Mater., 38, 909(1990).
- A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: *Mater. Sci. Eng. A*, 155, 1(1992).
- W. J. Boettinger et al.: Mater. Sci. Eng. A, 155, 33 (1992).
- 4) K. Ito et al.: *Philos. Mag. A*, **72**,1075(1995).
- 5) K. Ito et al.: *Prog. Mater. Sci.*, **42**, 193(1997).
- 6) T. Nakano et al.: Acta Mater., 48, 3465 (2000).
- 7) H. Inui et al.: Acta Mater., **51**, 1409(2003).
- 8) T. Nakano et al.: Acta Mater, 50, 3731 (2002).
- 9) T. Nakano and K. Hagihara: Scr. Mater., 68, 313 (2013).
- 10) H. Inui et al.: Philos. Mag. A, 77, 375(1998).

- T. Nakano et al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 980, 297 (2007).
- 12) T. Nakano et al.: Scripta Mater., 48, 1307 (2003).
- 13) T. Nakano et al.: Intermetallics, 6, 715(1998).
- 14) T. Nakano et al.: Acta Mater, **50**, 1781 (2002).
- 15) K. Hagihara et al.: Scr. Mater., 38, 471(1998).
- 16) F. G. Wei, et al.: Intermetallics, 9, 661 (2001).
- 17) K. Hagihara et al.: Acta Mater., 61, 3432(2013).
- 18) K. Hagihara et al.: Scr. Mater, 62, 613(2010).
- 19) M. Todai et al.: Scr. Mater., 113, 236(2016).
- 20) K. Yuge et al.: Intermetallics, 42, 165(2013).
- 21) Y. Koizumi et al.: *Intermetallics*, **54**, 232(2014).
- 22) O. Zhu et al.: J. Alloy. Compd., 509, 1511(2011).
- 23) K. Hagihara et al.: Scr. Mater., 131, 19(2017).
- 24) K. Hagihara et al.: Sci. Rep., 7, 3936(2017).

- 25) T. Nakano et al.: *Intermetallics*, **14**, 1345(2006).
- 26) H. Inui et al.: Intermetallics, 8, 1159(2000).
- 27) K. Hagihara et al.: Acta Mater., 107, 196(2016).
- 28) K. Hagihara and T. Nakano: Acta Mater., 59, 4168 (2011).
- 29) K. Hagihara et al.: Sci. Tech. Adv. Mater., 5, 11(2004).
- 30) K. Hagihara et al.: Mater. Let., 177, 99(2016).
- 31) K. Hagihara et al.: Scr. Mater., 82, 53(2014) .
- 32) K. Hagihara and T. Nakano, J. Met., 74, 1760 (2022).
- 33) K. Hagihara et al.: Scr. Mater., 203, 114111(2021).
- 34) K. Hagihara et al.: J. Alloy. Compd., 696, 67 (2017).
- 35) T. Ishimoto et al.: Scr. Mater., 132, 34(2017).
- 36) S.H. Sun et al.: Mater. Des., 140, 307 (2018).

<萩原 幸司, 徳永 透子, 中野 貴由>

傾斜機能材料ハンドブック

Handbook of Functionally Graded Materials

- **発行日** 2024 年 2 月 15 日 初版第一刷発行
- **監 者** 篠原 嘉一,渡辺 義見,長谷崎 和洋
- 編集 傾斜機能材料ハンドブック編集委員会
- 発行者 吉田 隆

 発行所 株式会社 エヌ・ティー・エス
 〒 102−0091 東京都千代田区北の丸公園 2−1 科学技術館 2 階 TEL:03(5224)5430 http://www.nts-book.co.jp/

印刷·製本 株式会社 双文社印刷

© 2024 篠原嘉一ほか

ISBN978-4-86043-776-3

乱丁·落丁はお取り替えいたします。無断複写・転載を禁じます。 定価はケースに表示してあります。 本書の内容に関し追加・訂正情報が生じた場合は、(㈱エヌ・ティー・エスホームペー ジにて掲載いたします。 ※ホームページを閲覧する環境のない方は当社営業部(03-5224-5430)へお問い合 わせ下さい。