



Title	Nbを中心とした耐火金属高濃度固溶体基耐熱合金の開発と今後の展望
Author(s)	三浦, 誠司
Citation	まてりあ, 58(7), 371-375 https://doi.org/10.2320/materia.58.371
Issue Date	2019-07-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/88151
Type	article
File Information	materia 58(7)_371.pdf



[Instructions for use](#)

Nb を中心とした耐火金属高濃度 固溶体基耐熱合金の開発と今後の展望

三浦 誠 司*

1. 緒 言

二酸化炭素排出量の低減のためには高温での燃焼が必須であるが、タービンプレードにおいて、冷却による熱効率のロスが無視できない段階に立ち至っている⁽¹⁾。冷却の低減、さらには無冷却への飛躍のためには、高融点の物質からなる相を主たる構成要素とする耐熱材料が必須である。迅速な実用化のためには現在のタービン構成を大きく変更しないことが求められるが、そのためにはニッケル基超合金と大きくは変わらない物性を有する、金属基合金からのステップアップが一つの選択肢と考えられる。

耐火金属材料はNiと比べて遙かに高い融点を持つが、その中でもMo、Nbは密度も小さく、好適である⁽²⁾。またこれらは現時点で存在する手段で大型の铸塊作製ができるぎりぎりの融点を持つことから、プロセス上からも実用化の条件が整っていると言える。

MoやNbに関しては1950年代から固溶体合金や炭化物分散型の合金の研究開発が積み重ねられてきているが^{(2)–(5)}、耐酸化性など、克服すべき課題はいまだ少なくない。特に、さらなる高強度化は必須の目標である。GEによって提案されたMASC(metal and silicide composite)合金⁽⁶⁾ではNb固溶体とNb₅Si₃化合物を組み合わせ、CrやHfなどによる耐酸化性付与をコンセプトとしている。一方、耐酸化コーティングとして、SiO₂を形成する金属ダイシリサイドが提案されてきた。しかしながら、金属ダイシリサイドは、NbやMoなどを主相とし、T₂相を強化相とする多元系においてこれらと相平衡しがたい。このことは、使用中にコーティングと母材との間の相反応進行を意味しており、SRZ(secondary reaction zone)形成による力学特性劣化の恐れが大きい。高温で用いる部材には相平衡状態で使用することが望ましく、構成相間の相平衡を追求する必要がある。そのためには多元系における相平衡を追求していく必要がある。

固溶体合金の高性能化というニーズに対し、近年、多数の構成原子からなる高エントロピー合金(HEA)が提案されて

きている。初期におけるHEAの定義は、5つ以上の元素をそれぞれ等モル比で含む、であったものの、複相化による物性向上を目指す、相平衡の上でこの条件はまずまちがいに満たされない。そのため本稿では「高濃度固溶体」と呼称し、複相化による物性向上との関係を概説したい。このような高濃度固溶体は、上述のような相平衡の追求に関しては手段が増えることを意味すると共に、無制限に等しい候補の絞り込みという問題をもたらすことにもなる。

耐火金属として知られるCr、Mo、W、V、Nb、TaおよびそれらとBCC連続固溶体を形成するTi、Zr、Hfを組み合わせたBCC固溶体の機械的特性に関しては、Senkovらのグループを中心として精力的な研究が進められてきており、それら合金の詳細な知見は合金開発の上でたいへん有用である。

図1はそれらの知見の中から特徴的な二つの合金に関して行った追試験の結果である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。Alloy1はTi、Zr、Hf、Nb、Taを20at%ずつ含む、常温での高い強度と、圧延変形も可能な高い変形能を示すことから、耐火金属基HEAの可能性の広がりを示す好例と言える。一方、Hfを削除し、Taを半減

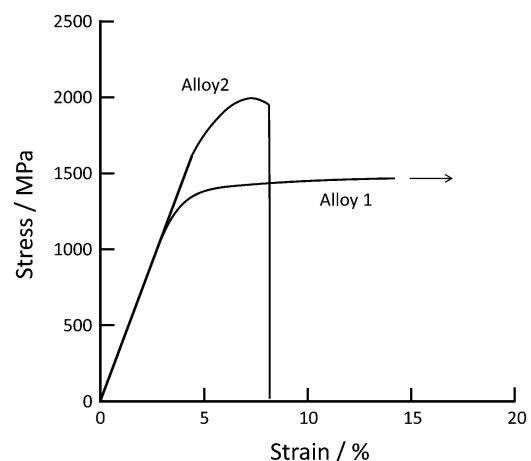


図1 二種類の高エントロピー合金(Alloy 1: TiZrHfNbTa⁽⁷⁾およびAlloy 2: TiZrNbTa_{0.5}CrMo_{0.5}⁽⁸⁾)の圧縮試験結果。

* 北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門；教授(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

Alloy Design Concept for the Development of Refractory Metal Based High Temperature Materials; Seiji Miura (Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: phase diagram, phase stability, equilibrium, refractory metals, solid solution, silicide, aluminide, laves phase

2019年4月8日受理[doi:10.2320/materia.58.371]

してCr, Moを加えた Alloy2は非常に高い強度を示すが、変形能が劣る。これはCrを主体とするLaves相が含まれているためであり、高濃度固溶体合金の可能性を引き出すためには、適切な組成選択と組織設計が必要であることを示している。

既に述べたように、高強度化と耐酸化性付与は必須である。耐火金属基固溶体(BCC固溶体)によって靱性を、相平衡する金属間化合物や炭化物・窒化物などによって高強度を、そしてコーティングによって耐酸化性を付与するという合金設計をこの合金系に適用する際に、MASC合金に範を取り、幅広くBCC固溶体と相平衡する金属間化合物 M_5Si_3 型 T_2 相を強化相候補とし、また、ニッケル基超合金のコーティングとしての実用実績があるB2アルミナイドを耐酸化コーティング候補として選択することとした。図2はそれら三相の多元系状態図内での関係を模式的に示したものである。周期表において右に位置するNiやCoなど遷移金属元素群はアルミニウムとB2アルミナイドを形成し、左に位置する耐火金属元素群RMはそのほとんどが互いに全率固溶することからBCC固溶体を形成する。さらにSi+B軸上に $M_5(S, B)_3$ 型 T_2 相を配することで形成される三相平衡が、強度-靱性-耐酸化性を与えることが期待できる。一方で、RM内には $NbCr_2$ のようにLaves相を形成する組み合わせも存在し、さらに、B2アルミナイドと耐火金属基固溶体の間には、例えばNiAlとNbの間のように三元系Laves相 $Nb(Ni, Al)_2$ が形成されるケースもある。また、Si+B軸上には Mo_3Si のようなA15化合物や CrB_2 のようなホウ化物が安定相として存在しうる。以下ではそれぞれの相平衡上の課題と現状を説明したい。

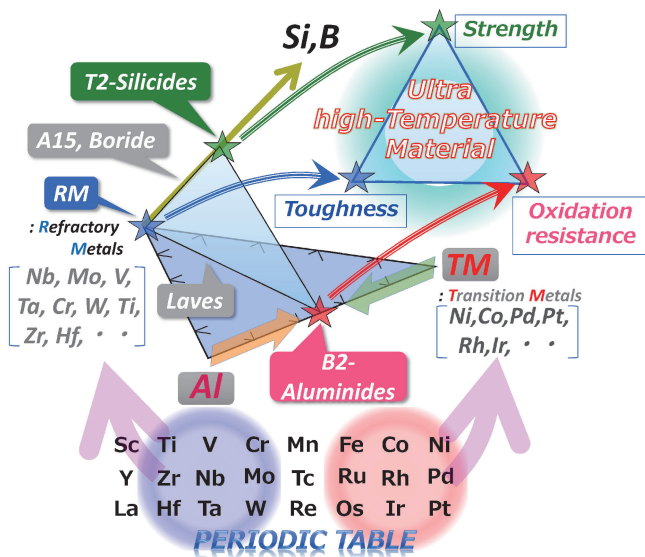


図2 T_2 シリサイドおよびB2アルミナイドによる耐火金属基高温材料の組織構成の可能性と問題点。

2. BCC 固溶体

耐火金属基BCC連続固溶体の機械的特性に関しては、低濃度固溶体に関しては古くはNASAを中心とした研究、近年では国内でも精力的な研究がなされた⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。しかしながら、これらを含む高濃度多元合金の強度に関しての統一的な理解はいまだ不十分と思われる。さらに、いくつかの耐火金属基固溶体合金ではBCC-BCCなどの二相平衡が出現していることが報告されている⁽⁷⁾。耐火金属原子間の相互作用は必ずしもゼロではなく、例えばV-Nbはプラス(斥力的)である一方で、Ta-W間ではマイナス(引力的)であり、これらの結果として、実験的には十分検証されていない低温域での二相分離やB2化合物形成の可能性が指摘されている⁽⁹⁾。このような相互作用の違いは、スピノーダル分解や短範囲規則など、点欠陥よりも大きなスケールのローカルな構造を導入する可能性を秘めており、これらの総合的な理解が合理的な組成選択に必要であると考えられる。

耐火金属基固溶体におけるLaves相形成傾向は原子サイズ、電子原子比などのいくつかの因子によって支配されると考えられるが、Zhuらは多種多様なLaves相の生成エンタルピーと AB_2 型Laves相の原子サイズ比を調べ、原子サイズ比はLaves相形成傾向をよく説明することを示した⁽¹⁰⁾。さらに置換挙動の傾向もよく説明することから、多元系合金中におけるLaves相形成の制御にはこれが大切な指標となる⁽¹¹⁾。

Nb基合金ではTiの添加による延性の向上が知られているが⁽¹²⁾、相平衡の観点からは同じ第4族元素Hf添加によりB2アルミナイドではなく Nb_2HfAl といった $L2_1$ ホイスラー相を安定化することから、Ti添加でもこれが形成される可能性がある。B2アルミナイドと比べてAlが少ないホイスラー相がAl-reservoir相として機能するかについては、現状では十分な知見はなく、B2アルミナイド導入を目指した相平衡の観点からは第4族添加は大きく制限される可能性が高い。

3. T_2 相

Nb, Mo, Cr, Taなどの元素種はSiやBと組み合わせることで T_2 型金属間化合物を形成する⁽¹³⁾。BCC固溶体相の組成を選択する上で、 T_2 相との相平衡を主軸とし、他の相の出現を制御する上で、これらの関係を整理する必要がある。図3には、Cr-B系、Nb-Si系の各二元系状態図およびMo-Si-B系状態図の縦断面図、およびCr-Mo-Nb三元系状態図と、Cr-Nb-Mo-Si-B五元系における T_2 相安定組成断面を示した⁽¹⁴⁾。Cr-Mo-Nb三元系状態図からわかるように、広いBCC域が存在するが、Cr-Nb辺に $NbCr_2$ -Laves相が存在する。また、Crと相平衡する T_2 相は Cr_5B_3 、Moと相平衡する T_2 は Mo_5SiB_2 であることから、 T_2 相安定組成断面においては、平衡するBCC相のCr:Mo:Nb比の変化に伴

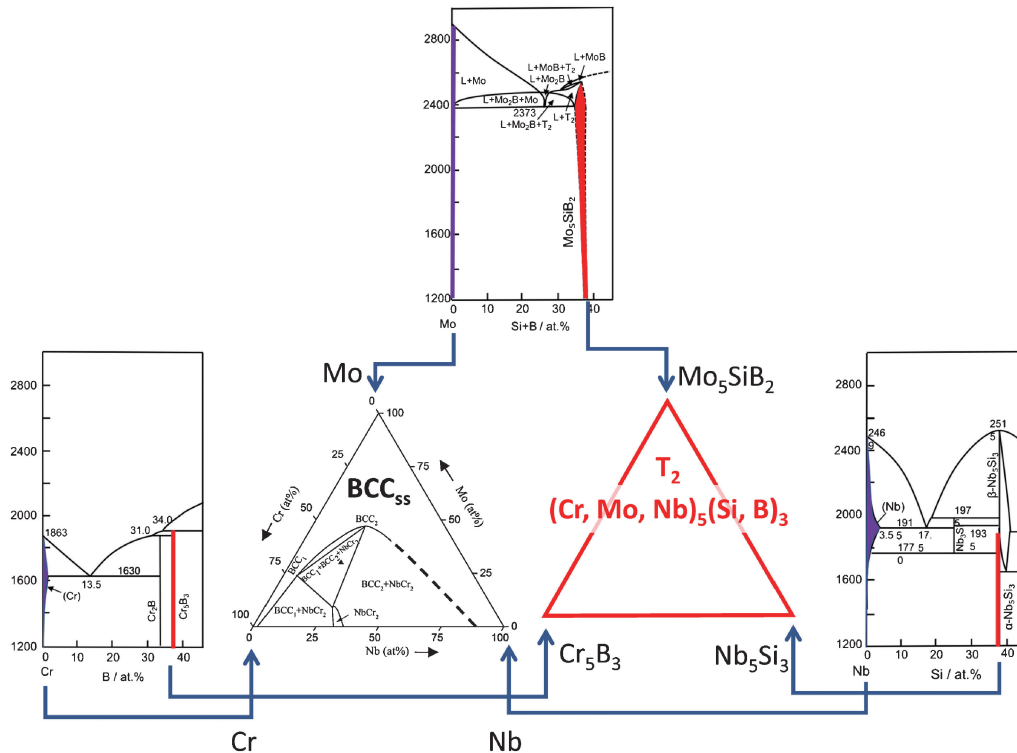


図3 Cr-Mo-Nb-Si-B 五元系における BCC-T₂ 二相平衡探索. (オンラインカラー)

って T₂ 相の B/Si 比も変化すると考えられる. この系は五元系であることから, 特定の三元系断面への投影を用いて単純化しないと記述ができない. 図4はその一例として, Cr-Nb-Mo を一点 M に縮退させ, M-Si-B 三元系断面への投影として記述したものである⁽¹⁴⁾. M コーナー周辺に平衡相として集約されている BCC 相に対する B や Si の固溶は小さく, 一方, これと平衡する T₂ 相は幅広い B/Si 比を有している. また, CrB₂ や NbCr₂, A15 などの相が共存する組成域が存在することが判る. このような単純化をいくつか重ねることで初めてすべての情報を図示化できることになるが, このような図面であっても, 共存相の制御のための組成選択に有用な知見・方針を提供できることが判る.

MASC 合金などにおいては, T₂ 相は BCC 固溶体相との共晶を利用した組織制御によって導入される⁽⁶⁾. 一方, 靱性値が低いことから, 常温靱性の確保のためには球状化も選択肢の一つと考えられる. Nb-Si 系を基本とした Nb₅Si₃ 相の球状化の手段としては, 以下の二つが考えられる.

- (1) Nb₃Si 相の共析分解
- (2) Nb-Nb₅Si₃ 共晶組織に熱処理を加えることでの球状化

Nb₃Si の共析分解は非常に遅いことが報告されている⁽¹⁵⁾が, 100 ppm オーダーの Mg 添加によって加速される⁽¹⁶⁾. 一方, Nb₃Si の相安定性は Ta, Ti などによって向上し, Mo, W などによって低下するが, シェフラーの組織図と同じ考え方を適用することで, Nb₃Si の相安定性を適切に制御しつつ, 添加元素量を確保することが可能である⁽¹⁷⁾.

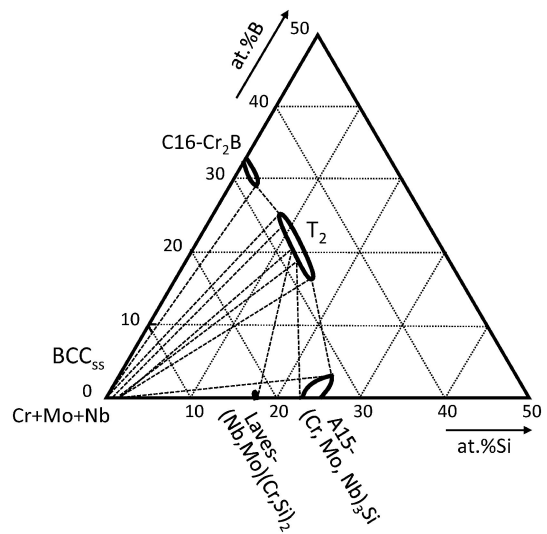


図4 Cr-Mo-Nb-Si-B 五元系状態図の二次元への投影図.

他方, Nb₃Si の相安定性を落として Nb-Nb₅Si₃ 共晶を実現し, 熱処理による球状化を行うことを視野に入れるには, 添加元素が相構成に及ぼす影響の理解が必要である. その調査調結果から, Au や Pt のわずかな添加が Nb-Nb₅Si₃ 共晶実現とその後の球状化に大きく寄与することが明らかとなった⁽¹⁸⁾. これらの知見を有効に使うことで, 多元系合金においても組織設計が可能となると期待される.

4. 耐酸化性コーティング相の選択

耐酸化コーティングとして金属間化合物相を検討する際に必要な観点、母相との相平衡、金属間化合物相の融点並びに母材と組み合わせた場合の液相生成温度(共晶温度など)、表面に形成する酸化物相の種類およびそれとの熱膨張係数のマッチングが挙げられる。

Alを大量に含み、Nb固溶体相と相平衡する相としてNb₃Alが挙げられるが、Nb-Al系において十分なAl₂O₃スケールを形成するために必要なAl量は50at%を越えていることから⁽¹⁹⁾、Nb₃Alは耐酸化コーティング相としては不十分と考えざるを得ない。これに対し、Ni-Al系における必要量は25at%Al程度であり、B2-NiAlは十分に機能する。同様に、各種B2アルミナイドも十分な量のAlを含むことから表面にAl₂O₃を形成するAl-Reservoirとして機能することが期待される。またB2アルミナイドは、NiやCoのみならず、RuやRhなど、多彩な遷移金属元素の組み合わせで形成できる点が魅力である。一方、既に述べたようにNbとB2アルミナイドの相平衡を検討すると、その間にNb(Ni, Al)₂などのLaves相が形成されることから、Nb基合金にNiAlをコーティングすると、界面にLaves相が形成される可能性がある。これに対し、MoとNiAlの間には中間相は存在しない。よって、多彩なBCC高濃度固溶体とB2アルミナイドのマッチングを図る上で、三元系Laves相の形成傾向を明らかにすることは、合理的な組成設計を可能とすると考えられる。

Laves相の相安定性を原子サイズに基づいて整理すると、NbとCrの間には二元系NbCr₂-Laves相が現れるが、MoとCrの間には現れない。これは原子サイズ比の観点から、NbがMoより大きく、それらより小さいCrとの間でLaves相を安定化する適切な原子サイズ比を有するためと解釈できる。一方、Cr-Mo-Nb三元系では、NbCr₂のNbサイトをMoが置換するが、置換できる量は大きくはない⁽²⁰⁾。このような原子サイズ比による整理は二元系Laves相では成功しているが、三元系Laves相の相安定性を同じように説明することは必ずしも成功していなかった。著者らのグループは、NiやNi₃Al、NiAl中におけるAlの部分モル体積が純Alのモル体積と比べて遙かに小さいことに着目し、純Niと純Alのモル体積の平均ではなく、B2-NiAlのモル体積を用いて整理することで、三元系Laves相においても二元系Laves相と同様に原子サイズ比による整理が可能であることを示した(図5)⁽¹¹⁾。B2-NiAlのモル体積はCrとほぼ等しく、よって、NbとはNb(Ni, Al)₂-Laves相を形成するが、MoとはMo(Ni, Al)₂-Laves相を形成しがたいことが二元系と同様に説明できる。表1はこれを各種元素・B2化合物で検証した結果であり、左下に行くにつれて原子サイズ比がLaves相を安定化することが、状態図上での出現と対応していることが判る⁽¹¹⁾。このように、BCC固溶体とB2アルミナイドの間でLaves相を形成しない条件が確立

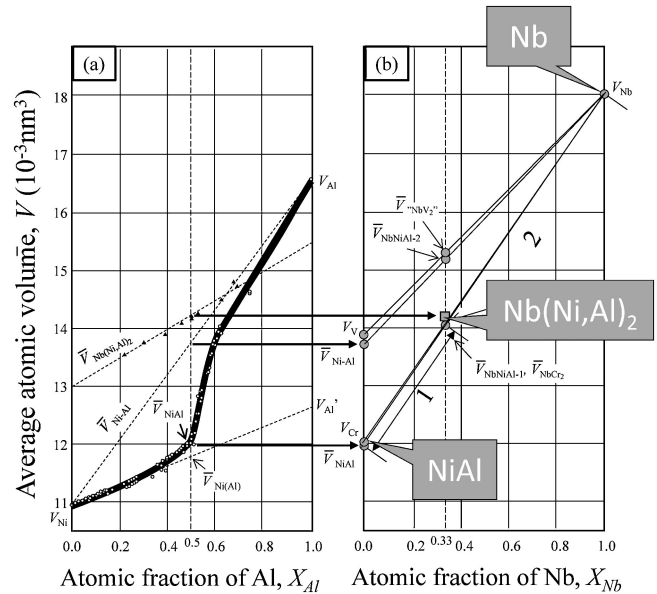


図5 (a) Ni-Al二元系における平均原子体積(\bar{V})のAl濃度依存性. (b) Ni-Al-Nb三元系におけるNiAlからNbにかけての平均原子体積(\bar{V})のNb組成依存性⁽¹¹⁾.

表1 純物質AおよびBの組み合わせにおけるLaves相の報告の有無と原子サイズ比 D_A/D_B (B2アルミナイドの場合は平均原子サイズ)およびVEC値(括弧内)の比較⁽¹¹⁾.

		← Smaller D_B											D_A/D_B (VEC)
A \ B	CoAl	NiAl	Cr	FeAl	RhAl	IrAl	RuAl	V	PdAl	PtAl	Mo	ScAl	
Cr	1.01 (6.0)	1.00 (6.3)	-	0.99 (5.7)	0.97 (6.0)	0.97 (6.0)	0.96 (5.7)	0.95 (5.3)	0.95 (6.3)	0.94 (6.3)	0.92 (6.0)	0.84 (4.0)	
V	1.06 (5.7)	1.05 (6.0)	1.05 (5.7)	1.04 (5.3)	1.02 (5.7)	1.01 (5.7)	1.01 (5.3)	-	0.99 (6.0)	0.98 (6.0)	0.96 (5.7)	0.88 (3.7)	
Mo	1.10 (6.0)	1.09 (6.3)	1.09 (6.0)	1.08 (5.7)	1.06 (6.0)	1.05 (6.0)	1.05 (5.7)	1.04 (5.3)	1.03 (6.3)	1.02 (6.3)	-	0.92 (4.0)	
W	1.10 (6.0)	1.10 (6.3)	1.10 (6.0)	1.09 (5.7)	1.06 (6.0)	1.06 (6.0)	1.05 (5.7)	1.05 (5.3)	1.04 (6.3)	1.03 (6.3)	1.01 (6.0)	0.92 (4.0)	
Nb	1.15 (5.7)	1.15 (6.0)	1.14 (5.7)	1.13 (5.3)	1.11 (5.7)	1.11 (5.7)	1.10 (5.3)	1.09 (5.0)	1.08 (6.0)	1.07 (6.0)	1.05 (5.7)	0.96 (3.7)	
Ta	1.15 (5.7)	1.15 (6.0)	1.14 (5.7)	1.13 (5.3)	1.11 (5.7)	1.11 (5.7)	1.10 (5.3)	1.09 (5.0)	1.08 (6.0)	1.07 (6.0)	1.05 (5.7)	0.96 (3.7)	
Ti	1.17 (5.3)	1.16 (5.7)	1.16 (5.3)	1.15 (5.0)	1.12 (5.3)	1.12 (5.3)	1.11 (5.0)	1.11 (4.7)	1.10 (5.7)	1.09 (5.7)	1.06 (5.3)	0.97 (3.3)	
Hf	1.26 (5.3)	1.25 (5.7)	1.25 (5.3)	1.24 (5.0)	1.21 (5.3)	1.21 (5.3)	1.20 (5.0)	1.19 (4.7)	1.18 (5.7)	1.17 (5.7)	1.15 (5.3)	1.05 (3.3)	
Zr	1.28 (5.3)	1.27 (5.7)	1.26 (5.3)	1.23 (5.0)	1.23 (5.3)	1.23 (5.3)	1.22 (5.0)	1.21 (4.7)	1.20 (5.7)	1.19 (5.7)	1.17 (5.3)	1.07 (3.3)	

され、合金組成選択の幅を絞り込むことができた。

B2アルミナイドの選択における状態図的な要件としては、BCC相と組み合わせた際の融点がある。Cr-NiAlやMo-NiAlなどの擬二元系状態図から知られるように、これら両相は共晶系を形成する場合は知られていることから、二相組織における溶融温度(共晶温度)は構成相の融点より低くなるものと考えられる。共晶温度を上昇させるには、構成相の融

