ニオブシリサイド基合金の高温変形機構の調査と解明

東京大学　新領域創成科学研究科　物質系専攻
助教　松永　紗英
（2023 年度 奨励研究助成（若手研究者枠） AF-2023040-C2）

キーワード：高温塑性変形，局所ひずみ分配，ニオブシリサイド基合金

１．研究の目的と背景

近年、温室効果ガスの排出削減目標の達成や、昨今の国際情勢の急激な変化による燃料価格の高騰に後押しされ、より少ない燃料で航空輸送や発電を可能にするタービンの需要は急速に高まっている。タービンの熱効率向上には作動温度の上昇が有効であるが、現在タービン材として広く使用されているニッケル基超合金は、すでに融点に対して約 90%の温度（約 1100℃）で使用されている [1]。このため、ニッケル基超合金を超える温度域で長時間安定して使用できる耐熱材料の開発が国内外で注目されている。

ニオブは高融点かつ比較的低密度であることから C-103 合金に代表されるように、ロケットノズル等に使用される超高温材料として利用されてきた歴史がある [2]。固溶強化されたニオブ母相（Nbss 相）と、高温で安定な強化相であるシリサイド相から構成されるニオブシリサイド基合金は、1200℃以上で優れた高温強度を示すことから、航空輸送・発電で使用されるタービン材の次世代候補材料として研究されてきた。特に、予備的なクリープ試験において、1200℃以上で単結晶ニッケル基超合金に匹敵するクリープ特性を示すことが報告されている [3]。一方で、クリープ破断寿命や耐酸化特性など、実用材として使用するためにはさらなる改良が必要とされている。

これまで、ベースとなるニオブ(Nb)とケイ素(Si)に対して、チタン、クロム、アルミニウムなど、複数の元素を添加することで合金特性の改善が試みられてきた。しかし、各添加元素が組織形成および高温力学特性に及ぼす影響については、体系的な理解が十分に進んでいるとは言い難い。特に、Nbss 相とシリサイド相からなる複相組織において、高温塑性変形中の組織変化、Nbss 相とシリサイド相の界面近傍での劣化・損傷、各相の変形分担、ならびに添加元素が高温変形抵抗に及ぼす影響は十分に明らかになっていない。

そこで本研究では、先行研究において高温力学特性向上への効果が報告されているジルコニウム (Zr)に加え、ニオブ内の溶質元素として高温変形抵抗への寄与が期待されるレニウム (Re) およびルテニウム (Ru) を添加した三元系および四元系合金を対象に高温圧縮試験および変形後組織解析を行い、添加元素が高温変形抵抗および Nbss 相・シリサイド相間の局所ひずみ分配挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験方法

供試材として、Thermo-Calc を使用した状態図計算と相平衡予測により、Nb-22Si-3Re、Nb-22Si-7Ru、Nb-22Si-15Zr-3Re、Nb-22Si-15Zr-7Ru (at%)の 4 種類の合金を選定した。先行研究において、適切に組成を調整した過共晶組成が高温強度の向上に有効であることが示されていることから [4]、本研究では、Re または Ru の添加量を可能な限り高めつつ、過共晶組織を形成するように合金組成を設計した。室温靭性の著しい低下を避けるために母相を一定量残しつつ、高温強度の向上を目的として、強化相であるシリサイド相の体積分率が、計算上で約 60%となるように組成を選定した。その上で、同一の設計方針を満たす範囲内で、Re または Ru の添加量が最大となる組成を供試材として採用した。

選定した合金組成について、アルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い、20 g のボタンインゴットを作製し、その後、1500℃で 96 時間の均質化熱処理を行った。均質化熱処理は真空炉を用いて実施し、熱処理後は炉冷により室温まで冷却した。熱処理は、真空度が 10^{-4} MPa に到達したことを確認した後に開始した。

組織観察は、反射電子検出器およびエネルギー分散型 X 線分光分析装置(EDS)を備えた電解放出型走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-7900F)により行った。構成相の同定は、X 線回折装置（Rigaku SmartLab, Cu Kα 線）により行った。さらに、電子線後方散乱回折(EBSD)を用いて、構成相の妥当性を確認した。

高温圧縮試験は、真空炉を備えた Shimadzu AG-I 試験機を用いて、1300℃で行った。圧縮試験片は、長さ 3 mm、幅 3 mm、高さ 5 mm に加工した。圧縮試験は、機械的および熱的に安定した状態に到達し、かつ真空度が少なくとも 10^{-4} MPa に到達した後に開始した。弾性域における初期ひずみ速度は 3.0×10^{-4} s^{-1} とし、塑性ひずみが 4–5%に達するまで維持した。最後に、変形後の組織観察を、電子線後方散乱回折(EBSD)装置を備えた走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-7200F)により行った。

３．結果と考察

3.1　組織観察と相同定

均質化熱処理後に得られた組織を図 1 に示す。Nb-22Si-3Re では、粗大な共晶 α-Nb_5Si_3領域と、Nb 固溶体母相(Nbss)および α-Nb_5Si_3相からなる共晶組織が観察された（図 1(a)）。一方、Nb-22Si-7Ru では、Nbss 相と α-Nb_5Si_3

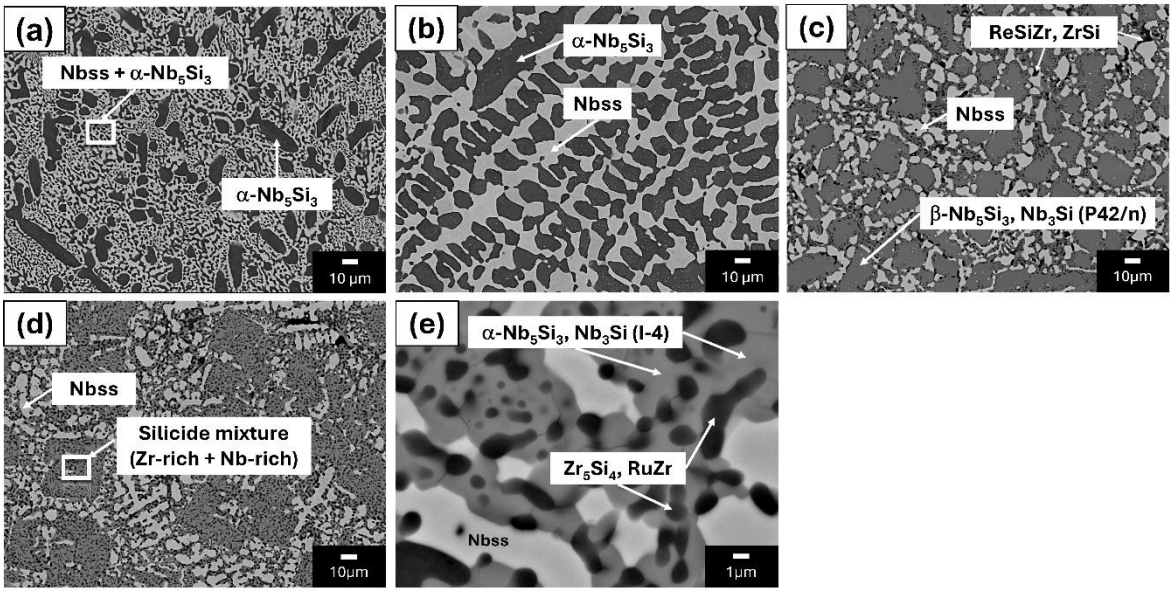


図 1　均質化熱処理後の組織 (a) Nb-22Si-3Re、(b) Nb-22Si-7Ru、(c) Nb-22Si-15Zr-3Re、(d) Nb-22Si-15Zr-7Ru、(e) 図 1(d)の白枠内の組織の拡大図。

相が明瞭に分離していた（図 2(b)）。

四元系合金では、より複雑な組織が観察された。Nb-22Si-15Zr-3Re では、Nbss 相に囲まれた粗大な Nb-rich 領域が観察され、この領域は β-Nb_5Si_3および Nb_3Si(P4$_2$/n, No.86)相から構成されていた。Zr-rich 相である ReSiZr および ZrSi は、Nb-rich なシリサイド相と Nbss 相の間に暗い領域として観察された（図 2(c)）。Nb-22Si-15Zr-7Ru においても同様の組織が観察され、シリサイド相は Nbss 相に囲まれていた。この合金では、図 2(d)中の白色の矩形で示すように、微細な Zr-rich 相が Nb-rich 領域内に形成していた（図 2(e)）。Nb-rich 領域は α-Nb_5Si_3および Nb_3Si（I-4, No.82）相から構成されており、一方、Zr-rich 領域は Zr_5Si_4および RuZr から構成されていた。

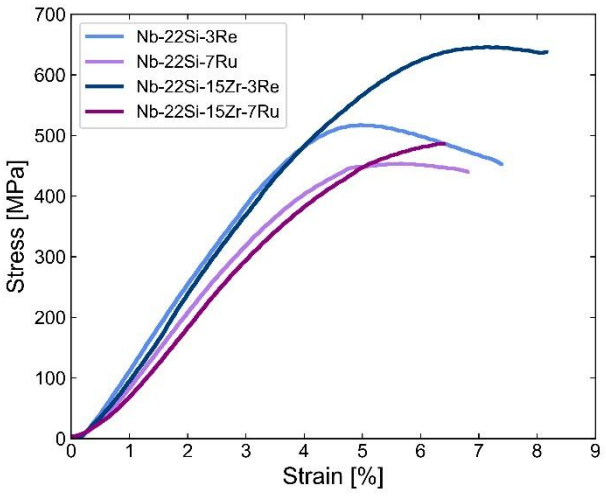


図 2　1300℃における各合金の応力—ひずみ曲線

3. 2　1300℃における圧縮試験

1300℃で試験した各合金の応力–ひずみ曲線を図 2 に示す。応力–ひずみ曲線については、ひずみ制御の不安定性に起因する高周波の変動を低減するため、3 次多項式を用いた Savitzky–Golay フィルターにより平滑化を行った。平滑化に用いる窓幅は、ピーク応力および全体的な変形挙動が大きく変化しないように選定した。0.2%耐力は、見かけ上の初期直線領域と平行に引いた 0.2%オフセット線と、応力–ひずみ曲線との交点から求めた。

Nb-22Si-3Re および Nb-22Si-7Ru では、初期の直線的な弾性域に続いて明瞭な塑性変形域が認められ、1300℃において比較的高い塑性変形能を示すことがわかった。一方、Nb-22Si-15Zr-3ReおよびNb-22Si-15Zr-7Ruでは、初期の直線的な弾性域の後に限られた塑性変形のみが観察され、本試験条件下ではより脆性的な変形挙動を示すことが示唆された。各合金の 0.2%耐力は、Nb-22Si-3Re で 464 MPa、Nb-22Si-7Ru で 379 MPa、Nb-22Si-15Zr-3Re で 538 MPa、Nb-22Si-15Zr-7Ru で 389 MPa であった。三元系および四元系のいずれにおいても、Re を含む合金は対応する Ru を含む合金よりも高い 0.2%耐力を示した。この結果は、本試験条件において、Re 添加が Ru 添加よりも高温変形抵抗の向上に有効であることを示唆している。

各合金および比較材の 0.2%耐力を図 3 に示す。今回調査した 4 つの合金全てが、図 3 内に灰色で示した従来材よりも高い 0.2%耐力を示した。Nb-25Si-15Zr と、今回調査した Nb-22Si-3Re および Nb-22Si-7Ru を比較すると、これらの合金はいずれも強化相である Nb_5Si_3 型シリサイド相の EBSD により測定した面積率が 60-70%であるが、3 つの合金はそれぞれ異なる 0.2%耐力を示し、値の大きい順に Nb-22Si-3Re＞Nb-25Si-15Zr＞Nb-22Si-7Ru であった。

Nb-25Si-15Zrは、Nb_5Si_3型シリサイド相の他にも強化相を持つが、その0.2%耐力はNb-22Si-3Reを下回った。

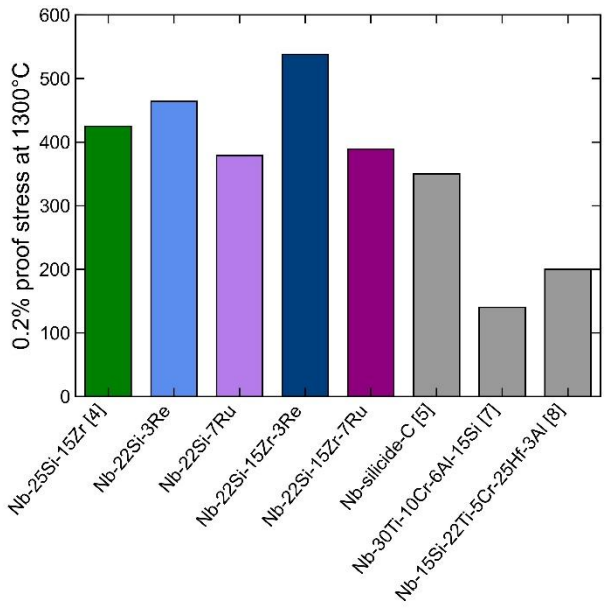


図3　各合金と比較材の0.2%耐力[4,5,7,8)]

三元系および四元系のいずれにおいても、Reを含む合金は、対応するRuを含む合金よりも高い0.2%耐力を示した。この結果から、本研究で検討した合金設計および試験条件下では、Reは Ruよりも高温変形抵抗の向上に有効であることが示唆された。三元系合金と四元系合金を比較すると、Nb-22Si-3Reと Nb-22Si-15Zr-3Reの0.2%耐力の差は74 MPaであったのに対し、Nb-22Si-7RuとNb-22Si-15Zr-7Ruの差は10 MPaに留まった。

TangとGuoは、Zener–Hollomonパラメータを用いてニオブシリサイド基合金の高温変形について議論し、塑性流動は主としてNbss相で生じること、また、添加元素の活性化エネルギーの差が大きく影響すると主張している[5)]。Nb内における、各添加元素の計算で求められた活性化エネルギーはそれぞれ5.12 eV(Re)、4.88 eV (Ru)であり[6)]、Reの方がNbss相における熱活性によって支配される変形の抑制に、より有効に寄与する可能性を示している。本研究では、同一の試験温度およびひずみ速度において、Nb-22Si-3ReはNb-22Si-7Ruよりも高い0.2%耐力を示しており、これは、本試験条件下において、Nb-22Si-3Reがより高い変形抵抗を有することを示している。

四元系合金では、Zr添加に伴う0.2%耐力の増加量は、第4添加元素に強く依存した。Nb-22Si-3Reと Nb-22Si-15Zr-3Reの0.2%耐力の差は74 MPaであったのに対し、Nb-22Si-7Ruと Nb-22Si-15Zr-7Ruの差は10 MPaにとどまった。ただし、四元系合金にはNbss相およびNb_5Si_3型シリサイド相に加えて複数の金属間化合物相が含まれており、さらに、Nb-22Si-3ReおよびNb-22Si-15Zr-3Reでは、主要な強化シリサイド相がそれぞれ α-Nb_5Si_3および β-Nb_5Si_3と異なっていた。したがって、Nb-22Si-15Zr-3ReがNb-22Si-3Reよりも高い0.2%耐力を示した理由を、Zr添加のみに帰属することはできない。しかしながら、本結果は、Nb-22Si-15Zr-3Reにおける相構成および金属間化合物相の空間分布が、Nb-22Si-15Zr-7Ruの場合よりも高温塑性変形の抑制に有効であった可能性を示している。一方、Nb-22Si-7RuおよびNb-22Si-15Zr-7Ruでは、主要な強化シリサイド相として、いずれも同じNb_5Si_3型シリサイド相であるα-Nb_5Si_3が形成しており、EBSDにより計測したα-Nb_5Si_3の代表的な面積率は、それぞれ57%および49%であった。Zr_5Si_4および RuZrといったZr-richな金属間化合物相が新たに形成していたにもかかわらず、0.2%耐力はNb-22Si-7Ruの379 MPaからNb-22Si-15Zr-7Ruの389 MPaへとわずかに増加するにとどまった。このことから、本試験条件において、Zr_5Si_4および RuZrの形成が0.2%耐力の向上に及ぼす寄与は限定的であったことが示唆される。

3.3　変形後組織観察

1300℃における圧縮試験後の試験片の組織を図4に示す。1300℃で圧縮試験を行った後の試験片断面組織の代表例を示す。すべての合金において、亀裂の形成が観察された。高温変形により形成した空孔はNbssおよびシリサイド相の両方に観察されたが、亀裂は主にシリサイド相内に形成していた。

Nb-22Si-3ReおよびNb-22Si-7Ruでは、α-Nb_5Si_3相内に微細なき裂が観察された。また、変形後には Nbss/α-Nb_5Si_3組織の形態変化も認められた。Nb-22Si-3Reでは共晶組織の粗大化が観察された一方で、Nb-22Si-7Ruでは粗大なα-Nb_5Si_3相がより微細な組織へと分解したような形態が観察された。Nb-22Si-3Reでは、図4(a)に示すように、Nbss/α-Nb_5Si_3界面近傍にすべり線が観察された。

Nb-22Si-15Zr-3ReおよびNb-22Si-15Zr-7Ruでは、変形前の初期組織と比較して、Zr-rich相の見かけの面積率が減少していた。これら2種類の合金では、変形後も複数の金属間化合物相が存在していたが、すべり線は Nb-22Si-15Zr-3Reでは主にNb-rich相内に観察され（図4(c)）、Nb-22Si-15Zr-7Ruでは主にZr-rich相内に観察された（図4(d)）。また、すべての合金において、Nbss相内に微細な線状または組織が濃いグレーのコントラストを持つ組織として観察された。

圧縮変形後のNb-22Si-3Re合金およびNb-22Si-7Ru合金のIQ + phase mapおよびKAM mapを図5に示す。両合金において、Nbss相および α-Nb_5Si_3相中のすべり線に沿った領域で約2.0°のKAM値が観察され、これらの領域に比較的大きな局所ひずみが蓄積していることが示唆された。Nb-22Si-3Reでは、Nbss相と α-Nb_5Si_3相のKAM値の差がより明瞭であった（図 5(b)）。一方、Nb-22Si-7Ruでは、特に図5(d)の上半分に示すように、中程度のKAM値がより広い範囲にわたって比較的均一に分布していた。Nb-22Si-3Reが Nb-22Si-7Ruよりも高い0.2%耐力を示したことを考慮すると、これらの結果は、第三元素の添加によ

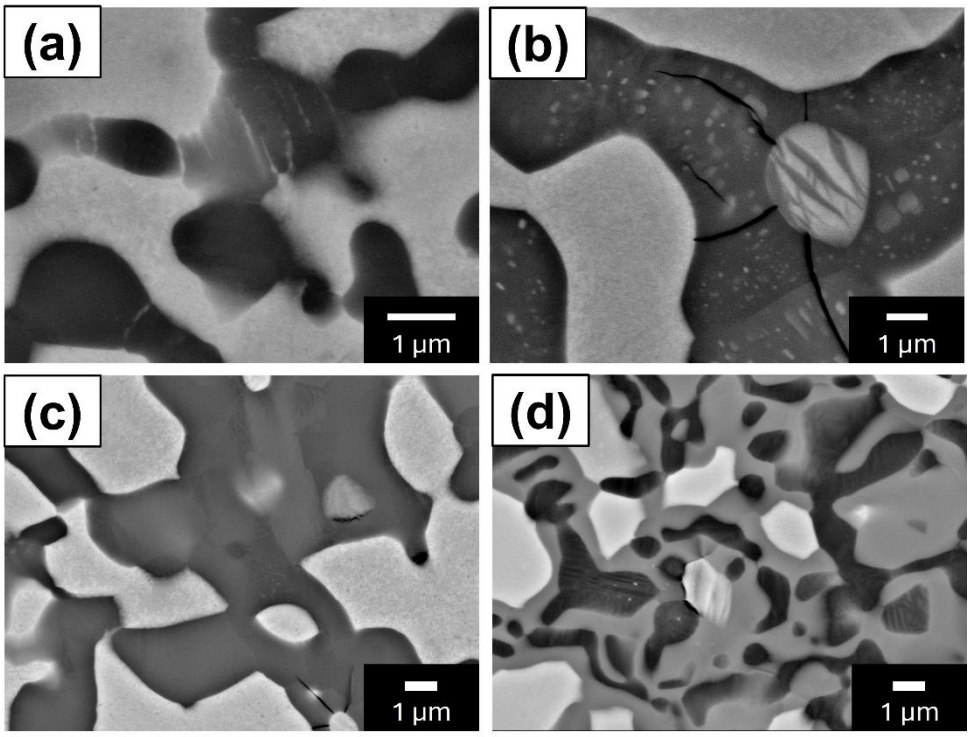


図 4　1300 における圧縮試験後の試験片の組織 (a) Nb-22Si-3Re、(b) Nb-22Si-7Ru、(c) Nb-22Si-15Zr-3Re、(d) Nb-22Si-15Zr-7Ru

り α-Nb_5Si_3 相の変形挙動が変化した可能性を示している。特に、Nb-22Si-7Ru において KAM 値がより広範囲に分布していたことは、Nb-22Si-3Re と比較して、α-Nb_5Si_3 相に局所ひずみが蓄積しやすかった可能性を示唆している。

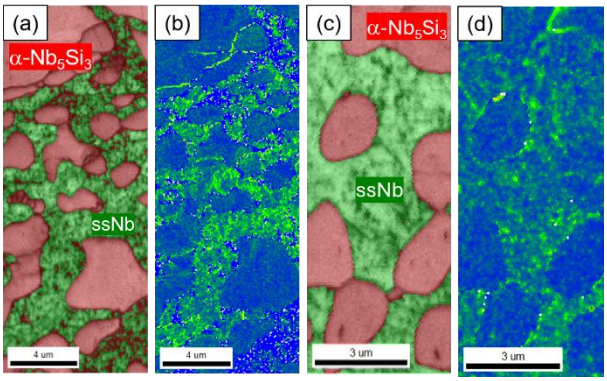


図 5　変形後の組織の EBSD 解析図 (a) Nb-22Si-3Re, IQ+Phase map、(b) Nb-22Si-3Re, KAM map、(c) Nb-22Si-7Ru, IQ+Phase map、(d) Nb-22Si-7Ru, KAM map

圧縮変形後の Nb-22Si-15Zr-3Re 合金および Nb-22Si-15Zr-7Ru 合金の IQ + phase map および KAM map を図 6 に示す。Nb-22Si-15Zr-3Re では、約 2.0°の KAM 値は主に Nbss 相で観察され、β-Nb_5Si_3 + Nb_3Si 領域では比較的低い KAM 値が検出された（図 6(b)）。一方、Nb-22Si-15Zr-7Ru では、測定領域全体における KAM 値の差は比較的小さいものの、局所的に高い KAM 値が主に α-Nb_5Si_3 相に集中していた。このことから、α-Nb_5Si_3 相において局所的なひずみ蓄積が優先的に生じた可能性が示唆される。他の合金では Nbss 相において高い KAM 値を示す傾向が見られたのに対し、Nb-22Si-15Zr-7Ru では反対の傾向を示した。この結果は、Ru および Zr の複合添加により、Nbss 相とシリサイド相の間のひずみ分配挙動が変化した可能性を示している。

以上の結果から、本研究で調査した合金の高温圧縮変形では、主に Nbss 相に局所ひずみが蓄積し、Nbss 相が塑性変形を主に担った可能性が示唆された。一方で、α-Nb_5Si_3 相中にすべり線が観察され、すべり線において局所的に高い KAM 値も観察されたことから、1300℃の高温変形下ではシリサイド相も完全に弾性的または脆性的に振る舞うだけではなく、局所的な塑性変形または変形誘起の方位差を生じた可能性がある。

また、Re 添加材と Ru 添加材では KAM 分布に明瞭な違いが見られた。Re 添加材では Nbss 相に高い KAM 値が集中する傾向が強く、シリサイド相との KAM 値の差が比較的明瞭であった。一方、Ru 添加材、とくに Nb-22Si-15Zr-7Ru では、α-Nb_5Si_3 相に局所的に KAM 値を示す領域が認められた。このことは、添加元素の違いにより、Nbss 相とシリサイド相の間のひずみ分配挙動が変化した可能性を示している。したがって、本合金系の高温変形挙動は、Nbss 相における塑性変形を主体としつつ、添加元素によってシリサイド相への局所ひずみ蓄積の程度が変化することで支配されていると考えられる。

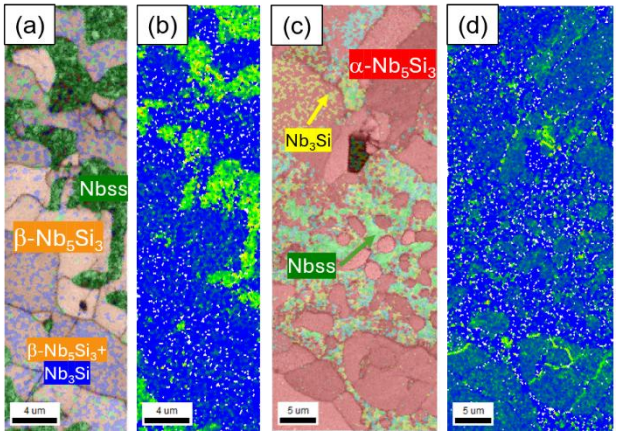


図 6　変形後の組織の EBSD 解析図 (a) Nb-22Si-15Zr-3Re, IQ+Phase map、(b) Nb-22Si-15Zr-3Re, KAM map、(c) Nb-22Si-15Zr-7Ru, IQ+Phase map、(d) Nb-22Si-15Zr-7Ru, KAM map

４．結言

本研究では、Nb-22Si-3Re、Nb-22Si-7Ru、Nb-22Si-15Zr-3Re および Nb-22Si-15Zr-7Ru 合金を対象として、高温圧縮試験および変形後組織の解析を行い、Re、Ru および Zr 添加が高温変形挙動に及ぼす影響を調査した。得られた主な結果を以下に示す。

1) 高温圧縮試験の結果、Re 添加合金は Ru 添加合金よりも高い 0.2%耐力を示し、特に Zr を同時添加した Nb-22Si-15Zr-3Re 合金において最も高い変形抵抗が得られた。
2) 圧縮変形後の組織観察により、いずれの合金においても Nbss 相およびシリサイド相に変形に伴う組織変化が認められた。
3) EBSD-KAM 解析の結果、多くの合金では Nbss 相に比較的高い KAM 値が認められ、Nbss 相に局所ひずみが蓄積しやすい傾向が確認された。一方、α-Nb_5Si_3 相中でも、すべり線や局所的に高い KAM 値を示す領域が観察された。
4) Re 添加材と Ru 添加材では、KAM 分布に明瞭な違いが認められた。Re 添加材では Nbss 相に高い KAM 値が集中する傾向が比較的明瞭であったのに対し、Ru 添加材では α-Nb_5Si_3 相にも中程度から高い KAM 値が分布する傾向が見られた。特に Nb-22Si-15Zr-7Ru 合金では、他の合金とは異なり、α-Nb_5Si_3 相に局所的に高い KAM 値を示す領域が集中していた。

謝　辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天田財団より 2023 年度奨励研究助成（若手研究者枠）(AF-2023040-C2)を頂き、このような成果を得ることができました。天田財団からの温かいご支援に感謝いたします。また、研究の進行にあたり、ご協力いただいたすべての関係者の皆様に対しても、心より感謝申し上げます。

参考文献

1) R.C. Reed: *The Superalloys*, Cambridge University Press, 2006.
2) K. Joshi and P. Kumar: *JOM*, 2024, vol. 76, pp. 6277–301.
3) B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, and J.-C. Zhao: *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, vol. 34, pp. 2043–52.
4) S. Matsunaga, K. Komamura, and Y. Yamabe-Mitarai: *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2023, vol. 54, pp. 4598–605.
5) Y. Tang and X. Guo: *Scr. Mater.*, 2016, vol. 116, pp. 16–20.
6) N. Zou, H.J. Lu, and X.G. Lu: *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 803, pp. 684–8.
7) B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.-C. Zhao, P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, and J.J. Lewandowski: *MRS Bull.*, 2003, vol. 28, pp. 646–53.
8) S.Y. Qu, Y.F. Han, and L. Song: *Materials Science Forum*, 2005, vol. 475–479, pp. 737–40.