

氏名	やまざき としひろ 山 崎 敏 広
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料システム工学専攻
学 位 論 文 題 目	Phase-Field Study of Microstructural Evolution and Interfacial Segregation in MoSi <sub>2</sub> -Based Dual Phase Ultrahigh Temperature Structural Material
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 千葉 晶彦 東北大学教授 古原 忠 東北大学教授 大谷 博司 東北大学教授 及川 勝成

## 論文内容要約

### 第 1 章 緒言

低炭素社会実現に向けて、火力発電用ガスタービンのさらなる高効率化のため、運転温度上昇を可能とする材料が求められている。MoSi<sub>2</sub> 基合金は、高融点で軽量、耐酸化性、優れた高温強度を有することから、Ni 基超合金に替わる超高温耐熱材料として提案されており、特にラメラ組織を形成する MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金と、ラビリンス組織を形成する MoSi<sub>2</sub>/Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 合金は、異相界面制御による特性制御が可能と注目されている。

MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金中では、C11<sub>b</sub> 型構造の MoSi<sub>2</sub> と C40 型構造の NbSi<sub>2</sub> が一方向凝固および熱処理により配向性を持った組織（ラメラ組織）が形成される。ラメラ組織は、靱性ならびに高温強度の向上に有効であるが、高温長時間保持により崩壊してしまう問題がある。最近の研究で、Cr 添加によりラメラ組織の熱安定性が向上すること、それが界面への Cr の偏析を伴うことが実験的に見出されている。一方、MoSi<sub>2</sub>/Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 合金中では、一方向凝固により C11<sub>b</sub> 型構造の MoSi<sub>2</sub> と D8<sub>m</sub> 型構造の Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> が凝固方向に平行に伸長した板状の相となり、凝固方向に垂直な断面でみると両相が迷路状に入り組んだ組織（ラビリンス組織）が形成される。この異相界面の制御により組織安定性や力学特性が向上すると考えられている。また、Fe、Co、Ni 等の添加により界面偏析が生じ、組織の熱安定性や靱性の向上に一定の効果を持つことが報告されている。

これら合金系における組織安定性の予測や向上のためには組織形成メカニズムの解明が必要である。また、その異相界面制御のためには添加元素偏析のメカニズムの解明が必要である。しかしながら、これらのメカニズムの解明や、高温長時間における組織安定性の評価を実験研究のみで行うことは困難であり、シミュレーションによる解析・予測が非常に大きな役割を担いうる。

以上のことから、本研究ではフェーズフィールド法と呼ばれる連続体モデルシミュレーション手法を用いて MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金および、MoSi<sub>2</sub>/Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 合金における組織形成や、添加元素偏析のメカニズム、添加元素による組織安定性への影響、さらには異相界面へと偏析する最適添加元素を明らかにすることで、MoSi<sub>2</sub> 基合金の実用化に向けた指針を与えることを目的としている。

### 第 2 章 MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> ラメラ組織形成

本章では、MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金中のラメラ組織形成における、100 μm オーダーのスケールでの組織形状の支配因子を明らかにした。はじめに、MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金のシミュレーションモデルや計算に使用するエネルギー計算式、時間発展式について示した。一般的に、ダイナミクスの速度を決めるパラメーターである拡散係数やモビリティといった定量性を無視し、平衡状態におけるエネルギー的に安定な組織形状の支配因子を注目した場合、格子ミ

スフィットが存在する弾性拘束下においては、組織形状は主に弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーに支配される。このことから、両エネルギーの寄与に注目してシミュレーションを行った。また、シミュレーションを行う際には粗視化計算（CGPF: Coarse Grained Phase-Field）モデルを導入した。CGPF モデルでは粗大な組織を扱うため、界面領域の離散化の都合上、シミュレーションで設定する界面幅は大きな値を持つことになる。MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金の場合、実際の界面幅は6 原子層の 13 Å であるが、本章における組織形成の計算の際には界面幅を粗視化した 13 μm としている。

はじめに、整合界面を仮定した C11<sub>v</sub>/C40 相間の格子ミスフィットから算出される弾性ひずみエネルギーのみを考慮した場合には、実験で観察されているような縦に伸長したラメラ組織は形成されず、斜めに伸長した組織が得られた (Fig. 1(a1-a3))。一方で、第一原理計算で算出された界面エネルギーの異方性を計算に考慮することで、真っ直ぐに伸長したラメラ組織が形成された (Fig. 1(b1-b3))。このことは、ラメラ合金における組織形状の支配因子は界面エネルギーの異方性であることを示唆している。

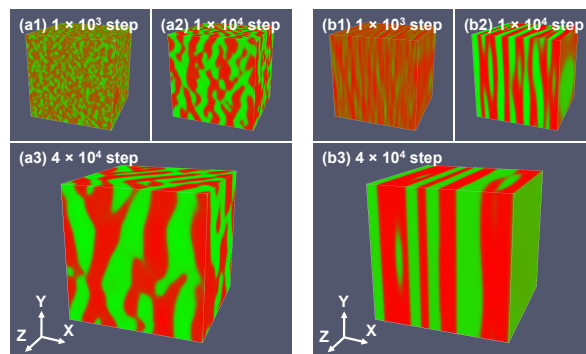


Fig. 1. Temporal change of phase distribution in (Mo<sub>0.862</sub>Nb<sub>0.138</sub>)<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>Si<sub>2</sub> (a1-a3) alloy without and (b1-b3) with anisotropy of interfacial energy. The snapshot images are for the time step of  $1 \times 10^3$ ,  $1 \times 10^4$  and  $4 \times 10^4$ .

### 第 3 章 MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> ラメラ合金中の添加元素偏析

本章では、nm オーダーのスケールにおけるラメラ界面への添加元素の偏析に注目し、その支配因子となりうる弾性ひずみエネルギーおよび偏析エネルギーの寄与を検証し、先行研究にて報告されている添加元素 Cr の界面偏析のメカニズムを明らかにした。

先行研究においては、原子半径の小さな Cr 元素が界面に偏析することで、両相間の格子ミスフィットを緩和すると考えられていた。しかしながら、シミュレーションでは、両相間の格子ミスフィットに由来する弾性ひずみエネルギーを駆動力とした偏析は生じなかった。一方、共同研究グループによる第一原理計算で評価された界面と添加元素の化学的相互作用を表す偏析エネルギーを考慮することで、初めて偏析が再現された。このことから、界面偏析の駆動力は弾性ひずみエネルギーではなく、偏析エネルギーであることが明らかとなった。

次に、シミュレーションモデルを拡張し、Cr 以外の遷移金属元素についても界面偏析のシミュレーションを行い、偏析の駆動力となりうる各種ポテンシャルの分布を調べることで、界面に偏析による組織安定化に有効な添加元素の探索を行った (Fig. 2(a) 偏析ポテンシャルと偏析量の関係)。シミュレーション結果から、ラメラ組織安定化に有効な添加元素として、共同研究グループによりその有効性が既に示されていた Cr や Zr 以外にも、界面偏析を示す Hf の組織安定化への有効性を提案することができた (Fig. 2(b1-b5))。実際に最近の研究で、熱処理

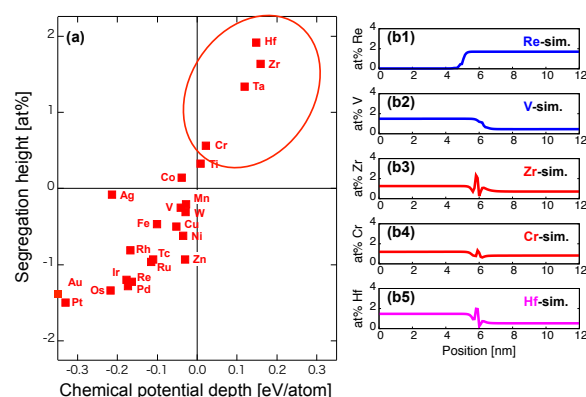


Fig. 2. (a) Each alloying element is plotted based on the function between segregation height and segregation potential depth. (b1-b5) Profiles of solute concentration of each additive element obtained from simulation.

後の SEM-EBSD 組織観察結果から、Hf の組織安定化への有効性が証明されている。この結果から、シミュレーションにて顕著な偏析を示す添加元素が、ラメラ組織安定化に大きく貢献するということが証明された。同時に、本研究手法が組織安定化に有効な添加元素の探索に有効であることも示すことができた。

また、ラメラ組織崩壊に伴う界面の移動および溶質原子再分配を想定し、移動する動的な界面における添加元素偏析の影響を明らかにした。添加元素として Cr を加えた場合、Cr 原子の界面偏析によって無添加材よりも大きな溶質ドラッグが働き、界面移動の抑止力となることから、組織安定性に偏析が大きく寄与することが示された。

## 第 4 章 MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> ラメラ合金中の弾性不均質の影響

第 2 章および第 3 章におけるシミュレーションでは、C11<sub>b</sub> 相と C40 相の弾性率の違いは考慮せず、C11<sub>b</sub> 構造の弾性率のみを用いてきたが、弾性率が空間的に変化する弾性不均質が合金組織を議論する上で重要な因子となる可能性がある。本章では MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金における弾性不均質を考慮したフェーズフィールド計算を行い、本合金中の組織形状ならびに溶質分配への弾性不均質の影響について議論した。

シミュレーションの結果から弾性不均質が組織形状に及ぼす影響は殆ど見られないことが明らかとなった。先行研究にて、弾性不均質による組織への影響が殆ど無いことが報告されている Ni 基超合金における最大の弾性率の差は、10 %程度であった。一方、最大で 40 %程度の差を持つ MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金においても、弾性不均質は組織形状に顕著な影響を与えないことが明らかとなった。

また溶質分配に関して、溶質原子の Nb 濃度に対する両相の自由エネルギー曲線に、共通接線を引くことで平衡組成を見積もることができる。弾性均質と弾性不均質のそれぞれを考慮した両相の自由エネルギー差は小さく、自由エネルギー曲線の共通接線より求まる平衡組成の差は 0.03~0.06 at%程度であり、その後の計算では無視してもよい程度であることが確認できた (Fig. 3)。

以上より、MoSi<sub>2</sub>/NbSi<sub>2</sub> 合金における組織形状および溶質分配への弾性不均質の影響は小さいことが明らかとなり、第 2 章、3 章で示してきた弾性均質系の計算結果の妥当性を示すことができた。

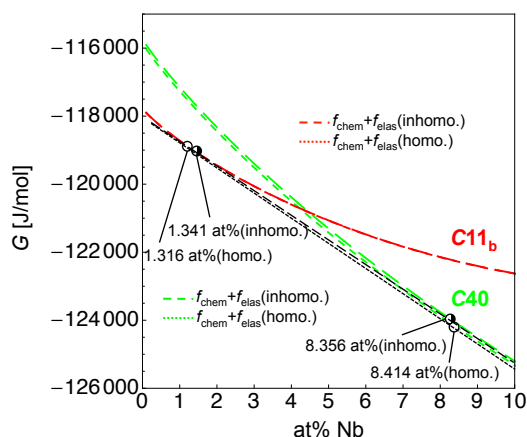


Fig. 3. Comparison of Gibbs free energies between chemical energy plus elastic strain energy of homogeneous solid (dotted line) and chemical energy plus elastic strain energy of inhomogeneous solid (dashed line).

## 第 5 章 MoSi<sub>2</sub>/Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ラビリンス組織形成

本章では、MoSi<sub>2</sub>/Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 合金における C11<sub>b</sub> 構造の MoSi<sub>2</sub> 相と D8<sub>m</sub> 構造の Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相が一定の方位関係を持つことで形成されるラビリンス組織に注目し、組織形状の支配因子を明らかにした。本合金の凝固方向に平行な断面において、凝固方向から約 15°傾いた組織が観察されている。この 15°の傾きは、階段状の界面すなわちレッジが形成されることに由来していると考えられる。レッジは、両相間の格子ミスフィットを変化させ、弾性ひずみエネルギーに影響を及ぼすことから、レッジが組織形状に深く関わることは必至である。

はじめに、レッジを考慮した変態ひずみから算出される弾性ひずみエネルギー密度分布より、安定な組織形状を評価した。レッジを考慮した場合に予測される組織形状は、完全整合界面を仮定した場合に比べ、斜めに傾い

た組織であることが予測された。実際に行われたシミュレーションにおいても、実験的に観察されている組織と同様に、 $D8_m$  相が凝固方向に対して約  $15^\circ$  傾いて伸長した組織が得られた。この斜めに伸長した組織は、弾性ひずみエネルギーに起因していると考えられる。しかしながら、凝固方向に垂直な断面で観察されている両相が迷路状に入り組んだ組織は形成されなかった。

組織形状は界面エネルギーと弾性ひずみエネルギーのバランスによって決まるが、組織形状のもう一つの支配因子である界面エネルギーの異方性を考慮することで、ラビリンス組織に近い形状が得られた。組織形状の評価方法として、組織断面において角度毎に割線と析出相の交点の数をカウントし、結晶配向性を極座標で示す花形グラフを用いた。XY 断面では、異方性を考慮しない場合でも、実験観察結果と配向性が等しいが、ZY および XZ 断面では、異方性を考慮したことで、実験観察で見られている組織と相似な配向性が得られた。これは、析出相の組織形態には弾性ひずみエネルギーの異方性と界面エネルギーの異方性の両方の因子が大きく寄与することを示している。

また、 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$  合金においても、テラス界面およびレッジ界面において添加元素 Ni, Co, Ir の界面偏析が認められている。本合金における添加元素偏析を、第 3 章における  $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$  合金と同様に、偏析エネルギーを考慮することで再現することができた。このことから、 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$  合金においても組織安定化に効果的な添加元素の探索が本研究によって可能になると考えられる。

## 第 6 章 総括

本研究では、超高温耐熱材料として開発されている  $\text{MoSi}_2$  基合金として、 $\text{C11b-MoSi}_2/\text{C40-NbSi}_2$  合金と  $\text{C11b-MoSi}_2/D8_m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$  合金に注目し、各合金における組織形成と界面偏析の支配因子を明らかにした。 $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$  合金については、はじめに合金中に形成されるラメラ組織形成の支配因子を明らかにするとともに、先行研究で組織安定化に有効であることが認められている Cr を添加した場合に起こる界面偏析のメカニズムを解明した。そして、シミュレーションを用いて、ラメラ組織安定化に有効な添加元素を探索し、実験グループへと結果をフィードバックすることや、界面移動時の溶質ドラッグを評価することで、偏析の組織安定化への寄与を示した。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$  合金については、ラビリンス組織が形成されるのは、レッジが大きく寄与する弾性ひずみエネルギーと、界面エネルギーの異方性の 2 つの因子が同等に寄与していることを明らかにした。本章では、 $\text{MoSi}_2$  基合金の実用化に向けて本研究を通して得られた結果を総括するとともに、今後の展望についても記した。