

氏名	鈴木 哲平
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成15年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料加工プロセス学専攻
学位論文題目	モリブデン/炭化物系超高温複合材料の機能協調設計
指導教官	東北大学教授 花田 修治
論文審査委員	主査 東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 川崎 亮 東北大学教授 後藤 孝 東北大学教授 丸山 公一 東北大学助教授 栗下 裕明(金属材料研究所)

論文内容要旨

第一章 背景と目的

地球環境の保全と産業社会の発展には、国内のメイン電力供給源である火力発電に、より熱効率の高い運転が求められる。火力発電の中でも、ガスタービンをベースとしたコンバインドサイクルプラントは、熱効率が高く運用性にも優れることから、ベース電力供給源の一部やピーク時の供給源として広く普及している。このようなコンバインドサイクルプラントにおいては、ガスタービンの燃焼温度を上昇させることによって、システム全体の熱効率を大幅に向上させることが可能である。

ガスタービンの燃焼温度の上昇には、現行のガスタービン部材である Ni 基超合金よりも高い温度域で使用可能な超高温材料の開発が不可欠である。ガスタービンの動翼部材には、高温での高負荷に耐える強度・耐クリープ性、高サイクル疲労や熱疲労に耐える破壊靱性、そして燃料の燃焼雰囲気での材料の健全性を保つための耐環境性など、厳しい材料特性のバランスが要求される。

本研究では、超高温複合材料の候補の中から、モリブデン/IVa 族炭化物系 *in-situ* 複合材料に注目した。この材料は高融点金属モリブデンと炭化物の共晶材料であるため、高温での組織安定性に優れる。また、共晶反応を利用することで、高融点の炭化物を比較的低い温度での溶解によって導入することが可能である。本研究では、材料組成や組織を制御することによって、Mo の靱性と炭化物の高温強度を協調させた複合材料の開発を試みた。また、Mo などの高融点金属基金は高温での耐酸化性に乏しいため、これまで高温での使用雰囲気が制限されてきた。そこで本研究では耐酸化性の改善策として、耐酸化性に優れ、Mo/炭化物系複合材料と高温で安定に共存する耐酸化皮膜の検討と作製を行った。以上により、本研究では高温強度、室温靱性および耐酸化性という、半ば相反する材料特性が協調的に機能する材料の作製を試みた。

第二章 Mo- XC ($X=Ti, Zr, Hf$) 共晶複合材料の組織と機械的性質

Mo-IVa 族金属炭化物系複合材料の中で、Mo-ZrC 系および Mo-HfC 系については、組織と状態図に関する詳細な報告がない。そこで本章では、Mo- XC ($X=Ti, Zr, Hf$) 系共晶複合材料を作製し、その組織および高温強度の調査および比較検討を行った。組織調査の結果、いずれの共晶組織も、微細な粒状または短繊維状の炭化物が Mo マトリックスに分散した組織であった。定速圧縮試験により降伏強度を評価したところ、Mo-23.5TiC 共晶材と比較して、Mo-16ZrC 共晶材と

Mo-16HfC 共晶材は、温度の上昇による降伏強度の低下が比較的小さく、高温で優れた強度を発揮することが明らかとなった。溶解法により選択可能な材料設計の範囲も考慮すると、Mo-16ZrC が超高温材料の基材として最も有望であると考えられた。

第三章 Mo-ZrC in-situ 複合材料の組織と機械的性質

本章では、組成の最適化によって高温強度と室温靱性という機能を協調的に発現させることを目的として、Mo-ZrC 共晶および過共晶複合材料の機械的性質を調査した。Mo-ZrC 過共晶材は粗大な初晶 ZrC が共晶組織内に分散した組織を示す。定速圧縮試験の結果から、初晶 ZrC の増加によって、高温での降伏強度は大幅に向上することが明らかとなった。中でも Mo-40ZrC と Mo-50ZrC の 1273~1773 K における降伏強度は、過去に報告されている ZrC 単相材の強度よりも高い。これは ZrC 相の Mo による固溶強化に起因すると考えられた。また、Mo-40ZrC 過共晶材の 1773K におけるクリープひずみ速度は、共晶材に比べて 30%以上低い。クリープ試験後の下部組織の観察結果から、本複合材料のクリープ変形は、Mo 固溶体相内の回復によって支配されていると考えられた。また、下部組織の観察結果から、共晶組織部分の微細な ZrC 相は、分散強化の観点からクリープ強度の向上に有効であると考察された。一方、過共晶材における初晶 ZrC の影響は、複合強化の観点から説明された。

破壊靱性試験の結果、Mo-ZrC 共晶材および過共晶材ともに、破壊靱性値 K_{IC} は 13~15 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度であり、この範囲では組成にあまり依存しないことが明らかとなった。また、共晶材の疲労試験の結果から、クラック長さの増加とともに破壊抵抗が高くなる R 曲線挙動が認められた。共晶材の破壊形態は主に共晶コロニー粒界破壊である。さらに粒界破面上では、ZrC の引き抜け破壊が起こるため、クラックの経路は極めて複雑になる。このような複雑な破壊経路の影響により、リガメントやクラックの分岐が誘発され、共晶材は良好な破壊靱性値を示すと考察された。また、過共晶材の初晶 ZrC 部分は、マイクロクラックの形成や異相界面での破壊によって、共晶部分の破壊形態に間接的に影響を及ぼすことが示唆された。以上のように第三章では、Mo-ZrC 共晶複合材料に初晶 ZrC を分散させることで、良好な破壊靱性を維持したまま、高温強度の向上を図ることができることを明らかにした。

第四章 一方向凝固法により作製した Mo-ZrC 共晶複合材料の組織と機械的性質

第四章では、Mo-ZrC 共晶複合材料の高靱化と高強度化を目的として、一方向凝固法により共晶複合材料の共晶組織を制御し、その機械的性質を調査した。本研究では、Spot-melt 法 (SM 法) と浮遊帯域溶融法 (FZ 法) によって、健全な一方向凝固複合材料の作製することに成功した。一方向凝固材の組織は、成長方向に沿って伸張した粗大な柱状共晶コロニーから構成される。特に、FZ 材に見られた柱状コロニーは、SM 材に比べ五倍以上のアスペクト比を持つ。共晶コロニー内部には、繊維状あるいは板状の ZrC が成長方向に沿って配列した組織が形成される。一方向凝固材における Mo 相と ZrC 相の優先成長方位は、それぞれ $[100]_{\text{Mo}}$ および $[110]_{\text{ZrC}}$ である。

このような組織を持つ Mo-ZrC 一方向凝固材は、いずれの温度においてもアーク溶解材より大幅に高い降伏強度を示した。特に FZ 材は、1773K においてアーク溶解材の二倍以上の降伏強度を発揮する。また、FZ 材については、1773 K で 100 時間以上のクリープ試験でも安定した定常クリープ変形が得られ、組織安定性が高いことが示された。

三点曲げ試験により評価した一方向凝固材の破壊靱性値 K_{IC} は、SM 材で 20.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であるのに対し、FZ 材ではわずか 9.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。破面観察結果から、一方向凝固材では柱状の共晶コロニーの影響により、共晶コロニー粒界破壊が抑制されることが明らかとなった。FZ 材では $(100)_{\text{Mo}}$ に沿ったへき開破壊が支配的であり、この結果、非常に低い破壊靱性を示したと考えられる。これに対し、SM 材では部分的に粒界破壊を呈しており、この部分でクラックの大規模な偏向が見られた。このような粒界破壊は、SM 材の優先成長方位への集積が弱いことと、共晶コロニーのアスペクト比

が小さいことに起因する。粒界破壊部分における大規模なクラックの偏向により、SM材が非常に高い破壊靱性を示したと考察される。以上より、一方向凝固材の破壊挙動と破壊靱性値は、共晶コロニーの形状と優先成長方位およびその配向に強く影響されると結論付けられた。

第五章 粉末冶金法により作製した Mo-ZrC 共晶複合材料の組織と破壊靱性

第五章では粉末冶金法によって、不純物濃度の異なる二種類の Mo-ZrC 共晶複合材料の組織と破壊挙動を調査した。ホットプレスによって作製した Mo-ZrC 共晶複合材料の結晶粒径は、原料粉末の粒径と同程度であり粗大化は見られない。Mo 相と ZrC 相以外に、Mo₂C 相や ZrO₂ 相の存在が確認された。これらの試料の破壊靱性を評価した結果、酸素濃度を低減することで、破壊靱性値が 16 MPa・m^{1/2} から 22 MPa・m^{1/2} まで向上した。また、疲労試験の結果の比較から、クラック進展速度は酸素濃度の低い材料の方が遅いことが明らかとなった。破壊形態はいずれにおいても、粒界や異相界面での破壊が支配的であり、クラックはジグザグな経路をたどる。クラック先端近傍では、ZrC 相におけるマイクロクラックの生成や、リガメントによるブリッジングなどが見られる。このような高靱化機構が、本複合材料の破壊靱性に寄与していると考察される。また、酸素濃度の差による破壊靱性と疲労特性の差は、Mo の本質的な粒界強度の差や、ZrO₂ 相の影響によるものと考えられる。

第六章 Mo-ZrC in-situ 複合材料に対する耐酸化皮膜の適用とその組織

本章では Mo-ZrC 複合材料の耐酸化性を改善するために、有効な耐酸化皮膜の検討と作製を行った。界面反応や熱膨張係数の観点から、皮膜材料として Mo₅Si₃ 相、Mo₃Si 相および Mo₅SiB₂ 相から構成される耐酸化 Mo-25Si-8.35B 合金を選択した。皮膜と基材の熱膨張係数と弾性率から、熱サイクル下の冷却過程に生じる残留熱応力を計算した結果、皮膜内には膜厚方向と垂直な方向に引張り応力が発生することが示唆された。減圧プラズマ溶射法によって、Mo-25Si-8.35B 合金皮膜を Mo-ZrC 共晶材と過共晶材の基材に対して成膜したところ、いずれに対しても健全な皮膜を得ることできた。得られた皮膜は非常に緻密な典型的なスプラット組織を形成していることが確認された。TEM による組織観察結果から、皮膜は非常に微細な結晶粒から構成されることが明らかとなった。これらの試料に対し 1673 K の真空中において熱処理を施したところ、皮膜と共晶組織部分の界面に、Mo₃Si をベースとする反応層が形成された。1673 K における反応層の成長速度を見積もった結果、その成長は皮膜厚さに対して十分小さいことが示唆された。また、皮膜/初晶 ZrC の界面における界面反応は、1673 K で 360 ks の熱処理ではほとんど確認できない。等温酸化試験によって Mo-Si-B 皮膜の耐酸化性を評価したところ、本皮膜は 1473 K と 1673 K において、初期の酸化重量減少の後、安定した酸化挙動を示した。酸化試験後の試験片表面および断面の観察から、皮膜材の表面に緻密な SiO₂ スケールの形成が確認された。以上より、Mo-25Si-8.35B 合金は、反応性と耐酸化性の観点から、Mo-ZrC 複合材料に対する耐酸化皮膜として十分に有効である。

第七章 総括

以上を総括すると、本研究では高温での組織安定性と高温強度、室温靱性、および耐酸化性を兼ね備えた材料系として、一方向凝固法によって作製した Mo-ZrC 共晶複合材料に Mo-Si-B 合金皮膜を付与した、モリブデン/炭化物系超高温複合材料を提案した。一方向凝固材の優先成長配向やコロニー組織を制御することによって、高温強度と破壊靱性のさらなる向上が期待される。また、耐酸化 Mo-Si-B 合金皮膜は、1473 K から 1673 K の範囲で安定した酸化挙動を示す。さらに、この温度域では皮膜/基材界面の組織も十分に安定である。以上より、本論文は、Mo/炭化物系複合材料の機械的性質をバランスさせるための材料設計方針と、この材料に適した耐酸化皮膜を提案した点で、重要な意義を有する。

論文審査結果の要旨

環境問題の解決と産業の発展を両立させるために、現在よりもクリーンで高効率な発電が切望されている。Ni 基超合金を代替する超高温材料の開発は、火力発電の熱効率を大幅に向上させるための鍵であり、国内外の発電産業に大きな影響力を持つ。超高温材料には高温強度、室温韌性および耐酸化性などの材料特性に対し、非常に厳しい要求が課せられる。本研究では、超高温材料の候補として、高温での組織安定性と機械的性質の観点から、Mo/炭化物系共晶複合材料に焦点を当て、組織制御と組成の最適化により、高温強度と破壊韌性を協調させる材料の設計と作製を行った。次に、この材料に適した耐酸化皮膜の選定と作製を行い、機械的性質と耐酸化性の調和を図っている。本論文はそれらの成果をまとめたもので、全編七章よりなる。

第一章は序論である。

第二章では、Mo-TiC, ZrC, HfC 共晶複合材料について調査を行い、これらの特性を比較検討している。この結果、高温強度特性と材料設計の観点から評価すると、Mo-ZrC 系複合材料が最も有望であると結論付けた。

第三章では、共晶および過共晶組成の Mo-ZrC 複合材料の機械的性質を調査し、組成の最適化による特性の制御を試みている。この結果、過共晶複合材料は ZrC 単相材をも上回る極めて優れた高温強度を示すことを明らかにした。また、クリープ試験後の変形組織観察から、ZrC 相による強化機構を詳細に検討している。さらに破壊韌性を調査し、破壊韌性値はあまり組成に依存しないことを示した。

第四章では、一方向凝固法により Mo-ZrC 共晶複合材料の高韌化と高強度化を図っている。spot-melt 法と浮遊帯域溶融法により二種類の一方向凝固材を得た。いずれの一方向凝固材も柱状の共晶コロニーから構成され、繊維状あるいは板状の ZrC 相が配列した組織を有する。一方向凝固法により作製した試料は、溶解材よりも高い強度を有する。また、spot-melt 法によって作製した試料は非常に高い破壊韌性値を示すが、浮遊帯域溶融法によって得られた試料は溶解材よりも低い韌性値を示した。このような破壊韌性値の差は、共晶コロニーの形状と、構成相の優先成長方位への配向によって説明された。

第五章では、より工業的なプロセスである粉末冶金法により Mo-ZrC 共晶複合材料を作製し、その破壊韌性と疲労特性を評価している。この結果、原料粉末を高純度化することで、破壊韌性と疲労特性を大幅に向上することに成功した。

第六章では、Mo-ZrC 複合材料に有効な耐酸化皮膜の検討と作製を行っている。耐酸化性、熱応力および界面反応の観点から、Mo-Si-B 合金が Mo をマトリックスにする複合材料に有効であると結論した。プラズマ溶射法により健全な Mo-Si-B 合金皮膜を Mo-ZrC 複合材料上に作製することに成功した。高温保持時の皮膜/基材界面の組織変化を調査し、組織が十分に安定であることを示した。また、皮膜の耐酸化性を調査し、高温で安定した酸化挙動を得た。

第七章は総括である。

以上要するに、本論文は超高温材料の機能協調設計により、様々なプロセスを用いて機械的性質と耐酸化性を最適化するための指針を与えたもので、材料加工プロセス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。