Nb_{ss}/Nb₅Si₃ 合金のクリープ破断特性におよぼす Mo, W および (Nb, Hf) C の影響

田中久男¹ 金元鎔^{1,*} 藤倉正国¹ 田中良平¹ 三島良直²

¹株式会社超高温材料研究所

²東京工業大学大学院総合理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 8 (2003), pp. 385-390

© 2003 The Japan Institute of Metals

Effects of Mo, W and (Nb, Hf) C on Creep Rupture Properties of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ *In-Situ* Composites

Hisao Tanaka¹, Won-Yong Kim^{1,*}, Masakuni Fujikura¹, Ryohei Tanaka¹ and Yoshinao Mishima²

¹Japan Ultra-high Temperature Materials Research Institute (JUTEMI), Ube 755-0001

²Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502

The high-temperature tensile creep rupture properties of the Nb solid solution *in-situ* composites (Nb_{ss})/Nb₅Si₃ and Nb_{ss}/Nb₅Si₃/(Nb, Hf) C have been studied in relation to their chemical compositions and microstructures. The samples were prepared by arc melting. Nb_{ss}/Nb₅Si₃ *in-situ* composites alloyed with Mo and W have a maze-like structure. Small dispersed carbide regions were mainly observed in Nb solid solution and phase boundary in the Nb_{ss}/Nb₅Si₃/(Nb, Hf) C *in-situ* composites. Additionally, carbides precipitated inside the silicide region after the creep rupture test. High-temperature tensile creep tests were conducted at 1773 K under argon over a stress range from 20 to 200 MPa. We found that Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C has a high creep rupture strength, with a time-to-rupture of 477 h at 1773 K under a stress 100 MPa. Addition of W is more effective than Mo to increase on creep strength at 1773 K, and the rupture time was prolonged at lower stress in Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C tri-phase alloy with a dispersion of (Nb, Hf) C carbide particles.

(Received April 10, 2003; Accepted June 2, 2003)

Keywords: niobium alloys, niobium silicide, solid solution strengthening, dispersion strengthening, creep rupture strength, minimum creep rate, carbide

1. 緒 言

二酸化炭素排出量の削減と化石燃料資源節約の観点から、電力分野では複合サイクル発電の活用と、それに用いられるガスタービンの運転温度の上昇による熱効率の一層の改善が求められている。現在、ガスタービンをはじめとする高温機器の構造材料としては、Ni 基超合金が主流となっているが、現用の超合金を用いる限り、1300 K 以上での長期間の使用には冷却システムが不可欠であり、そのためガスタービンの運転温度の上昇による熱効率の改善も限界に近いと言わざるを得ない。

そこで著者らは、Nb を主成分とする超合金の開発を意図し一連の研究を行ってきた¹⁻⁷⁾。金属 Nb は高温における耐酸化性に大きな問題はあるものの、その融点は Ni より 1000 K あまり高く、密度もやや小さい上に延性に富むことから、Nb 基超合金は Ni 基超合金を超える高温構造材料として有望と考えられるからである。これまでの研究結果から Mo と W の組み合わせ添加による固溶強化に加えて、シリ

サイド Nb₅Si₃ の分散が高温強度の改善に有利であること、また Nb 固溶体(以下 Nb_{ss} と表記する)相中に炭化物を析出させると高温での粒界強度は向上することを明らかにしてきた⁴⁻⁷⁾。

Nb 基超合金に関連して Nb₃Al や Nb₅Si₃ などの Nb 基金属間化合物と Nb_{ss} との複合材料の開発が報告されている⁸⁻¹¹⁾。これらは Nb の延性と金属間化合物の高温強度の両立をはかったものと言えるが、超高温用の構造材料に必須な 1500 K を超える超高温における引張クリープ特性についてはまったく報告されていない。

そこで本研究では、Nb 基超合金開発の一環として、Mo と W で強化した Nb_{ss}/Nb₅Si₃ 複合材料について 1773 K でのクリープ特性を調べ、合金元素と組織因子の役割について考察するとともに、Hf と C を組み合わせ添加して炭化物 (Nb, Hf) C を分散させた Nb_{ss}/Nb₅Si₃/(Nb, Hf) C の三相を含む複合材料が著しく優れたクリープ特性を有することを見出したので、ここに報告する。

2. 実 験 方 法

本研究で用いた合金の配合組成を、まとめて Table 1 に示

* NEDO Fellow, Present: Advanced Materials Research and Development Center, Korea Institute of Industrial Technology

Table 1 Nominal composition of Nb-based alloys.
(mol%)

Nb-20Si-5Mo	Nb-16Si-5Mo-5W
Nb-20Si-10Mo	Nb-16Si-5Mo-10W
Nb-20Si-5Mo-2.5Hf-2.5C	Nb-16Si-5Mo-15W
Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C	Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C

す。Si は亜共晶組織と過共晶組織になるようにそれぞれ 16 mol% と 20 mol% 添加した。純度 99.9 mass% の塊状 Nb, Mo と W, 純度 98 mass% のスポンジ状の Hf, 純度 99.999 mass% の塊状 Si および純度 98 mol% の粉末 NbC を原料として、目的組成に配合しアーク溶解した。引張クリープ試験用素材は、小さなボタン状インゴットを 10 個程度、斜めに重なり合うようにして銅ハース上に一列に並べ、一定の速度で電極を移動させながら細長い板状にアーク溶解し、反転を 5 回以上繰り返して溶製した。アーク炉には、2 本の W 電極があり、そのうち 1 本は雰囲気中の酸素量を低減するためのゲッター用 Ti を常時溶解しながら、他の電極でインゴットを溶解した。板状のインゴットの大きさは、およそ長さ 150 mm, 幅 30 mm, 厚さが 8 mm であった。インゴットは、均質化のために 2123 K, アルゴン雰囲気中で 48 h 熱処理して炉冷した。クリープ試験片は、ワイヤ放電加工機で切出し、その後エメリー紙で表面を研磨した。相の定量分析は EPMA の WDS で、相の定性分析は X 線回折で行ない、組織は主として反射電子線像 (BEI) で観察した。引張クリープ試験片は、平行部寸法が 3 mm × 3 mm × 10 mm (標点間距離は 10 mm) で、全長 80 mm とし、クリープひずみを計測するために左右上下にフラグをつけた。1300 K を超える温度でのクリープひずみの計測には、従来の接触式ひずみ計はその耐熱性の点から使用できないため、2 つの CCD カメラを有する光学式の画像変位計を用いてフラグ間の距離を測定した。ただし、窓ガラスの曇りが発生した場合、測定ができなくなるという欠点がある。引張クリープ破断試験は東伸工業社製の試験機 (型式: HCTT-3000) で縦型両てこ荷重式を用い、試験応力を 20~200 MPa, 試験温度 1773 K, アルゴン中で定荷重のクリープ試験を行ない、クリープひずみの経時変化とクリープ破断時間を求めた。また、クリープ試験後の破断部近傍の組織は BEI で、クリープ破断面は二次電子線像 (SEM) で観察した。

3. 結果と考察

3.1 組織と構成相

Si 量や添加元素による Nb 基合金の組織の形状と構成相を明らかにするために、組織観察および X 線回折を行なった。クリープ試験後の試験片つかみ部分の代表的な組織と X 線回折結果をそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。これらの組織は 2123 K で均質化処理を施したままの組織とほとんど変わっていないため、それぞれクリープ破断の時間だけ 1773 K で時効したときの組織とみなすことができる。構成相の同定を X 線回折と EPMA で行なった結果、Nb-16Si-5Mo-5W (Fig. 1(a)) と Nb-20Si-10Mo (Fig. 1(b)) は二相からなり、コントラストの暗い部分は α -Nb₅Si₃, 明るい部分は Nb_{ss} である。また、Hf と C を添加した Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C (Fig. 1(c)) は三相からなり、コントラストの暗い部分は α -Nb₅Si₃, 中間色の部分が Nb_{ss} で、明るい部分は炭化物 (Nb, Hf)C である。炭化物は、Nb_{ss} の結晶粒界やシリサイドとの界面に分散している。本研究で評価した 16 at% Si を含む合金はすべて亜共晶組織で、粗大な初晶は Nb_{ss} である。一方、20 at% Si を含むものは過共晶組織で、初晶は Nb₅Si₃ である。

Nb-16Si-5Mo-5W と Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C の EPMA による定量分析の結果を Table 2 に示す。Nb-16Si-5Mo-5W の Nb_{ss} 中の Si 量および Nb₅Si₃ 中の Mo と W 量は、ともに僅かである。つまり、Nb_{ss}/Nb₅Si₃ 二相合金に添加した Mo と W は、ほとんどが Nb に固溶し、Si はほとんどシリサイド形成に費やされている。また、Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C でも、Nb_{ss} 中に Mo や W は多く含まれるが、Si, Hf および C は極めて少ない。一方、Nb₅Si₃ 中には Mo と W 量は僅かであるが、約 7 mol% の Hf と C が含まれている。さらに、コントラストの最も明るい部分の炭化物には、Mo と W の固溶量はごく少なく、また Si もほとんど含まれず、37 mol% の Nb と 15 mol% の Hf が含まれており、X 線回折の結果と併せて Nb リッチの (Nb, Hf) C であることがわかる。つまり、添加した Mo や W はほとんど Nb に固溶するが、Hf の固溶量はごく少ない。その Hf の大半は Nb 炭化物中に固溶している。また Hf と C は Nb₅Si₃ にも固溶している。

Fig. 1 BEI images of three alloys.

(a) Nb-16Si-5Mo-5W, aged at 1773 K for 62 h. (b) Nb-20Si-10Mo, aged at 1773 K for 58 h. (c) Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C, aged at 1773 K for 477 h.

Fig. 2 X-ray diffraction spectra.
(a) Nb-20Si-10Mo, aged at 1773 K for 58 h, (b) Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C, aged at 1773 K for 477 h.

Table 2 Chemical composition of phases in Nb-based alloys.
(mol%)

Nominal composition	Phase	Chemical composition					
Nb-16Si-5Mo-5W	Nb _{ss}	Nb	Mo	W	Si	Hf	C
	Nb ₅ Si ₃	84.26	6.90	8.34	0.50	—	—
Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C	Nb _{ss}	65.76	4.63	28.34	0.12	0.71	0.71
	Nb ₅ Si ₃	49.92	0.40	0.40	34.88	7.41	6.99
	NbC	36.86	0.06	0.33	—	15.25	47.50

3.2 引張クリープ特性

試験温度 1773 K での引張クリープ試験により得られた Nb-20Si-5Mo と Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C のクリープ曲線を Fig. 3 に示す. なお, Fig. 3(a) と (b) にそれぞれ示された Nb-20Si-5Mo の応力 20 MPa および Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C の 40 MPa の曲線は, 試験片がまだ破断まで至っていない. それぞれ逆 S 字型のクリープ曲線が観察された. 応力が大きくなるほど, 破断時間は短くなり伸びは大きくなる傾向がある. 40 MPa ではクリープ曲線形状は大きく異なり, Hf と C を添加した合金はクリープ破断寿命が著しく増加していることがわかる. Fig. 4 は変形中のクリープ速度の変化を明瞭に示すために, それら合金のクリープ速度と経過時間の関係を両対数グラフで示したものである. Fig. 4 からクリープ速度は時間の経過とともに最初は次第に減少し, 極小値を示したのちに増加しているが, 概して定常クリープは明瞭でなく, 全体的には加速クリープの領域が最も支配的である. 最小クリープ速度を示す時間は負荷応力が小さくなるほど長時間側にずれるとともにその時間の範囲も広くなり, 明瞭な定常クリープがみられるようになる. 40 MPa において Hf と C を添加した合金では, ひずみ速度は初期のから低く強化が認められる.

Fig. 5 にクリープ破断時間と応力および伸びの関係をそれ

Fig. 3 Creep curves of Nb-20Si-5Mo(a), Nb-16Si-5Mo-10W(b), Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C(c) and Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C(d) at 1773 K.

Fig. 4 Strain rate vs. creep time curves of Nb-20Si-5Mo(a), Nb-16Si-5Mo-10W(b), Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C(c) and Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C(d) at 1773 K.

それ示す. Fig. 5(a)において, Nb-20Si-5Mo に比べて Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C のクリープ破断時間は高応力側では差がみられないのに対して, 低応力の 40 MPa では 10 倍以上におよび, これは主として炭化物の分散に伴う強化への寄与によるものと考えられる. Farkas ら¹²⁻¹⁴⁾は, Nb-1Zr-0.1C 合金では高応力側で炭化物粒子によるクリープ強度改善の効果はほとんど無いが, 低応力側でクリープ速度が急激に低下することを報告し, 炭化物粒子によってサブグレインの成長が押さえられることが, 長時間側でのクリープ速度低下の原因と推測されている. また Fig. 5(a)で, Nb-20Si-5Mo と Nb-20Si-10Mo を比較すると, Mo 量の増加によってかえって低応力側で破断時間が減少しているが, その原因は明らかではない. 一方, Fig. 5(c)の Nb-16Si-5Mo-5W と Nb-16Si-5Mo-10W の比較では W 量の増加によって破断時間は大きく増加している. さらに Nb-16Si-5Mo-15W は, 負荷の途中で破断したため, 試験を実施することが出来なかったのに対して, Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C は, 1773 K, 100 MPa で破断時間が 477 時間と長く, 非常に優れたクリープ特性を示した. 組織観察の結果と総合して, Hf と C の添加による結晶粒界や相界面への炭化物の析出が粒界などの強化に役立ち, 併せて延性も改善されたものと推測される.

Fig. 5(b), (d)にクリープ破断時間と破断伸びの関係を示す. 破断伸びは全体に大きく, 概して低応力の場合ほど破断伸びは増加する傾向が見られる. ただし強度の大きい合金は

ど伸びは小さくなっており, 最も高い強度を示した Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C では実験した範囲での伸びはおよそ 20%以下である.

Fig. 6 は Nb 基合金の最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_m$)と応力の関係を示したものである. 応力の低下とともに $\dot{\epsilon}_m$ は小さくなる.

Fig. 6 Stress dependence of minimum creep rates for various Nb-based alloys.

Fig. 5 Creep rupture properties of Nb-based alloys tested.

Fig. 5 では応力の低下に伴ってクリープ破断時間は増加しているため、 $\dot{\epsilon}_m$ の低下によって破断時間は増加する。 $\dot{\epsilon}_m$ の値は合金ごとに大きく異なり、Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C の低応力 (40 MPa) 側での $\dot{\epsilon}_m$ や W 添加量の多い合金の $\dot{\epsilon}_m$ は小さく、炭化物の析出や固溶によって大きく強化されることが分かる。図の上方に位置するクリープ強度の小さい合金 (Nb-20Si-5Mo, Nb-20Si-10Mo) では、応力指数 n 値の異なる二つの領域が見られ、高応力側での n 値は約 3 であるが、低応力側では 1.0 強のごく小さい値を示している。一方、Nb-20Si-5Mo-5Hf-5C 合金だけは $n=5$ 付近の値を示した。Nb₅Si₃ の単相合金の特性についての報告¹⁵⁾の中で Subramannian らは、1473 K での n 値は約 1、活性化エネルギーは 234 kJ/mol で、クリープは Nb の拡散によって支配されていると報告しているが、高応力側では、単相の Nb₅Si₃ は部分的にき裂が発生し伝ばしているため、 n 値が見かけ上高くなると指摘している。さらに、Nb-10Si の 1373 K から 1573 K での n 値は 3~4 で、クリープ速度は Nb₅Si₃ より 1 桁大きいと報告している¹⁶⁾。また、花田らは、1573 K から 1773 K における Nb-20Mo-10W の n 値は 4~5、活性化エネルギーは 655 kJ/mol で、Nb 中の W の拡散に関する活性化エネルギー (653 kJ/mol) に近く、クリープ変形において Nb 中の W の拡散が変形を律速していることを報告している¹⁷⁾。さらに、また著者らが以前に求めた Nb-16Si-10Mo-15W の 1773 K での n 値は 3.2~4.2 であるが、活性化エネルギーは 677 kJ/mol¹⁸⁾ で、上記の Nb 中の W の拡散に関する活性化エネルギーにほぼ等しいことを示した。以上のことから、Nb₅Si₃ の n 値と活性化エネルギーは Nb 固溶体に比べて小さく、Nb_{ss}/Nb₅Si₃ 二相合金では固溶体合金に近い値を示すと考えられる。以上の事実から、一部の合金に認められた $\dot{\epsilon}_m$ の応力依存性における 2 つの領域の低応力側ではシリサイド、高応力側では固溶体がクリープ変形を律速しているものと推測される。また、Hf と C を含む三相合金では、粒界、相境界や Nb_{ss} 内にも炭化物の分散が見られる。この合金は Nb_{ss} や二相合金に比べ n 値が大きく、さらにクリープ変形後のシリサイド中に炭化物の析出が見られ、二相合金とは変形機構が異なるものと考えられる。今後、クリープ変形した後の転位組織などを観察して、さらに考察を深めることが必要である。

3.3 破断面と組織

クリープ破断試験後、試験片を引張軸に対して平行に切断した破断面近傍の BEI による代表的な組織を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a), (b) は応力 60 MPa と 100 MPa で試験した Nb-16Si-5Mo-5W の組織を示す。低応力長時間で破断したものは、組織が大きく塑性変形したことがわかる。また、大きなポイドらしい欠陥が主に二相界面に観察され一方、高応力短時間で破断したもの (b) は、クリープ変形中に負荷応力の影響を受けない試験片のつかみ部の組織 Fig. 1(a) と比較して相違はほとんど見られない。また、Nb-20Si-5Mo-2.5Hf-2.5C のシリサイド中には 1 μm 以下の小さな粒子が見られ、クリープ試験中に析出した炭化物と思われる。Table 2 に示した試験前の組織定量の結果、三相合金のシリサイド中に Hf と C が数%含まれおり、それが試験中のクリープ変形に加速されて析出したものと推測される。

Fig. 8 にクリープ破断面の SEM 写真を示す。Fig. 8(a) と (b) は応力 60 MPa と 100 MPa で試験した Nb-16Si-5Mo-5W の破断面の SEM 写真である。低応力による破断面 (a) では、全般に小さな凹凸や大きな空洞が見られるのに対して、高応力短時間で破断した破面 (b) では固溶体部分に大きな割れが見られる。また Nb-16Si-5Mo-15W (c) は、負荷の途中で破断した試験片破面であるが、脆性の破壊の様相を示し、固溶体部分の粒内割れや界面のはく離が見られる。一方、炭化物が分散した Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C では、全体に小さな凹凸が見られ、固溶体部分の大きな割れは認められない。ただし、局所的には脆性破壊らしき箇所も見られた。

4. 結 言

アーク溶解で作製した Nb_{ss}/Nb₅Si₃ 系合金にて、組織および固溶強化が引張クリープ特性におよぼす影響を研究し、以下の結論を得た。

- (1) Mo に比べて W の添加はクリープ強度を大きく改善する。
- (2) Mo や W の添加量の多い Nb-16Si-5Mo-15W では、1773 K の引張負荷中に脆性破壊を生じたが、Hf と C を添加した合金系では高温の延性が改善され、クリープ破断時間

Fig. 7 BEI images of Nb-based alloys, creep ruptured at 1773 K.

(a) Nb-16Si-5Mo-5W, under 60 MPa. (b) Nb-16Si-5Mo-5W, under 100 MPa. (c) Nb-20Si-5Mo-2.5Hf-2.5C, under 70 MPa.

Fig. 8 SEM images of surface of Nb-based alloys, creep ruptured at 1773 K.

(a) Nb-16Si-5Mo-5W, under 60 MPa. (b) Nb-16Si-5Mo-5W, under 100 MPa. (c) Nb-16Si-5Mo-5W, ruptured during loading. (d) Nb-16Si-5Mo-5W, under 100 MPa.

も著しく延長された。これは炭化物の分散の効果と考えられる。

(3) 炭化物の分散によって Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C は、1773 K, 100 MPa のクリープ破断時間が 500 時間に近く、非常に優れたクリープ特性を示す。

本研究は株式会社超高温材料研究所が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)より受託して実施した研究の一部である。また、本研究の遂行に関し、クリープ試験についての助言および協力をいただいた加藤英二氏に深く感謝します。

文 献

- 1) W.-Y. Kim, H. Tanaka, A. Kasama, R. Tanaka and S. Hanada: *Intermetallics* **9**(2001) 521-527.
- 2) W.-Y. Kim, H. Tanaka, A. Kasama and S. Hanada: *Intermetallics* **9**(2001) 827-834.
- 3) H. Tanaka, W.-Y. Kim, A. Kasama, R. Tanaka and Y. Mishima: *J. Japan. Inst. Metals* **66**(2002) 772-777.
- 4) W.-Y. Kim, H. Tanaka and S. Hanada: *Intermetallics* **10**(2002) 625-634.
- 5) W.-Y. Kim, H. Tanaka and S. Hanada: *J. Mater. Sci.* **37**(2002) 2885-2891.
- 6) H. Tanaka, W.-Y. Kim, A. Kasama, R. Tanaka and Y. Mishima: *J. Japan. Inst. Metals* **66**(2002) 101-106.
- 7) W.-Y. Kim, H. Tanaka, A. Kasama and S. Hanada: *J. Alloy. Compd.* **333**(2002) 170-178.
- 8) D. M. Shah, D. L. Anton, D. P. Pope and S. Chin: *Mater. Sci. Eng. A.* **192**(1995) 658-672.
- 9) R. Gnanamoorthy and S. Hanada: *Scr. Mater.* **34**(1996) 999-1003.
- 10) R. M. Nekkanti and D. M. Dimiduk: *MRS Symp. Proc.* **194**(1990) pp. 175-182.
- 11) M. G. Mendiratta, J. J. Lewandowski and D. M. Dimiduk: *Metall. Trans. A.* **22A**(1991) 1573-1583.
- 12) M. J. Davidson, M. Biberger and A. K. Mukherjee: *Scr. Metall. Mater.* **27**(1992) 1829-1834.
- 13) D. M. Farkas and A. K. Mukherjee: *Mater. Sci. Eng. A.* **222**(1997) 11-27.
- 14) D. M. Farkas and A. K. Mukherjee: *J. Mater. Res.* **11**(1996) 2198-2205.
- 15) P. R. Subramanian, T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta and D. M. Dimiduk: *Scr. Metall. Mater.* **32**(1995) 1227-1232.
- 16) D. M. Dimiduk, M. G. Mendiratta and P. R. Subramanian: *Structural Intermetallics*, ed. By R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, (TMS, Warrendale, PA, 1993) pp. 619-630.
- 17) S. Hanada: *Annual Report on R & D of Technology of Refractory Metals (JUTEMI)* (1998) pp. 75-90.
- 18) *Annual Report on R & D of Technology of Refractory Metals (JUTEMI)* (2000) pp. 60-77.