

称号及び氏名 博士（工学） 垣辻 篤

学位授与の日付 平成 24 年 1 月 20 日

論文名 「Development of the Structural Intermetallic Compounds and Their Composites Produced by Powder Metallurgy Process」  
(粉末冶金的手法による金属間化合物ならびに金属間化合物基複合材料の開発)

論文審査委員 主査 教授 高杉 隆幸

副査 教授 岩瀬 彰宏

副査 教授 中平 敦

副査 教授 松井 利之

副査 准教授 津田 大

## 論文要旨

近年、温室効果ガスによる地球温暖化や化石燃料の枯渇など、人類がこれまでに遭遇したことの無い様な危機に直面している。これら問題を解決するために、材料学的観点からも各方面で精力的に対策が検討されている。例えば、航空機用ジェットエンジン、発電用タービンなどでは、さらなる高効率化のためには現状よりも燃焼温度を上昇させる必要があり、現在使用されている材料では耐熱温度が不十分で、これまでにない新たな軽量耐熱材料の開発が求められている。このような状況の中金属間化合物が着目されており、中でも、構成元素にアルミニウムを含む **Ti-Al** 系、**Ni<sub>3</sub>Al** 系などのアルミナイドは比較的融点が高く、軽量で、高強度・高硬度で耐酸化性に優れることから非常に有望視されている。しかしながら、単相金属間化合物は、室温での延性が乏しい、高温での強度がまだ不十分であるなどの欠点を有しており、実用化を阻害する要因となっている。これら特性を改善する有力な方法として、金属、セラミックスなどを分散させた金属間化合物基の複合材料を作製することが検討されている。

複合材料の作製にはこれまでも種々の方法が提案されてきたが、本研究では、粉末冶金法を採用した。素粉末を原料とし、混合粉末圧粉体の一端に熱エネルギーを与えると、発熱を伴った反応が発生し、生成物が合成されることは燃焼合成反応としてよく知られている。本合成法は、反応時に与えるエネルギーが少なく、短時間で反応が完結するなど省エネルギーであることを特徴としている。さらに、原料粉末に元素粉末や化合物粉末等を容易に混合できる利点を有しており、所定の組成に配合した混合粉末に燃焼合成反応を誘起させると、その場(**in-situ**)で複合材料の合成が可能となる。しか

し、燃焼合成反応によって作製した材料は一般に多孔質となり、構造用材料として使用することが出来ない。従って、本プロセスを用いる際には作製した材料を緻密化する必要がある。本研究においては、**HIP(Hot Isostatic Pressing)**反応焼結法、反応アーク溶解法、パルス通電焼結（放電プラズマ焼結）法の**3**つのプロセスを適用することにより、緻密な金属間化合物基の複合材料を作製した。

本論文は、上述した手法で合成した金属間化合物ならびに金属間化合物基複合材料の組織観察、特性評価を実施し、微細組織の解明、さらには延性、靱性ならびに強度等機械特性改善指針の確立を目指したもので、以下に概要を述べる**6**つの章から構成される。

第**1**章では本研究の背景となる事項を概観すると共に、本研究の目的を述べた。

第**2**章では、近年特に軽量耐熱材料として着目されている**TiAl**金属間化合物の**HIP**反応焼結法による作製についての結果を述べた。実用化が期待されている**TiAl**金属間化合物は、**TiAl**( $\gamma$ )相と**Ti<sub>3</sub>Al**( $\alpha_2$ )の**2**相からなり、この組織を制御することにより機械特性が変化することが知られている。そこで、複合化前の**TiAl**単相材に関し、**Al**含有量(**45at%~55at%**)ならびに、**HIP**温度(**1273K~1573K**)を変化させた際の組織と機械特性について調査すると共に、反応過程についての検討を行った。その結果、**1473K**以上の温度において、 $\gamma$ と $\alpha_2$ の**2**相組織となること、その組織が**HIP**温度ならびに組成によって制御可能で有り、それに伴って、機械特性が変化することを明らかにした。特に、**1473K**の**HIP**反応焼結において、 $\alpha_2$ 相が粒状となる**Duplex**組織が形成され、その粒径が原料の**Ti**粉末粒径に依存することを明確にした。以降、本組織が**HIP**反応焼結による特有な組織であることから、**1473K**での**HIP**処理を複合材料作製の際の基本条件とした。

引き続き、原料に粉末を使用する利点を生かして、第**3**の原料粉末として**BN**および**C**を添加して、**TiAl**基複合材料の**in-situ**合成を試みた。前者では**Ti<sub>2</sub>AlN**ならびに**TiB<sub>2</sub>**が、後者では**Ti<sub>2</sub>AlC**が分散した複合材料が作製出来、これらの粒子が分散することにより**TiAl**の強度の向上が図れることを示した。

第**3**章では、燃焼合成反応後の緻密化について、新たに開発した反応アーク溶解法の有効性を検証した。反応アーク溶解法とは、原料粉末圧粉体をアーク溶解炉中にて試料と電極間で発生する放電により燃焼反応を誘起し、引き続き電圧を印加し続けることにより試料を溶解して緻密化する方法である。本法において、アーク溶解中にはマトリックス相は熔融するが、燃焼合成反応により生成した分散相はその融点には達していないため溶解しない。そのため、分散相は凝固時に核生成サイトとして作用し、微細で均一な組織が形成され、第**2**相の分散効果と相まって、**TiAl**の強度、破壊靱性値等を向上させることに有効であることを示した。さらに、複合材料化と同時に**TiAl**マトリックスへの元素添加による特性改善も試みた。**Cr**を**2mol%**添加したところ、無添加のものと比較して、機械特性がさらに向上することを示した。

また、原料の**Ti**粉末に**Ni**を無電解メッキ法により被覆したところ、作製された**TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC**複合材料の耐酸化性が向上することを見いだした。これは、無電解メッキ時に不純物として混入する**P**および**Cl**が**TiAl**マトリックスの耐酸化性向上に寄与していることが示唆された。

さらに、**TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC**複合材料の耐摩耗性向上を目指して、マトリックスへの**W**添加を試みた。その結果、マトリックス中に、**Ti<sub>2</sub>AlC**の他に**Ti<sub>2</sub>AlW**相が分散することにより摩耗減量を低減させることに成功した。

第**4**章では、**Al<sub>3</sub>Ti**についての検討を行った。本化合物は**Ti-Al**系金属間化合物のうち、**Al**含有量

が最も多いことから軽量で耐酸化性に優れているが、結晶構造が正方晶の  $D0_{22}$  型と比較的複雑であるために塑性変形能が乏しく、実用化を阻む要因となっていた。ここに **Ni, Fe, Cr, Mn** 等を添加することにより、対称性の高い立方相の  $L1_2$  型結晶構造に変態し、わずかではあるが塑性変形能を有するようになることが知られている。本研究では、 $Al_3Ti$  への **Cr** 添加による結晶相変換と同時に、反応アーク溶解法による複合材料の **in-situ** 合成による機械特性の改善を試みた。作製した複合材料は  $L1_2-(Al,Cr)_3Ti$  マトリックスに  $Ti_2AlC$  および  $Ti_2AlN$  が分散したものである。第 3 章で明らかにしたのと同様、反応アーク溶解後の凝固時に分散相が結晶粒の核成長サイトとして寄与することから、微細、均一な組織が実現でき、強度と延性の両方の向上に寄与することを明らかにした。特に靱性の向上は微細結晶粒の実現ならびに第 2 相の分散の効果によりクラックの伝播が阻害されることが主たる要因であることを示した。

第 5 章では  $Ni_3Al$  系金属間化合物として  $Ni_3Al-Ni_3V$  擬 2 元系合金を対象とした。本合金は、矩形状の初析  $Ni_3Al(L1_2)$  相と **Ni** 固溶体相である  $Al(fcc)$  相からなるミクロンサイズの上部複相組織と、 $Al$  相から共析反応によって生成したサブミクロンサイズの  $Ni_3Al$  相と  $Ni_3V$  相で構成されるチャンネル状の下部複相組織とが 2 重に階層化した組織 (2 重複相組織) を呈することを特徴とし、高温強度と延性を兼備する新規耐熱材料である。まず、**Nb** ならびに **Ti** を添加した  $Ni_3Al-Ni_3V$  擬 2 元系合金の  $Al$  含有量を変化させたものをアーク溶解法により作製し、 $Al$  量ならびに元素添加が 2 重複相組織ならびに硬さに及ぼす影響について検討した。その結果、 $Al$  量が増加すると 2 重複相組織中の初析  $L1_2$  相が増加し、逆にチャンネル領域は減少する。このとき、初析  $L1_2$  相の減少 (チャンネル領域の増加) に伴い硬さが増加した。さらに、初析  $L1_2$  相とチャンネル領域との界面も硬さ向上に寄与し、この界面の面積が最大となる組成の合金において、複合則によって期待される以上の硬さが発現されることを見いだした。

以上の結果より、引張強度特性が良好であった  $Ni_{75}Al_{7.5}V_{15}Nb_{2.5}$  組成 (at%) について、素粉末混合体を原料とする作製法について検討した。本組成の焼結にはパルス通電焼結法を適用した。全ての焼結温度で緻密な焼結体が作製でき、 $1273K$  以上の焼結で  $Ni_3Al$  と  $Ni_3V$  の 2 相のみから構成されること、焼結後に  $1553K$ 、 $3h$  の均質化熱処理を施すことにより、低温で焼結した試料では相変態に伴う気孔が発生するが、 $1373K$  焼結材では、気孔発生を抑制しつつ、これら 2 相が規則化して本合金特有の 2 重複相組織が観察され、粉末冶金法により、健全な  $Ni_3Al-Ni_3V$  系 2 重複相合金が作製可能であることが示された。

第 6 章では各章の結果を総括した。

以上、本研究では粉末材料を原料とし、燃焼合成反応法を利用した金属間化合物ならびに金属間化合物基複合材料の作製に成功し、**HIP** 反応焼結法、反応アーク溶解法ならびにパルス通電焼結法などの多彩なプロセス技術が適用可能であることを明確に示した。さらに、作製した複合材料は、用いたプロセス応じた組織を呈し、かつこれらの組織制御が可能であることを示した。これにより、単相金属間化合物と比較して、強度、延性、破壊靱性値、耐摩耗性等の機械的特性が向上した金属間化合物基複合材料の創成が可能であることが示された。これらの成果は、今後金属間化合物の実用化に向けて有用な作製プロセスとなり、現在使用されているエンジン部材にとどまらず、次世代クリーンエネルギー関連分野における材料作製において必要となる重要な指針を与えている。

## 審査結果の要旨

本論文は、新規な耐熱材料である金属間化合物ならびに金属間化合物基複合材料を粉末冶金法により作製するプロセスと力学特性評価に関する研究をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

- (1)  $\text{TiAl}$  ならびにそれと  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlW}$ ,  $\text{TiB}_2$  等との複合材料を HIP 反応焼結法および反応アーク法により合成し、健全な粉末固化体が得られることを微細組織観察から明らかにした。また、適切な HIP 温度や合金組成を選択することにより強度や破壊靱性等の機械的特性に優れた微細組織を形成させることができた。
- (2)  $\text{L}_{12}$  型  $(\text{Al,Cr})_3\text{Ti}$  ならびにそれと  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  あるいは  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  硬質粒子との複合材料を反応アーク法により合成し、組織の微細化と均一性が実現され、硬質粒子の存在が強度や延性の向上に寄与することを明らかにした。また、複合材料においては、硬質粒子の分散がクラックの伝搬を抑制することにより靱性の向上が図られることを明らかにした。
- (3)  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$  系複相金属間化合物をパルス通電合成反応により焼結合成した後、適切な熱処理条件を付与することにより、本金属間化合物に優れた高温力学特性をもたらす特有な「2重複相組織」、すなわち、ミクロンサイズとナノサイズからなる  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相が  $\text{Ni}_3\text{V}$  相と2重に階層化した複相組織が形成されるとともに、気孔が少なく真密度に近い健全な金属間化合物を作製することに成功した。それにより、溶解鑄造法で作製したものと同等以上の優れた力学特性を有する金属間化合物の作製に成功した。

以上の諸成果は、健全な金属間化合物ならびに金属間化合物基複合材料が主要な粉末冶金法により製造可能であることを明らかにしたものである。また、これにより、溶解鑄造法により製造した単相金属間化合物と同等あるいはそれ以上の機械的特性を有する金属間化合物基複合材料の創成が可能であることを示した。これらの成果は、今後の金属間化合物の実用化に向けて有用な作製プロセスとなり得る重要な指針を与えるのみならず構造用金属間化合物分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。学位論文審査委員会は、本論文の審査および学力確認試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。