

氏 名	熊 谷 達 夫		
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 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) 材料加工学専攻		
学 位 論 文 題 目	組織制御した Nb-Al 系金属間化合物の高温変形		
指 導 教 官	東北大学教授 花田 修治		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 及川 洪 東北大学教授 池田 圭介		

論 文 内 容 要 旨

現在までに構造用材料として数多くの金属材料が開発・応用されているが、今日の科学技術の進歩に伴い、これら構造用材料に要求される性能は益々過酷なものとなってくる。従って今後の科学技術の発展は優れた特性を持つ金属材料の開発が重要な鍵を握っていると考えられる。特に高温構造用材料の分野では、高温強度、耐酸化性、耐食性、耐クリープ特性に優れた金属間化合物が注目されており、 $L1_2$ 型金属間化合物 Ni_3Al を強化相とする Ni 基超合金は現在、既に実用化段階に入っている。しかしながら Ni 基超合金は融点の関係上、1273K を越える高温になると強度が大きく低下するため構造用材料として十分な強度が得られないのが現状である。そこで1273K以上の高温でも高強度を持つ Ni 基超合金に代わる新しい耐熱構造用材料が求められている。本論文は高融点金属間化合物を有する二元系合金のうち特に優れた特性を持つと期待される Nb-Al 二元系合金にに着目し、高温構造用材料として必要とされる特性のうち最も重要なファクターである高温強度及び塑性変形能について調べ、Ni 基超合金に代わる次世代の耐熱合金となる得る可能性があるかどうかについて検討を行ったものである。本論文は 6 章からなっており、第 1 章は序論で第 6 章は総括である。第 2 章から第 5 章が本論である。以下に各章の内容について簡単に示す。

第 1 章では本論文の意義ならびに目的について述べている。

第 2 章では Nb-Al 二元系合金に存在する Nb_3Al 、 Nb_2Al 、 $NbAl_3$ の 3 種類の金属間化合物に着目し、合金作製法として比較的簡便なアーク溶解法によって Nb_3Al 合金ならびに Nb_2Al - $NbAl_3$ 共晶合金を作製し、得られた試料の組織について観察を行い、今までに提案されている Nb-Al 二元

系状態図との適合性について検討を行った。

2123K×168hの均質化熱処理を施した Nb₃Al 合金の組織について光学顕微鏡観察ならびに XRD 解析を行った結果、公称組成が Nb-25at.%Al の場合に Nb₃Al 単相に近いものとなっており、組織形態は微細粒と粗大粒が混在した組織で、結晶粒の形状も等軸粒に近いものから柱状粒のものまでかなりばらつきの大きいものとなっていた。Nb-28at.%Al の公称組成の場合、初晶に対応した Nb₃Al 粒が認められ、それらの間は包晶反応によって生成された Nb₃Al-Nb₂Al 二相組織となっていた。Nb-22at.%Al の公称組成の場合、massive transformation によって生成された微細な Nb₃Al-Nbss (Nb solid solution) の二相組織からなっていた。以上の様に Nb₃Al 粒は粒径ならびに形状にかなりばらつきがあり、均質で微細な Nb₃Al 粒をアーク溶解で作製するのは困難であることが分かった。また全ての試料について熱応力によると思われる macro-あるいは micro-crack が発生していた。一方、Nb₂Al-NbAl₃ 共晶合金の場合、Nb-57.8at.%Al の公称組成において初晶の無い健全な共晶組織となっており、この組成よりも Nb-rich あるいは Al-rich である Nb-54.8at.%Al, Nb-60.8at.%Al のいずれの場合も各々 NbAl₃, Nb₂Al と思われる初晶が生成されていた。しかしながら Nb₂Al-NbAl₃ 共晶合金の場合も熱応力によると思われる macro-あるいは micro-crack が導入されていた。今までに提案されている Elliott と Jorda らによる 2 種類の Nb-Al 二元系状態図との適合性については、Nb₃Al 単相領域ならびに Nb₂Al-NbAl₃ 共晶領域における組織との対応関係を考慮すると、Jorda らによる状態図が妥当であると考えられた。以上の様に Nb₃Al 合金、Nb₂Al-NbAl₃ 共晶合金のいずれの場合も簡便なアーク溶解法では crack が無く、さらに均質で微細な組織を持つ試料を作製するのは困難であることが示された。

第 3 章では第 2 章で示されたように簡便なアーク溶解では熱応力により macro-あるいは micro-crack の無い均質で微細な組織を持つ Nb₂Al-NbAl₃ 共晶合金を作製することは困難であるため、浮遊帯域溶融装置を用いて凝固条件をコントロールし、均質で欠陥の無い一方向凝固 Nb₂Al-NbAl₃ 共晶合金の作製を試み、高温強度ならびに変形挙動について検討を行った。その結果、成長速度が 1 mm/h といった凝固条件において crack の無い試料を得ることができた。この際に得られた組織は Nb₂Al のマクリクス中に成長方向に沿って NbAl₃ が繊維状に配列した *in situ* 複合材料の組織となっていた。またこれら二相の間には結晶学的な相関関係がみられ、TEM 観察の結果、優先成長方向として $\langle 001 \rangle \text{NbAl}_3 \parallel \langle 001 \rangle \text{Nb}_2\text{Al}$, 成長方向に平行な面として $\{110\} \text{NbAl}_3 \parallel \{100\} \text{Nb}_2\text{Al}$, $\{100\} \text{NbAl}_3 \parallel \{100\} \text{Nb}_2\text{Al}$ となっていた。このような結晶学的な相関関係をもつ一方向凝固共晶合金を成長方向に沿って圧縮試験を行った結果、歪速度が $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合、1373K 以上の温度領域で塑性変形可能となり、1373K では 800MPa, 1573K においても 400MPa といった Ni 基超合金では得られない非常に高い降伏強度を示した。塑性変形可能な 1573K において変形組織の観察を行った結果、NbAl₃ 中には $[110]$, $[100]$ $\{100\}$ のすべり系をもつ転位が見られ、Nb₂Al 中には $[100]$, $[010]$, $[110]$ に沿った sequence faults が観察された。また NbAl₃ 中には回復を示す数多くのサブバウンダリーや転位のネットワークが確認された。以上のことから Nb₂Al-NbAl₃ 共晶合金を一方向凝固することにより欠陥の無い均質で微細な繊維状の組織を持つ試料を作製することができ、これらの試料は 1273K を越える温度領域においても十分な強度を持ち、Ni

基超合金よりも優れた高温強度特性を持つことが示された。

第4章ではNb-Al二元系金属間化合物の中で最も高い融点を持つ Nb_3Al に着目し、第2章で示したように簡便なアーク溶解法では試料作製が困難であるため、液体浸透法を用いて組織制御を行った Nb_3Al 単相合金の作製を試みた。また塑性変形能を向上されるために Nb_3Al 中に延性に富むと思われるNbssを微細に分散させた Nb_3Al -Nbss二相合金も作製し、これらの合金の高温強度ならびに塑性変形能について調べ、さらに変形機構について検討を行った。液体浸透法による Nb_3Al 単相、 Nb_3Al -Nbss二相合金の作製方法としては、まず最初に $-200+250$ mesh ($59\sim 118\ \mu\text{m}$)のNb粉末をシリコンゴム・チューブ中に充填しCIPによってNb圧粉体を作製する。これを $2523\text{K}\times 600\text{s}$ で焼結した後、溶湯Al中に浸漬し、Ar-gasで加圧しNb圧粉体中にAlを完全に浸透させる。このNbとAlの複合体に押し出し加工を施した後、 $1573\text{K}\times 168\text{h}$ の拡散熱処理によって最終的に目的の Nb_3Al 単相、 Nb_3Al -Nbss二相合金を作製した。本研究では Nb_3Al は、NbとAlの相互拡散によって生成されるので、 Nb_3Al 以外の金属間化合物である Nb_2Al や $NbAl_3$ の生成を防ぐには、できるだけ拡散熱処理前のNbとAlの厚さを小さくする必要がある。そこで本実験はMultiplying等によって加工度の向上を試みた。このようにして作製した Nb_3Al 単相試料の組織は粒径約 $10\ \mu\text{m}$ 程度の等軸粒となっており、Nbssを微細に分散させた Nb_3Al -Nbss二相合金の場合、 Nb_3Al マトリクス中に押し出し方向に沿ってNbssが繊維状に配列した組織となっていた。圧縮試験を行った結果、歪速度が $1.8\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ の場合、 Nb_3Al 単相は 1373K 以上で塑性変形可能となり、 1373K で 1500MPa 、 1573K でも 700MPa といった非常に高い高温強度を示した。Nbssを分散させることで降伏強度はNbssの体積率の増加とともに減少するが、 Nb_3Al -35vol.%Nbssの場合、 1573K で 300MPa とNi基超合金に比べて充分高い降伏強度を示し、さらに延性-脆性遷移温度(DBTT)を低温側へシフトさせることができた。これらの合金の真応力-真歪曲線には、高歪領域において定常状態が現れるが、変形後の組織観察を行った結果、これらの定常変形は Nb_3Al 単相の場合は動的再結晶に、 Nb_3Al -Nbss二相合金の場合は動的回復に関係づけられていることが分かった。以上のように Nb_3Al は非常に優れた高温強度特性を示し、Nbssを微細に分散させることで塑性変形能の改善が可能であり、また変形挙動としては、 Nb_3Al 単相の場合は動的再結晶、 Nb_3Al -Nbss二相合金の場合は動的回復により、高歪領域において定常状態が現れることが明らかにされた。

第5章ではいずれも高融点金属間化合物である Nb_3Al と Nb_2Al の2相からなる Nb_3Al - Nb_2Al 合金を、第4章と同様に液体浸透法を用いて作製し、高温強度ならびに塑性変形能を調べ、変形機構について検討を行った。得られた組織は、粒径約 $10\ \mu\text{m}$ の等軸粒からなる Nb_3Al マトリクス中に、粒径約 500nm の非常に微細な Nb_2Al の等軸粒が均質に分散した組織となっていた。また Nb_2Al は押し出し方向に沿って繊維状に配列していた。圧縮試験の結果、高温降伏強度は Nb_2Al を分散させることによって Nb_3Al 単相よりも低下し、DBTTについては Nb_2Al に関係なく一定となっていた。このように Nb_2Al が含まれることで高温強度特性が低下したのは、変形組織の観察の結果、 Nb_3Al と Nb_2Al の相界面すべりによるものであることが推測された。以上のことから本研究で作製した Nb_3Al - Nb_2Al 二相合金における高温強度は、Ni基超合金よりも高いが、 Nb_2Al 単相と

比べると低下しており、 Nb_2Al の複合化による Nb_3Al の高温強度特性の改善は期待できないことが示された。

第6章では総括を示している。

以上要するに、本論文ではNi基超合金に代わる次世代の高温構造用材料としてNb-Al二元系合金を取り上げ、簡便なアーク溶解法では組織制御が困難であるため、 $Nb_2Al-NbAl_3$ 共晶合金については一方向凝固により組織制御を行い、一方、 Nb_3Al 単相、 $Nb_3Al-Nbss$ 二相合金、 Nb_3Al-Nb_2Al 二相合金については液体浸透法により組織制御を行って均質で欠陥の無い健全な試料作製に成功し、さらにこれらの合金の高温強度特性はNi基超合金よりも優れていることを明らかにした。高温構造用材料として実用化を考えた場合、高温強度や塑性変形能の他に耐クリープ特性、耐酸化性、耐疲労特性などについて検討を行う必要がある。本実験により、Nb-Al二元系合金において、高温強度という点で最も優れているのは Nb_3Al 単相であり、 Nb_3Al 中にNbssを分散させることで塑性変形能の改善が可能であるということが示された。しかしながら耐クリープ特性、耐酸化性、耐疲労特性というファクターを考慮した場合、一方向凝固 $Nb_2Al-NbAl_3$ 共晶合金は Nb_3Al 単相あるいは $Nb_3Al-Nbss$ 、 Nb_3Al-Nb_2Al 二相合金よりもAl含有量が多く、 Nb_2Al と $NbAl_3$ の間には結晶学的な相関関係が存在することから優れた特性を示すと考えられる。これらは今後の重要な研究課題であるが、本論文はNb-Al二元系金属間化合物がNi基超合金に代わる次世代の高温構造用材料として、大きな可能性を持つことを示したものであり、工学的に重要な意義を有するものと思われる。

審査結果の要旨

本論文はNi基超合金に代わる高温構造用材料として融点が高く、比重がNi基超合金よりも小さいNb-Al二元系合金に着目し、高温強度ならびに変形挙動についてまとめたものであり、全編6章よりなる。

第1章は序論であり本研究の意義と目的について述べている。

第2章は、アーク溶解により作製したNb-Al合金の組織観察ならびにこれまでに提案された二元系状態図との比較検討を行い、Jordaらの状態図が妥当であることを示している。

第3章では、凝固条件を変えて一方向凝固させることにより組織制御した $Nb_2Al-NbAl_3$ 共晶合金の高温圧縮強度ならびに変形組織について述べている。1 mm/hの成長速度で一方向凝固させることにより、 Nb_2Al マトリクス中に $NbAl_3$ が繊維状に配列した*in situ*複合材料が得られ、この共晶合金は、1673Kの高温で歪速度が $1.8 \times 10^{-3} s^{-1}$ の場合、250MPaというNi基超合金では得ることのできない高温強度特性を示すことを明らかにした。

第4章では、液体浸透法を用いて組織制御した Nb_3Al 単相ならび $Nb_3Al-Nbss$ (Nb固溶体)二相合金の高温強度ならびに塑性変形挙動について述べている。 Nb_3Al 単相は、歪速度が $1.8 \times 10^{-3} s^{-1}$ の場合、1573Kでも700MPaという非常に高い降伏強度を示した。 $Nbss$ を分散させることによって降伏強度は低下するが、Ni基超合金よりも充分高い値を示し、さらに延性-脆性遷移度を低温側にシフトさせることができる。また変形挙動については Nb_3Al 単相合金は動的再結晶により、 $Nb_3Al-Nbss$ 二相合金の場合は動的回復により高歪領域で定常状態が現れることを示した。

第5章では、第4章と同様に液体浸透法を用いて作製した Nb_3Al-Nb_2Al 二相合金の高温強度ならびに変形挙動について述べている。 Nb_3Al 中に Nb_2Al を分散させることによって降伏強度は低下するが、この原因として Nb_3Al と Nb_2Al の相界面すべりを示唆している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、Ni基超合金に代わる次世代の高温構造用材料としてNb-Al二元系合金に注目し、一方向凝固による $Nb_2Al-NbAl_3$ 共晶合金、液体浸透法による Nb_3Al 単相、 $Nb_3Al-Nbss$ および Nb_3Al-Nb_2Al 二相合金の高温強度ならびに塑性変形挙動について検討し、優れた高温強度特性を明らかにするとともに、その変形機構について考察したものであり、材料加工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。