

氏名	のむら なおゆき 野村 直之
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成11年3月25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）材料加工学専攻
学位論文題目	超高温耐熱材料 Nb-Mo-TiC 合金の開発と評価
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 渡辺 龍三 東北大学教授 丸山 公一

論 文 内 容 要 旨

Ni 基超合金に代わる新しい耐熱合金の開発を目指し、これまで数多くの材料系が研究されてきた。これらに関する最近の研究は主に複合材料に関する研究であり、金属や化合物単相では不可能な特性を複合化により互いに補うというものである。複合化の方法には多様な方法が存在し、どの特性を重視するかでマトリックスが選択され、第二相が決定される。あるいは多相化によりさらに機能の分担を図ることも考慮に入れられる。特に、高温強度特性と室温韌性という半ば相反する特性を同時に満たすためには、複合・複相化は有望な方法である。

高温での優れた強度が期待される金属間化合物基合金に関する研究では、アメリカでは、NiAl、MoSi₂、NbCr₂ をベースとする合金開発が進められ、現在では Mo₃SiB₂ 三元系合金に関する研究が行われている。一方、日本では融点は低いものの比強度に優れた TiAl 基合金、および国家プロジェクトとして Nb₃Al 基合金の開発が行われてきた。TiAl の例を除き、その他の合金は延性相との複合化により室温韌性の向上が図られ、高温強度との両立に向けて研究が行われている。

本研究においては、上記の化合物以上の融点(3340 K)を有し、高強度かつ低比重(4.9 Mg/m³)という特性を持つ炭化チタン(TiC)に注目した。TiC は室温で脆性的であるため、室温韌性を改善する必要がある。その改善法として延性相との複合化による高靱化手法(Ductile phase toughening)を利用することを念頭に置いた研究を行った。その中で超高温下での使用を考慮した結果、Nb-Mo-TiC 系合金に注目した。この合金系において、超高温下における組織の熱的安定性、高温クリープ強度、破壊韌性といった、高温構造材料に必要な不可欠な特性を満たす材料を開発および評価することを目的としている。その中で得られた結論を以下に示す。

第1章は序論である。高温構造材料の研究の歴史を踏まえた上で、現在までの研究の流れやガスタービンに要求されている特性についてまとめている。その中で Nb-Mo-TiC 合金の開発に至った経緯および目的について述べている。

第2章では、TiC の固溶強化を用いた高温強度の向上と室温韌性改善を念頭に置いた Nb-Mo-40TiC 合金の作製を試みた。脆性相と延性相を複合化させる方法としては、熱的安定性を重視した *in-situ* で延性相を導入する方法を選択し、その組織および熱的安定性を調査するとともに本合金系の構成相およびそれらの組成を調査した。その結果、高 Mo 濃度を有する試料において、共晶組織が出現するが、Nb の組成が増加するに従い、共晶組織は消失した。また熱処理により TiC 中に微細な bcc 相の析出が起こる。この析出は TiC の相境界が高温側で非化学量論組成（炭素欠損側）にシフトし、低温側では逆に化学量論組成に近づくため生じると考えられる。この bcc の析出は TiC の韌性改善に寄与するものと考えられる。組織の安定性については Nb-40TiC は熱処理によりこの析出相が粒成長を起こすものの、他の Mo を含む合金においては明瞭な粒成長は行われず、Mo を含む合金においては高温環境下においても組織変化が少なく安定に保たれる。各合金の TiC 相の組成を調査した結果、Nb は Mo より TiC 中に固溶し易い傾向がある。また TiC 相の境界は、Mo が固溶することにより金属と炭素の比率が 1 : 1 の化学量論組成に近づくことが明らかとなっ

た。TiC の高温強度は化学量論組成側が優れているため、Mo の添加は組織の安定化とともに高強度化にも有効であることが組織と状態図の調査から明らかとなった。

第 3 章では、第二章によって作製された Nb-Mo-TiC *in-situ* composite の機械的性質に関する調査、特に破壊に対する抵抗および合金の高温強度特性を調査した。ビッカース試験においては TiC をマトリックスとし、bcc 固溶体を分散させた場合の破壊抵抗を評価した。その結果、TiC 中におけるクラック進展抵抗において、bcc 相の析出によりクラックの進展距離は半分以下となった。このことは、本合金はもとより、TiC 基セラミックスの高靱化手法として有効な方法である。最も高いクラック進展抵抗を示したのは Nb-40TiC 合金であり、Mo の添加量が増加するにつれてクラックの距離が増加し、クラック進展抵抗が低下する。これはクラック進展抵抗となる延性相の大きさに依存するためである。高温強度特性においては、Nb-Mo-40TiC 合金は W-Re-ThO₂ 合金を上回る特性を有する。特に Nb-40Mo-40TiC および Mo-40TiC は TiC 単相合金の強度を上回ることが示され、特に Mo を多く含む組成を有する合金は高温構造材料として有望であることが示唆された。以降の章では、Nb-40Mo-40TiC と Mo-40TiC 合金を中心に研究を行った。

第 4 章では、粉末冶金法の高温構造材料への適用を視野に入れた研究を行った。タービンブレードを高温環境下にて使用することを考えた場合、それを固定するディスク部も高温・高応力下に晒されるため、それに耐えうる大型部品を作製するプロセスを考慮する必要がある。本章では粉末冶金的手法の中でも比較的簡便な、粉末混合からホットプレス法を用いて Mo-40TiC および Nb-40Mo-40TiC の作製を行った。その組織は Mo 固溶体と TiC から構成される等軸な二相組織であった。この二つの試料組織形態は大きく異なることが知られた。Nb の添加により、Nb 粉末を介して 2-3 μm 程度の Mo 固溶体を TiC 中に分散させた組織となった。しかし、鑄造材の平衡組成と比べると、Mo は十分に TiC 中に固溶しないことが明らかになった。Nb の添加は焼結体の密度を向上させ、内部欠陥の軽減に効果的であることから信頼性の高い焼結材料の作製が可能となった。室温から 1973 K までにおける圧縮特性を評価したところ、Mo-40TiC 合金の高温における流動応力の低下も Nb の添加により改善された。粉末冶金法による試料の作製を考慮する場合、Nb の添加は、作製及び強度特性の双方に効果的であることが示された。

第 5 章では、これまでに優れた高温強度特性を有することが明らかとなった Nb-40Mo-40TiC と Mo-40TiC 合金のクリープ強度特性を調査した。さらに、クリープ強度に対する組織の影響を調査するため、一方向凝固による試料の作製を行い、クリープ試験に供した。試料の組成は二種類であり、プロセスを含めて計六種類の試料に対してクリープ試験を行い、クリープ強度特性を評価した。その結果、一方向凝固法を用いた試料の組織は、鑄造材に比べて粗大になることが知られた。鑄造材および一方向凝固材のクリープ曲線の形状やクリープ強度においては、両者に大きな差は現れなかった。しかし、ホットプレス材のクリープ曲線では加速域が観察され、クリープ強度は一方向凝固材やアーク溶解材よりも低く、特に低応力側で低いことが明らかになった。この低いクリープ強度の原因は粒界破壊によるものと考えられるが、Nb 添加によりこの加速域が抑制される。アーク溶解材の応力と最小ひずみの関係は二つの領域に分けられ、低応力側の変形は TiC 中の転位クリープにより変形が支配されていると考えられた。1773 K における Nb-40Mo-40TiC 一方向凝固材のクリープ強度は、1373 K における Ni 基超合金 PWA1480 のクリープ強度に匹敵し、高温での優れたクリープ特性を有することが示された。

第 6 章では、高温強度特性と破壊靱性がバランスされる必要があるとの観点から、室温における破壊靱性の調査を行った。これらの複合材料は金属とセラミックスの複合材料であることから、高い破壊靱性を兼ね備える可能性がある。それと同時に、その改善法についての検討を行うため、破壊靱性に対する組織の影響を主に調査した。その結果、TiC は Nb や Mo と複合化することにより、破壊靱性が改善されることが明らかとなった。特に Mo-TiC 合金の破壊靱性は Mo 相の体積率を変化させることよりも Mo 相の厚さを増加させることにより向上する。この結果は、強化相である TiC の体積分率を変化させずに組織形態を変化させることで破壊靱性を向上させることが出来るということを示しており、本合金系の開発を考える上で重要な結果である。一方向凝固により作製した Mo 相の厚さは 4.2 μm と厚く、クラック進展に対してブリッジングを起こしており、大きな抵抗となっていると考えられる。相間隔の狭い Mo 相においてはブリッジングは観察されず、必ずしも高靱化には効果的ではないことが明らかになった。

第 7 章は、各章の結論をまとめて総括としている。超高温耐熱材料としての Nb-Mo-TiC 合金の設計に関する指針を与えている。Nb-Mo-TiC 四元系合金では Mo 側の組成において高温における組織の安定性と、優れたクリープ強度が両立する可能性がある。破壊靱性に関しては固溶体相の間隔を制御するプロセ

スの確立が必要である。本研究においては、Mo 固溶体の体積分率を制御せず、その組織形態を変化させることにより破壊靱性を向上させることができ、一方向凝固した Mo-40TiC 合金においては破壊靱性値にして $13.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ という高い値を有することが明らかになった。クリープ強度自体も 1773 K 付近において 1373 K における Ni 基超合金に匹敵する。耐酸化という面において 1773 K 付近でも十分に耐用出来るコーティング材が開発されれば、超高温構造材料として有望な合金であると言える。

本論文では Nb-Mo-TiC 合金の超高温材料としての開発および評価を行い、さらに最適化への方策を示した、という点で重要な意義を有するものである。

審査結果の要旨

Ni 基超合金を超える温度域で使用できる耐熱合金の開発を目指し、これまで数多くの材料系が研究されている。研究における最も重要な課題は高温強度特性と室温靱性を同時に満足させることである。本論文は、高融点、高強度かつ低密度という特性をもつ炭化チタン(TiC)を強化相として、高融点 bcc Nb-Mo 固溶体を延性相とした Nb-Mo-TiC 系 *in-situ* 複合材料を種々のプロセスで作製し、高温での組織安定性、高温クリープ強度、室温靱性という高温構造材料に必要な不可欠な特性を評価したもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、高温構造材料の研究背景および要求される特性をまとめている。

第 2 章では、Nb-Mo-40TiC *in-situ* 複合材料のアーケ溶解法による作製と評価を行い、Mo を含む合金においては高温環境下においても組織が安定であり、高強度化が達成されることを示している。

第 3 章では、アーケ溶解法により作製した Nb-Mo-TiC *in-situ* 複合材料の機械的性質を調査し、TiC 中におけるインデンテーションクラック進展距離は bcc 相の析出により半分以下になること、Nb-40Mo-40TiC および Mo-40TiC の高温強度は TiC 単相合金を上回ることを明らかにしている。

第 4 章では、粉末冶金法による Nb-Mo-TiC *in-situ* 複合材料の作製と評価を行い、ホットプレスによる焼結が有効であること、Nb の添加は内部欠陥の減少および高温強度の向上に効果的であることを指摘している。

第 5 章では、Nb-Mo-TiC *in-situ* 複合材料のクリープ強度特性を評価し、一方向凝固材の 1773K におけるクリープ強度は著しく高く、1373K における Ni 基超合金のクリープ強度と同程度であること、粉末材のクリープ強度は一方向凝固材やアーケ溶解材よりも低いことを明らかにしている。

第 6 章では、高温で高強度を示す Nb-Mo-TiC *in-situ* 複合材料の室温における破壊靱性評価を行い、Nb や Mo と複合化することにより TiC の破壊靱性が向上すること、特に Mo-TiC *in-situ* 複合材料では破壊靱性が Mo 相の厚さに依存することを検証している。これらは新しい知見であり、高く評価できる。

第 7 章は各章の結論をまとめ、総括としている。

以上要するに本論文は、Nb-Mo-TiC 4 元合金を用いて TiC/bcc 固溶体 *in-situ* 複合材料を作製し、組織を制御することにより超高温耐熱材料に必要とされる優れた高温強度と室温靱性を両立させられることを実証したもので、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。