

氏名	鷺見新一
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)材料加工プロセス学専攻
学位論文題目	パルス通電加圧法により作製した耐熱複合材料の超音波映像評価
指導教官	東北大学教授 渡辺 龍三
論文審査委員	主査 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 川崎 亮

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

本章では、研究の目的、背景および研究手法などを述べた。すなわち、非破壊評価法の概要を述べ、超音波映像法が耐熱複合材料の非破壊内部評価に適していることを示した。さらに、耐熱材料製造法としての粉末冶金法と各種の焼結法の概要を述べ、パルス通電加圧焼結法が耐熱複合材料の製造に最適であることを明らかにした。

本研究では、超音波映像法を耐熱複合材料の非破壊内部評価に適用することによって、優れた耐熱複合材料の製造技術の確立を目指した。耐熱複合材料の非破壊内部評価には超音波映像法が適しており、これら耐熱複合材料の作製にはパルス通電加圧焼結法が適していると考えられた。そのために必要な金属-セラミックスの傾斜機能材料、金属間化合物焼結体およびそれら同士の接合体、高融点金属材料の接合体などをパルス通電加圧焼結法で作製した。それらの耐熱複合材料を実用し、役立てるために不可欠な技術課題である積層界面、マトリックスの結晶粒径の差、接合界面、割れや剥離などについて、超音波映像法による検査と、X線回折や光学顕微鏡、強度試験などによって、優れた耐熱複合材料の製造のための総合評価技術を確立を図った。

### 第2章 超音波映像法による非破壊内部評価条件の決定

材料の非破壊内部評価に優れた特徴を示す超音波映像法に関する歴史的経過、概要を述べ、超音波映像法による材料の内部評価に適する性状、構造として、組織の不均一性や深さ毎の欠陥分布などがあることを示した。また、検査の必要な深さに焦点を合わせて測定することの重要性、本法が界面の評価に優れた特徴があることなどを示した。

超音波映像法の基本的技術として超音波の散乱理論から試料内空孔や分散粒子による散乱が最も大きい

ことを示した。超音波の信号処理に関して、反射に関わる各種材料の音響インピーダンス、測定精度の向上に必要な試料内部への焦点合わせ、測定周波数と分解能の関係、材料に最適な探触子の周波数などについて明らかにした。

超音波映像法の具体的な課題を解決する研究として、密度の異なるアルミニウム焼結体を使って、超音波の減衰係数が密度の低下に伴って、ほぼ直線的に増大し、周波数の高いほど、その減衰率の増加が大きいことを示した。反射波の中心周波数は入射波の中心周波数からかなり低下し、反射までの距離が長くなるにつれ、その低下が大きくなり、周波数の大きな探触子ほど、急激な低下であることを示した。その密度の変化に対する影響について、広域型探触子と集束型探触子における差を明らかにした。これらのことから超音波映像法による耐熱複合材料の評価においては、材料の密度が超音波エネルギー減衰率および中心周波数の移動量に大きく影響することを明らかにした。

### 第3章 パルス通電加圧焼結条件

パルス通電加圧焼結法の概要と課題として、本装置における諸現象を概括し、SPS、PASと呼ばれている装置の違いを述べ、PASにおける活性化電流の通電時間と焼結したジルコニアの硬度や焼結密度などから、最適な通電時間を示した。さらに、パルス通電加圧焼結法による材料開発、研究について多くの研究報告を基にして、金属間化合物、傾斜機能材料、複合材料、アモルファス、接合材料、セラミックス、その他に分類して、それらの現状を明らかにした。

本法の重要な課題である試料温度と測定温度の差を解明するため、モールドおよび試料内の温度分布測定など実験的解析とその温度分布の数値解析を行った。すなわち、本装置では昇温速度によっては、試料温度が平衡に達する前に、試料温度が一時的に高くなることを示した。ダイ中の温度勾配は深さに対して、ほぼ直線的に変化し、それはアルミナ、グラファイト、ステンレス鋼試料の順で小さくなり、その温度勾配は温度が高くなるに従い、大きくなることを示した。グラファイトとステンレス鋼試料において、試料の中心温度が、ダイ中の温度勾配の延長線上に一致し、アルミナ試料では試料外周部の温度が高く、中心部が低くなっており、これらのことは試料の比抵抗の差に起因していると判断した。

焼結中のモールド表面の温度測定によって、グラファイト、アルミナ試料ともダイ表面の中央部と端部の温度差は、ほとんどなく、パンチ部分はグラファイト試料の方がより高温になっており、より大きな焼結電流が流れていることを明らかにした。平衡状態のダイ中の温度分布を熱伝導問題として解析し、アルミナ試料では、測定値と計算値が良く一致していることから、他からの熱の供給がほとんどないと考えられ、グラファイト試料では、計算値よりダイ中の温度が高くなっており、パンチからの伝熱があることを示した。

### 第4章 パルス通電加圧焼結法による耐熱材料の製造と評価

以下の4つの材料系で研究を実施した。まず、第2節ニッケル-ジルコニア系傾斜機能材料(FGM)の作製と評価では、混合粉末の作製法によって組織が大きく異なり傾斜機能材料の物性に影響を与えることを示し、作製直後には内部欠陥が超音波映像法で観察されない傾斜機能材料において、数週間後には微細欠

陥が観察され、2ヶ月後には明らかな剥離が観察された。その原因が作製時の残留応力に起因することを明らかにした。また、作製直後から数ヶ月間は、割れなどの発生が超音波映像法でも確認できなかった傾斜機能材料に数年後の再検査で割れが確認され、その複雑な形状から割れが長時間にわたって進行しており、その要因としておくれ破壊が考えられた。微小欠陥が割れや剥離に進展する過程を調べるため、隣接する組成の2層構造焼結体を作製し、それらを加熱・水冷処理することによって、その進展する様子を観察することができ、傾斜機能材料の非破壊内部評価における超音波映像法の有効性を明らかにした。その割れの主原因は、加熱後の水冷による2層構造焼結体の表面と内部における温度変化の速度差によって生じる熱収縮量の差によるものと判断された。

第3節チタン-アルミニウム金属間化合物焼結体の作製と評価では、チタン-アルミニウム系金属間化合物材料を「パルス通電加圧-燃焼合成法」により作製した。それらの組織と形成相を詳細に検討する研究において、本法による金属間化合物の形成過程を検討した結果、Ti:Al=1:1(モル比)混合粉末をパルス通電加圧焼結すると、アルミニウムの融点近くで燃焼合成反応が起こり、チタン-アルミニウム系金属間化合物が合成され、焼結温度、保持時間および原料粉末の粒径によって、合成される金属間化合物の形成相と組織が変化することを示した。このことから「パルス通電加圧-燃焼合成法」では、他の焼結法では制御が困難な燃焼合成反応を制御することができ、作製後の加熱処理による固相拡散を利用して、形成相や組織を制御できることを明らかにした。さらに、同法によって作製したチタン-アルミニウム系金属間化合物を実用材として応用する目的で、自動車エンジン用吸排気バルブ軸部(ステム)の作製を試み、1回の合成焼結によってアスペクト比の大きい焼結体を作製し、その焼結体の2本を焼結接合し、長さ80mmの焼結体を作製することによってバルブのステムとして使用できることを示した。その接合界面と接合層の光学顕微鏡による組織観察や超音波映像法による検査などによって接合部を評価し、それらが良好な接合体であると判断することができた。

第4節モリブデン-シリコン系金属間化合物焼結体の作製と評価では、「パルス通電加圧-燃焼合成法」によって、 $\text{MoSi}_2$ 金属間化合物および金属Nb分散 $\text{MoSi}_2$ 金属間化合物基複合材料の合成の研究を行い、焼結中に試料の急激な収縮が見られ、固体のモリブデンとシリコン間において燃焼合成反応が起きたものと考えられた。また、合成した焼結体の形成相は、 $\text{MoSi}_2$ 組成では $\text{MoSi}_2$ 単体であり、 $\text{MoSi}_2$ -2, 5, 8, 10 mass% Nb組成では、おもに $\text{MoSi}_2$ と $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ が形成され、未反応のNbと $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ が存在することを明らかにした。また、マトリックスを構成するモリブデン化合物の結晶粒径の差を、超音波映像法によって評価できることを示した。さらに、超音波によるヤング率測定および4点曲げ試験により、焼結体の機械的強度を評価した。

第5節高融点金属材料の接合体の作製と評価では、高融点金属材料であるタングステン材同士の接合体に関する研究を行い、インサート材を使用しない接合体では、接合界面を横切る結晶粒が観察され、部分的に明らかな拡散接合が生じ、超音波映像は黒っぽいまだら模様になっていることを示した。インサート材としてタングステン粉末を使用した接合体の界面には、 $30\mu\text{m}$ 程度の幅の接合層が存在し、使用した約2

μmの粉末が固化し、大きな結晶粒に成長していた。また、ポイドも観察され、これが曲げ強度に影響していると考えられた。インサート材としてタングステンワイヤを使用した接合体では、ワイヤ部分で強固に接合していると界面組織観察や超音波映像から判断され、それ以外の部分では接触している程度であることがわかった。超音波映像法による接合面の非破壊内部評価において、接合されていない部分を明確に判断することでき、映像の明るさや不均一さなどから、接合の状態がある程度判断できることを示した。

機械的強度の評価では、インサート材としてタンタル粉末、タングステン粉末、インサート材の不使用の接合体において、それぞれの4点曲げ強度は、約400, 200, 100 MPa程度であった。特に、タンタル粉末をインサート材として使用した接合体は、母材のタングステン材より曲げ強度が大きく、十分な接合強度があり、有力な接合法であることを示した。

さらに、接合におけるパルス通電加圧焼結法の活性化電流の有効性を確認するため、その通電時間を変えた接合試験において、インサート材を使用しない場合とタングステン粉末をインサート材として使用した場合では、より通電時間が長いほど、より曲げ強度が大きくなっていった。これは長時間の活性化電流によって接合界面の清浄化が、より進行したためと判断された。

## 第5章 総括

以上を総括して超音波映像法によって、ニッケル-ジルコニア系傾斜機能材料に関しては、積層界面の状態や割れや剥離、ポイドなどの存在が非常に良く観察でき、評価することができた。チタン-アルミニウム系金属間化合物焼結体同士の接合体に関しては、接合層の厚さや密度分布などを評価することができた。モリブデン-シリコン系金属間化合物焼結体に関しては、マトリックスであるモリブデン化合物の結晶粒径の差などを評価することができた。また、高融点金属であるタングステン材同士の接合体に関しては、接合界面や接合層の状態、接合むら、ポイドの大きさやその存在量などが非常に良く観察でき、評価することができた。

実施した超音波映像法による耐熱複合材料の非破壊内部評価技術の研究とパルス通電加圧焼結法における焼結温度の管理技術の研究によって、最適なパルス通電加圧焼結条件を見出すことができ、優れた特性を持つ耐熱複合材料が作製できることを示した。

## 審査結果の要旨

難焼結性粉体の固化あるいは異種物質接合体の作製法として最近注目されているパルス通電加圧（焼結）法を応用して作製した各種耐熱複合材料を超音波映像法により非破壊評価し、内部構造の特徴、欠陥の形態およびその成因などを検討した論文であり、全編5章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景、超音波映像法およびパルス通電加圧法の概要および研究目的について述べている。

第2章では、超音波映像法における複合構造の非破壊検査およびその評価基準などを構造形態と関連させて詳細に検討し、本方法が複合材料内部に存在する各種界面の評価に有効であることを示している。

第3章では、パルス通電加圧（焼結）法による焼結材料作製に関するこれまでの研究報告を検討し、特に本法において必然的に発生する成形体内温度分布を成型ダイスの材質および形状などに関連づけ、伝熱解析を併用して定量化し、その制御条件を明らかにしている。

第4章では、4種類の耐熱複合体のパルス通電加圧法による作製およびそれらの超音波映像法による評価について述べている。ニッケル-ジルコニア系傾斜機能材料の作製と評価では、加圧焼結後に主として冷却時における構成相の熱収縮量の差に起因する内部応力およびそれが原因で発生する欠陥を明らかにしている。チタン-アルミニウム系金属間化合物焼結体については、本作製法がこの種の焼結に特有の燃焼合成反応の制御に有効であり、ひいてはその組織制御を容易にすることを明らかにしている。また、本金属間化合物を用いた自動車用吸排気バルブシステムのパルス通電加圧法による接合加工を試み、超音波映像評価により健全な接合体が得られることを実証した。モリブデン-シリコン系焼結体においてはその組織形成過程を明らかにし、組織内に分散する化合物粒子サイズを超音波映像法により定量し得ることを示している。タングステンブロックの接合においては、各種インサート材によるパルス通電加圧接合を試み、超音波映像法により接合部の健全性を評価している。この種の接合体の接合界面は超音波映像法により明瞭に識別されること、およびパルス通電加圧法は高融点金属材料の接合に有効であり、とくに接合面の清浄化に効果的であることなどを明らかにしている。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、耐熱複合材料の作製法および非破壊評価法に対して一つの指針を与えたものであり、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。