

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06802

研究課題名(和文)リアクティブアーク溶解法によるトリモーダルコンポジットの創製と特性評価

研究課題名(英文) Synthesis and evaluation of trimodal composites by reactive arc-melting method

研究代表者

津田 大 (Tsuda, Hiroshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・客員研究員

研究者番号：80217322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Ti、CおよびN(TiNあるいは窒素ガス)を原材料とし、反応アーク溶解法により、TiC分散Ti基複合材料を合成した。また、アーク溶解後に時効処理を試みた。

その結果、本複合材料中のTiC中にはTi₂Cから変化したTiが析出しており、TiC粒子の硬度値を低下させる。また、最適熱処理を施すことにより当該複合材料の強度、伸びが上昇することも確認された。本方法は、硬くて脆いセラミックス分散金属基複合材料の新しい強靱化法となりうる可能性を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素(N)添加により硬いセラミックス相(TiC粒子)と軟らかい金属相(Ti)を共存させることによりセラミックス粒子の脆さが改善されること、また最適な熱処理により優れた強度・延性を具備したセラミックス粒子分散複合材料が合成できることを明らかにした。また、TEMによる微細組織の詳細な観察から得られた結晶学的情報をもとに、セラミックス中への金属析出機構を明らかにしたことは大きな学術的貢献である。

今回得られた成果は他の複合材料への応用展開も期待できるため、変形可能なセラミックス粒子を分散させた金属基複合材料創製への可能性を有している。

研究成果の概要(英文)：It was clarified that by adding nitrogen the brittleness of ceramic particles was improved by existence of a soft metal phase (Ti), furthermore by optimal heat treatment new ceramic particle dispersed composites with excellent strength and ductility could be synthesized. In addition, it was extremely useful academically to clarify the mechanism of metal phase precipitation in ceramic particles based on the crystallographic information obtained from detailed TEM observation.

Since the results obtained in this study can be expected to be applied to other composite materials, it has the potential to create deformable ceramic particle dispersed metal matrix composites.

研究分野：金属材料学

キーワード：新規Ti基複合材料 TiC粒子 Ti析出 Ti₂C N添加 時効処理 トリモーダルコンポジット 力学特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化を引き起こしている CO₂ 削減のためには熱変換システム装置や高温製造装置のエネルギー効率の向上が必要であり、高温軽量高強度材料の開発が活発に行われている。Ti および Ti 合金は Al や Mg の各種軽量合金と比較して、使用上限温度が高い、優れた耐酸化特性を有している、さらに破壊靱性が優れていることが知られている。そのような状況の中、近年 600 程度の使用に耐える高温構造材料として Ti が見直されつつある。周知の通り、Ti-Al-V 合金は最も優れた Ti 基合金とされているが、Al あるいは V は人体に対する為害性や価格変動等が懸念され、これらの元素を含まない合金の開発が望まれている。

そこで、我々は人体への影響がなく、ユビキタス元素である C (炭素) N (窒素) に注目し、Ti とこれらの元素との反応合成で炭化物等を分散させた Ti 基複合材料の合成を目指している。その過程において、本複合材料中の TiC 粒子中にきわめて特異な組織が存在することを見出した。すなわち、Ti マトリックス中に分散した TiC 粒子表面に黒い直線状のコントラスト (Ti の析出) が明瞭に観察されている。しかし、この事象の詳細はいまだ不明な点が多く、Ti 析出機構や、当該複合材料の力学特性についての情報は皆無である。

2. 研究の目的

これまで、各種元素粉末間の燃焼反応と従来のアーク溶解を同時に行う反応合成法により各種複合材料の in-situ 合成を行ってきた。本方法により Ti、TiN および C 粉末から TiC 粒子分散 Ti 基複合材料を合成する過程において、TiC 粒子中にきわめて特異な組織が存在することを見出した。

本研究では、N 添加量、時効処理による微細組織変化、原子レベルでの透過電子顕微鏡による高分解能観察、TiC 中の N 量の測定、各種力学特性の評価、さらには各相の高温領域での安定性についての調査を行い、セラミックス中への Ti 析出現象の解明等、新規複合材料創製に関する情報を収集する。

3. 研究の方法

Ti 粉末 (99.9%、350 メッシュ) 炭素粉末 (グラファイト、99.98%、25 μm) および TiN 粉末 (99.5%、350 メッシュ) を出発原料とした。Ti 基複合材料の TiC 粒子の体積率は 5 vol% で固定し、N 含有量を 0 から 10 at% まで変化した。直径および高さが 10 mm x 10 mm の円柱状成形体粉末混合物を 230 MPa の圧力で一方向プレスすることにより調製し、その後非消耗式アーク溶解装置を用いて Ar ガス雰囲気中で成形体から真密度のボタン状インゴット (30g) を作製した。

合成した複合材料に対して CuK α 線による X 線回折 (XRD) と光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を実施した。さらに、200 kV で動作する透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、TiC 粒子および Ti マトリックスの微細組織を観察した。硬度試験によりピッカース硬度値を調べ、引張試験では 0.2% 耐力と伸びを測定した。

4. 研究成果

(1) X 線回折

まず、N 添加量が異なる試料の X 線回折を行い、生成物を同定した。図 1 に N 含有量が 0~10% の Ti-5%TiC 複合材料の X 線回折結果を示す。すべての試料で Ti (hcp 型 Ti であり、以下 Ti と記述する) と TiC の回折ピークが観測される。Ti マトリックスの回折ピーク角度、特に c 軸に関連する (01 $\bar{1}$ 2) および (01 $\bar{1}$ 3) 面は、N 含有量が増加するにつれて低角度側にシフトした。これは、N が反応アーク溶解中に溶解した Ti 中に侵入し、格子定数、特に c 軸を押し広げるためである。

一方、TiCの回折ピークは、TiCの化学量論的組成の回折ピーク角と比べ、高角度側にシフトした。一般に、TiCは代表的な非化学量論的化合物であり、TiC中のC位置に原子空孔が多く含まれるため、Tiに富む組成となり、その格子定数は化学量論組成のものより小さくなることが知られている。

また、NはTiだけでなくTiCにも固溶するため、TiCはTi(C,N)となる。また、TiCはTiNと擬二元固溶体を形成し、Ti(C,N)はTiC-TiN擬二元固溶体と考えることができる。TiNの格子定数はTiCの格子定数よりも小さく、N量が増加するにつれてTiCの格子定数が減少する。これに伴い、Ti₂Cの格子定数も縮小すると考えられる。

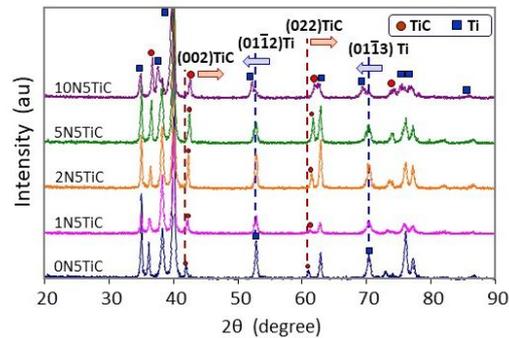


図1 種々のN%試料のX線回折結果

(2) SEMによる微細組織観察

Ti-0%N-5%TiCとTi-5%N-5%TiCおよびTi-0%N-5%TiCを600で100時間(h)時効した試料のSEM写真を図2に示す。

図2(a)の試料には、径が1~2μm、長さ10μm程度の非常に小さなTiC粒子が観察される。図2(b)の試料では、TiCは幅5~10μm、長さ約数十μmの塊状に成長している。

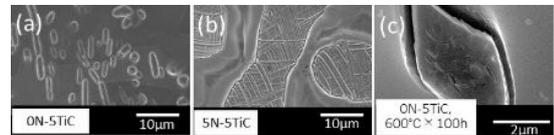


図2 TiC粒子中のSEM写真
(a) : 0N5TiC、(b) : 5N5TiC、
(c) : 0N5TiCを600 100h時効

また、試料中のTiC粒子中の組織に注目すると、図2(a)の0%Nの試料ではTiC粒子の表面に特徴的な組織は見られない。しかし、図2(b)で示す5%Nの試料では、直線状のコントラストが出現し、非常に特異な微細微細となる。また、図2(c)の0%N試料を600で100h時効した試料でも、粒子中に板状とは異なるがコントラストが出現する。

(3) TEMによる微細組織観察

さらに詳細な微細組織を調べるため、TEM観察と制限視野電子回折(SAD)を実施した。図3(a)-(f)に、0%Nと5%Nを含む試料、さらに0%N試料を600で100h時効した試料中のTiC粒子中のTEM像とSADを示す。

Nが含まれていない場合、図3(a)に示すように、TiC粒子に有意な構造は存在しない。しかし、1/2 [111] TiCの位置にディフューズ(散漫な)スポットがはっきりと観察される(図3(d))。SAD解析から、これらの散漫斑点はTiCの超格子構造を持つTi₂Cに由来することがわかった。(Ti₂Cには空間群が異なるFd3m型とR3̄m型の2つが存在する。)

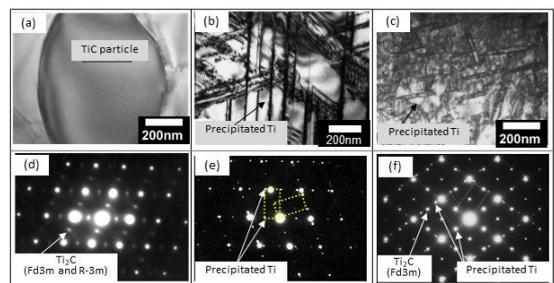


図3 TiC粒子中のTEM写真と制限視野回折図形(SAD)
(a)と(d) : 0N5TiC
(b)と(e) : 5N5TiC
(c)と(f) : 0N5TiCを600 100h時効
(電子線入射方向はすべて [011]TiC)

図3(b)のように、Nを5%添加した試料では、TiC中に2方向に筋状のコントラストが観察される。図3(e)は、図3(b)に対応するSADパターンであるが、図3(d)で確認された1/2 [111] TiCの位置のスポットは消失しており、Ti₂C以外に新たなスポットが出現しているが、こ

れらを解析したところ、Ti からの回折スポットであった。つまり、N 添加により、TiC 粒子中の Ti_2C は減少し、新たに出現する Ti と共存する状態を経たのち、(Fd3m 型と $R\bar{3}m$ 型) 全ての Ti_2C は消失し、Ti へ変換されることが示唆される。図 3(d)と図 3(e) の SAD から Ti_2C 、TiC と析出 Ti の結晶学的方位関係は、

$$(111)_{Ti_2C} // (111)_{TiC} // (0001)_{Ti}, [110]_{Ti_2C} // [110]_{TiC} // [11\bar{2}0]_{Ti}$$

と記述できる。

図 3(c)は 0%N 試料を 600 で 100h 時効した試料の TEM 像であるが、紡錘状の組織が観察される。時効初期からこれらの組織は観察され、100h の時効を施すと幅 20nm、長さ 200nm 程度まで成長している。図 3(f)の SAD の解析によりこの紡錘状のものも Ti であることが分かった。また、結晶学的方位関係は N 添加による Ti 析出と同様である。また、N 添加では Fd3m、 $R\bar{3}m$ 両方の Ti_2C の消失に伴い Ti 析出が起こる。時効でも Ti の析出は起こるが、 $R\bar{3}m$ 型 Ti_2C は消滅するが Fd3m 型 Ti_2C は残存することが分かった。

(4) N 添加による Ti 析出機構

ここで、N 添加による TiC 粒子中への Ti 析出機構について検討する。

図 4 に Ti_2C と Ti の格子の模式図を示す。 Ti_2C (ここでは Fd3m の Ti_2C について考える)の 3 つの Ti の原子面の間隔(Ti_2C の $\langle 111 \rangle$ 方向の長さの 3 分の 2)は 0.497 nm であり、(0001) チタンの間隔は 0.468 nm である。これらの面の面間隔の差は小さく、さらに上記の値は N 含有量が 0% の場合である。

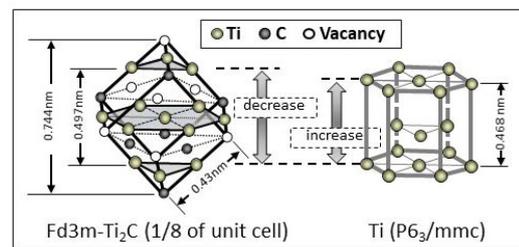


図 4 Ti_2C と Ti の格子の模式図

X 線回折結果で示した通り、N 添加量の増加に伴い TiC の格子定数は小さくなるとともに Ti_2C の格子定数も小さくなる。反対に N 添加量の増加は、チタンの c 軸を長くすることが分かっている。したがって、N を添加すると、 Ti_2C の 3 つの Ti 原子面間の距離と Ti の (0001) 面の間隔がほぼ同じになるため、TiC 粒子中の Ti_2C 領域から Ti の析出が起こると考えられる。今回の研究により TiC 粒子からの Ti 析出機構が初めて明らかとなった。

(5) 時効による力学特性変化

少量 (0~2%) の N を含む複合材料を 600 で時効処理後、引張試験を行い 0.2% 耐力および伸びを測定し、力学特性を評価した。

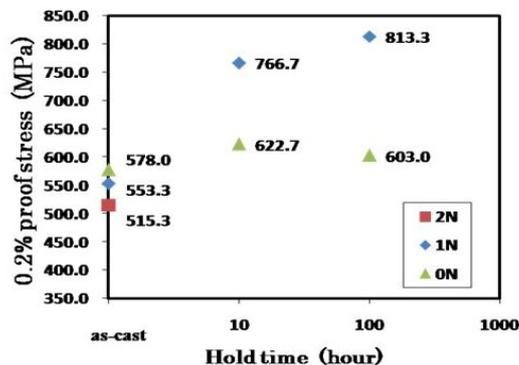


図 5 時効時間による 0.2% 耐力の変化

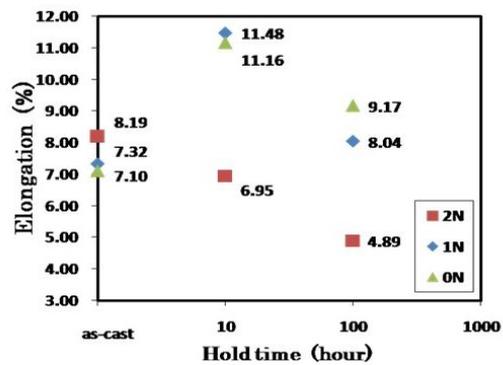


図 6 時効による伸びの変化

図5にN量が異なる試料の時効時間に対する0.2%耐力の変化を示す。as cast状態では515~580MPa程度であり、N量が多いほど0.2%耐力の値は小さい。また、as cast材を時効するとN添加により析出した板状Tiと時効により析出した紡錘状Tiが共存する組織となる。1%Nの場合、10hで766、100hで813MPa程度まで強化される。

図6には伸びの変化を示すが、as castでは7~8%程度である。N量が多いほど、伸びの値も大きくなっている。これはTiC粒子中へのTi析出効果であると考えられる。1%N添加の場合、10h時効で11.5%程度まで改善されたが、100h時効では逆に8~9%まで低下した。

今回の力学特性評価試験において、N量および時効時間を最適化すれば強度、延性に優れたTiC分散Ti基複合材料を作製できることが明らかとなった。これまで、Tiが析出したTiC粒子分散Ti基複合材料の力学特性の報告はなく、今回が初めて得られた成果である。

まとめ

- N添加によりTiの格子定数は増加し、TiCの格子定数は減少する。
- N無添加の場合、TiC粒子中に準安定なTi₂Cが存在する。しかし、N添加量の増加とともにTi₂Cは消滅し始め、新たに板状Tiが析出する。その時の結晶学的方位関係は、 $(111)_{Ti_2C} // (111)_{TiC} // (0001)_{Ti}$ 、 $[110]_{Ti_2C} // [110]_{TiC} // [11\bar{2}0]_{Ti}$ である。
- N含有量の増加により、Ti₂Cの3つのTi原子面とTiの(0001)面間の間隔の差は小さくなる。これがTiC粒子中へのTi析出の原因と考えられる。
- N量および時効時間を最適化すれば強度、延性に優れたTiC分散Ti基複合材料を作製できる。

<引用文献>

- D. Hu, T. P. Johnson and M. H. Loretto: *Scripta Metall. Mater* **30** (1994) 1015-1020.
E. K. Storms: *Refractory Metals, A Series of Monographs, Volume 2, The Refractory Carbides*, (Academic Press, New York, 1971) pp. 1-17.
連川貞弘、吉永日出男: *日本金属学会誌* **56** (1992) 133-141.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計25件（うち査読付論文 25件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Tsuda, T. Ozaki, S. Mori	4. 巻 61
2. 論文標題 Precipitation of Titanium in Titanium Carbide Particles Dispersed in Titanium Matrix Composites Synthesized from Ti-C-N System Powder Mixtures using Arc-melting Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1090-1095
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Ozaki, Y. Hasegawa, H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh	4. 巻 -
2. 論文標題 TEM ANALYSIS OF DIFFUSION-BONDED SILICON CARBIDE CERAMICS JOINED USING METALLIC INTERLAYERS	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ceramic Engineering and Science Proceedings (CESP), Proceedings of the 41th International Conference on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2017)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Yagi, T. Morinaga, M. Togo, H. Tsuda, S. Shio and A. Nakahira	4. 巻 57
2. 論文標題 Ion-Exchange Synthesis of Li4Ti5O12 Nanotubes and Nanoparticles for High-Rate Li-Ion Batteries	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 42-45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2015833	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Suzuki, Y. Tokudome, H. Tsuda and M. Takahashi	4. 巻 49
2. 論文標題 Morphology Control of BiFeO3 Aggregates via Hydrothermal Synthesis.	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 168-174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1107/S1600576715023845	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Ozaki, Y. Hasegawa, H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh	4. 巻 40
2. 論文標題 TEM Analysis of Interfaces in Diffusion Bonded Silicon Carbide Ceramics Joined Using Metallic Interfaces	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Proceedings of ICACC-2016	6. 最初と最後の頁
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計40件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 尾崎友厚、長谷川泰則、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 SiC繊維結合型セラミックスの金属中間層を用いた拡散接合界面のTEM観察
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会 第240回特別研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾崎友厚、長谷川泰則、津田大、森茂生、Michael C. Halbig、Rajiv Asthana、Mrityunjay Singh
2. 発表標題 SiC繊維結合型セラミックスの金属中間層を用いた接合体界面のTEM解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Ozaki, Y. Hasegawa, H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh
2. 発表標題 TEM Analysis of Interfaces in Diffusion-Bonded SiC Fiber-Bonded Ceramics Using Metal Interlayers
3. 学会等名 43rd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Tsuda, T. Ozaki and S. Mori
2. 発表標題 TEM Observation of Precipitation of Titanium in TiC Particles of Ti Matrix Composites Prepared by Reactive Arc-melting Method
3. 学会等名 International Conference on Electron Microscopy and Allied Techniques (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 (1)尾崎友厚、陶山剛
2. 発表標題 選択的レーザー溶融間接法によるアルミナ造形
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋期シンポジウム、
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Ozaki, Y. Hasegawa, H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh
2. 発表標題 TEM Analysis of Interfaces in Diffusion-Bonded SiC Fiber-Bonded Ceramics Using Ti/Cu Interlayers
3. 学会等名 ICACC 2018、(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Tsuda, T. Ozaki, Y. Hasegawa, S. Mori, M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh
2. 発表標題 Critical Role of Interfacial Characterization in Integration of Silicon Carbide Ceramics for Advanced Energy and Aerospace Systems
3. 学会等名 ICACC 2018、(招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾崎友厚、長谷川泰則、津田大、森茂生、M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh
2. 発表標題 金属中間層を用いたSiC繊維結合型セラミックスの拡散接合界面のTEM解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾崎 友厚、長谷川 泰則、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 中間層としてTi,Mo金属を用いたSiC拡散接合界面のTEM観察
3. 学会等名 大阪府立産業技術総合研究所・大阪市立工業研究所 合同発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 尾崎 友厚、長谷川 泰則、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 中間層としてTi,Mo金属を用いたSiC拡散接合界面のTEM観察
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Ozaki, Y. Hasegawa, H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig, R. Asthana and M. Singh
2. 発表標題 TEM ANALYSIS OF DIFFUSION-BONDED SILICON CARBIDE CERAMICS JOINED BY METALLIC INTERLAYERS
3. 学会等名 International Conference on Advanced Ceramics and Composites-2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中 謙大、尾崎 友厚、津田 大、中平 敦
2. 発表標題 HAp/Mg合金接合体の作製および評価
3. 学会等名 日本金属学会 春期大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	尾崎 友厚 (Ozaki Tomoatsu) (50736395)	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員 (84415)	