

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560871

研究課題名(和文)ニューコンセプトTi基バイモダルコンポジットの合成と評価

研究課題名(英文)Synthesis and Evaluation of New Concept Ti Matrix Composites

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) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：N₂を3%以上、Feを8%以下添加したTi-C-N-Fe、またN₂を2%以上、Crを11%以下添加したTi-C-N-Cr合金では +、あるいは -TiをマトリックスとしTiC粒子中へ -Ti析出が起こる。このTi析出にはTi₂Cが大きく影響している。また、N₂量が増えるに伴い粒子へのTi析出量は増大するが、これに伴い粒子の硬度は低下する。一方、Tiマトリックスの硬度は、Ti中へのN₂の固溶体硬化により上昇する。TiC粒子と析出した -Tiとの結晶学的関係はTEM観察の結果 [011]TiC//[1120]Ti、(111)TiC//(0001)Tiであることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：alpha+beta and beta-Ti matrix composites reinforced with TiC particles were synthesized by reactive arc-melting method from Ti-Fe-C-N and Ti-Cr-C-N system. It is found that plate-like alpha-Ti precipitates in the TiC particles when nitrogen is more than 3% and Fe is less than 8% in Ti-Fe-C-N system, and N is more than 2% and Cr is less than 11% in Ti-Cr-C-N system, respectively. It is seemed that Ti₂C affects alpha-Ti precipitation in both systems. alpha-Ti precipitates more with increasing nitrogen contents. Accordingly, hardness of TiC decreases. However, that of Ti matrix increases with increasing nitrogen content due to solid solution hardening. Based on TEM observation, crystallographic relationship with TiC particles and precipitated alpha-Ti is described as [011] TiC//[1120] Ti, (111)TiC//(0001)Ti.

研究分野：金属材料学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・熱処理

キーワード：TiC粒子 Ti₂C 板状 -Ti TEM観察 微細組織 + Ti matrix -Ti matrix 析出

1. 研究開始当初の背景

1990年代後半から2000年代前半にかけて、金属間化合物あるいはその複合材料が高温構造用材料として大きな注目を集めていた。日本国内においては勿論のこと、米国、ヨーロッパにおいてもTiAl系 (TiAlおよびTi₃Al)、NiAl系 (Ni₃AlおよびNiAl)、Nb系等の化合物について精力的に研究が行われたが実用材料として広く普及するには至っていない。

金属間化合物の研究は今も継続して行われている一方、近年チタンおよびチタン合金は、破壊靱性が優れている、使用上限温度は金属間化合物に多少劣るもののアルミニウムやマグネシウムと比較して高く、また優れた耐酸化特性を示す等の特性を持つ材料であり、600 程度の温度に耐えるジェットエンジンのタービンディスクあるいはタービンブレード用高温構造材料として再び注目を集めている。

衆知の通り、Ti-Al-V合金は最も優れたチタン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が懸念され、これらの元素を含まないTi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無いC(カーボン)、N₂(窒素)に注目した。そして、Tiとこれらの元素との反応合成を応用して、炭化物等セラミックスを分散させたチタン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、チタンマトリックス中に分散したTiC粒子表面に直線状のコントラストが明瞭に観察されている。これまでも、純Ti、あるいはTi-Al-V三元系合金のTiC粒子中にTiが析出するとの報告はあるが、今回我々が見出した組織とは大きく異なっている。また、これまではTiの析出の原因としてTiCの組成がTiリッチであることによると記述されるにとどまり、詳細はい

まだ不明である。さらに、これまでにTiが析出したチタン基複合材料の力学特性についての情報は皆無である。つまり、今回我々が見出した特異な組織を有する二重複相材料(バイモーダルコンポジット)の微細組織を制御すれば、強度・延性に富んだ新規な金属基複合材料が、一方セラミックスTiC成分を多くした場合には、粒子中に析出した金属相により適度の延性を持った新しいTi-TiC系セラミックス基複合材料の合成が可能になると大いに期待される。

2. 研究の目的

これまでは、六方晶系の結晶構造を有する α -Tiを取り扱ってきた。そこで、本課題では β -Tiよりも加工性が高い立方晶系の γ -Tiを含む($\alpha + \beta$)-Ti、および β -TiをマトリックスとしてTiCを分散させた複合材料を合成する。この際 β -Ti安定化のための添加元素は人工骨等への応用を考慮して人体への親和性の高いFeあるいはCrを選択する。また、TiC中への板状Ti析出を促進させるためにN₂も合わせて添加することとする。そして、TiC粒子分散($\alpha + \beta$)Ti及び β -Ti基複合材料のin-situ合成を行い、TiC粒子中への板状Ti析出に及ぼすFe、CrさらにはN₂添加量がTi析出に及ぼす影響を調べる。また、微細組織を透過型電子顕微鏡により詳細に調べ、TiC中への板状Ti析出過程を明確にすることを目的とする。

3. 研究の方法

(平成23年度)

この年度は、($\alpha + \beta$)Ti、あるいは β -Tiマトリックス基Ti基複合材料中のTiC粒子への β -Ti析出に着目して研究を行う。このために、TiC分散量は5Vol%で一定とし、FeおよびN₂を0~10at%の範囲で変化させ($\alpha + \beta$)Ti、あるいは β -Tiという異なったマトリックス

を有する複合材料を反応アーク溶解法で準備する。

(平成 24 年度)

この年度は、TiC量を変化(5~50vol%程度)させたTi基複合材料の作製を試みる。この際、重量偏析の影響でTiC粒子がTiマトリックス中に均一に分散した複合材料が得られるか否かを確認する。

また(+)-Ti、あるいは -Ti基とした場合にTiC粒子中への板状Ti析出に及ぼす晶学的方位関係への影響についてTEM観察を中心として詳細に調べることとする。

(平成 25 年度)

最終年度は、比較的安価な -Ti 安定化元素であり、人体への親和性も高い Cr を用いた Ti-Cr-C-N 系混合粉末の圧粉対を反応アーク溶解することにより -Ti を析出させた TiC 粒子分散の(+)Ti 基あるいは -Ti 基複合材料を合成し、TiC 粒子の微細組織に及ぼす Cr と N₂ (窒素) 添加量について詳細に調べる。

4. 研究成果

(平成23年度)

まず、N₂を含まない試料のX線回折(XRD)結果から、Fe組成の増加に伴い -Tiの回折強度は明らかに低下し、 -Tiの強度は強くなる事が判明した。さらに、Fe組成が10at%では -Tiの回折線は確認できないことが明確になった。つぎに、Fe組成を3at%に固定し、N₂量を変化させた試料のXRD結果は、TiCからの回折ピークがN₂組成の増加に伴い高角度側に、また および -Tiの回折ピークは低角度側にシフトすることを明確に示した。TiCのピークの高角度側へのシフトはTiCのC/Ti比の変化、すなわちTiCの格子定数が小さくなって行くことを示唆している。さらにTiの回折ピークの高角度側への変化はTiの格子中へN₂が固

溶したことによるTi格子の膨張によるものと推測される。OMおよびSEMによるTiC粒子の微細組織観察結果によると、TiCの粒子サイズはN₂添加量に極めて敏感であり、N₂添加量増大に従ってそのサイズは明らかに粗大化することが示された。また、マトリックスである -Tiの比率はFe添加とともに低下した。さらに、N₂を3at%以上、Feは8at%以下の組成においてのみTiC粒子に -Tiが析出する特異な組織が確認された。

(平成 24 年度)

TiC量が多い(~50Vol%)Ti基複合材料の合成に成功した。アーク溶解中の溶湯の温度は、アーク放電により電極から供給されるアーク熱以外に、TiC合成時に放出される合成熱が合わさり、想定以上に高温に達しており、いわば沸騰状態となり溶融中に攪拌等の操作を必要とせず、ほぼ均一な複合材料を得ることに成功した。

また、TiC粒子と析出した板状 -Tiとの結晶学的関係はTEM観察および制限視野回折像の解析から[011]_{TiC}//[1120]_{-Ti}、(111)_{TiC}//(0001)_{-Ti}であることが明らかとなった。これは、マトリックスが -Ti単相である場合と同じであり、析出過程には大きな差はないものと推測される。

(平成 25 年度)

N₂を2at%またCrを11at%以上添加した場合、TiC粒子への -Ti析出が観察された。また、TiC粒子への -Ti析出にはTi₂Cの存在が大きく影響していることが明らかとなった。N₂の添加量が増えるに伴いTiC粒子への -Ti析出量は増大する、そしてこれに伴いTiCの硬度は低下する。一方、Tiマトリックスの硬度は、Ti中へのN₂の固溶体効果により上昇する。Crを12.5at%以上含む試料、すなわちこの組成領域はTi-Cr2元系状態図が示す通りすべて -Ti領域であるため、TiC粒子には

-Ti の析出は起こらないことが本実験で明らかとなった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

B. M. Abdel-Smiea, A. Basyouni, R. Khalil, Eslam Mahamed Sheha, H. Tsuda and T. Matsui, The role of TiO₂ Anatase Nano-Filler to Enhance the Physical and Electrochemical Properties of PVA Bases Polymer Electrolyte for Magnesium Battery Applications、Journal of Materials Science and Engineering, A、査読有、3、2013、678-689

H. Tsuda, S, Mori. C. M. Halbig and M. Singh, Interfacial Characterization on Diffusion Bonded Monolithic and Fiber bonded Silicon Carbide Ceramics、Proceedings of 37th International Conference and Exposition of Advanced Ceramics and Composites、査読有、1、2013、1-8 (<http://ceramics.org/meetings/37th-international-conference-and-expo-on-advanced-ceramics-and-composites/icacc13-proceedings>)

W. Sekimoto, H. Tsuda and S. Mori, Effects of chromium and nitrogen contents on microstructural changes in TiC particles in (+)- and -titanium matrix composites、Materials Transactions、査読有、53、2012、1405-1411、
10.2320/matertrans.M2012127

M. C. Halbig, M. Singh and H. Tsuda, Integration technologies for silicon carbide-based ceramics for micro-

electro-mechanical systems lean direct injector fuel injector applications、International Journal of Applied Ceramic Technology、査読有、9、2012、677-687、10.1111/j.1744-7402.2012.02766.x

T. Moronaga, S. Ishii, Y. Kaneno, H. Tsuda and T. Takasugi, Aging effect on micro- structure and hardness of two-phase Ni₃Al-Ni₃V intermetallic alloys containing Ta and Re、Materials Science and Engineering, A、査読有、539、2012、30-37、10.1111/j.1744-7402.2012.02766.x

H. Tsuda, M. C. Halbig and M. Singh, Proceedings of 36th International Conference and Exposition of Advanced Ceramics and Composites、査読有、1、2012、8-19 (<http://ceramics.org/meetings/36th-international-conference-and-expo-on-advanced-ceramics-and-composites/icacc12-proceedings>)

T. Moronaga, Y. Kaneno, H. Tsuda and T. Takasugi、TEM observation of the channel regions in a two-phase intermetallic alloy based on Ni₃Al- Ni₃V pseudo-binary alloy system、Intermetallics、査読有、21、2012、80-87、10.1016/j.intermet.2011.09.012

T. Moronaga, Y. Kaneno, H. Tsuda and T. Takasugi, Microstructure Analysis of The Channel Regions in Dual Two-phase Intermetallic Alloy、Materials Research Society Symposium Proceedings、査読有、1295、2011、370-375、10.1557/opl.2011

T. Moronaga, S. Ishii, Y. Kaneno, H. Tsuda and T. Takasugi、Effect of The Refractory Element Additions on Microstructure and Mechanical Property of Two phase Intermetallic Alloys Based on The Ni₃Al-Ni₃V System Pseudo-binary Alloy、Materials Research Society Symposium Proceedings、査読有、1295、2011、38-393、10.1557/opl.2011

[学会発表](計4件)

H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig, M. Singh and R. Asthana、Diffusion Bonding and Characterization of Sintered Fiber Bonded Silicon Carbide Ceramics using Boron-Molybdenum Interlayer、38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites、2014年1月30日、デイトナビーチ、アメリカ

H. Tsuda, S. Mori, M. C. Halbig and M. Singh、Interfacial Characterization of Diffusion Bonded Monolithic and Fiber Bonded Silicon Carbide Ceramics、The 37th International Conference on Advanced Ceramics and Composites、The 37th International Conference on Advanced Ceramics and Composites、2013年1月29日、デイトナビーチ、アメリカ

関元航、津田大、森茂生、反応アーク溶解法で作成したTi/TiC複合材料の機械的性質および微細組織に及ぼす窒素添加の影響、日本金属学会、2011年11月8日、沖縄

瀧川順庸、上杉徳照、津田大、森茂生、東健司、2元系マグネシウム固溶合金の高温変形挙動、軽金属学会、2011年5月21日、名古屋

6. 研究組織

(1)研究代表者

津田 大 (TSUDA, Hiroshi)

大阪府立大学・工学研究科・客員研究員

研究者番号：80217322

(2)研究分担者

松井 利之 (MATSUI, Toshiyuki)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・

教授

研究者番号：20219372