

機関番号：24403

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560675

研究課題名 (和文) 反応アーク溶解法によるバイモーダルコンポジットの合成と評価

究課題名 (英文) Synthesis and evaluation of bi-modal composites by reactive arc-melting method.

研究代表者

津田 大 (TSUDA HIROSHI)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80217322

研究成果の概要 (和文)：

Ti、C および N (TiN あるいは窒素ガス) の混合圧粉体を用いた反応アーク溶解法により、TiC を分散させた Ti 基複合材料を合成した。本複合材料中の TiC 中には板状 Ti が析出しており、TiC 粒子の硬度値を低下させることが判明した。このことは、硬くて脆いセラミックスに僅かながらでも延性を付与できる可能性を示唆しており、新規の Ti 基二重複相材料合成への道標となると考えられる。

研究成果の概要 (英文)：

TiC particle dispersed Ti matrix composites were successfully synthesized by reactive arc-melting method from Ti, C and N (TiN powder or gaseous nitrogen) system. Plate-like α -Ti was precipitated in the resulting TiC particles. Therefore Vickers hardness was obviously decreased compared to that of a monolithic TiC. It seems to be considered that precipitated α -Ti enhances the ductility of the TiC particles and nitrogen solution strengthens the matrix Ti. Those results clearly show that new conceptual bi-modal Ti matrix composites can be synthesized by reactive arc-melting methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：二重複相組織、新規 Ti 基合金、その場合成、炭化チタン、微細組織

1. 研究開始当初の背景

チタンおよびチタン合金は同じ高比強度合金であるアルミニウム合金、マグネシウム合金と比較して、破壊靱性が優れている、使用上限温度が高い、また優れた耐酸化特性を示す等の特性を持つ材料である。このため、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プレード用高温高強度チタン基合金の開発も活発に行われており、近年600°C程度の使用に耐える高温構造材料としてチタン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、炭化物等の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粒子表面に黒い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)のようになる。こ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

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(ここでは、反応アーク溶解法と呼ぶ)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粉末によるTiC粒子分散チタン基複合材料合成の過程において、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。つまり、金属(チタン)/セラミックス(TiC)/金属(チタン)という二重複相材料が新規に合成されたことになる。本研究では、相変態論、相平衡論あるいは金属電子論的考察を視野に入れて、セラミックス中へのTi析出現象の解明、機械的性質の把握、およびセラミックス中に金属相が析出した新規複合材料合成に関する概念の確立を目指す。

3. 研究の方法

(1)平成20年度

①まず、Ti、CおよびTiNの各粉末から、Tiをマトリックスとし、炭化物セラミックスTiCを10vol%程度微細均一に分散させたTi基複合材料を合成する。

②つぎにこれら合成した材料の微細組織観察を行う。粒子内の微細組織観察にはOM、SEMを、微小領域の組成分析にはEPMAを使用する。

③さらに、マトリックスの粒径、TiC粒子のサイズは200kV透過電子顕微鏡で、さらに析出Ti/粒子界面は400kV電子顕微鏡で詳しく調査する。

④これらと平行して力学特性の評価を行うが、今年度には微小領域(マイクロビッカース)硬度測定を予定している。

(2)平成 21 年度

①TiC 体積率の高い材料(50vol%TiC 以上)を N₂ ガス下で作製することを目指す。体積率の高い材料については重力偏析のため TiC 粒子が均一に分散しないことが懸念される。

②もしも、TiCの不均一分散が観察される場合には、反応アーク溶解中に溶湯を揺動させる工夫を試みる。

③引き続き、微小領域の硬度測定、TiC 粒子へのTi析出についての微細組織観察を行う。

(3)平成 22 年度

①TiC 粒子中への金属相析出に重要な働きをなすと考えている Ti₂C の高分解能観察(HRTEM)を行う。また、Ti₂C の結晶構造は三方晶系の R-3m と立方晶系の Fd3m の両方が存在するが、TiC 粒子中への Ti 析出に直接関与するのは、どの結晶構造を有する Ti₂C であるかを明確にし、Ti 析出の機構を解明する。

4. 研究成果

(1)平成 20 年度

①Ti、C および TiN の各粉末から、Ti マトリックスに TiC を分散させた Ti 基複合材料を反応アーク溶解法によりその場(in-situ)合成した。X線回折の結果から、20vol%までの TiC 体積率の異なる Ti 基複合材料を本方法で作製することが可能であることが確認された。

②つぎに、TiC 体積率を 5%で固定し、N₂ を 0 ~10at%添加した複合材料の微細組織を光学顕微鏡で観察した。N₂ が 0%では TiC 粒子は 1 ~2 μm 程度の大きさであるが、N₂ 添加量の増加に伴って TiC 粒サイズは増大し、10at%N₂ では 20~30 μm へと粗大化していた。また、N₂

量が 0、1 および 2at%の試料中の TiC 粒子表面はスムーズであり、特徴ある組織は認められない。しかし、3at%N₂試料の TiC 表面には直線状の組織が観察される。この筋状組織は N₂ 量が多いほど顕著となっている。

③さらに、反応アーク溶解法で合成された TiC 表面の直線状の筋状組織は、透過電顕観察および電子回折像の解析から金属 Ti であることが判明した。析出する Ti と TiC 粒子は、(111)_{TiC}//(0001)_{Ti}、[011]_{TiC}//[11-20]_{Ti} の方位関係を有していることが確認された。

④TiC 粒子のマイクロビッカース硬度(HV)測定を行った。一般に、化学量論組成の TiC は共有結合性の強いセラミックスであり非常に強固であること、またその微小硬度は 3000HV を超える値であることが報告されている。しかし、今回合成された Ti マトリックス中の TiC 粒子の微小硬度値は、0N₂ では 3000HV を呈するものの、2N₂ で 2000HV、3N₂ で 1700HV、そして 10N₂ では 1500HV へと著しく低下することが判明した。

(2)平成 21 年度

①まず TiC 体積率の高い(50Vol%TiC 以上 Ti-TiC 複合材料の合成を目指した。しかし、Ti、Cそして(窒素源とした)TiNの3種類の混合粉末を用いて、アルゴンガス雰囲気中での反応アーク溶解を行ったところ、高TiC体積率の複合材料は合成できないことが判明した。この問題を解決する方法として、TiとC混合粉末をアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気下で反応アーク溶解することを試みたところ、上手く高体積率TiC複合材料の合成が可能となった。②また、この方法で作成された複合材料のTiC体積率は設計体積率よりも大きくなることが明らかになった。TiCは代表的な不定比化合物でありまた、TiCとTiNはともにNaCl型(Fd3m)結

晶構造を有し、また両者は全率擬二元系化合物を作る事が知られている。本方法ではTiリッチなTiCが合成されることが先行研究で分かっており、さらにアーク溶解中周囲には十分な窒素が有る状態においてこのTiC中に多量のNが固溶したTi(C,N)が合成されたと考えられる。この場合も、TiC中には高密度に α -Tiの析出が認められた。

③粒子内に析出した α -Tiは粒子と下記の方位関係を有していた。

$$(111)_{\text{TiC}} // (0001)_{\text{Ti}}, \\ [011]_{\text{TiC}} // [11-20]_{\text{Ti}}$$

これは、20vol%以下のTiC体積率のTi基複合材料と同様であることが確認された。

④さらに、 α -Ti析出量の増大に伴いTiCの硬度値は低下する事も明らかとなった。

(3)平成22年度

①まず、TiC中において α -Tiが析出している付近のHRTEM観察を行ったところ、 α -Tiの格子は非常に乱れていた。これは高密度の転位やC原子の固溶などが原因しているためである。また、これと隣接した場所では、面間隔が0.49nmの格子縞が見られた。これはTiC(111)の2倍の長さを持つ周期であり、TiCの超構造であるTi₂Cの(111)であると考えられる。さらに、一方向にのみ格子のコントラストが観察されることから、この部分の結晶構造はR-3mであると推測される。

②一方、 α -Tiから少し離れた場所では0.24nmの間隔の格子縞が観察された。これはTiCの(111)の面間隔に良く一致する。つまり、多くの空孔を含んだ非平衡状態のTiCには、空孔が規則化した極めて微細なTi₂Cが大量に形成されており、熱エネルギーを加えることによりTi₂C領域からC原子の拡散が起こり、C量が低下した領域が α -Tiへと変化したものと考えられる。

③次にTiC粒子中で α -Tiが析出していない領域のHRTEM観察を行った。こちらにも先ほど述べたようにTiC(111)のコントラストが確認できた。また、TiC(111)の2倍の周期でコントラストの領域も存在する。しかし、これは先ほどとは異なり、二方向のコントラストが見られることから、この領域のTi₂Cの結晶構造はFd3mであることが確認できた。

④よって、TiC中に存在するTi₂Cの結晶構造は三方晶系のR-3mと立方晶系のFd3mの両方が存在するが、析出Ti付近ではR-3mが多数観察されることから、板状Ti析出はR-3m型のTi₂Cから形成されると結論付けられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

(1) Influence of N and Fe on α -Ti precipitation in the in situ TiC-titanium alloy composites.

G. Amirthan, K. Nakao, M. Balasubramanian, H. Tsuda and S. Mori

Journal of Materials Science, 有, 46, 1103-1109, 2011

(2) Synthesis of TiC matrix composites from Ti-C-N system by reactive arc-melting method.

H. Tsuda, T. Matsui and H. Mabuchi

Proceedings of the 7th International Conference on High-Temperature Ceramics Materials Composites, 有, 155-160, 2010

(3) Catalytic properties of cold-rolled Ni₃(Si,Ti) intermetallic foils for methanol decomposition.

Y. Kaneno, T. Kondo, Y. Fujimoto, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, H. Iwai, T. Hirano and T.

Takasugi
Materials Transactions, 有, 51, 1002-1010,
2010

(4) Ni超微粒子を担持する金属間化合物ナノ
表面構造によるメタノールの改質
高杉 隆幸、金野 泰幸、津田 大 他6名
燃料電池, 有, 8, 18-25, 2009

(5) Spontaneous Catalytic Activation of
Ni.(Si,Ti) Intermetallic Foils in Methanol
Decomposition.

Y. Kaneno, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura,
T. Hirano, H. Iwai and T. Takasugi
Materials Research Society Symposium
Proceedings 有, 1128, 1128-U05-33, 2009

(6) Effect of coprecipitated barium-
ferrite on the cure characteristics and dynamic
properties of natural rubber-
ferrite composites around percolation.

M. H. M. Makled, H. Washiya, H. Tsuda and
T. Matsui
Journal of Applied Polymer Science,
有, 113, 3294-3299, 2009

(7) K. Kitahara, J. Kambara, M. Kobata, and H.
Tsuda

Suppression of defects during metal- Induced
lateral crystallization of polycrystalline-silicon
thin films by directed lateral growth.
Japanese Journal of Applied Physics
有, 48, 091203-1~091230-5, 2009

(8) Tensile properties of recrystallized B2
CoZr intermetallic alloys.

Y. Kaneno, K. Asao, M. Yoshida, H. Tsuda,
and T. Takasugi

Journal of Alloys and Compounds 有, 456,
125-134, 2008

(9) Microstructural evolution and mecha-
nical property in dual two-phase inter-
metallic alloys composed Ni_3X ($X=Al$ and V)
containing Nb.

Y. Kaneno, W. Soga, H. Tsuda and T.
Takasugi

Journal of Materials Science, 有, 43,
748-758, 2008

(10) Valence state and spatial distri-
bution of Fe ions in ferro-magnetic
 $Ba(Fe_{1-x}Zrx)O_{3-\delta}$ single-crystal films on
 $SrTiO_3$ Substrates.

T. Matsui, R. Sato and H. Tsuda

Journal of Applied Physics, 有, 103,
07E304, 2008

[学会発表] (計 8 件)

(1) $\alpha + \beta$ および β -Ti 基複合材料における Ti
粒子の微細組織に及ぼす N 添加の影響

関元 航、津田 大、森 茂生

日本顕微鏡学会, 2010 年 5 月 24 日, 名古屋

(2) SUS304 における加工誘起 α' 相のローレン
ツ TEM 観察

並松 慶起、森 茂生、津田 大、秦野 正治

日本顕微鏡学会, 2010 年 5 月 24 日, 名古屋

(3) Ti/TiC 複合材料の微細組織とその機械的
性質に及ぼす熱処理の影響

中尾 和幸、津田 大、森 茂生

軽金属学会, 2009 年 11 月 15 日, 東京

(4) Ti-Fe-C-N 系複合材料における TiC 粒子
の組織について

G. Amirthan、中尾 和幸、津田 大、森 茂生
軽金属学会, 2009 年 11 月 14 日, 東京

大阪府立大学・工学研究科・准教授
研究者番号:20219372

(5)Ti/TiC複合材料中のTiC粒子の微細組織
変化に及ぼす熱処理の影響

中尾 和幸、津田 大、森 茂生

日本顕微鏡学会, 2009 年 5 月 27 日, 仙台

(6)SUS304 における応力誘起 α' 相の微細組
織観察

森 茂生、並松慶起、津田大、秦野正治、高
橋明彦

日本顕微鏡学会, 2009 年 5 月 27 日, 仙台

(7)Effect of Fe and N addition on
microstructure of TiC particle in Ti matrix
composites

G. Amirthan, K. Nakao, H. Tsuda, S. Mori

日本金属学会関西支部材料開発研究会,
2008 年 12 月 9 日, 大阪

(8)Ti 基複合材料中の TiC 粒子の微細組織変
化に及ぼす熱処理の影響

中尾和幸、津田大、森茂生

日本金属学会, 2008年9月, 熊本

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・准教授

研究者番号:80217322

(2)研究分担者

間渕 博 (MABUCHI HIROSHI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号:70109883

松井 利之 (MATSUI TOSHIYUKI)