

学 位 論 文 題 名

Mo-Al 基金属間化合物から成る

共析カメラ組織の亀裂発生挙動

学位論文内容の要旨

近年、Al や Si を多量に含む金属間化合物はその高融点、耐クリープ性、高比強度、耐酸化性から、次世代高温材料の有力な候補として盛んに研究されている。しかしながら主として複雑な結晶構造から生じる脆性は、金属間化合物の実用化に向けて大きな障害となっている。近年これに対し、Ti-Al 系合金の脆性はラメラ組織形成により室温においても数%の引張延性を示すまでに改善されている。この手法は他の化合物でも有望と考えられるが、金属間化合物基合金のラメラ組織化による機械的性質の影響を系統的に調査した研究は Ti-Al 系以外ではほとんど行われていない。

本研究では、ラメラ組織化による機械的性質の影響を調査するため3つの因子に着目した。すなわちラメラ幅、ラメラ構成相、組織形態の変化である。これらの因子を変え得る合金系として Mo-Al 系ならびに Mo-Al-Ti 系に着目した。Mo-Al 系では共析変態により MoAl 相から2種類の金属間化合物 Mo_3Al 相と Mo_3Al_8 相からなるラメラ組織が形成され、一方 Mo-Al-Ti 系では bcc 構造を持つ β 相から Al_3Ti 相と Mo_3Al 相からなるラメラ組織が形成される。これらのラメラ組織の機械的性質を調査するため、まずそれぞれの系のラメラ組織形成過程を主に SEM を用いた金属組織学的手法で調査した。その後、得られた試料を用いビッカース硬さ試験により圧痕周囲からの割れの発生頻度を観察することで、機械的性質(主に靱性)を評価した。割れの発生傾向に破壊力学的モデルの検討を通じて考察を加えた。

本論文は全5章で構成されている。第1章は緒言であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、Mo-Al 2 元系合金における Mo_3Al - Mo_3Al_8 共析分解による組織変化を調査した。まず Mo_3Al - Mo_3Al_8 共析組織の形成過程を調査し以下の結果を明らかにした。bcc 相からの共析分解過程では共析分解にさきがけて Mo_3Al 相が析出し、それが核となりラメラ組織が形成される。成長過程には比較的緩やかに進行する粗大化過程と、速やかに進行する球状化過程があることが見出された。成長過程はラメラコロニー毎に異なることから、その差異はコロニーごとのラメラ間の界面エネルギーの差による影響であると結論した。これにより、ラメラ組織を制御することが可能であることが明らかとなった。ラメラ組織の熱的安定性を調査するため 1373K で等温時効を行った結果、微細ラメラ組織は時効初期には速やかに球状化するが、259Ms の長時間時効後でも数 μm の大きさを保ち、高温材料として有望であることが示された。

第3章では、Mo-Al-Ti 3 元系状態図と Al_3Ti - Mo_3Al 共析分解による組織変化を調査した。Mo-Al-Ti 3 元系において状態図に関する十分な情報が得られないため、DTA, XRD, EPMA を用いて相反応を調査し、 β - Mo_3Al - Al_3Ti - Mo_3Al_8 4 相平衡を確認し Ti 濃

度 17at%以下の領域における高温での相反応を明らかにした。この結果に基づき $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ti}$ 共析ラメラ組織の形成過程を調査したところ以下の結果を得た。連続冷却速度の増加に伴い微細なラメラ組織が形成された。微細ラメラ組織の形成は初析相の影響を受け、高 Al 組成で初析 Al_3Ti 相が形成される場合には球状・粗大化が速やかに進行する。一方低 Al 組成では球状・粗大化が緩やかに進行する。これにより、2 元系とは構成相が異なるが同様な形態のラメラ組織を形成することが可能であることが示された。等温時効により $\text{Al}_3\text{Ti}-\text{Mo}_3\text{Al}$ 2 相等軸組織を形成させたところ、等温時間が比較的短い 86.4ks までの間で急激に粗大化が進行するが、それ以降は緩やかな粗大化が進行することが明らかになった。これにより、ラメラ組織と比較可能な等軸組織の形成が可能であることが示された。

第 4 章では微小ビッカース硬さ試験を行い、ラメラ組織のラメラ幅、構成相、組織形態の違いによる機械的性質の影響を調査した。 $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Mo}_3\text{Al}_8$ 2 元系合金において押し込み荷重を変化させ微小ビッカース硬さ試験を行ったところ以下の結果を得た。硬さは微細ラメラ材、粗大ラメラ材共に HV1000 以上の高い値を示した。圧痕からの割れの発生はラメラ幅によって異なり、微細ラメラ材では押し込み荷重 2.94N 以上で割れが顕著に認められたが、粗大ラメラ材では荷重 9.8N で割れが発生し始めた。この結果は一般的に認められている靱性と割れの関係、すなわち微細粒ほど靱性が高いという関係に反している。次に $\text{Al}_3\text{Ti}-\text{Mo}_3\text{Al}$ 3 元系合金において押し込み荷重を変化させ微小ビッカース硬さ試験を行ったところ以下の結果を得た。3 元系合金のラメラ材の硬さは HV800 であり、2 元系粗大ラメラ材と比べると 200 ほど低い。これはラメラ構成相が Mo_3Al_8 相から、より延性な Al_3Ti 相に変化させたためである。3 元系合金の等軸材では硬さは HV1000 程度で、2 元系粗大ラメラ材とはほぼ同じ値を示した。圧痕からの割れの発生挙動については 3 元系合金ラメラ材では押し込み荷重 9.8N で初めて亀裂が発生し始めた。亀裂発生の荷重は 2 元系粗大ラメラ材と同一であったが、9.8N での亀裂発生確率は 3 元系合金ラメラ材の方が多少高くなっている。この傾向は 3 元系合金ラメラ材におけるラメラ幅の不均一性の可能性が示唆される。これに対し、3 元系合金の等軸材は押し込み荷重 2.94N で亀裂が発生し、ラメラ材の中で最も割れやすい 2 元系微細ラメラ材よりも亀裂発生の傾向が強く、最も靱性が乏しいことが明らかになった。これらの結果を破壊力学的モデルを用いて解釈を試みた。用いたモデルでは、亀裂先端から転位の放出を考え、放出された転位の応力場と亀裂の応力場の相互作用による遮蔽効果と、転位の放出による亀裂先端の曲率半径増加による鈍化効果を考慮している。このモデルから亀裂先端におけるモード I 引張応力のラメラ幅依存性を求めた。 $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Mo}_3\text{Al}_8$ ラメラ材では応力はラメラ幅の減少に伴い急激に増加する傾向が示された。この計算結果はラメラ幅が狭い領域で亀裂は割れやすくなる傾向を支持しており、本研究で行った実験結果と定性的に一致している。また $\text{Al}_3\text{Ti}-\text{Mo}_3\text{Al}$ ラメラ材でも同様の傾向が得られたが、構成相の変化に伴い剛性率、バーガスベクトルの大きさが変化したため応力の値は減少し、靱化機構が著しく働くことが示された。等軸組織に対しては本モデルは直接適用できないためモデルを拡張し、考察を試みた。その結果、亀裂先端からの転位の放出はラメラ材よりも抑制され、結果として遮蔽・鈍化効果が減少し亀裂進展に対する抵抗が減少する。これは等軸組織が最も亀裂の発生が起りやすいという実験事実に対応し、モデルの拡張で等軸組織も扱えることが示された。また、従来の破壊力学的モデルと本研究で用いたモデルの統合により強度と靱性を兼ね備えた適切なラメラ幅が存在することを示唆した。

第 5 章では以上の結果を総括した。

本研究により、強度と靱性を兼ね備えたラメラ組織材料を得るための組織制御の目標は従来の単純な微細化ではなく、適切なラメラ幅にすべきであることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	毛 利 哲 夫
副 査	教 授	工 藤 昌 行
副 査	教 授	高 橋 平七郎
副 査	教 授	成 田 敏 夫
副 査	助教授	三 浦 誠 司

学 位 論 文 題 名

Mo-Al 基金属間化合物から成る 共析カメラ組織の亀裂発生挙動

近年、Al や Si を多量に含む金属間化合物はその高融点、耐クリープ性、高比強度、耐酸化性から、次世代高温材料の有力な候補として盛んに研究されている。しかしながら主として複雑な結晶構造から生じる脆性は、金属間化合物の実用化に向けて大きな障害となっている。近年これに対し、Ti-Al 系合金の脆性はラメラ組織形成により室温においても数%の引張延性を示すまでに改善されている。この手法は他の化合物でも有望と考えられるが、金属間化合物基合金のラメラ組織化による機械的性質の影響を系統的に調査した研究は Ti-Al 系以外ではほとんど行われていない。

本研究では、ラメラ組織化による機械的性質の影響を調査するため 3 つの因子に着目した。すなわちラメラ幅、ラメラ構成相、組織形態の変化である。これらの因子を変え得る合金系として Mo-Al 系ならびに Mo-Al-Ti 系に着目した。Mo-Al 系では共析変態により MoAl 相から 2 種類の金属間化合物 Mo_3Al 相と Mo_3Al_8 相からなるラメラ組織が形成され、一方 Mo-Al-Ti 系では bcc 構造を持つ β 相から Al_3Ti 相と Mo_3Al 相からなるラメラ組織が形成される。これらのラメラ組織の機械的性質を調査するため、まずそれぞれの系のラメラ組織形成過程を主に SEM を用いた金属組織学的手法で調査した。その後、得られた試料を用いビッカース硬さ試験により圧痕周囲からの割れの発生頻度を観察することで、機械的性質(主に靱性)を評価した。割れの発生傾向に破壊力学的モデルの検討を通じて考察を加えた。

本論文は全 5 章で構成されている。第 1 章は緒言であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第 2 章では、Mo-Al 2 元系合金における Mo_3Al - Mo_3Al_8 共析分解による組織変化を調査した。まず Mo_3Al - Mo_3Al_8 共析組織の形成過程を調査し以下の結果を明らかにした。bcc 相からの共析分解過程では共析分解にさきがけて Mo_3Al 相が析出し、それが核となりラメラ組織が形成される。成長過程には比較的緩やかに進行する粗大化過程と、速やかに進行する球状化過程があることが見出された。成長過程はラメラコロニー毎に異なることから、その差異はコロニーごとのラメラ間の界面エネルギーの差による影響であると結論した。これにより、ラメラ組織を制御することが可能であることが明らかとなった。ラメラ組織の熱的安定性を調査するため 1373K で等温時

効を行った結果、微細ラメラ組織は時効初期には速やかに球状化するが、259Ms の長時間時効後でも数 μm の大きさを保ち、高温材料として有望であることが示された。

第 3 章では、Mo-Al-Ti 3 元系状態図と $\text{Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}$ 共析分解による組織変化を調査した。Mo-Al-Ti 3 元系において状態図に関する十分な情報が得られないため、DTA, XRD, EPMA を用いて相反応を調査し、 $\beta\text{-Mo}_3\text{Al-Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}_8$ 4 相平衡を確認し Ti 濃度 17at%以下の領域における高温での相反応を明らかにした。この結果に基づき $\text{Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}$ 共析ラメラ組織の形成過程を調査したところ以下の結果を得た。連続冷却速度の増加に伴い微細なラメラ組織が形成された。微細ラメラ組織の形成は初析相の影響を受け、高 Al 組成で初析 Al_3Ti 相が形成される場合には球状・粗大化が速やかに進行する。一方低 Al 組成では球状・粗大化が緩やかに進行する。これにより、2 元系とは構成相が異なるが同様な形態のラメラ組織を形成することが可能であることが示された。等温時効により $\text{Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}$ 2 相等軸組織を形成させたところ、等温時間が比較的短い 86.4ks までの間で急激に粗大化が進行するが、それ以降は緩やかな粗大化が進行することが明らかになった。これにより、ラメラ組織と比較可能な等軸組織の形成が可能であることが示された。

第 4 章では微小ビッカース硬さ試験を行い、ラメラ組織のラメラ幅、構成相、組織形態の違いによる機械的性質の影響を調査した。 $\text{Mo}_3\text{Al-Mo}_3\text{Al}_8$ 2 元系合金において押し込み荷重を変化させ微小ビッカース硬さ試験を行ったところ以下の結果を得た。硬さは微細ラメラ材、粗大ラメラ材共に HV1000 以上の高い値を示した。圧痕からの割れの発生はラメラ幅によって異なり、微細ラメラ材では押し込み荷重 2.94N 以上で割れが顕著に認められたが、粗大ラメラ材では荷重 9.8N で割れが発生し始めた。この結果は一般的に認められている靱性と割れの関係、すなわち微細粒ほど靱性が高いという関係に反している。次に $\text{Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}$ 3 元系合金において押し込み荷重を変化させ微小ビッカース硬さ試験を行ったところ以下の結果を得た。3 元系合金のラメラ材の硬さは HV800 であり、2 元系粗大ラメラ材と比べると 200 ほど低い。これはラメラ構成相が Mo_3Al_8 相から、より延性な Al_3Ti 相に変化させたためである。3 元系合金の等軸材では硬さは HV1000 程度で、2 元系粗大ラメラ材とほぼ同じ値を示した。圧痕からの割れの発生挙動については 3 元系合金ラメラ材では押し込み荷重 9.8N で初めて亀裂が発生し始め、2 元系粗大ラメラ材と同一であった。3 元系合金ラメラ材のラメラ幅は 2 元系微細ラメラ材と同程度であるにも関わらずこのような高い靱性を示したことから、構成相の変化の影響が高いことが確認された。これに対し、3 元系合金の等軸材は押し込み荷重 2.94N で亀裂が発生し、ラメラ材の中で最も割れやすい 2 元系微細ラメラ材よりも亀裂発生傾向が強く、最も靱性が乏しいことが明らかになった。これらの結果を破壊力学的モデルを用いて解釈を試みた。用いたモデルでは、亀裂先端から転位の放出を考え、放出された転位の応力場と亀裂の応力場の相互作用による遮蔽効果と、転位の放出による亀裂先端の曲率半径増加による鈍化効果を考慮している。このモデルから亀裂先端におけるモード I 引張応力のラメラ幅依存性を求めた。 $\text{Mo}_3\text{Al-Mo}_3\text{Al}_8$ ラメラ材では応力はラメラ幅の減少に伴い急激に増加する傾向が示された。この計算結果はラメラ幅が狭い領域で亀裂は割れやすくなる傾向を支持しており、本研究で行った実験結果と定性的に一致している。また $\text{Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}$ ラメラ材でも同様の傾向が得られたが、構成相の変化に伴い剛性率、バーガースベクトルの大きさが変化したため応力の値は減少し、靱化機構が著しく働くことが示された。等軸組織に対しては本モデルは直接適用できないためモデルを拡張し、考察を試みた。その結果、亀裂先端からの転位の放出はラメラ材よりも抑制され、結果として遮蔽・鈍化効果が減少し亀裂進展に対する抵抗が減少する。これは等軸組織が最も亀裂の発生が起こりやすいという実験事実に対応し、モデルの拡張で等軸組織も扱えることが示された。また、従来の破壊力学的モデルと本研究で用いたモデルの統合により強度と靱性を兼ね備えた適切なラメラ幅が存在することを示唆した。

第5章では以上の結果を総括した。

これを要するに、著者は、強度と靱性を兼ね備えたラメラ組織材料に対する組織制御のクライテリアについて新知見を得たものであり、高温材料の開発に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。