

氏 名	むら かし 敬 村 上 敬
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3648 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	放電プラズマ焼結法を用いて作製したニオブ系金属間化合物および合金の組織・機械的性質および耐酸化性の評価

論文調査委員 (主 査) 教 授 山 口 正 治 教 授 栗 倉 泰 弘 教 授 落 合 庄 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、次世代超高温用構造材料の一つとして注目されているが高温における耐酸化性が劣るニオブ基合金の耐酸化性等の改善を目的として、第三元素、窒化物あるいは酸化物を添加した Nb-Al 系および Nb-Si 系合金・金属間化合物の放電プラズマ焼結法による製造、その耐酸化性および機械的性質、さらに放電プラズマ焼結法によるこれら Nb 基材料の耐酸化コーティングの研究を行った結果をまとめたもので、7 章からなっている。

第 1 章は序論であり、最近までのニオブ基合金の開発動向について概説し、Nb-Al 系あるいは Nb-Si 系合金が現用のニッケル基超合金に置き換わる超高温用構造材料の候補であることを述べている。次に、ニオブ基合金を実用化するためには、他元素添加による機械的性質の改善が必要であること、また同合金と組成が近く耐酸化性に優れた化合物層によるコーティングが不可欠であることを述べている。さらにこれらの課題を解決するため、放電プラズマ焼結法を用いた、第三元素、窒化物、酸化物添加による、耐酸化性等に優れた Nb-Al、Nb-Si 系材料の探索、およびニオブ基合金用耐酸化コーティングの研究の指針を述べている。

第 2 章は Nb-Al 二元系、Nb-Al-Mo、Nb-Al-W 三元系放電プラズマ焼結体の作製および組織・機械的性質の評価であり、Nb-Al 二元系の組成では混合元素粉末を焼結することで直接状態図通りの相から構成される焼結体が得られることを明らかにしている。一方、Nb-Al-Mo および Nb-Al-W 三元系の場合、混合元素粉末焼結体は Nb-rich な部分と Mo (W)-rich な部分に分かれた非平衡組織になるため、メカニカルアロイング (MA) 処理を行った粉末を用いないと均質な組織からなる焼結体が得られないことを明らかにしている。さらに、Nb-Al 系合金に対する Mo および W の固溶強化の効果は室温、高温共に後者の方が大きくなることを明らかにしている。

第 3 章は Nb-Al-N 三元系粉末焼結体の作製および組織・機械的性質の評価であり、Nb と AlN の混合粉末あるいは MA 粉末を焼結することにより、Nb-Al 系合金・金属間化合物マトリックス中に窒化物 Nb₂N 相が分散した焼結体が作製可能であることを示している。また Nb と AlN 粉末、およびこれらの混合粉末焼結体と MA 粉末焼結体中の酸素濃度の測定結果より、放電プラズマ焼結中に試料粉末に吸収される酸素量は、MA 処理中に吸収される量に比べると非常に少ないことを明らかにしている。このことより、組織が均質で、かつ焼結体中の酸素濃度が低い焼結体を得るためには、1 回焼結した混合粉末焼結体を粉碎して再焼結する方法が有効であると考察され、かつ確認を行っている。

第 4 章は Nb-Si-B 系焼結体の耐酸化性の評価であり、限定的ではあるものの Nb₅Si₃ に B を添加して得られる Nb₅Si₃B₂ 焼結体の耐酸化性が Nb₅Si₃ のそれに比べて改善されていることを明らかにしている。この B 添加による Nb₅Si₃ の耐酸化性改善の効果は、Meyer らが報告している、B 添加による Mo₅Si₃ の耐酸化性改善の効果に比べて極めて限定的であるが、この原因として、B 添加 Mo₅Si₃ の場合、ボロシリケート保護皮膜の形成を促進する高温大気中での Mo 酸化物の蒸発が Nb 酸化物では非常に起こりにくいことを指摘している。

第 5 章は Nb-Si-X (X: Cr, N, CaO, MgO, Y₂O₃) 系焼結体の耐酸化性の評価であり、NbSi₂ に 10 at% 以上の Cr を添加すると 1023 K 付近の低温酸化が SiO₂ 保護皮膜の形成により劇的に改善されることを明らかにしている。また NbSi₂ に

Si_3N_4 , CaO を添加すると、後者は室温で水和作用による劣化を起こす問題があるが、乾燥空气中 1573K では、試料表面の一部に SiO_2 の保護皮膜を形成するなど耐酸化性が若干改善されることを明らかにしている。さらに数種類の組成の Nb-Si-N 系放電プラズマ焼結体の組織観察、X 線回折等を行うことにより、現在まで報告例が無かった Nb-Si-N 三元系状態図の作成を行っている。

第 6 章は Nb-Si-Al 系焼結体の耐酸化性の評価およびニオブ基材上への $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 層のコーティング法の検討であり、まず現在まで高温で優れた耐酸化性を示す化合物が全く報告されていなかったニオブ系化合物の中で、 $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ マトリックス焼結体が、1373K 以上の大気中で密着性が良好な Al_2O_3 の保護皮膜を形成し、優れた耐酸化性を示すことを明らかにしている。次に、同焼結体の Al_2O_3 保護皮膜が形成される温度域における酸化機構が放物線則に従うことを明らかにし、見かけの酸化の活性化エネルギーを導出すること等により保護皮膜が形成される機構の考察を行っている。同化合物は 1273K 以下の温度では保護皮膜を形成しなかったが、酸化速度は非常に遅いため、炉冷程度の昇温・冷却速度でこの温度域を通過しても、実用的には問題が起これにくいと考察している。また、二種類の異なった状態図が報告されているなど、状態図的に不明な点が多い Nb-Si-Al 三元系について、数種類の組成を持つ焼結体を作製し、組織観察、X 線回折等を行うことで、不明な点を明らかにしている。一方、ニオブ基材上への $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 層のコーティングでは、減圧プラズマ溶射法では良好な実験結果が得られなかったものの、ニオブ基材と $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 粉末の間に Al 箔を挟み放電プラズマ焼結を行うと、Al 箔の一部が焼結中に周囲の酸素を吸収し、 Al_2O_3 拡散防止中間層を含み、密着性の良好な $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 層/ Al_2O_3 層の二層コーティング材が作製できることを明らかにしている。さらに有限要素解析より、コーティング時に発生する熱応力を緩和できるコーティング層の種類、厚さの予想を行い、熱応力による亀裂形成が起これにくいコーティング層の組成と層の厚さを実験的に検証している。

第 7 章は総括であり、本論文で得られた成果の要約を述べ、さらにこの成果を発展させ、実用化するために必要な課題を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代超高温用構造材料の一つとして注目されているニオブ基合金の耐酸化性等の改善を目的として、第三元素、窒化物あるいは酸化物を添加した Nb-Al 系および Nb-Si 系合金および金属間化合物の放電プラズマ焼結法による製造、その耐酸化性および機械的性質、さらに放電プラズマ焼結法によるこれら Nb 基材料の耐酸化コーティングの研究を行った結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. Nb-Al-X (X: Mo, W, N) 系放電プラズマ焼結体の組織、機械的性質の研究では、状態図から予想される相から構成される均質な Nb-Al-Mo, Nb-Al-W 系焼結体がメカニカルアロイング (MA) 粉末を焼結したとき容易に作製可能であること、また Nb と AlN の混合粉末あるいは MA 粉末を焼結することにより、Nb-Al 系合金マトリックス中に強化相として Nb_2N 相を均一に分散させ得ることを明らかにしている。

2. Nb-Si-X (X: B, Cr, N, CaO , MgO , Y_2O_3) 系焼結体の耐酸化性の研究では、 NbSi_2 に 10 at% 以上の Cr を添加することによって NbSi_2 の低温酸化が大きく低減することを明らかにしている。しかし Nb_5Si_3 に B を添加して得られる $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{B}_2$ 焼結体は、優れた耐酸化性を持つ B 添加 Mo_5Si_3 と異なり、必ずしも優れた耐酸化性を示さないこと示し、その原因の考察を行っている。さらに、 Si_3N_4 , CaO , MgO を添加した場合も、若干耐酸化性が改善されることを示し、報告例が無い Nb-Si-N 三元系状態図の作成を行っている。

3. Nb-Si-Al 系金属間化合物の耐酸化性の研究では、現在まで優れた耐酸化性を示す化合物が全く報告されていなかった Nb 系化合物のうち $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 金属間化合物が、1373K 以上の大気中で Al_2O_3 の保護皮膜を形成し、優れた耐酸化性を示すことを明らかにし、保護皮膜が形成される原因について考察している。さらに不明な点が多かった Nb-Si-Al 三元系相平衡関係の一部を解明している。

4. ニオブ基材上への $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 層のコーティングでは、ニオブ基材と $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 粉末の間に Al 箔を挟み放電プラズマ焼結を行えば、Al 箔の一部が焼結中に周囲の酸素を吸収し、 Al_2O_3 層を形成すること、さらにこの Al_2O_3 層が拡散防止機能を発揮すると共に、密着性の良好な $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 層/ Al_2O_3 層の二層コーティング材の形成に寄与することを明らかにして

いる。さらに有限要素解析より、コーティング時に発生する熱応力を緩和する方法を検討し、亀裂が形成されにくいコーティング形成条件を明らかにしている。

以上本論文は、 $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ 金属間化合物が優れた耐酸化性を示すことを発見し、Nb 基合金表面を同化合物で放電プラズマ焼結コーティングする方法の基礎を明らかにするなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成14年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。