

金属間化合物及びその複合材料の接合技術開発

防衛大学校 材料物性工学教室

助教授 菅沼克昭

(平成2年度研究開発助成 AF - 90007)

1. 研究の背景

アルミナイド系金属間化合物は、常温においても優れた延性を示すことが明かとされてから¹⁾、ニッケル基のスーパーアロイに代わる高温材料としての利用が期待を集めている。アルミナイドの中でも、Ni₃Alの持つ優れた延性とTiAlの持つ軽量さが構造材料としての利用価値が最も大きく、その実用化に向けて開発研究に各方面で力が注がれている。これらのアルミナイドは、金属間化合物の特徴として、室温から温度が上昇につれて徐々に強度が増加し、800℃以下の温度範囲ではスーパーアロイよりも優れた強度と耐酸化性を持つ、しかし、800℃を越えると急激に強度が低下し、1000℃ではむしろスーパーアロイの特性にも及ばなくなる。この高温での強度低下を改善するためには、セラミックスを粒子や繊維として複合化する必要がある、近年、これに関する報告も見られるようになった²⁻⁵⁾。

金属間化合物をマトリックスとする複合材料の製造から実用までには、幾つかの問題を解決せねばならない。まず、金属間化合物自体の製造温度が高く、かつ比較的セラミックスと反応し易いため、たとえ複合化をしても望ましい強化が達成出来ないことが多い点がある。過去の報告では、ほとんどの例で室温近辺でさえ強化がなされておらず、この点に関しては製造方法や素材の選択に一層の工夫を要するものと考えられる⁶⁾。また、金属間化合物自体が硬く加工し難いことに加え、セラミックスを複合化するとその難加工性が一層際だってしまう問題がある。このため、金属間化合物マトリックスの複合材料に対する新しい切断・切削加工技術、或いは単純形状の部品を製造し部品

相互を接合する技術を確立することが、切に望まれている。

この背景を基に、本研究では金属間化合物基複合材料の製造プロセスを検討し、室温におけるマトリックスの強化を試み、更に強化された複合材料間の接合技術の開発を目指した。金属間化合物としてはNi₃AlとTiAlを選び、粉末冶金法によりAl₂O₃の粒子と繊維を複合化した。強化素材にAl₂O₃を選んだのは、マトリックスとの反応性が低く安定に分散すると期待されたからである。また、接合は汎用性の最も高いろう付け法を選び、数種類のろう材を検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

マトリックスの合成には、要素粉末であるNi、Ti及びAl粉末を用い、Ni-Al及びTi-Al粉末を定比に混合して、焼結中に反応させ金属間化合物を得る方法を用いた。それぞれの原料の粒度・寸法や純度を表1にまとめた。マトリックス原料は、定比の組成にエチルアルコール中で24時間湿式混合し、乾燥後ホットプレス焼結した。Ni₃Alの場合には、0.1wt%のB(ホウ素)を延性化元素として添加した。強化セラミックスとしては、Al₂O₃粒子及びホウ酸アルミニウムウイスカ(Al₁₀B₄O₃₃)を用いた。後者のウイスカは焼結中にマトリックスと反応し、Al₂O₃微粒子を生成すると同時にBを放出し、マトリックスの延性化に寄与すると期待される。従って、この系のみは人為的にBは添加していない。

接合のために用いたろう材は、純Al箔及びNi基ろう材である。これらの性状を表1に併せて示した。

表1 原料

	寸法 (μm)	純度 (w%)	その他
Ni	3-7	99.7	INCO type123
Ti	≤ 44	99.6	東邦チタニウム TC450
Al	≤ 44	99.4	東邦アルミニウム
Al ₂ O ₃ 粒子	0.43	99.99	住友化学 AKP20
Al ₂ O ₃ 短繊維	3 ϕ \times 500 ℓ	3wt% SiO ₂	Saffil
Al ₁₆ B ₄ O ₃₃ ウィスカ	0.7 ϕ \times 20 ℓ	-	四国化成 アルボレックスG
Al フォイル	200t	99.9	-
Ni 基ろう材	200t	7Cr, 3Fe, 4.5Si, 3.2B	日本非晶質 MBF-20 (BNi-2)

2.2 焼結及び接合

焼結は真空ホットプレスにより行った。焼結条件は、温度1250℃、圧力20MPa、30分間の保持である。得られる焼結体の寸法は、50mm ϕ \times 5mm厚及び10mm厚の円盤状のもので、前者はマトリクス材と複合材の強度測定に、後者は接合試料として用いた。

接合材料は、10mm厚の円盤より10mm \times 10mm \times 15mmの角柱を切り出し、その10mm四方の面を接合面として、400番のエメリー紙により仕上げ研磨した。接合も同様に真空ホットプレス装置を用いたが、基本的に汎用性の高いろう付けを目指し、圧力は1MPa以下の低い圧力を用い、一部粉末冶金法を利用する接合の場合に10MPaの加圧を行った。条件は、 10^{-5} Torrの真空中温度1200℃、1時間の処理とした。Alろう付けに関しては、Alの融点が約660℃であることから低温ろう付けの可能性もあり、800℃、1000℃及び1200℃の3種類の温度でろう付けを行った。

2.3 強度測定

マトリクスと複合材の強度評価としては、まず複合材や接合体の最適な強化方法や接合手段を求めるために、曲げ試験を行い、より詳細な条件を求めた場合に引張試験を行った。

複合材の曲げ試験片は、3mm \times 4mm \times 35mm

の角棒状試料を切り出し、スパン30mmで0.5mm/minのクロスヘッドスピードで室温強度を測定した。接合体からは、1.5mm \times 2mm \times 30mmの試片を切り出し、スパン20mmで同様の曲げ試験を行った。引張試験は、平行部断面が1.5mm \times 1.5mmの引張試験片を加工し、歪速度 8.3×10^{-4} /sで室温引張を行った。

2.4 組織観察

組織観察は、光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子線プローブX線分析 (EPMA)、及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。TEM試料は、機械的研磨後、Arイオンによるシンニングを行った。

3. 結果と考察

3.1 強化材種類の影響

3.1.1 Ni₃Al系

図1は、Ni₃Al系複合材料の組織に及ぼす強化材種類の影響を示す。Al₂O₃の粒子や繊維は黒く見える部分である。強化材を含まない場合には、マトリクスの粒径は30~50 μm であったが、複合化により微細になり、特に粒子分散の場合に10 μm 程度に微細化された。但し、ほとんどのAl₂O₃粒子は粒界に存在し、部分的に凝集しているようすが観察された。この粒子凝集は、Al₁₆B₄O₃₃ ウィスカ

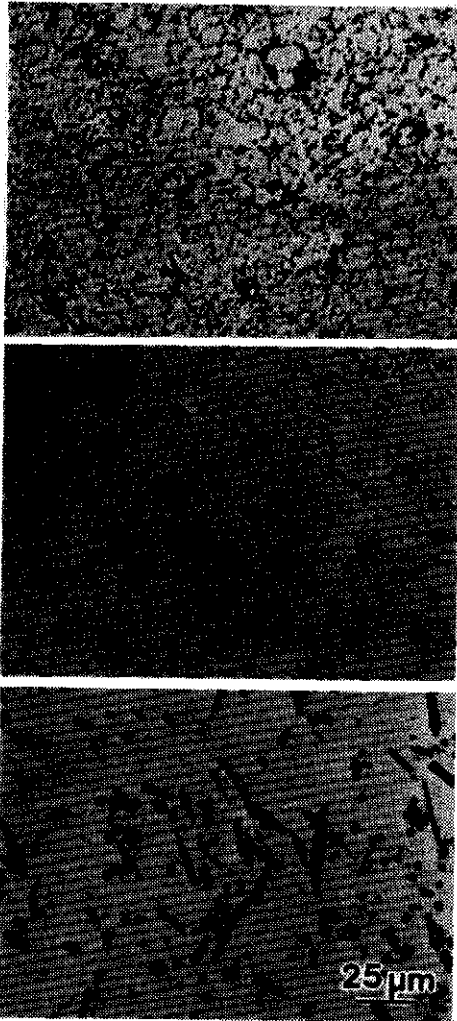


図1 Ni₃Al基複合材料の組織 (OM).
上から、Al₂O₃粒子、Al₁₈B₄O₃₃、Al₂O₃短繊維

を用いた粒子分散の複合材では比較的少ないことが分かる。反応により生成したAl₂O₃粒子は0.5 μm以下の粒径を持っており、また、この粒子がα-Al₂O₃であることがX線解析により分かった(図2)。

図3は、それぞれ材料の曲げ強度を比較して示した。Al₁₈B₄O₃₃ ウィスカを用いたAl₂O₃粒子分散複合材料の強度が最も高く、母材の2倍近くになることが分かる。他の2種類の複合材料はいずれも母材よりわずかに強度が増加するが、低い値に留まった。図4は、Al₂O₃粒子とNi₃Alマトリックスの界面のHREM像を示す。両者の格子は直接

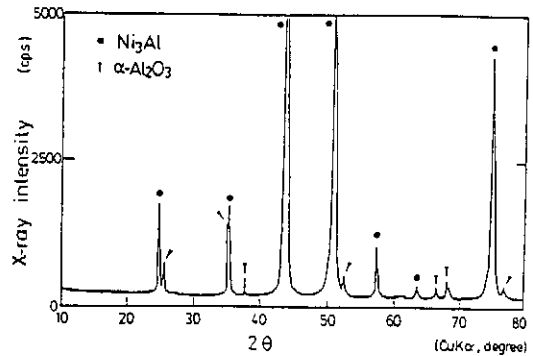


図2 10% Al₁₈B₄O₃₃を配合したNi₃Al基複合材料のX線回折図

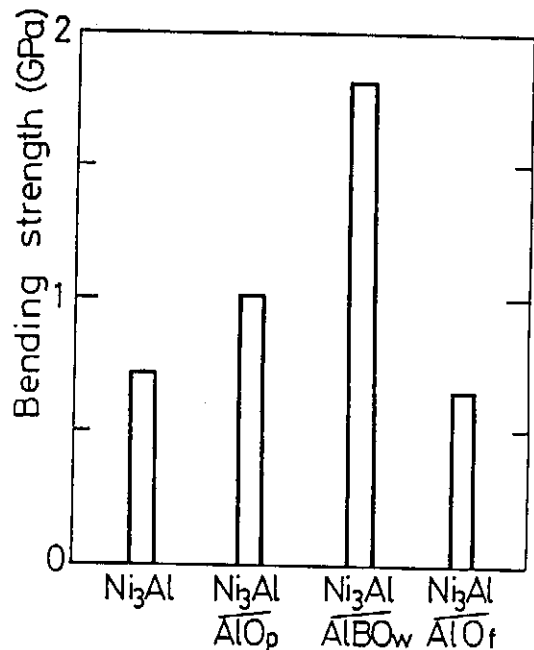


図3 Ni₃Al基複合材料の曲げ強度
AlO_p: Al₂O₃粒子、AlBO_w: Al₁₈B₄O₃₃ウィスカ
AlO_f: Al₂O₃短繊維

界面で結合しており、反応層の存在や如何なる反応の痕跡も認められない。

この結果より、Ni₃Al系に関する以後の実験は、優れた強化が達成されたAl₁₈B₄O₃₃ウィスカを用いたAl₂O₃粒子分散複合材料に限ることとした。

図5は、複合材の曲げ強度に及ぼすAl₁₈B₄O₃₃ウィスカ添加量の影響を示した。添加量10%まで徐々に強度は増加するが、これを越えると低下す

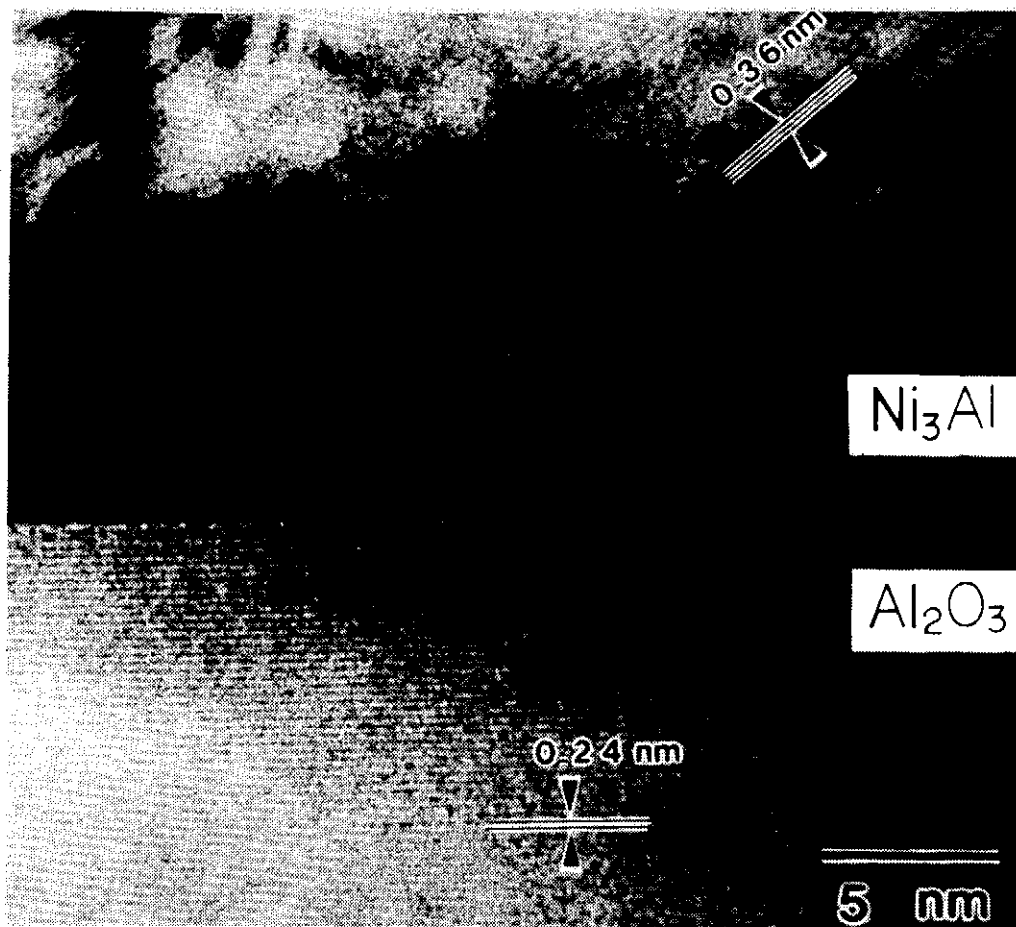


図4 Al₂O₃粒子/Ni₃Alマトリックス界面のHREM像

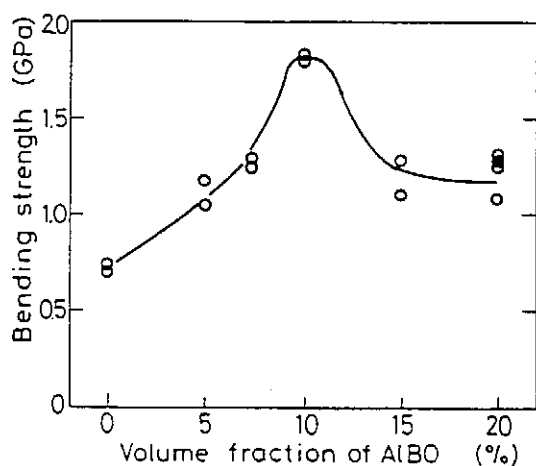


図5 Ni₃Alの曲げ強度に及ぼすAl₁₈B₄O₃₃添加量の効果

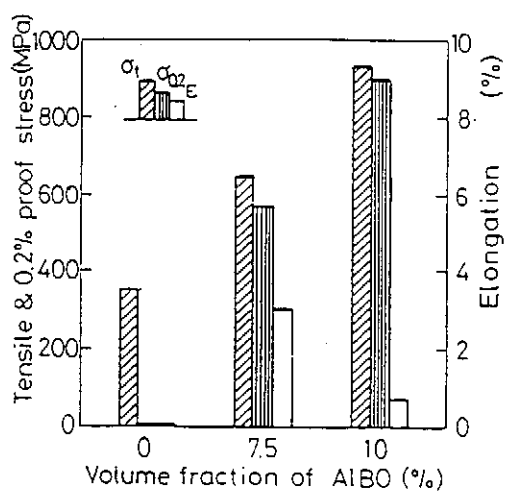


図6 Al₁₈B₄O₃₃添加Ni₃Alの引張特性

ることが分かる。これは、10%までは Al_2O_3 粒子が比較的均一に分散するが、これを越えると凝集を始めるためである。次に0~10% $Al_{18}B_4O_{30}$ ウィスカ添加の範囲で、引張特性を詳しく調べた(図6)。0.2%耐力と引張強度は、添加量にともない増加し、10%添加で最も高い値を持つが、伸びは7.5%添加で最も高く4%に達する。従って、実用の材料として両組成の複合材料は優れた性質を持っているが、強度を取るか伸びを取るかで使い分けが為されると期待される。

なお、後述の接合実験では、10%添加複合材料を用いた。

3.1.2 TiAl系複合材料

TiAlに関しては、有効な延性化元素が無いため、無添加で複合材料の作成を行った。分散組織は Ni_3Al 基複合材料の場合(図1)とほとんど変わらない。それぞれの複合材料の強度を表2にまとめた。表には、参考のためTiC粒子及びTiN粒子分散系の複合材の強度も併せて示した。これらの粒子径は、平均0.4~0.6 μm である。いずれの複合材もマトリックスと強度がほとんど変化ないか、かえて低下しており、従って、有効な強化方法がこの範囲では無いと言える。接合実験にはTiAlのみに関して行った。

表2 TiAl基複合材料の曲げ強度(MPa)

	無添加	Al_2O_3 粒子	TiC 粒子	TiN 粒子
強度	730	650	720	450

3.2 Ni_3Al のAlろうによるろう付け

図7は、 Ni_3Al のAlろう付け界面の組織を示す。何れの温度においてろう付けされた界面にも厚く反応層が成長していることが分かるが、1000 $^{\circ}C$ 以下の接合界面には接合線が明確に認められ、また、反応層がほぼ1層からなることが認められる。反応層のEDXによる組成分析の結果を表3にまとめ

表3 Ni_3Al/Al ろう付け界面層の組成分析結果

ろう付け温度	反応層組成 (at%)
800 $^{\circ}C$	Ni 49.9 ; Al 50.1
1000 $^{\circ}C$	Ni 60.5 ; Al 39.5
1200 $^{\circ}C$	Ni 56.3 ; Al 43.7

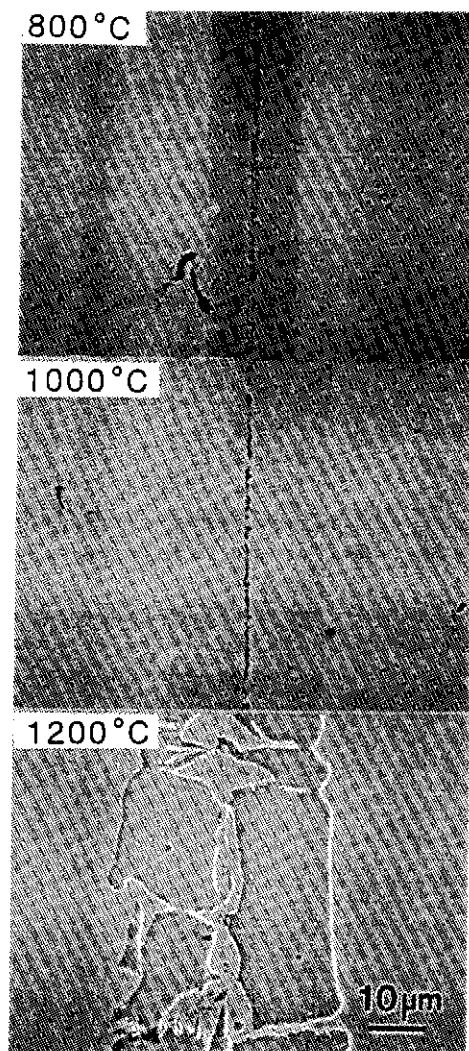


図7 Ni_3Al のAlろう付け界面組織(SEM)

た。800℃ではNiAlが、1000℃以上ではNi₃Al₂が主体になり、1200℃ではNi₃Alがその内部に入り込んでいるのが認められる。

表4には、接合体の強度のろう付け温度依存性をまとめて示した。ろう付け温度の上昇とともに接合体強度は増加している。しかし、1200℃のろう付けによっても、母材の強度には及ばず、約70%程度の値に留まっている。このような低強度の原因は、反応層のNiAlが脆性であることに加え、図7に示すように接合線が残存しているためと考えられる。接合体は全て塑性変形を示さず、脆性的に破壊した。そこで、更に1200℃における拡散処理を継続して反応層の消去を試み、10時間処理

を行った場合の強度を表4に併せて示した。何れのろう付け接合体も強度の増加は認められるが、母材の強度には及ばず、やはり脆性的に破壊した。これは、組織観察から、反応層が10時間の拡散処理によってもほとんど厚さを変化せず、従って、この層が強度を弱める原因になっているためである。

以上のことから、Ni₃Alの場合、Alによるろう付けは基本的に脆性な反応を形成するため、高い強度は得られないと言える。

3.3 Ni₃AlのNiろう材及びNi/Al粉末層による接合

図8に、Niろう材による接合体の界面組織を示

表4 Ni₃Alの付け接合体の曲げ強度 (MPa)

温 度		800℃	1000℃	1200℃
Al ろう	未 処 理	65.9	263	721
	拡散処理	575	700	901
Niろう		-	-	877
Ni/Al粉末		-	-	1306

(拡散処理：1200℃ - 10h処理、母材強度：1300MPa)

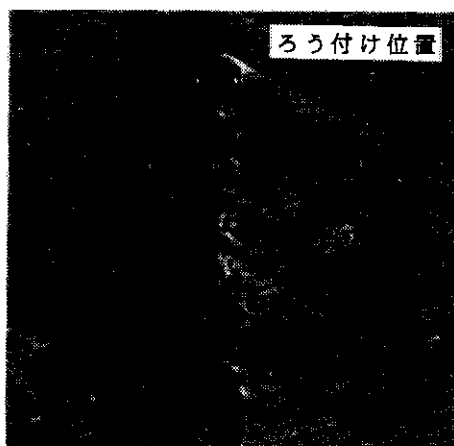


図8 Ni₃AlのNiろう付け界面組織 (SEM)

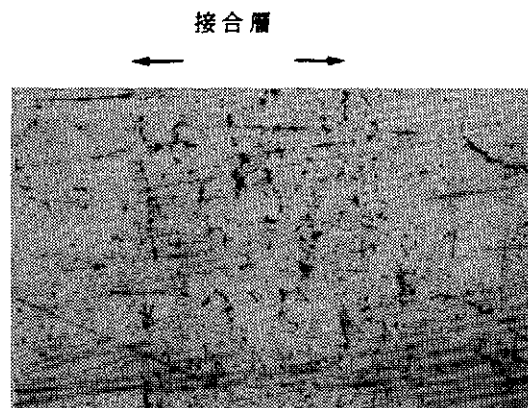


図9 Ni₃AlのNi/Al粉末層接合界面 (OM)

した。界面はきれいに接合されており、Alろう材の場合のような明かな反応層は認められない。従って、Ni、Fe、Si等のろう材に含まれる元素は、ほとんどマトリックス中へ拡散したものと考えられる。但し、接合線に沿って粒子状の析出物が認められる。これは、EDX分析の結果Crの酸化物(Cr_2O_3 と考えられる)であることが分かった。一方、Ni/Al粉末を界面に挟んだ接合体では、図9に示すように、この接合層は焼結されているものの、多少の気泡が残り、また、接合面に平行な幾筋かの筋状の様子が観察される。この模様は微細粒子の並んだものであり、EDX分析からはNi、Alの他にOが認められた。従って、微細粒子はNi、Alの酸化物、即ちスピネルであろうと考えられる。

表4には、NiろうとNi/Al粉末混合層を用いた接合体の曲げ強度を併せて示した。両者共に接合強度は高く、特にNi/Al粉末混合層接合の場合にはほぼ母材の強度に達している。このため、接合体はAlろう付けの場合とは異なり、ある程度変形した後、破断した。

以上のことから、 Ni_3Al ではNiろう付け接合とNi/Al混合粉末層を用いた接合の場合に高強度接合が可能になることが分かり、複合材料の接合にもこれらの手法を試みることにした。

3.4 Ni_3Al 基複合材料の接合

図10は、Ni基ろう材とNi/Al/ $\text{Al}_5\text{B}_4\text{O}_{13}$ ウィスカ混合粉末を用いて接合した場合の界面組織を示す。Ni基ろう材で接合された界面は、未強化材と同様にきれいに接合されており、接合線に沿って粒子状生成物が並んだ組織になっている。この粒子は、未強化材と同様にEDX分析によって、やはりCr酸化物と同定された。従って、このろう材では基本的には接合を阻害する反応は無く、ろう材のNi成分は、本実験の1200℃の処理により Ni_3Al 中に拡散するものと考えられる。また、接合線に沿って Al_2O_3 粒子欠乏層はほとんど形成されない。一方、Ni/Al/ $\text{Al}_5\text{B}_4\text{O}_{13}$ ウィスカ混合粉末を中間層とした接合体は、界面近傍は密な組織と

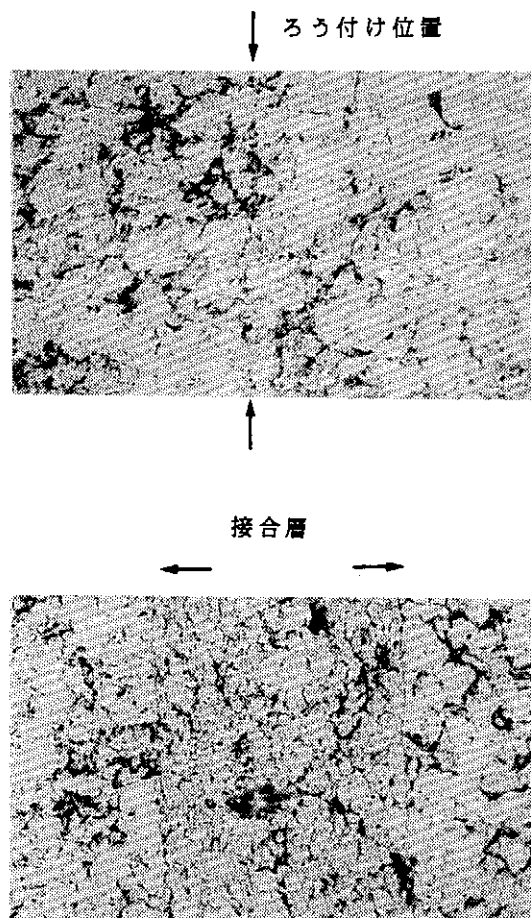


図10 Ni_3Al 基複合材料のNiろう及びNi/Al粉末層接合された界面(OM)

なっているが、明らかに接合面方向に圧縮された組織になっており、さらに多少の気泡が認められる。 Al_2O_3 粒子の分散状態は、Ni基ろう材の場合よりは不均一な状態になっている。

表5は、これらの接合体の曲げ強度を示した。何れの接合体も良好な強度を持っているが、Ni基ろう付けの場合には界面上にCr酸化物粒子が存在しているために、母材程度より低い強度に留まることが分かる。また、 Ni_3Al 単相材料とは異なり、Ni/Al/ $\text{Al}_5\text{B}_4\text{O}_{13}$ ウィスカ混合粉末中間層を用いた接合では、Ni基ろう材の場合よりも低い強度になっている。これは、ウィスカが混合されているためにこの接合層の焼結性が悪化したことと、層

の中に接合面に沿って Al_2O_3 粒子が配列する組織になったことを原因とする。

表5 Ni_3Al 基複合材料の引張強度 (MPa)

Niろう付け	Ni/Al/ $Al_{10}B_4O_{33}$ 接合
950	738

3.5 TiAlのAlろうによる接合

図11は、Alろう付けされたTiAlの接合界面組織を示す。 Ni_3Al と同じくこの場合にも厚く反応

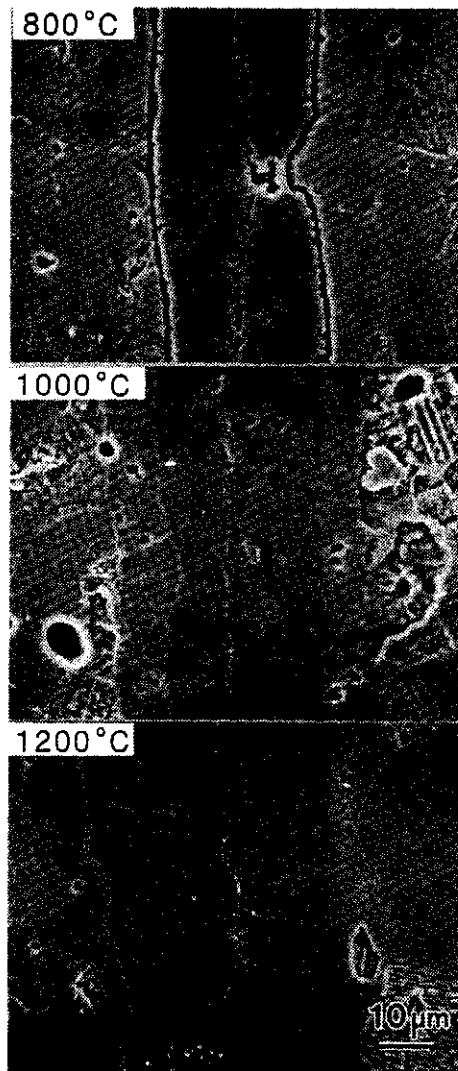


図11 TiAlのAlろう付け界面組織 (SEM)

層が形成されていることが分かる。EDXによる定量分析から、外側の層が $TiAl_2$ 、内側が $TiAl_3$ であることが判明した。

表6は、TiAl接合体の曲げ強度を、1200°Cで接合したままのものと、後で拡散処理 (真空中、1200°C-10時間) したものとをまとめて示した。接合温度の増加と共に強度は上がっており、1200°Cのろう付けでは、母材の80%程度の値に達していることが分かる。しかし、拡散処理を施した場合は、800°Cの場合を除き、何れも未処理のものより低くなっている。従って、TiAlの場合には拡散処理の効果はなく、高温のAlろう付けか、或いは別の系統のろう材 (例えばTiろう) を用いる方が良いと言える。

表6 TiAlのAlろうによる接合体の強度 (MPa)

	800°C	1000°C	1200°C
未処理	144	412	576
拡散処理	182	263	352

4. 結言

本研究では、 Ni_3Al 及びTiAl系高強度複合材料の開発と共に、それらの接合技術を検討した。その結果、次の事柄が明らかになった。

- 1) Ni_3Al 基複合材料では、従来の Al_2O_3 短繊維や Al_2O_3 粒子の分散方法では有効な強化材料は得られない。
- 2) $Al_{10}B_4O_{33}$ ウィスカを混合すると、これが焼結中に分解して Al_2O_3 微細粒子としてマトリックス中に分散し、優れた強化を達成する。
- 3) Al_2O_3/Ni_3Al 界面に反応はなく、両者が直接結合した組織になる。
- 4) Ni_3Al のAlろう付けでは、800°CではNiAl反応層が形成され接合強度は弱い、1000°C~1200°Cでは Ni_3Al_3 層となり700MPa程度の強度が得られる。

- 5) Ni₃AlのNi基ろう材とNi/Al混合粉末による接合では、界面には反応層が無く高強度接合が可能である
- 6) Al₂O₃粒子分散Ni₃Al基複合材料のNi基ろう材による接合では、界面にAl₂O₃微粒子の存在しない層が形成されない。一方Ni/Al/Al₁₈B₄O₃₃ウイスカ混合粉末を用いた接合では、界面もマトリックスと連続な組織になるが、多少の気泡が残存する。接合強度は両者とも良好である。
- 7) TiAlは、Al₂O₃、TiN、TiC粒子などの分散によっても、室温の機械的性質はほとんど改善されない。
- 8) TiAlのAlろう材による接合では、何れの温度でも界面にはTiAl₃とTiAl₂の2層の反応層が形成さる。1000℃以下の接合では強度は低い、1200℃の接合ではほぼ母材の80%の強度に達する。

以上を総合すると、Ni₃Al系の場合には複合系としてはAl₁₈B₄O₃₃ウイスカを10%程度添加した場合が最も良好な強化が為され、接合にはAlろうで

はなく、Ni基のろう材かNi/Al/Al₁₈B₄O₃₃ウイスカ混合粉末を中間層として用いる方法が最も良い。汎用性の高さを考えると、低圧力で接合できるろう付けが望ましいだろう。また、TiAlの場合には強化を達成できる複合系が本実験の範囲では見つからなかった。未強化材の接合には、Alろう付けで1200℃で行うことが望ましいことが分かった。

参考文献

1. 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, 43 (1979), 1190.
2. Y.M.Young, W.H.Kao, C.T.Liu: Mater. Sci. Engineer., A107 (1989), 81.
3. A.Bose, B.Moore, R.M.German and N.S. Stoloff, J.Metals, 40 (1988), 14.
4. T.M.F.Ronald, Adv. Mater. Proc., 5 (1989), 29.
5. 落合庄治郎; 日本金属学会セミナー「金属間化合物」, (1990), pp. 65 - 73.