連続繊維強化 TiAl 合金への SiC 繊維の適合性

山田 銑一*・西川 聖**
大湊 顕一**・塚原 茂男*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 12 (2002), pp. 605-608

Compatibility of SiC fiber for continuous
fiber-reinforced TiAl matrix compositesSen-ichi YAMADA*, Akira NISHIKAWA**
Kenichi OHMINATO** and Shigeo TSUKAHARA*

A SiC_{CVD} fiber-reinforced TiAl matrix composites was fabricated by the sintering process. The compatibility of the strengthening fiber for the composites was investigated. The interfacial strength between the fiber and the matrix of the composites was improved by using the coated TiAl layer onto the SiC_{CVD} fiber by the ion plating process. The interfacial shear strength was within the range of 160 MPa to 320 MPa. The coefficient of thermal expansion from 300 K to 1113 K was $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the longitudinal direction, and was equivalent calculated values by the rule of mixture. The residual expansion was scarcely observed after the thermal cycling between 300 and 1113 K. However, the strength of extracted fiber from the composites was 3.1 GPa, decreased by 50% with the fiber strength of the as-received fiber.

(Received April 16, 2002)

Keywords: TiAl matrix composites, compatibility for fiber and matrix, interfacial

1. 緒 言

軽量で耐熱性に優れた TiAl 合金を連続繊維で補強した複合材料は、1990年代から多くの基礎的な研究が活発に行われている^{1)~3)}。この複合材料の補強繊維は Ti 合金用として開発された SiC 系の繊維が使用される。溶解法で SiC/TiAl 複合材を得る場合、Ti や Al が活性な元素であるため繊維とマトリックスの界面反応が生じやすく繊維強度を低下させ、また、Ti 中に含まれる酸素が影響する⁴⁾と言われる。そのため固体拡散による方法が注目され、Ti 粉末と Al 粉末を用いて熱間圧延⁵⁾やメカニカルアロイングによって合金を作製する³⁾方法が報告されている。

TiAl 合金と強化繊維を粉末冶金法によって複合化する場合、高温プレス法によることが多い。しかし、TiAl 合金は高温強度が高いために高温プレス時に繊維が折損しやすい欠点がある。一方、拡散焼結法によって複合材を作製する場合、マトリックス中のボイドの存在や繊維とマトリックスの濡れ性が問題となる。そのため繊維に表面処理を行うが、繊維とマトリックスの界面の濡れ性と界面反応を抑制する二つの相反する問題を同時に解決する適当な表面処理法が知られていない。

本実験では SiC_{CVD} 繊維表面にイオンブレーティング法によって TiAl 層を蒸着させた繊維を補強繊維とし、Ti 粉末と Al 粉末を用いて拡散焼結法によって連続繊維強化合金を作

製し、マトリックスとの界面接着性、繊維の劣化等の適合性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

強化繊維として直径13 μm の炭素繊維表面に CVD 法によって SiC を蒸着させた直径130 μm の SCS-6 繊維⁶⁾ (TEXTRON 社製、以下 SiC_{CVD} 繊維)を用いた。主な物性値を Table 1 に示した。表面処理は繊維表面にイオンブレーティング法によって約30 μm の TiAl 層を蒸着した繊維を用いた。

2.2 繊維の表面処理方法

SiC_{CVD} 繊維表面にイオンブレーティング法によって TiAl 層を蒸着させた。蒸発源は Ti 粉末と Al 粉末を原子比で 1 : 1 に配合し、燃焼合成法によってあらかじめ TiAl 合金としたものを用いた。蒸着に際しては Ti と Al の蒸気圧が異なるため⁷⁾、一回の蒸着時間を600 s とし、蒸発源を替えて3回

Table 1 Physical and mechanical properties of SiC_{CVD} fiber⁶⁾

Diameter (μm)	Density ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (GPa)	CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
130	2.6	4	420	6

* 関東学院大学工学部機械工学科 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)。Department of Mechanical Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsuura Higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501). E-mail: yiu26746@nifty.com

** 関東学院大学大学院機械工学専攻 (横浜市)。Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Kanto Gakuin University (Yokohama-shi, Kanagawa)。

Fig. 1 TiAl coated SiC_{CVD} fiber fabricated by ion plating process.

実施し Fig. 1 に示したように約30 μm の TiAl 層を得た。

2.3 合金の作製方法

入手のままの繊維（以下、A-SiC_{CVD} 繊維）および表面処理を行って表面に TiAl 層を蒸着した繊維（以下、C-SiC_{CVD} 繊維）を Ti 粉末と Al 粉末を原子比で 1 : 1 に混合した粉末中に70本一方向に揃え、できるだけ均一に分散させ、全体を厚さ20 μm の Ti 箔で包み、金型を用いて490 MPa で圧粉して厚さ約3 mm、幅10 mm、長さ40 mm の圧粉体を得た。これを6.6 Pa の真空中1273 K で3.6 ks 加熱し複合材とした。この方法によって得られた複合材断面を5%HF+20%HNO₃ 水溶液でエッチングして光学顕微鏡で観察した結果、Fig. 2 に示したように20~40 μm の結晶粒を有し、ウッドマンステッテン組織も観察された。マトリックスはHV350程度の硬さで、X線回折からはほぼ均一な TiAl 合金であった。また、繊維の TiAl 蒸着層とマトリックスの界面は認められなかった。写真中で繊維周囲の黒く見られる部分はマトリックスがエッチングされたことにより繊維が浮き出たための影である。ポイドは面積割合から約6%存在した。なお、繊維の体積率は10%に相当する。

2.4 熱膨張測定方法

厚さ約3 mm、幅10 mm、長さ30 mm の試験片を1.33 Pa の真空中で室温から1273 K まで0.167 K/s の昇温、冷却速度で繊維方向の熱膨張測定を行った。この結果から JIS に基づいて⁸⁾膨張曲線に現れる屈曲点を T_A 温度とし、室温から T_A 温度までの曲線から求めた線膨張係数を α_I 、 T_A 温度から1273 K までの曲線から求めた線膨張係数を α_{II} とした。

2.5 界面せん断力の評価方法

得られた複合材料から繊維と垂直方向に厚さ約1 mm の試験片を切出し、繊維部分をそれぞれ5箇所についてビッカース硬さ計を用いて種々の荷重を負荷し、繊維が抜ける荷重 W から(1)式を用いて繊維とマトリックスの界面せん断強さを測定した。

$$\tau = W / d\pi t \quad (1)$$

ここで、 d ；繊維の直径、 t ；試験片の厚さ

2.6 繊維の強度評価方法

繊維の強度は、入手のままの繊維、表面処理した繊維を用

Fig. 2 Microstructure of specimen made by sintering process. (Fiber: TiAl coated SiC_{CVD} fiber)

いた複合材から抽出した繊維、および入手のままの繊維で作製した複合材から抽出した繊維を各5本ずつ用い、直径5 mm から20 mm まで約1 mm ごとに直径の異なる段付き丸棒を作製し、各直径の円柱に繊維を沿わせ、破壊したときの円柱の直径から(2)式を用いて⁹⁾繊維の強度を計算で求めた。

$$\sigma_b = Er/R \quad (2)$$

ここで、 σ_b ；繊維の曲げ強さ、 E ；繊維のヤング率、

r ；繊維の半径、 R ；円柱の半径

繊維の抽出は、得られた複合材を長さ約10 mm に切断し、王水中に約3.6 ks 浸漬してマトリックスを溶解し繊維を抽出した。これを、加速電圧25 kV の走査型電子顕微鏡を用いて繊維表面を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 複合材の線膨張係数

Fig. 3 は室温から1273 K まで0.167 K/s の加熱・冷却速度で熱膨張試験を行った結果である。繊維を含まない TiAl 合金は直線的に変化し線膨張係数は $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ で、表面処理しない繊維で作製した複合材料ではマトリックスのそれとほぼ同じ値であった。これは繊維とマトリックスの界面の結合性が弱いために温度上昇とともに繊維が pull out したものと理解できる。一方、表面処理した繊維を用いた場合には連続繊維強化合金特有の平行四辺形を示し、 α_I は $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 α_{II} は $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、マトリックスが塑性変形状態となる T_A 温度は1113 K であった。このことから繊維の表面処理の有効性が認められた。

連続繊維強化合金の繊維方向の線膨張係数は(3)式で示される。

$$\alpha_L = (\alpha_f E_f V_f + \alpha_m E_m V_m) / (E_f V_f + E_m V_m) \quad (3)$$

ここで、 α_L ；複合材の繊維方向の線膨張係数

α_f ；繊維の線膨張係数 ($6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁶⁾

α_m ；マトリックスの線膨張係数 ($13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

E_f ；繊維のヤング率 (420 GPa)⁶⁾

E_m ；マトリックスのヤング率 (176 GPa)³⁾

V_f ；繊維の体積率 (0.1)

V_m ；マトリックスの体積率 (0.9)

これから求めた α_I は $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となり実験結果とよい

一致がみられた。

T_A 温度は(4)式で示される¹⁰⁾。

$$T_A - T_0 = 2\sigma_y(E_f V_f + E_m V_m) / (\alpha_m - \alpha_f) E_f E_m V_f \quad (4)$$

ここで, T_A ; マトリックスが塑性変形する温度,

T_0 ; 測定開始温度 (300 K),

σ_y ; T_A 温度でのマトリックスの降伏強さ

Fig. 3 Result of thermal expansion test.

実験結果から T_A 温度は1113 K であり, TiAl 合金の1300 K での耐力180 MPa¹¹⁾を代入すると T_A 温度は1700 K となる。TiAl 合金の耐力は1200 K から1400 K で急激に変化し, 1400 K では90 MPa といわれ¹¹⁾この値で計算すると T_A 温度は1000 K となる。本実験では焼結法で作製したため casting より多少高温での耐力が低いと考えれば, 実験結果と計算値にそれほど大きな矛盾はないと思われる。

図中に示したように室温から1073 K まで加熱, 冷却を3 回繰返しても試料に残留伸びは生じなかった。 T_A 温度以下では繰返し加熱・冷却しても残留伸びは生じない¹²⁾との報告と同様の結果である。

3.2 繊維とマトリックスの界面強度

連続繊維強化合金の場合, 繊維とマトリックスの結合性が悪い場合には応力が十分繊維に伝達されず応力下で繊維が pull out する。そのため界面が十分な結合性を有する必要がある。得られた複合材料から A-SiC_{CVD}/TiAl 合金は厚さ0.95 mm, C-SiC_{CVD}/TiAl 合金は厚さ0.75 mm の試験片を切出しビッカース硬さ計を用いて繊維とマトリックスの界面強度を測定した結果, 表面処理しない入手のままの繊維ではビッカース硬さ計の荷重1.96 N までは繊維の抜けが見られなかったが, 荷重4.9 N ではすべての繊維の抜けを生じた。この結果から(1)式を用いて繊維とマトリックスの界面せん断力は50.6 MPa 以上126.3 MPa 以下の値であった。一方, 繊維表面に TiAl を生成させたものではビッカース硬さ計の荷重4.9 N までは繊維の抜けは見られず, 9.8 N ですべての繊維が抜け, 繊維とマトリックスの界面せん断強さは160.0 MPa 以上320.1 MPa 以下となり繊維の表面処理による有意差が認められた。

3.3 界面反応による繊維の劣化

複合材料から抽出した繊維の曲げ強さを調べた。入手のままの繊維は半径4.3 mm まで曲げが可能であり6.25 GPa の曲げ強さであった。表面処理した後焼結法で作製した複合材料を王水でマトリックスを溶解し抽出した繊維は半径8.6 mm の曲げで破壊し3.1 GPa の曲げ強さを示し, 約50%の繊維強

Fig. 4 SEM structure of each fiber. (a) as received fiber, (b) extracted fiber; composites used as received fiber, (c) extracted fiber; composites used TiAl coated fiber

度の低下が認められた。なお、表面処理しない繊維を用いた複合材から抽出した繊維の強度は4.7 GPaの曲げ強さであった。Fig. 4はこれらの抽出繊維表面のSEM観察結果で、表面処理した繊維を用いた複合材から抽出した繊維には繊維表面に損傷が認められ、入手のままの繊維を用いた複合材より抽出した繊維では繊維の損傷がわずかであった。前述のように表面処理しない繊維を用いた場合には、熱膨張測定で複合材の効果は見られず繊維がpull outしたものと考えられる。繊維とマトリックス界面の濡れ性をよくするためには、ある程度反応させる必要があり、それに伴う繊維強度の劣化は避けられないが繊維にTiAlを蒸着した場合には比較的繊維の強度低下が少なく、表面処理として有効と思われる。

4. 結 言

(1) SiC_{CVD} 繊維表面にあらかじめTiAlを蒸着した後、焼結法で作製したSiC_{CVD} 繊維を10%含むSiC_{CVD}/TiAl合金の室温から1113 Kまでの線膨張係数は $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。室温から1073 Kの範囲で加熱・冷却を繰返しても残留伸びは認められなかった。

(2) SiC_{CVD} 繊維表面にあらかじめTiAlを蒸着した後、焼結法で作製したSiC_{CVD}/TiAl合金の繊維とマトリックス界面のせん断強さは160 MPa以上320 MPa以下の値で、入手のままの繊維を用いて同様の方法で作製した場合のせん断強さは50 MPa以上126 MPa以下であった。

(3) SiC_{CVD} 繊維表面にあらかじめTiAlを蒸着した後、焼結法で作製した複合材料から抽出した繊維の曲げ強さは約3.1 GPaで、入手のままの繊維強度の約50%であった。

参 考 文 献

- 1) P. K. Brindley, S. L. Draper, J. I. Eldridge, M. V. Nathal and S. M. Arnold: Met. Trans., **23A** (1992), 2527.
- 2) S. L. Draper, P. K. Brindley and M. V. Nathal: Met. Trans., **23A** (1992), 2541.
- 3) 落合庄治郎, 藤田貴之, 田中基嗣, 北條正樹, 田中良平, 宮村 紘, 中山裕敏, 山本雅章, 藤倉正国: 日本金属学会誌, **63** (1999), 1567.
- 4) 野中勝彦, 藤井秀樹, 中嶋英雄: 日本金属学会誌, **64** (2000), 85.
- 5) 井上博史, 永田佳央, 石尾雅昭, 高杉隆章: 日本金属学会誌, **64** (2000), 731.
- 6) TEXTRON カタログ.
- 7) 佐藤吉宏, 大湊顕一, 山田銃一: 関東学院大学工学総合研究所報, **27** (1999), 1.
- 8) JIS H 7404-1993.
- 9) たとえば, 高橋 賞, 清水紘治: 材料力学と強度評価の基礎, 山海堂, (1989), 83.
- 10) 中沢興三, 大塚雅彦, 梅川莊吉: 日本金属学会誌, **36** (1972), 1168.
- 11) 信木 稔, 橋本健紀, 辻本得蔵, 浅井義一: 日本金属学会誌, **50** (1986), 840.
- 12) 生野 元, 砥綿真一, 山田銃一, 栗野洋司: 軽金属, **44** (1994), 379.