研 究

ガス圧燃焼焼結法による (MoSi₂-SiC)/TiAl 系傾斜機能材料の作製

川崎重工業(株) 技術研究所 松崎 祐司, 藤岡 順三, 南方 俊一
大阪大学 産業科学研究所 宮本 欽生

Yuji Matsuzaki, Junzo Fujioka, Shun-ichi Minakata, Yoshinari Miyamoto : Fabrication of (MoSi₂-SiC)/TiAl Functionally Gradient Materials by Gas-Pressure Combustion Sintering Process.

This paper describes a process for the fabrication of Functionally Gradient Materials (FGM) by the Gas-pressure Combustion Sintering which is a combined process using combustion synthesis (SHS) and the hot isostatic press. We fabricated the (MoSi₂-SiC)/TiAl FGM, for the purpose of applying them to airframes and engines of hypersonic vehicles because of the good oxidation resistance, the high temperature strength of the MoSi₂-SiC composite and the excellent specific strength of TiAl. We clarified that the distribution of the chemical composition of FGM has a great influence on the residual stress which is generated during the process of fabrication and examined a boundary condition of the compositional distribution parameter to reduce the critical residual stress below the fracture strength. (Received August 3, 1990)

1 緒 言

複数の機能を有し、しかもその機能が連続的に変化する傾斜機能材料¹⁾の製造法の一つに加圧燃焼焼結法²⁾がある。本法は、3000℃に及ぶ高温における急速元素拡散を特徴とする燃焼合成 (SHS ; Self-propagating High-temperature Synthesis) を、加圧下において行なうことにより、元素粉末から瞬時に化合物を合成すると同時に焼結を行なうプロセスである。本プロセスは外部加熱による通常の焼結法に比べてはるかに高温における反応を伴うため、高融点無機化合物を多くの場合、助剤無添加で、しかも極短時間で焼結し得ることにその特徴を持つ。特に傾斜機能材料のように濃度ポテンシャルを有するマクロ不均質材料の製造においては、個々の組成に対して局所的に最適な焼結温度を与え得ること、さらに急熱・急冷プロセスを経る過程において、材料使用温度以上の高温での安定相を非平衡状態を得ることができる等、大きなメリットを有する。本プロセスにおける加

圧の手段としてバネの弾性荷重³⁾、高水圧⁴⁾、パルス磁場による電磁力⁵⁾等を利用する方法があるが、Fig. 1 に示すガス圧燃焼焼結法⁶⁾は分子運動エネルギーの大きなガスを加圧媒体とする等方圧下における加圧燃焼焼結法であるため、そのエネルギー効率の高さゆえに、適切なガラスカプセル技術を採用することによって大型・複雑形状材料の製造が可能になるものと考えられる。本報告では、このガス圧燃焼焼結法を利用し、極超音速機のエンジン部材等への適用を目的とした傾斜機能材料の製造技術について述べる。

2 大型・複雑形状焼結体製造のためのガラスカプセル法の開発

従来、ガス圧燃焼焼結の際にはガラスボトル法⁷⁾と呼ばれるカプセル法が用いられてきた。ガラスボトル法は封入が確実である反面、焼結体のサイズ、形状が限定され、大型・複雑形状の焼結体の製造には適さない。

この問題を解決するため、筆者らはガス圧燃焼焼結用に新たなガラスカプセル法を開発した。すなわちグリーンを充填した二分割ガラス容器を真空中において加熱し、ガラスの軟化点付近で分割部分を封着する非常に簡便な方法である。Photo. 1 は市販のペトリディッシュを用いた真空封入前後の写真である。本法はグリーンのサイズ、形状による制約を受けず、確実な封入を行なうことが可能であるため、より大型・複雑形状の焼結体の製造に対応し得ること、さらにその真空封入の簡便さから将来、シタリングタイプのHIP装置を利用することにより、必要に応じて真空封入-ガス圧燃焼焼結が一貫工程で行えることに非常に大きな意義を持つ。

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system for Gas-pressure Combustion Sintering

Photo.1 Encapsulation with Pyrex glass dishes

3 材料系の選定

加圧燃焼焼結法によって傾斜機能材料を製造する場合には、高温側材料、あるいは低温側材料のいずれかが燃焼合成し得る化合物であることが必要である。幸い、多くの非酸化物系セラミックスあるいは金属間化合物等の高融点無機化合物が発熱反応系であるため、何等かの形で燃焼合成することが可能であり、これらは高温側適用候補材料となり得る。Table 1 に候補として抽出した主な高温側適用候補材料を示す。これらはいずれも比較的大きな生成エンタルピーをもち、断熱燃焼温度（断熱状態を仮定し、生成エンタルピーの全てが化合物の温度上昇に費やされたとした場合の化合物の最高到達温度）の熱力学計算結果から室温、あるいは数百℃の環境温度下で燃焼合成し得ることが予測される化合物であり、さらに実験によって合成が確認されたものである。

高温側材料に要求される主な性質は次の通りである。

- ① 超耐熱性（2000℃以上）
- ② 熱遮断特性（低熱伝導性）
- ③ 高温比強度特性（含、比クリープ強度）
- ④ 耐酸化性
- ⑤ 耐エロージョン特性
- ⑥ 加工性

以上を考慮した結果、候補材料は SiC、MoSi₂、HfB₂、HfC に絞られたが、この中で SiC は難焼結性物質であること、また Hf 系については諸物性データが不足していることから MoSi₂（C11b 型金属間化合物）を取り上げた。なお一般に単体の MoSi₂ は、その優れた耐酸化性、耐熱衝撃特性を持つ反面、高温クリープ強度、常温破壊靱性が比較的低いという理由から高温構造部材への適用が阻まれている。ガス圧燃焼焼結した MoSi₂ に関してもほぼ理論密度に達するものの常温破壊靱性が非常に低く、焼結体の取扱中に破損に至る場合が多い。ところが MoSi₂ は SiC との複合化を図ることにより、これらの機械的特性が飛躍的に向上することが報告されている⁸⁾⁹⁾。このような背景から当初は高温側材料として MoSi₂-SiC 複合材料を検討することとした。

一方、低温側材料としては Ni 基超合金を凌ぐ高温比強度（強度/比重）を有し、軽量耐熱構造材料として内外で注目される TiAl（L1₀ 型金属間化合物）を選定した。

4 実験方法

傾斜機能材料の作製に先立ち、高温側材料、低温側材料が様々な混合比で複合化された均一組成材を焼結し、それらの諸性質を検討した。所定量の Mo、Si、MoSi₂、SiC、TiAl の粉末を混合した後、金型を用いて予備成形（一軸プレス）し、さらに 250MPa で C I P 成形する。この原料成形体を BN 離型剤とともにパイレックスガラス製のペトリディッシュ（φ40×20¹mm）へ充填して真空昇温する事により乾燥・封入する。次に H I P 装置を用い、封入された原料成形体を環境温度 700℃、雰囲気圧力 1000 気圧の条件下においてガス圧燃焼焼結した。なお粉末の混合比は、目的とする焼結体の組成、焼結時の焼結温度等を考慮し、熱力学データ¹⁰⁾を用いた計算によって決定した。得られた均一組成材について、アルキメデス法による密度測定、走査型電子顕微鏡によるマイクロ組織観

Table 1 Candidate materials for the heating side of FGM

Material	-ΔH kJ/mol	Density g/cm ³	a.p. °C	Resistive Temp. °C	C.T.E. 10 ⁻⁶ /K	Thermal Conductivity W/m·K	Specific heat J/g·K (RT~1100°C)	σ _s (Tensile) σ _b (Bend) MPa	E GPa	K _{1c} MPa·m ^{1/2}	Remarks
TiB ₂	321	4.5	3225	1200	4.6~5.2	64(RT) 70(1027°C)	0.6~1.3	σ _s =240(RT) 274(1100°C)	529	5~10	・ Rapid oxidation begins at 1300°C
SiC	74	3.2	2200	1850	5.0	42(RT) 13(1230°C)	0.7~1.3	σ _s =172(RT) σ _b =390(RT)	386	2~5	・ ΔT=300~500°C
MoSi ₂	109	6.2	2020	1650	8.3	49(RT) 17(1100°C)	0.5	σ _s =344(RT) σ _b =59(1100°C)	421	3~5	・ D-B transacction at 1200°C
Al ₂ O ₃	843	4.0	2050	1980	7~9	29(RT) 6(1000°C)	0.8	σ _s =245~304(RT) =11(1480°C)	343~392	3~5	・ 3SiO ₂ +4Al ₂ O ₃ +3C →2Al ₂ O ₃ +3SiC
ZrO ₂	1100	6.0	2850	2100	7~10	2(RT) 2.3(1000°C)	0.5~0.7	σ _s =176~784(RT)	147~196	8~15 (PSZ)	・ TiO ₂ +Zr+C →ZrO ₂ +TiC
HfC	228	12.6	3890	>2000	6.8	12(RT) 25(1100°C)	0.2~0.3	σ _s =243(RT) =216(1100°C)	352	※	・ Rapid Oxidation at elevated temp.
HfB ₂	322	10.5	3250	>2000	6.3	51(RT) 80(1027°C)	0.3~0.4	※	※	※	・ Rapid Oxidation at elevated temp.

※ No reliable data.

察、X線回折装置を用いた生成物の同定を行なった。

傾斜組成材については、上記の混合粉末を、組成が連続的に変化するように積層し、均一組成材の場合と同様にガス圧燃焼結した。焼結された傾斜組成材は、その表面を目視観察、および光学顕微鏡観察し、さらに断面における板厚方向の元素濃度分布をX線マイクロアナライズで分析する事によって組成分布の及ぼす影響を評価した。

5 結果及び考察

(1) 均一組成材の諸性質

Fig. 2 に (MoSi₂-33vol%SiC) / TiAl 均一組成材 (0~100%, 20mol%毎) の密度を、またFig. 3 には研磨面のマイクロ組織およびX線組成 (25mol%毎) を示す。なおSiCの添加量はMoSi₂-SiC複合組織が最も緻密化することを第一条件として熱力学計算により求めた値であり、機械的・熱的特性への影響は考慮していない。MoSi₂はTiAlとの複合相において反応相を形成してMo(Si,Al)₂の形態をとる。また、高TiAl側においてはTi₅Si₃が生成される。このために均一組成材の密度が理論密度を上回り、緻密化の度合の定量的評価は困難であるが、マイクロ組織から判断する限りでは良好に緻密化しているものと思われる。MoSi₂-33vol%SiCのマイクロ組織は骨格構造をとり、両者の反応生成物は認められない。TiAl量が増すに連れて組織は骨格組織から分散組織へと変化する。TiAlに関しては、微量のTi₃Alとのラメラ構造をとる傾向が認められる。このラメラ構造はTiAlの常温靱性を向上させる上で非常に重要な組織であることが報告されており¹¹⁾¹²⁾、出発原料のAl量をパラメータとしたより詳細な検討によって、さらに機械的性質を向上させることが可能であるものと期待される。

Fig. 4 ~ Fig. 8 に、(MoSi₂-33vol%SiC) / TiAl 均一組成材 (0~100%, 20mol%毎) の、0~1000℃における熱膨張率、平均熱膨張係数、熱拡散率、比熱、熱伝導率を示す。膨張率は40~60mol%TiAlで最大となるが、これは反応生成物であるTi₅Si₃の影響によるものと考えられる。また熱伝導率については比較的低温においてMoSi₂-SiCが最も高く、TiAlの目標使用温度、すなわち700℃前後においてTiAlを下回り、高温においてさらに減少する傾向が見られることから実環境条件下において、加熱側と冷却側との温度落差を大きくとり得る組合せであることが定性的に理解される。

(2) 傾斜組成材の焼結挙動

板厚方向へ直線的に組成が変化する(MoSi₂-SiC) / TiAl系傾斜材は、製造時においてMoSi₂-SiC側表面に熱応力クラックを生ずる傾向を持つ。これは、製造環境が均一温度場である条件下では、冷却過程において熱膨張

Fig. 2 Densities of NFGM

Fig. 3 Microstructures and X-ray peaks of NFGM

係数のより大きなTiAl側が相対収縮することによりテストピースの反り変形が生じ、結果として弾性係数の大きなMoSi₂-SiC側表面に多大な引張応力(径方向応力、周方向応力およびこれらの複合応力)が発生するためであると考えられる。傾斜材の製造時残留応力を支配するパ

Fig. 4 Thermal expansion of NFGM

Fig.5 Coefficient of thermal expansion of NFGM

Fig.6 Thermal diffusivity of NFGM

Fig.7 Specific heat of NFGM

Fig.8 Thermal conductivity of NFGM

Distribution function $f(x) = (x/t)^n$
 $f(x)$: content of TiAl
 x : distance from the surface of the compositional gradient layer
 t : thickness of the compositional gradient layer

Fig.9 Macroviews of FGM with different compositional distribution

ラメータは、組成傾斜層の厚さ、表面層の厚さ、板厚方向の組成分布、冷却時の温度履歴等であると考えられる。Fig. 9は、その中でも最も支配的かつ実用的なパラメータと思われる組成傾斜層の組成分布パラメータ（組成分布関数 $f(x) = (x/t)^n$ における指数 n ）を変化させた場合の傾斜材表面の外観写真、及びこれらの断面における元素濃度分布の分析結果である。 $n=2$ 、つまりTiAlの相対量が少ない場合にはMoSi₂-SiC側表面に顕著なクラックが生じているのに対し、 $n=0.5$ すなわちTiAlの相対量が多い場合にはクラックの形跡が認められない。これは傾斜材における残留応力の分布形態が組成分布の影響を大きく反映することを示している。すなわち $n=2$ の場合と比較すると、 $n=0.5$ の場合には傾斜材の反り変形傾向が小さく、径方向への圧縮変形傾向がより大きいため、MoSi₂-SiC側表面における残留引張応力が破壊強度以下のレベルに低減されていること、あるいは残留応力が圧縮側へ転じていることを示唆しているものと考えられる。

熱応力緩和型傾斜機能材料は、製造時における残留応力緩和効果と、実環境における温度落差場での熱応力緩和効果の両方を合わせ持つことが必要である。従って製造時の残留応力を破壊強度以下のレベルに低減し得る組

成分布パラメータの境界条件と、実環境条件の温度落差場における最適分布パラメータの相関関係は非常に重要であり、詳細に検討する必要がある。

5 結 言

極超音速機用超耐熱部材への適用を目的とした (MoSi₂-SiC) / TiAl 系傾斜機能材料を、高融点無機化合物の合成法の一つとして位置づけられるSHS法と、ガスを加圧媒体とした等方加圧法との複合プロセスであるガス圧燃焼結法により製造し、その製造時残留応力におよぼす組成分布の影響に関する検討を行った。製造時残留応力の分布形態が傾斜材の板厚方向組成分布の影響を大きく反映し、残留応力を傾斜材の破壊強度以下のレベルに低減するための組成分布パラメータの境界条件が存在することを明らかにし、実環境条件下において優れた熱応力緩和機能を有する傾斜機能材料を製造するための指針を得た。今後は均一組成材の機械的特性等の諸物性データの取得をさらに進め、これらをもとにした熱伝導解析、熱応力解析を行い、実環境条件下において優れた熱応力緩和機能を有する傾斜機能材料を製造するための材料設計および物性制御技術を確立する予定である。

文献

- 1) 新野正之：粉体および粉末冶金、37、[2](1990)、241.
- 2) 宮本欽生：セラミックス、22、[6](1987)、489.
- 3) 佐多延博、池内 準：窯業協会誌、95、[2](1987)、243.
- 4) 佐多延博：機能材料、8、[2](1988)、47.
- 5) Y. Matsuzaki, H. Hino, J. Fujioka, S. Minakata and N. Sata: The 5th International symposium of the Japan Welding Society, Proceedings[1], (1990).
- 6) Y. Miyamoto: The memories of the institute of scientific and industrial research, Osaka university, 46(1989)、15.
- 7) 藤川隆男、岡田 広：第5回HIPセミナーテキスト、(1985)、2.
- 8) D.H.Carter, W.S.Gibbs, and J.J.Petrovic: Third international symposium on ceramic materials and components for engines, proceedings(1988)、977.
- 9) C.B.Lim, T.Yano and T.Iseki: Journal of Material Science, 24(1989)、4144.
- 10) D.R.Stull, et al: JANAF Thermochemical Tables.
- 11) 山口正治：熱処理、29、[5](1989)、248.
- 12) 磯部 晋：素形材、3(1989)、1.