金属間化合物基複合材料の 製造法と特性

落 合 庄治郎* 北 條 正 樹**

1. はじめに

金属間化合物基複合材料(Intermetallic matrix composite, 以下 IMC と略称)は, もともと高温材料として優れている金属間化合物を, より耐熱性のあるセラミック繊維や粒子と組み合わせることにより, より高い高温力学特性の発現を目指している。

ポリマー, 金属, 金属間化合物, セラミック基複合材料および比較材としてアルミニウム合金, チタン合金, 超合金の比強度と温度の関係を図1に示す。アルミニウム合金, チタン合金とそれらの複合材を比較すると, 複合化することで, 比強度と耐熱性が上昇することがわかる。「軽くて強い」観

点からは, 室温近傍ではポリマー基複合材料, 中間温度域ではアルミニウムやチタン基複合材料, それより高温では IMC, 更に高温ではセラミック基複合材料が最も優れている。本稿の主題である IMC は, 金属基とセラミック基複合材料の中間のおよそ 800–1300 K の温度域では他の材料では実現できない高い比強度を示し, この温度域への応用開発がターゲットとなる。

IMC は期待を担って登場し, 多彩な系で多様な製造法が提案され, また, 強度・靱性・疲労特性・クリープ特性などの特性評価が行われてきた。しかし, これまでの研究は試作とメカニズム解明が主であり, 現時点では, 工業応用には至っていない。IMC が高いポテンシャルを持つことから, いずれは実用化されるであろうが, なお相当の時間を要すると思われる。本稿では, 製造法・力学特性に関する研究の現状を紹介し, 今後への期待と課題を述べたい。

2. 製造法と力学特性

数多くの繊維・粒子と金属間化合物の組み合わせが検討され, それぞれに適した製造方法が提案されてきた。表1に主な製造方法と適用例を示す。

マトリックスとしての金属間化合物の長所は高温力学特性が優れていることであるが, 短所は低温で比較的脆いことである。そのため, 複合化では, 長所である高温力学特性をさらに向上させ, 短所である脆さを改善することが求められる。ここでは, これらを実現するための要件とおよび現在実現されている特性を述べる。

図1 構造用材料の比強度のおよその温度依存性。

* 京都大学教授; 工学研究科附属メゾ材料研究センター(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学助教授; 工学研究科附属メゾ材料研究センター

Fabrication Method and Mechanical Property of Intermetallic Compound Matrix Composite; Shojiro Ochiai, Masaki Hojo (Mesoscopic Materials Research Center, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: intermetallic compound matrix composite, fabrication method, mechanical property, present status, future, application

2000年11月21日受理

表1 金属間化合物複合材料の主な作製法と適用例. (a) HIP: 等方静水圧プレス(Hot Isostatic Pressing), (b) プレス: ここでは, ホットプレスまたは HIP の意, (c) RHIP: 等方静水圧下で燃焼合成(Reactive Hot Isostatic Pressing), (d) MA: メカニカルアロイイング(Mechanical Alloying).

方 法	適用例(強化材/マトリックス)	備 考
ホットプレス・HIP ^(a)	Al ₂ O ₃ 繊維/NiAl, Ni ₃ Al, MoSi ₂ , Cr ₃ Si SiC 繊維/TiAl, Ti ₃ Al Nb 粒子・繊維/MoSi ₂ , Nb 粒子/TiAl	強化材とマトリックス原料粉末を混合し, 加圧下で焼結. 現在最も利用されている方法. 予備成形体は他の方法で作製し, 成形時にこの方法を使うことも多い. 界面反応を抑制し, 強化材の損傷を防ぎ, ポロシティを減らすため, 目的とする複合系の特徴に合わせたプロセッシング条件の最適化が必要.
加圧铸造	Al ₂ O ₃ 繊維/Ni ₃ Al	界面反応が起こりにくい組み合わせ. 1673~1973 K で可能.
反応铸造	W, Mo, Al ₂ O ₃ /NiAl	液相アルミニウムと固相ニッケルを反応させ NiAl を形成.
プレス ^(b) +瞬間溶融	Al ₂ O ₃ 繊維/Al ₃ Ta, Nb ₃ Al, TiAl	低融点元素(Al)の溶融を瞬間的に利用して複合化.
RHIP ^(c)	Al ₂ O ₃ 繊維/Ni ₃ Al	通常の HIP 法より, 作業温度・時間・圧力を大きく下げられる.
プレス ^(b) +高温押出	Al ₂ O ₃ 繊維/Ni ₃ Al, TiC 粒子/Ni ₃ Al	HIP 後, 高温押出で緻密化・繊維の配向化.
MA ^(d) +プレス	Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ThO ₂ 粒子/Ni ₃ Al	MA 後, プレス ^(b) .
MA ^(d) +押出+熱処理+HIP	TiB ₂ 粒子/TiAl TiB 粒子/Ti ₂ AlNb(+ α_2 + β)	複合プロセスによる微細化, 均一分散, 加工熱処理, 成形.
クライオミリング+プレス ^(b)	AlN 粒子/NiAl	液体窒素雰囲気中で原料粉末を MA 後, プレス ^(b) .
急冷凝固プラズマ溶着+プレス ^(b)	SiC 繊維/TiAl, Ti ₃ Al TiB ₂ , TiC 粒子/TiAl, Ti ₃ Al	繊維や粒子にマトリックスを溶着後, プレス ^(b) .
XD-プロセス	TiB ₂ 粒子/TiAl, Ti ₃ Al, NiAl SiC, TiB ₂ , HfB ₂ 粒子/MoSi ₂	発熱反応を利用した铸造法で <i>in-situ</i> に粒子を形成・成長させる. 界面クリーンで接着良好. 铸造後ホットプレスや高温押出して緻密化.
真空アーク溶解	Nb ₅ Si ₃ /Nb	延性 Nb と高強度 Nb ₅ Si ₃ の <i>in-situ</i> 混合複合材.
共晶合金の一方向凝固	Ni ₃ Al/Ni ₃ Nb	Ni ₃ Al と Ni ₃ Nb の共晶組成の <i>in-situ</i> 複合材. ラメラ構造.
スパッタリング+プレス ^(b)	SiC 繊維/TiAl, Ti ₃ Al	繊維にマトリックス物質を被覆し, その後プレス ^(b) で合体.
パウダークロス+プレス ^(b)	SiC 繊維/Ti ₃ Al	延性プラスチックにマトリックス粉末を分散し, 塑性加工によって薄板状とし, その上に繊維を並べたグリーンテープを作り, プレス ^(b) で合体.
固相反応法	SiC 粒子/MoSi ₂ Al ₂ O ₃ 粒子/NiAl(Ni ₃ Al)	Mo ₂ C と Si の固相反応を利用. NiAl(NiO 含む)と NiO の固相反応を利用.
爆発衝撃合成	SiC 粒子/TiAl	短時間で複合化可. TiAl 粒子表面は熔融し, SiC 粒子と反応.
放電合成	SiC 粒子/(Ti ₃ Al+Nb)	加圧下で, 放電により 2000~4000 kJ/kg のエネルギーを与える.

(1) セラミック繊維強化複合材料

目的とする高温部位に使用するには, 高温での静的強度, クリープ強度, 靱性, 疲労強度, 耐環境性(耐酸化性, 耐腐食性など)はもちろんであるが, その加工プロセスの一部は室温で行うのが効率的であり, 室温での特性も重要である. 繊維強化複合材では, 繊維破断, マトリックス破断, 界面剥離, 繊維架橋, 繊維の引き抜け等の現象が構成材の力学的性質(弾性率, 降伏応力, 強度, 靱性等とそのばらつき)や界面状態(接着強度, 反応の程度)の影響を受けつつ, 負荷応力の増加と共に集積して, 破壊を引き起こす⁽¹⁾⁽²⁾ので, このプロセスから, 高特性を得る条件を考える必要がある. 現在以下のような努力がはらわれている.

(a) 繊維素材

外力を担う主体は繊維であるから, 繊維の特性改善は複合材特性向上に直接的効果がある. 繊維には SiC, Al₂O₃, TiB₂, TiC, W などがよく用いられている. SiC 系繊維の進歩を例

に取る⁽³⁾⁻⁽⁵⁾と, これまでは SCS-6(約 3 μ m のカーボンを主とするコーティング層をつけた直径約 140 μ m の繊維, 強度約 4 GPa, 弾性率約 400 GPa)がよく用いられてきたが, 最近では SiC を微細化した SCS-ULTRA(強度は SCS-6 の約 1.5 倍)や繊維の曲げ最小半径を小さくし複雑形状部品への適用を狙った直径約 80 μ m の SCS-9A が開発されている. また日本では, Si-C-O(ニカロン)や Si-Ti-C-O(チラノ)繊維が開発されてきたが, 最近では, さらに, これら繊維の酸素量を低減したもの, またそれらの化学組成を SiC に近づけたものなどが実現され, 耐環境性・耐熱性・力学特性など向上の努力が続けられている. 詳細については, 本小特集の「高温複合材料における強化繊維の発展(岡村清人)」を参照されたい.

(b) マトリックス素材

ポリマー基や低降伏応力金属基複合材ではマトリックスは応力伝達媒体としての役割が大きく, それ自体の応力負担能力は小さい. 一方, IMC ではマトリックスは応力を負担す

る。TiAl, Ti₃Al, Ti₂AlNb, NiAl, Ni₃Al, MoSi₂, Cr₃Siなどを主相とする金属間化合物がよく用いられている。特に繊維軸に垂直方向の強度はマトリックスと界面で決まるため、マトリックス特性の向上は重要である。マトリックスの組織制御による特性改善を例にとると、例えば、従来のTi₃Al+ β 組織からTi₃Al+規則化 β 相+小板状の斜方晶Ti₂AlNbの混合相とした場合は、高強度・低界面反応性・高耐熱疲労性が得られ、NiAl+析出Ni₂AlTi相とした場合はクリープ特性が改善される⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

マトリックス単体を作製するときとは異なり、繊維とマトリックスの複合化時にマトリックスにボイド・微小き裂などの欠陥が導入されやすい。その結果、マトリックスは低ひずみで破断しやすい。そうなると、マトリックスの強度への寄与は低下し、かつ繊維には応力集中がかかるため、特性は低下する。欠陥のサイズと数を少なくするため、製造条件(例えばHIPでは圧力、温度、時間)の最適化が行われている。

(c) 界面制御(コーティング)

過度の界面反応は特性劣化の主原因の一つであるが、一般にIMCは高温で製造されまた高温で使用されるため、常に問題となる。これを避けるには、製造と使用を許容温度・時間内に限定する必要があるが、これでは限界があるので、拡散障壁あるいは犠牲層となるようなコーティング層の導入が行われている。

界面強度の制御も大きな課題である。界面は強すぎるとクラック進展阻止機能が低下し、弱すぎると繊維への応力伝達機能が低下するため、強すぎても、弱すぎても強度・靱性は低くなる。強度・靱性を上げるには、繊維に応力を伝達し、かつ、クラック偏向、繊維の橋架け、繊維の引き抜けなどの靱性向上メカニズムを働かせる必要がある。界面強度制御が必要な所以である。界面強度制御には人工的に適切な界面を導入する必要があり、コーティング層の導入が有効である。

上記の理由により、コーティング層には、界面反応抑制だけでなく、同時に界面強度制御の役割を兼ねさせることが多い。つまり、コーティング層に多機能を担わせるよう工夫している。例えば、SiC/Ti₃AlではTiB₂+Taのダブルコーティングにより、TiB₂には反応障壁として働かせると共に破壊過程では界面を剥離させ靱性向上メカニズムを生じさせる役割を、Taはマトリックスとの反応の結果生じる β -Ti層に熱応力やマトリックスのクラッキングを抑制する役割を果たさせることが出来る。また、Al₂O₃/TiAlでは、繊維にまず薄い炭素層、次いで遷移金属、その外側に酸化層をコーティングすることが提案されている⁽⁸⁾。炭素層には室温靱性を上げるため界面剥離を生じさせ、遷移金属には靱性の改善、残留応力の解放を担わせ、酸化層には内側の遷移金属の酸化を防がせ、またマトリックスのクラッキングによる酸素の進入を止めさせる役割を与えようとするものである。このように、いくつかの成功例はあるが、実用レベルには達しておらず、現在は試行段階にある。

(d) 残留応力制御

通常、繊維の線膨張係数は金属間化合物より低く、製造温

度からの冷却時に、繊維軸方向に、繊維に圧縮、マトリックスに引張の残留応力が生じる。このような残留応力は、マトリックスの早期破断を引き起こし、さらに、マトリックス破断による界面剥離を著しく加速する。これらは強度低下の原因となる場合が多い。熱応力緩和のため、マトリックス側と繊維側でそれぞれ熱力学的に安定となるようコーティング層の組成を傾斜させた傾斜コーティング等が考えられている。

(f) 力学特性例

最も研究が行われてきたSiC/Ti-Al化合物系では、 γ -TiAlやTiAl(Super α_2)をマトリックスにした場合、マトリックス単体の特性ははるかに上回ってはいるものの、複合則で期待されるような強度には達していなかったが⁽⁹⁾。斜方晶のTi₂AlNb(α_2 およびB2相を含む)をマトリックスにして、ほぼ複合則にしたがう強度が得られるようになった⁽¹⁰⁾。研究者により、力学特性のデータは異なるが、SiC/TiAlで約1 GPa、SiC/Ti₃Al(Super α_2)で約1.3 GPa、現在注目されているSiC/Ti₂AlNb系で、1.6 GPa程度の値が報告されている。なお、SiC/Ti₃Al(Super α_2)では、熱サイクルによる劣化が生じる⁽¹¹⁾など、なお解決すべき問題は多く残されている。

(2) セラミック粒子強化複合材料

繊維強化は繊維が強度の多くを担う。一方、粒子強化では、粒子の役割は、(i)高温では転位運動の直接的な障害になる、(ii)粒界ピン止め効果等によりマトリックス結晶粒を微細化する、(iii)マトリックスの粒界すべりを抑制する、(iv)クラックの偏向・湾曲・分岐等により靱性を上げるなどがある。

粒子系複合材は高温押出などの塑性加工が可能である特徴を持つ。そのため、高性能化に向けては、表1に示したように加工熱処理プロセスをMAやHIPなどと組み合わせることが多い。例えばTiB₂/TiAl+Ti₃Alに押出加工を行うと、等軸な場合は粒内へき開が生じやすく靱性は低いが、作製後押出し処理を行うと、マトリックスはラメラ構造となり、ラメラ界面でのクラックの偏向とブランチングのため、靱性は高くなる。また、マトリックス組成と熱処理をかえることにより、TiAlやTi₃Alの単相からTiAl+Ti₃AlやTi₃Al+ β 相のような混合組織とする、B, Cr, Zr, Hf等の添加によりNi₃Alの延性を改善する、NbやCr添加によりTiAlの高温強度の改善を図ったり酸化雰囲気での脆化の低減することなどが可能となる。

TiB₂/TiAlでは室温でおよそ600-700 MPaの強度で、600Cを越えると降伏応力の低下が生じる⁽¹²⁾、TiB/(Ti₂AlNb+ α_2 + β)で室温で1.1-1.3 GPa、800 Kで0.8-1.1 GPa⁽¹³⁾との報告があり、マトリックス単体を上回る特性が得られている。

(3) 延性金属粒子・延性繊維の導入による高靱化

脆いNb₅Si₃, MoSi₂, TiAl, NiAl等の金属間化合物にNb, Ti合金、ステンレススチール等の延性粒子や延性繊維を埋め込み、これらに架橋によるクラックの遮蔽効果を生じさ

せ、靱性改善を図る試みがなされている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。粒子の場合は、クラックが粒子と遭遇する確率が低くかつ遭遇しても限られた長さ(直径)のみで寄与するのに対し、繊維の場合はクラックはかならず繊維に遭遇しかつき裂の上下の長い距離に渡って寄与することから、繊維は粒子より靱性向上効果が大い。

(4) 傾斜機能複合材料

次世代極超音速機機体構造などでは、超高温環境に耐え得る構造とともに、燃料ならびに構造冷却材である液体水素の搭載量軽減が問題となる。そこでは超高温高速ガス流にさらされ、しかも限られた冷却能力のもとで構造体を安全温度域で運転する必要があるため、材料側からの解決策として、遮熱コーティングによる熱負荷の低減が試みられている。しかし、熱応力はセラミック単層コーティングが健全性を保ち得るレベルを越えるので、従来の技術では対応できない。解決法の一つは、遮熱特性を持つ材料(例えばセラミックス)と構造材としての力学特性を持つ材料(例えば金属間化合物)を選定し、一方の材料からもう一方の材料へと連続的(階段的でも同様の効果が期待できる)に組成を傾斜させることである。こうすることにより、応力の局所集中を分散させ、材料全体として遮熱特性と構造材としての力学特性を兼備させることができる。そのため、SiC 粒子強化 MoSi₂/TiAl⁽¹⁶⁾、Al₂O₃/NiAl⁽¹⁷⁾ などが試作されその物性が研究されている。

3. 今後への期待と課題

IMC は期待を担って登場し、多様な製造法が提案され、また、特性評価・メカニズム研究が行われてきた。しかし、残念ながら、現時点では、価格、データ量の不足、信頼性、耐環境性などの問題のために、工業応用には至っていない。IMC が高いポテンシャルを持つことは証明されており、また、発電用や航空機・船舶の推進用に利用されているガスタービンには効率の向上や環境適合性などの要求に応えるべく、従来の材料の限界を越える耐熱複合材料の開発が求められていることから、時間はかかってもいずれは実用化されるであろう。

実際応用の観点からは、IMC は金属基およびセラミック基複合材ならびに合金や金属間化合物単体と競合するが、一方では相補う関係にある。例えば、ガスジェネレータはコンプレッサ入りの低温部からコンバスターおよびタービンに至る高温部までに、回転部と静止部の様々な機能を持つ部位が組み合わされているため、それぞれの部位・部品毎に材料に要求される耐熱性や力学特性も異なっている。そのため、ポリマー、金属、金属間化合物、セラミックおよびそれらをマトリックスとした複合材料は、それぞれ適合した温度域部で、それぞれの特徴を活かして、使用される。このようにシ

ステム全体の開発を考えた場合は、多彩な材料の特性・機能・調和が必要であり、IMC はその一翼を担うといえる。

現在使用されている耐熱合金を越える材料としては、本稿で紹介した金属間化合物基複合材料とセラミック基複合材料は有力である。またこれら以外の候補も現在のところ見あたらない。これらはいずれも開発段階にあり、本格的な実用化に向けて課題は多く残されている。まず、特性発現および信頼性確保のための最適構造設計とそのプロセッシング法を確立することは急務である。また、先端複合材料は、過酷な環境に耐え得る材料として期待を担って使用されるため、損傷を受けることを念頭に置く必要がある。どの程度の損傷がどの位置で発生したのかを検出する方法を確立し、どの程度の損傷は許容し、どの程度の損傷になれば修理あるいは取替るのかの合理的な基準作りは欠かせない。そのためには、損傷検出法の開発、損傷を受けた場合の挙動説明や寿命予測法の基礎・応用研究が望まれる。やや長期スパンでは、安価で高性能の素材の開発、工程の自動化、性能とコストのバランス・ライフサイクルを考慮した作製-使用-リサイクルのシステム化とその合理化、作製-評価-使用者の連携とフィードバックシステムの確立、などが課題である。

文 献

- (1) 落合庄治郎, 北條正樹: まてりあ, **33**(1994), 1397.
- (2) S. Ochiai: *Mechanical Properties of Metallic Composites*, ed. by S. Ochiai, Marcel Dekker Inc., New York, (1994).
- (3) A. R. Bunsell and M. H. Berger: *Fine Ceramic Fibers*, Marcell Dekker Inc., New York, (1999).
- (4) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa: *Nature*, **391**(1998), 773.
- (5) T. Ishikawa, S. Kjii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku and T. Nagasawa: *Science*, **282**(1998), 1295.
- (6) K. S. Kumar and J. D. Whittenberger: *Mater. Sci. Tech.*, **8**(1992), 317.
- (7) E. M. Schulson and D. R. Baker: *Scr. Met.*, **17**(1983), 519.
- (8) J.-M. Yang and S. M. Jeng: *Structural Intermetallics*, TMS, (1993), 773.
- (9) R. Leucht and H. J. Dudek: *Mater. Sci. Eng.*, **A188**(1994), 201.
- (10) C. J. Boehlert, B. S. Majumdar, S. Krishnamurthy and D. B. Miracle: *Met. Mater. Trans.*, **28A**(1997), 309.
- (11) W. C. Revelos and P. R. Smith: *Met. Trans.*, **23A**(1992), 587.
- (12) 財次世代金属・複合材料研究開発協会: 「構造用耐熱複合材料のデータベース構築に関する研究」報告書, (2000), 161.
- (13) S. Emura and M. Hagiwara: *Proc. 10th Iketani Conference on Materials Research toward The 21st Century*, (2000), 327.
- (14) K. T. V. Rao, W. O. Soboyejo and R. O. Richie: *Metall. Trans.*, **23A**(1992), 2249.
- (15) L. Xiao and R. Abbsachian: *Mater. Sci. Eng.*, **A155**(1992), 135.
- (16) D. P. Miller, J. J. Lannutti, W. O. Soboyejo and R. D. Noebe: *Structural Intermetallics*, TMS, (1993), 783.
- (17) 松崎祐司, 藤岡順三, 吉川孝男: 日本金属学会誌, **58**(1992), 98.