技術資料

新金属材料の溶接、接合シリーズ

ニッケル基複合材料*

山 田

猛**

Nickel Base Composite Materials and Their Bonding *

by Takeshi Yamada **

キーワード：ニッケル，金属基複合材料，分散強化複合材料，
繊維強化複合材料，一方向凝固共晶複合材料，拡散接合

1. 緒 言

ニッケルという言葉の語源はそもそも「よたもの」、「役立たず」という否定的な意味のドイツ語から来ている。何故なら今から約240年程前の1751年，スウェーデンのコルステッドが銅を製錬するために銅の鉱石に良く似た鉱石を用いたところ，当時の技術ではまったく役に立たないメタルが得られたので「役に立たない鉱石」即ち「ニッケル鉱石」と呼び出したのがはじまりとされている。この役に立たなかったニッケルがまず1800年代に電気メッキが行なわれるようになって表面コーティング材料として用いられ出した。その後，製錬技術等の発達により1930年代の終り頃からはニッケル基耐熱合金として登場し，ジェットエンジン部品を初めとする各種工業製品に使用されて現在に至っている。

ニッケルは現在、高温強度においてタングステンやモリブデン等の高融点金属を除いた中で最強の合金とされている。その強化機構は γ' 相（ガンマープライム相：Ni₃Alの金属間化合物を基本としてニッケルとアルミの位置に各種の元素が置換型に固溶した規則格子相）の析出強化によっており，その体積含有率の増加とともに著しく強度が高められる。しかしこの γ' は1000～1250℃の高温になると素地に固溶し，析出強化の意味をなさなくなる。また，その含有量においても60～75 vol %で頭打ちになり，それ以上の含有率では逆に強度低下の傾向にある¹⁾。

そこでニッケル基合金として上述の限界以上に高温強度のすぐれた材料にするにはニッケルをマトリックスと

した各種の複合化が図られている。ニッケル基の複合材料としては，現在、分散強化複合材，一方向凝固共晶複合材，繊維強化複合材の3種のタイプがあげられる。本資料ではこれらニッケル基複合材の概要と接合技術について述べる。

2. 分散強化複合材料

分散強化複合材料とは微細な第2相が母相中に分散し，転位の動きを抑制して強化したものである。微細な分散相には主として酸化物が用いられるので ODS (Oxide Dispersion Strengthened) 合金とも言われタービン部品の材料として開発された。微細分散相による強化という点では析出強化合金とよく似ているが，ODS合金では強化相が高温においても安定しており，析出強化合金のように昇温すると分散相が母相に固溶するということがない。

ニッケル基の分散強化複合材としてはTDニッケルがまず最初にあげられる。これはニッケル中に2%のThO₂粒子を分散させたもので共沈法によって作られる。本法はニッケルの原料としてのNi(NO₃)₂・6H₂OとThO₂粒子をアルカリ物質とともに混合・中和し，析出沈殿させ還元するものである²⁾³⁾。図1に製造プロセスの概略を示すが，ThO₂粒子は混合・中和段階でNi化合物にくるまれるように析出し，ThO₂の分散が良くなる。しかし，TD-ニッケルはタービンペーンや燃焼器材料として用いるには耐酸化性が好ましくないので素地に20%のクロムを合金化させたTD-ニッケルクロム(Ni-20%Cr-2%ThO₂)や，さらにアルミを含有させたTD-ニッケルクロム・アルミ(Ni-16%Cr-3.5%Al-2%ThO₂)が開発されている⁴⁾。

前述の共沈法は化学反応を利用した製造法であったが機械的なブレンドにより合金粉末と酸化物粉末を合金化

*原稿受付 昭和63年9月2日

**正 員 川崎重工業(株)技術研究所 Member, Kawasaki Heary Industries, Ltd. Technical Institute

する方法もある³⁾⁵⁾。これはメカニカルアロイング法と呼ばれるもので、図2のように元素粉末や合金粉末および分散強化材としての Y_2O_3 粉子をアトリッターと称する強力なボールミルに入れ、強制的な粉碎と圧着のくり返しによって所望の組成の合金中に Y_2O_3 が分散した複合粒子を作製する。図3はこの過程を示したもので同図上では粉碎と圧着の原理図を示し、同図下では Y_2O_3 酸化物の分散過程を示している。ニッケル粉末の4~7 μ mの粒径に対して酸化物は非常に小さい100~500 Åのものが用いられる。初期の段階ではニッケル粉がバインダーの役になってクロム粉やマスターアロイ粉を圧着させ、その接合面に酸化物の微粒子が分布して全体が一つの複合粒子となっている。時間の経過とともにこの複合粒子は粉碎と圧着の繰返しで各成分が均質化し、酸化物は一様に分布するようになる。その後この粉末は軟鋼製の

の容器に真空封入され、押し出し加工される。このままの状態では結晶粒が細かすぎて粒界へりによるクリープを容易に起こしてしまうため、最後に帯域焼なましが行われる。これは温度勾配をとって結晶粒の成長を行なうもので、タービンブレード等を使う場合を考えるとブレードの主応力方向、即ち軸方向に結晶粒が長く伸びた状態が得られ都合がよい。この種の合金で代表的なものにMA753やMA6000がある。

図4は従来の精密鑄造合金の713-C、IN-100や一方向凝固合金WAZ-20と比較して分散強化複合材のODS Alloy BやODS WAZ-Dの10.5 Kg/mm²で1000 hrの耐用温度を示したものである。特にODS WAZ-D合金(Ni-17% W, 7% Al, 4% Fe, 0.6% Zr, 0.05% C, 1.1% Y_2O_3)は γ' 合金である一方向凝固WAZ-20を基準にしてこれを1.1% Y_2O_3 で分散強化したものであり、耐用温度の向上がよく分る⁴⁾⁶⁾。さらに最近では我国の国家的プロジェクトである次世代産業基盤技術研究開発制度の一環として分散強化複合材料の開発がとりあげられており、TMO-2(Ni-9.7% Co, 5.9% Cr, 2.0% Mo, 12.4% W, 4.2% Al, 0.8% Ti, 4.7% Ta, 0.05% C, 0.01% B, 0.05% Zr, 1.1% Y_2O_3)が提案されている⁷⁾。

3. 一方向凝固共晶複合材料

溶融状態にある合金が凝固するとき、

のように同時に2相以上の固相が出現することを共晶反応と称し、出来た合金を共晶合金という。一方向凝固共晶複合材料はこの共晶合金の中で化合物中間相を強化相とするもので、しかも凝固に際して適当な温度勾配をつけてその組織に方向性を持たせたものである。この方向性凝固により強化相は凝固方向に配列するので一方向に非常に強化された材料が得られ、遠心力を受けるタービ

図1 TD-ニッケルの製造プロセス

図2 メカニカルアロイング法による分散強化複合材料の製法

図3 メカニカルアロイング法の原理と酸化物の分散過程

ン動翼等に用いると都合がよい。図5は一方向凝固共晶複合材のタービン翼の製造法を示すもので、鋳型加熱炉から部材を徐々に下方に引き出す方法がとられる⁸⁾。これは従来の一方向凝固材と同様の方式であるが従来より凝固速度が遅いため、鋳型の安全性が要求される。ここで液相-固相界面近傍での温度勾配を G 、凝固速度 (work の炉からの引き出し速度) を R 、 1 cm^3 の液相が共晶反応するときに放出される熱量を ΔH 、熱伝導率を ρ とすると

$$G/R \geq \Delta H / \rho$$

の関係が満足される必要がある。通常 G の値としては数10～数100 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、 R は1～数10 mm/hr の値がとられる。さらに一定の G/R で一方向凝固が行なわれていても実際の固-液界面は溶質元素の共晶組成からのずれや移動能力等により形態が異なり、次式で示される P の値により図6のように変化する。

$$P = G/R - m \cdot \Delta C/D - kiCi$$

但し、 m は状態図における液相線の勾配、 ΔC は共晶組成からのずれ、 D は液相中における溶質の拡散係数、 $kiCi$ は微量元素の濃度による定数である。 P が負の場合は図6に示すデンドライト界面を呈するが、正に向かうと過冷却が少なくなってセル界面となり、さらに正の値が大きくなると共晶複合材の得やすい平滑界面を呈するよ

図4 ODS合金とニッケル鋳造合金の10.5kg f/mm²・1000hrでの耐用温度の比較

図5 一方向凝固共晶複合材製造法の模式図

図6 凝固形態と組織

うになる。また、強化相となる成分の含有量により強化相の形状が変化し、界面エネルギーの関係から体積率にして約30%以上では層状となり、それ以下では繊維状となる。さらに強化相間の間隔 λ は凝固速度 R の平方根に逆比例する下式の関係がある。

$$\lambda = \text{const} \cdot R^{-1/2}$$

表1は代表的な一方向凝固共晶複合材料の例を示す。共晶複合材料としてはニッケル基以外にコバルト基もあるが同表ではニッケル基に限って示している。表中で強化相を30 vol %以上含む $\gamma/\gamma'-\delta$ （強化相： δ 相 $[\text{Ni}_3\text{Nb}]$ ：44 vol %）等は層状の共晶合金となっているが、30 vol %以下のNITAC（強化相：TaC；約10 vol %）等は繊維状を呈している。また図7はNITACおよび $\gamma/\gamma'-\delta$ の一方向凝固共晶複合材のクリープ破断強さを従来の一方向凝固材であるMAR-M200 + Hfと比較して示す⁴⁾。また同図にはコバルト基の一方向凝固共晶複合材であるCOTACの特性も合わせて示しているが、高温においては共に従来の一方向凝固材よりも著しい強度向上が得られている。一方向凝固共晶複合材料は両相間の界面の結合が良好な上に熱安全性においてすぐれているのが大きな特長である。各相の間で化学的な平衡を保ちつつ凝固するため高温では後述の繊維強化複合材のようにマトリックスと繊維間の反応による有害な相の形成がない。

4. 繊維強化複合材料

繊維強化複合材料として最も多く使われているのはFRP(Fiber Reinforced Plastics)であるが、マトリックスを金属で置き換えたFRM(Fiber Reinforced Metal)はまだ試用段階にあるものがほとんどである。FRMの中で比強度の向上をねらったものはアルミニウム等の軽金属をマトリックスとしたFRMがよく研究されている。一方、ニッケル基のFRMは高温強度を向上するために開発されている。そのために強化繊維はマトリックスのニッケルに比べ、高温まで強度を保持できることが必要である。強化繊維には金属繊維やセラミックス繊維が用

図7 一方向凝固共晶複合材の1000 hr クリープ破断強さ

いられている。

繊維強化複合材料の製造法としては強化繊維を溶融した金属の中に含浸させる液体含浸法、短繊維の強化材と金属粉末を混合させてホットプレスする粉末冶金法、マトリックスとなる金属箔の上に強化繊維を並べこれを何層も重ね合わせて加圧し、固相線以下の温度に加熱して一体化する拡散接合法等が用いられる。マトリックスがニッケルの場合、特に注意しなければならないのは繊維とマトリックス材の反応である。表2は各種の繊維とマトリックスの組み合わせにおける反応の程度を示すもので、ニッケルは同表中の繊維とよく反応する。繊維とマトリックスの間で過度な反応が起こると一般にもろい化合物層を形成し、複合材料の機械的特性を劣化させるのでこれの製造および使用時の温度に注意しなければならない。そこで製造時の温度が高温にならないようにメッキ法がとられることがある。ニッケル基の繊維強化複合材としてよく検討されているタングステン繊維-ニッケル系を例にとれば液体含浸法では両者が反応して複合材にすることができないが、図8に示すメッキ法では長繊維のタングステン線にニッケルを電気メッキでマトリッ

表1 一方凝固共晶複合材料の例

共晶系 A-B	体積率 v/o B	共晶温度 (°C)	3 元素	最適化組成	臨界 G/R (°C·h/cm ²)
Ni-NiBe	38~40	1,157			
Ni-Ni ₃ Nb	26	1,270			
Ni-Cr	23	1,345		Ni-15W-2Al-40Cr (γ - α - δ)	~20
Ni-NiMo	50	1,315			
Ni-Ni ₃ Ti	29	~1,300			
Ni-W	6	1,500			
Ni-TiC	5.5	1,307		Ni-20Co-10Cr-3Al-TaC (NITAC)	
Ni-HfC	15~28	1,260			
Ni-NbC	11	1,328			
Ni-TaC	~10	—	→ Ni-Cr-TaC		
Ni ₃ Al-Ni ₃ Nb	44	1,280	→ Ni-Ni ₃ Al-Ni ₃ Nb	→ Ni-6Cr-19.7Nb-2.5Al (γ/γ' - δ)	~8
Ni ₃ Al-Ni ₃ Ta	~65	~1,360	→ Ni-Ni ₃ Al-Ni ₃ Ta (γ/γ' - δ)		
Ni ₃ Al-Ni ₃ Zr ₂	42	1,192			
Ni ₃ Al-Mo	26	1,306	→ Ni-Ni ₃ Al-Mo	→ Ni-29Mo-6Cr-6.2Al (γ/γ' - α)	~12

表2 各種繊維とマトリックス金属の反応

繊維	マトリックス	反 応		結 果
		温 度 (°C)	時 間 (hr)	
C/G	Ni	1,000	1	ほとんど反応しない
		1,200	42	激しく反応
SiC	Ni	700	1,000	激しく反応, Bより小
	Fe	"	"	" "
	Co	"	"	" "
	Be	1,000	100	わずかに反応, Bより大
B	Ni	600	100	反応する
		700	1,000	激しく反応
		900	1	"
	Fe	700	1,000	"
		900	1	かなり反応
	Co	700	1,000	激しく反応
	Be	1,000	100	ほとんど反応せず
	Al	600	1	反応認められず
		700		溶解Alとは反応
	Mg	600	数 百	反応せず
		700		溶解Mgとも反応せず
	Ti	600	100	反応せず
		900	1	反応する
	Cu	900	1	反応せず
		950		反応, 1,008°Cに化合物
	Cr	900	1	わずかに反応, 短時間保護
	Ag	"		" "

クスとして析出させながら一体化する。また炭素繊維とニッケルの組み合わせでは炭素繊維にニッケルメッキを施した後、800°C・250 Kgf/cm²・1.5hr 或いは600°C・450 Kgf/cm²・15 min の条件でプレス成形する方法がとられる⁹⁾。

図8 メッキ法による繊維強化複合材料製造の概略

図9にはニッケル基繊維強化複合材料の機械的特性の例としてアルミナ繊維強化材の引張強さと温度の関係を示す¹⁰⁾。1000°Cの高温ではニッケル基の繊維強化材が最も高い強度を有している。また図10はタービンブレードの材料として考えられている各種のニッケル基及びコバルト基材料 (TRW-VIA: 5.4% Al, 1% Tiを含む γ' 析出強化ニッケル超合金, TDニッケル, NITAC: 既述, COTAC: コバルト基一方凝固共晶複合材) と比較してタングステン (ThO₂, Hf, Cを含有) 繊維強化ニッケル基複合材 (繊維径: 0.38mm, 繊維含有率: 70 vol %) の1093°C・1000 hr のクリープ破断強さを示すものである。これよりニッケル基複合材の中でも繊維強化材は著しく高いクリープ破断強さを有していることがわかる。

5. ニッケル基複合材料の接合

複合材料の接合は製品を組立てるに際しては重要な因

図 9 アルミナ繊維強化材と他の複合材料の引張強さ

図 10 タングステン系繊維強化ニッケル基複合材料と他のニッケル基材料の1093°C・1000 hrのクリープ破断強さ

子である。しかし、溶融溶接を行なうと過大な入熱により、強化相である分散粒子や一方向凝固の共晶組織、或いは繊維が凝集や破壊を起こし、十分な継手部が得られない。図11には例として分散強化材のTD-ニッケルをTIG溶接や電子ビーム溶接およびフラッシュバット溶接した継手の引張試験結果を示す。全試験温度で100%の継手効率が得られておらず、試験温度1000℃以上では50～60%以下の継手効率になっている。そこでこの分散強化複合材料には拡散接合が適当と考えられる。図12はTD-ニッケルを拡散接合した継手の高温引張試験結果であるが、接合温度950℃で母材に匹敵する強度が得られている。一方、メカニカルアロイングにより作られた分散強化複合材のMA6000については一方向に結晶成長す熱処理を加える前後で拡散接合性が異なり、熱処理前の細粒の状態では良好な接合性があるものの、熱処理では高いクリープ変形抵抗のため接合性が良くないと報告もある¹²⁾。このような場合はインサート材の使用とかTLP (Transient Liquid Phase) bondingが有効である。

図 11 TD-ニッケルのTIG、EBWおよびフラッシュバット溶接継手の引張強さ

TLP bondingとはボロン等の融点低下元素を母材成分に近いインサート材に含ませ、拡散接合時に一時的に界面に融液相を作って通常の拡散接合より少ない圧力で密着化を図るものである。接合温度に長く保持することで融点低下元素の拡散消失により凝固させ(等温凝固)、最終的には母材と同質の組織が得られる。図13は分散強化複合材を用いたタービンブレードの拡散接合を示すもので、2枚分割の状態から接合することにより複雑な内部冷却構造を持つブレードが製作できる。また根元部のクリスマスツリー状に加工してディスクにはめ込む部分は従来のニッケル基超合金と拡散接合している。このような方法は一方向凝固共晶複合材についても採用できる。

繊維強化複合材料の接合においては強化方向の継手効率を100%にするにはすべての強化繊維同士を接合すれば達成されるが、これは非現実的であり、ランダムな繊維-マトリックス間の接合となる。この場合、繊維-マト

図 12 TD-ニッケルの拡散接合継手の高温引張強さ

リックス-繊維界面の耐剪断強さによる応力伝達を100%可能ならしめるように十分な継手面積をとる必要がある。具体的な接合法としては拡散接合等が考えられるが、設計上は繊維強化複合材料を作るときに使用時の温度一応力分布を考えて繊維を配向させ、厳しい条件のところは出来るだけ一体もので作ることが望ましい。周辺部材との接合等で温度一応力条件の許されところは拡散接合、真空ろう付、機械的な接合等が可能である。

6. あ と が き

ニッケル基複合材料の種類や製造法とその接合について概説した。ニッケル基複合材料はガスタービン材料用に析出強化型のニッケル基超耐熱合金よりもさらに進んだ材料として開発されたものである。ガスタービンのブレードは世の中に存在する種々の製品群の中でも最も苛酷な条件にさらされる部類の中に入り、それに使われる材料は高温強度、耐食性等の点で最もすぐれたものが望ましい。ニッケル基複合材料は分散強化材のように開発されて久しいものがある反面、繊維強化材のようにこれからさらに開発のピッチが進むと予想されるものもあり、セラミックスよりも早く実用化される可能性が大きい。

図 13 拡散接合による ODS 合金の内部冷却複雑構造タービンブレードの製造

参 考 文 献

- 1) 田中良平：耐熱金属材料の最近10年の発展：学振123委員会研究報告，vol18, No3 P. 225
- 2) 森田幹郎・竹田博光：METAL COMPOSITES・金属基複合材料の製造法：複合材料設計，vol. 1 No2, P. 81
- 3) 雑賀喜規・大友暁：ジェットエンジン部品の精密鑄造，焼結，溶接：学振123委員会研究報告，vol18, No3, P. 413
- 4) 依田連平：高温材料の将来の展望：学振123委員会研究報告，vol18, No3, P. 429
- 5) 山崎道夫：超耐熱合金の開発状況：機械の研究，vol39, No9, P. 965
- 6) Thomas K. Glasgow：An Oxide Dispersion Strengthened Ni-W-Al Alloy with Superior High Temperature Strength；Proceedings 3rd International Symposium on Superalloys at seven Springs September 1976. P. 385
- 7) 山崎道夫：開発進む超耐熱・超塑性合金：NIKKEI NEW MATERIALS, 1988年4月11号. P. 71
- 8) 中川幸也：一方向凝固タービン翼の開発：日本複合材料学会誌，vol8, No. 1, P. 2
- 9) 小林啓佑，北村厚：炭素繊維と金属との複合材料：日本複合材料学会誌，vol. 2, No2, P. 60
- 10) 森田幹郎：METAL COMPOSITES, 金属複合材料：複合材料設計，vol. 1, No1, P. 48
- 11) 新成夫：複合材料の特性とその溶接性：溶接学会誌 vol. 42, No6, P. 588
- 12) T. J. MOORE, T. K. GLASGOW：Diffusion Welding of MA6000 and a Conventional Nickel-Base Superalloy；Welding Journal, August, 1985, P. 219-