SiC 繊維強化チタン金属基複合材料における 反応層の厚さと引張強度との関係*

恩澤 忠男**, 鈴村 暁男**, 金 鍾勲***

Relation between Reaction Zone Thickness and Tensile Strength in Titanium Matrix Composites Reinforced with SiC Fiber*

by Tadao Onzawa**, Akio Suzumura** and Jong Hoon Kim***

The influence of the reaction zone thickness in fiber-matrix reaction on the tensile strength of commercially pure titanium, Ti-6Al-4V and Ti-21V-4Al alloys matrix composites reinforced with silicon carbide fiber made by CVD method was investigated. The silicon carbide fiber is called SCS-6, which is provided for Ti matrix by AVCO CO, Ltd. And the effects of various kinds of additives on the growth rate of reaction zone were also examined using Ti-base binary alloys matrices.

The tensile strength of these composites decreased with the increase of the reaction zone due to heat-treating reaction, but the strength was not reduced while the thickness of reaction zone was up to about 1 μm . Concerning this fact, the fracture mechanism of the reaction zone was discussed based on the circumferential notch analysis proposed by Irwin.

The Ti-base binary alloys matrix composites containing Al, V, Mo and Cr up to about 30 at%, and Zr and Sn up to about 10 at% could play the most important role in the mechanism responsible for the decrease of the growth rate of the reaction zone with the increase of the additives. This shows that the reaction could be controlled using such additives as mentioned above, which contributes to the stabilization of the composites under severe service conditions, comparing with the case of fibers coated with reaction inhibitors.

Key Words: Composites, Reaction zone thickness, Reaction, Titanium, Titanium alloy, Silicon carbide fiber, Fracture mechanism, Growth rate, Ti-base binary alloy

1. 緒 言

チタン金属基複合材料は軽量で耐熱性が高い材料として、航空産業に有用と考えられている^{1,2)}。しかし、これらの複合材料は繊維とマトリックス界面が熱力学的に非平衡にあり、作製時及び高温での使用時に界面反応が促進され、機械的性質が劣化することが問題となっている¹⁻³⁾。

前報⁴⁾ではSiC繊維とチタンマトリックスの界面での反応生成相はTEMにより同定した結果、主にTiCとTi₅Si₃であり、各温度におけるこれらの反応速度を求め、さらにこれらの反応を抑制するにはAlとV元素の添加が有効であることを報告した。また、 α 相より β 相の方がCの速い拡散と低い溶解度のため反応速度が大きく、そのため作製及び二次加工などは変態温度以下で行う方がよいことを提案した。

本研究では工業用純チタン及びチタン合金をマトリックスとし、高強度のセラミックスであるSiC繊維を用いた複合材料を作製し、熱処理による繊維とマトリックスの界面反応による反応層の厚さと引張強度との関係を検討した。また、これらの界面反応を抑制するため、一

般にチタン合金の合金元素として用いられる元素を添加した2元素のチタン合金を作製し、これらとSiC繊維との界面反応性についても検討を加えた。

2. 供試材料及び実験方法

2.1 供試材

繊維は36 μm 径のC芯線に β -SiCをCVD法により蒸着し、更に表面にSiCよりC量の多い層を3 μm 蒸着させた直径140 μm のSiC繊維(AVCO社製：以下SCS-6(商品名)と呼ぶ。)を用いた。このSCS-6繊維は主としてチタン及びセラミックスマトリックスの強化用に適しているとされる⁵⁾。マトリックス金属としてはいずれも厚さ100 μm の α 単相の工業用純チタン(以下CPTi)、 $\alpha+\beta$ 相のTi-6Al-4V合金及び β 単相のTi-21V-4Al合金の3種類を使用した。一方、SiC繊維とチタン合金マトリックスとの反応速度を調べるため、Ar雰囲気アーク溶解炉を用い、CPTiにAl, Ni, Sn, V, Cr, Zr, Mo合金元素を2~30 at%含有させたチタン合金を用いた。

2.2 FRMの作製方法及び実験方法

プリフォーム材はフィラメントワインディング法によって作製し、50×60 mmに切断して繊維が同一方向になるように9層を積層(繊維含有率：31.8~36.5%)させた。これをホットプレス装置を用い、 1×10^{-2} Pa以下の真空中で、成形圧力70~90 MPa、温度1123 K、保持時間3.6 ksの条件で、固相拡散接合し、FRMを作製した。また、加熱はカーボンヒーターによる抵抗加熱方式で行った。

*原稿受付 平成2年3月16日 平成元年度秋季全国大会で発表

**正 員 東京工業大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

***学 生 員 東京工業大学大学院 Student Member, Graduate School, Tokyo Institute of Technology

Fig. 1 Shape and dimensions of tensile test specimens of fiber (a) and composites (b)

一方、SCS-6 繊維とチタン合金マトリックスとの反応速度を調べるため用いた 2 元系チタン合金は SCS-6 繊維を組合せ、温度 1173 K、成形圧力 90 MPa、保持時間 3.6 ks の条件で FRM を作製した。この FRM は 1173 K で 259.2 ks の熱処理を行い、SEM/EDX によって反応層の厚さを測定し、その反応速度を求めた。

作製した FRM は引張試験用に加工し、 1×10^{-2} Pa 以下の管状真空炉を用いて温度 1123 K で 7.2~360 ks まで熱処理を施した後、0.5 mm/min の引張速度で引張試験を行った。また、SCS-6 繊維の引張試験ではチャック部をアルミ板ではさみ、試片の長さを 20 mm にし、FRM と同様の速度で 60 本の引張試験を行った。繊維の破壊までの歪及び繊維の引張強度は繊維によってばらつきが見られるが、繊維のヤング率は繊維によってあまり見られなかった。この SCS-6 繊維の強度の平均値をとり、その時の繊維の破壊までの歪の平均値を求めた。繊維及び FRM の試片の形状を Fig. 1 に示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 繊維及びマトリックスの引張強度

Fig. 2 Tensile strength distribution of SCS-6 silicon carbide fiber

Fig. 2 に SCS-6 繊維の強度分布を示す。このように SCS-6 繊維は強度にばらつきがあることがわかる。このばらつきは材質がセラミックスであるため、製造上もしくは試験中の繊維表面の欠陥などによると推定される。この SCS-6 繊維の強度の平均値として 3.3 GPa の値が得られた。また、その時の繊維の破壊までの歪は 0.75%、繊維のヤング率は 440 GPa が得られ、これらを本実験の繊維の強度特性の値として用いた。

Fig. 3(a), (b) には繊維の表面(a)及び引張破面(b)の SEM 像を示す。(a)と(b)の繊維の表面に黒く見える部分はカーボンを多く含んだ表面層である。Fig. 3(a)の SCS-6 繊維のカーボンを多く含んだ表面層を見ると、若干の凹凸と表面の欠陥が見られ、それらは応力集中の起点になることが考えられる。Fig. 3(b)の引張破面を見ると、破面はぜい性的破断であることが分かる。また、カーボン芯線と β -SiC の接合面付近をみると、平らな破面ではないことから、カーボン芯線と β -SiC の界面の接合性はあまり良いとは言えない。Table 1 には実験によって求めた SCS-6 繊維と各マトリックスの引張強度を示す。

Fig. 3 SEM images of external surface SCS-6 fiber (a), and tensile fractured surface (b)

Table 1 The tensile strength of materials used

Materials		Tensile strength (MPa)
Fiber	SCS-6	3300
Matrix	CPTi	500
	Ti-6Al-4V	970
	Ti-21V-4Al	790

す。

3.2 熱処理材の引張強度

Fig. 4 は作製した FRM の 1123 K で, 360 ks までの熱処理時間と引張強度との関係を示す。まず, 作製したまま材の引張強度を Kelly-Tyson の複合則⁹⁾に基づく理論強度と比較して見ると, SCS-6/CPTi FRM は約86%, SCS-6/Ti-6 Al-4 V 合金 FRM は約90%, SCS-6/Ti-21 V-4 Al 合金 FRM の場合は約96%が得られた。これらの値が理論強度より低い理由は本実験に繊維の平均強度を用いたが, 繊維強度のばらつきによる最も弱い繊維からの破断に大きく律速されるためと考えられる。また作製中にできた繊維の欠陥及び繊維の配列の乱れ等の影響もあると考えられる。SCS-6/CPTi FRM の場合, 熱処理時間と共に引張強度は大きく低下している。また, SCS-6/Ti-6 Al-4 V 合金 FRM は約 10.8 ks まで, SCS-6/Ti-21 V-4 Al 合金 FRM の場合は約 21.6 ks までほとんど低下は認められないが, 熱処理時間がそれ以上長くなると強度は低下してくる。このようにいずれの場合も長時間熱処理により FRM の強度は低下してくるが, 強度低下を起こすまでの熱処理時間はマトリックス材料により異なることがわかる。

3.3 熱処理材の引張強度と反応層の厚さとの関係

Fig. 5 は Fig. 4 から熱処理材の引張強度 (σ_c^*) と作製したまま材との引張強度 (σ_c) との比と反応層の厚さとの関係を示す。ここで, 用いた反応層の厚さの値は前報⁴⁾に報告した結果を基にしたものである。いずれの FRM に対しても, 反応層の厚さと引張強度の比との関係は同じ傾向を示していることが分かる。反応層の厚さが約 1 μm を境にそれ以下では引張強度の変化はほとんどなく, 1 μm 以上になると低下し始め, その後は反

Fig. 5 Variations of σ_c^*/σ_c as a function of reaction zone thickness c of composites

応層の増加と共に引張強度は低下している。すなわち, 反応層の成長による機械的性質の低下は, 反応層の厚さを 1 μm 以下に抑制することによって防止できることがわかる。また, そのためには作製中の温度と時間をまず制御する必要があるといえる。一方, これらの結果から, Fig. 4 に示した SCS-6/Ti-6 Al-4 V 合金 FRM 及び SCS-6/Ti-24 V-4 Al 合金 FRM の短時間熱処理の場合に熱処理時間と共に引張強度の低下が認められなかったことは, それらの系では反応層の厚さがまだ約 1 μm になっていないこと, また, SCS-6/CPTi FRM の場合には, 作製時に反応層の厚さが既に約 1 μm になっていたことに起因することがわかる。

Fig. 6 は引張強度の比と (σ_c^*/σ_c) と 1123 K での熱処理時間との関係を示す。Fig. 5 から反応層の厚さが 1 μm になるまでの時間は前報⁴⁾に示した結果から SCS-6/CPTi FRM が 6.9 ks, 次に SCS-6/Ti-6 Al-4 V 合金 FRM が 13.8 ks, SCS-6/Ti-24 V-4 Al 合金 FRM が 21.6 ks の順に低くなっている。この理由は次のように考えられる。最初の反応では繊維の Si と C, そしてマトリックスの Ti とが反応して Ti_5Si_3 と TiC を形成する。その後, 繊維表面の高濃度の C 元素が反応層中を拡散してマトリックスに到達してマトリックスと反応する際に, マトリックスの Ti だけと反応して TiC を形成

Fig. 4 Relation between tensile strength and annealing time for composites

Fig. 6 Variations of σ_c^*/σ_c as a function of annealing time t of composites

する。その反応相 TiC の位置に存在していた Al 及び V 元素は TiC 中に固溶されないため、Al 及び V 元素はマトリックス中へ拡散・排出される。C の拡散は結局 Al と V がマトリックス側に拡散する速度に依存することになり、その結果、反応層の成長速度が低くなったと考えられる。したがって、SCS-6/CPTi FRM の場合、作製と同時にすでに反応層の厚さが $1\mu\text{m}$ になっており、2 次加工などを行うと反応層の厚さの増加による劣化が起こるので、Ti-6 Al-4 V 及び Ti-21 V-4 Al 合金のように反応層の成長の抑制は Al 及び V などの合金元素の添加が有効と考えられる^{4,7)}。

3.4 ぜい性界面を持つ FRM の引張強度

FRM の引張強度は、強化材である繊維の強度に大きく依存する。しかし、繊維とマトリックスの界面にぜい性層が形成される場合は、ぜい性層の挙動に左右される。すなわち、ノッチの形成及びそのノッチからのクラックの進展によって破壊挙動は決定される。

ぜい性層が薄い場合、繊維の強度 σ^* は次式で与えられている³⁾。

$$\sigma^* = (1/1.1) (E_f G_c^* / \pi \cdot c)^{1/2} \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 c はぜい性層の厚さ、 E_f は繊維のヤング率、 G_c^* は臨界歪エネルギー解放率である。

この式により繊維の引張強度はぜい性層の厚さの関数として知ることができる。一方、繊維のヤング率としては 440 GPa が得られたので、この値を(1)式に代入すると、臨界歪エネルギー解放率 G_c^* として 94.08 (J/m²) の値が得られた。

また、W 芯線をもつ直径 $100\mu\text{m}$ の C リッチ層のない SiC (W) (以下 SiC (W) と呼ぶ) 繊維の場合の反応層の臨界厚さは $0.62\mu\text{m}$ として求められている³⁾。本研究の SCS-6 繊維の反応層の臨界厚さは約 $1\mu\text{m}$ になっており、その差がある理由は次のように考えられる。SiC (W) 繊維における破壊までの歪は 0.5% である⁸⁾。しかし、SCS-6 繊維の場合、破壊までの歪は Fig. 2 から 0.75% が得られたので、これは TiC の破壊までの歪 (0.3%) 及び Ti_5Si_3 の歪 (0.66%)⁸⁾ より大きく、また、SiC (W) より大きいことが分かる。これは SiC (W) 繊維より SCS-6 繊維の方が破壊までの歪が大きいため、低応力で反応層にノッチが形成されても臨界歪エネルギー解放率が低いので、反応層に形成されたノッチは繊維に進展しにくくなり、そのため反応層の臨界厚さが $0.62\mu\text{m}$ である SiC (W) 繊維より SCS-6 繊維の反応層の臨界厚さの方が大きく増加した結果と考えられる。したがって、Fig. 5 での SCS-6/CPTi FRM の作製したままの反応層の厚さはすでに約 $1\mu\text{m}$ になっていたため、反応層の成長速度が SCS-6 繊維とはほぼ同じである SiC (W) 繊維を用いた場合⁴⁾、作製した状態で臨界厚さを超える結果となり、高強度を得るためには SCS-6 繊維がよいと言える。このような結果から、高強度を得るためには繊維とマトリックス界面において、約 $1\mu\text{m}$ 以下の界面反応層が必要であるが、過度に反応すると機械的性質の劣化を起こすため、界面反応を抑制することが非常に重要と言える。

一方、平面応力下での円筒のノッチに対する破壊靱性 K_{IC} は Irwin によって次のように与えられている⁹⁾。

Fig. 7 Tensile fractured surfaces of as-fabricated SCS-6/Ti-21V-4Al FRM with reaction zone thickness $c=0.5\mu\text{m}$ (a), and heat-treated SCS-6/CPTi FRM with $c=10\mu\text{m}$ (b). Photomicrographs (c) and (d) are transverse sections of (a) and (b), respectively.

$$K_{IC} = (G_c^* \cdot E_f)^{1/2} \quad \dots\dots (2)$$

これより、破壊靱性 K_{IC} の値として 6.43 (MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$) が求められた。

Fig. 7 は FRM の引張破面 (a, b) と引張試験後の繊維方向の断面組織 (c, d) を示す。Fig. 7(a) は、SCS-6/Ti-21 V-4 Al 合金 FRM のぜい性層の薄い時の引張破面である。破面は繊維のばらつきによる最も弱い繊維から破断が始まり、となりの繊維に伝播した平らな破面を示している。しかし、(b)の SCS-6/CPTi FRM の反応層が厚いときは、繊維のまわりの反応層の成長によって反応層が繊維のクラックの先端となり、このクラック先端は最も弱い反応層及び繊維に沿って破断した形態の破面になっている。

Fig. 7(c) は、(a)の繊維方向の断面組織で、破面付近の繊維に割れは見られないため、繊維の内部より破壊が始まったと考えられる。Fig. 7(d) は(b)の繊維方向の断面組織で、破面付近の繊維の割れと反応層の割れが見られることから、ぜい性層のノッチ効果によって割れが繊維に進展した結果と考えられる。

3.5 反応速度に及ぼす元素の影響

Fig. 8 は反応層の成長速度 K と添加元素量の関係を示す。これらの元素は一般にチタン合金の合金元素として用いられているものである。反応層の成長速度に影響を及ぼす元素は大きく三つに分けられる。ここで、SCS-6 繊維と CPTi との反応層の成長速度は前報⁴⁾ に示したように $1.71 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}^{1/2}$ である。Ni の場合、添加量の増加と共に反応層の成長速度は急激に増加する。Zr 及び Sn は、その量が増すと反応層の成長速度は急激に低下するが、約 10 at% 前後から再び増加する。一方、V, Al, Cr, Mo は添加量と共に緩やかに低下していることが分かる。Ni の添加及び約 10 at% 以上の Zr と Sn を添加した場合、反応層の成長速度が増加したことは、繊維の Si 及び C と添加元素との反応によるけい化物と炭化物の生成・成長、そして SiC と Ti との反応によって生成した Ti_5Si_3 と TiC の成長が重なり合ったためと考えられる。

Fig. 8 Effect of alloying elements on reaction rate constants for silicon carbide-titanium reaction

また、10 at% 以下の Zr 及び Sn の添加と、V, Al, Cr, Mo の元素は添加量と共に反応層の成長速度が低下することは、これらの元素と C と Si 元素が反応生成エネルギーと相安定性⁹⁾によって反応しにくいこととこれらの元素がマトリックス側に拡散、排出される速度に律速されて反応層の成長速度が低くなると考えられる。

一方、Fig. 8 には示されていないが、工業用純 V マトリックスと SCS-6 繊維による FRM (作製条件: 成形温度 1373 K, 成形圧力 90 MPa, 成形時間 1.8 ks) の 1173 K における反応速度定数は $0.64 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}^{1/2}$ になっていた。上にも述べたようにマトリックスに V を添加することによって反応速度は減少するが、V 濃度が高すぎても反応速度は大きくなることを示している。SiC 繊維-Ti マトリックスの反応を抑制する手段として SiC 繊維表面に V を被覆する方法も考えられるが、この方法は初期の反応に関しては上に示した V マトリックスの場合と同じことになり、また、皮膜の損傷の危険もあり、最善の方法とは考えられない。従って、SiC-Ti 反応の抑制方法としては Ti マトリックス中に V を適量 (本実験の範囲では 29 at%) 添加する方法が適していると言える。

4. 結 論

軽量で耐熱材料として注目されている SiC 繊維強化チタン合金複合材料を作製し、引張強さと反応層の厚さの関係を検討した。以下に得られた結果を要約する。

1) 反応層の厚さが約 $1 \mu\text{m}$ までは引張強度の変化は

ほとんどなく、作製のまま材と同等の引張強度を有する。反応層の厚さが約 $1 \mu\text{m}$ 以上になると、反応層の増加と共に徐々に強さは減少する。すなわち、SCS-6 繊維強化チタン金属基複合材料の引張強度に及ぼす界面反応層の臨界厚さとして、約 $1 \mu\text{m}$ の値を得た。

2) 繊維とマトリックスの界面反応層の成長による FRM の強度低下が始まる臨界反応層厚さは、C リッチ層を持つ SCS-6 繊維では約 $1 \mu\text{m}$ であり、C リッチ層を持たない SiC (W) 繊維の場合について報告されている約 $0.62 \mu\text{m}$ よりも大きい。これは、前者の破壊までの歪は 0.75% なのに対し、後者は 0.5% であり、この SCS-6 繊維の破壊までの歪が SiC (W) よりも大きいため、低応力でノッチが形成されても繊維に進展するクラックの発生しにくくなることによると考えられる。

3) 反応層の成長速度の抑制には、約 10 at% 以内の Zr と Sn, そして 30 at% 以内の V, Al, Cr, Mo のチタン基マトリックスへの添加が有効である。しかし、Ni 及び 10 at% 以上の Zr と Sn の添加は、反応層の成長速度を促進させるため、これらの元素の添加及び繊維表面の被覆による反応層の成長速度の抑制には注意が必要である。

本研究を行うに当たり、チタン材料をご提供いただきました大同特殊鋼株式会社一仁氏ならびに FRM の作製および分析に多大なご協力を頂きました謝日発グループ中央研究所芽本隆司氏に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 鋼次世代金属・複合材料研究開発協会, 複合材料次世代技術動向調査研究 (下), 1988
- 2) Brewer, W. D. and Unnam, J., in Mechanical Behavior of Metal Matrix Composites, J. E. Hack and M. F. Amateau, Eds., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa, 1983, 39-50
- 3) S. OCHIAI and Y. MURAKAMI, Tensile strength of composites with brittle reaction zones at interface., J. Mater. Sci. 14 (1979) 831-840
- 4) 恩沢忠男, 鈴木暁男, 金鐘勲, SiC 繊維強化チタン金属基複合材料の界面反応に関する研究, 溶接学会論文集 8-2 (1990), p. 122
- 5) AVCO 社カタログ (1988)
- 6) A. Kelly and W. R. Tyson., Fiber-strengthened Metallic Composites, ASTM-STP 427, (1967)
- 7) 恩沢ら: SiC 繊維と CPTi 及び Ti-6 Al-4 V 合金マトリックス複合材料の界面反応, 溶接学会全国大会講演概要, 第 43 集 (1988), 392-393
- 8) Mecalfe, A. G., Interface in Metal Matrix Composites, Vol. 1, A. G. Metcalfe, Ed., Academic Press, (1974) p 67-123
- 9) H. TADA, P. PARIS and G. IRWIN, The Stress Analysis of Cracks Handbook" (Del Research Corporation, Hellertown, Pennsylvania, 1973) p 1, 12.