

タングステン繊維のニッケル拡散防止多層被覆

論 文

新井 隆*・小林 敏治*・板垣 孟彦*
高津 宗吉*²・渋谷 邦夫*²・塚本 哲治*³

Multi-layer Coatings for Preventing Diffusion of Nickel
into Tungsten Fiber

Takashi ARAI, Toshiharu KOBAYASHI, Takehiko ITAGAKI,
Sokichi TAKATSU, Kunio SHIBUKI and Tetsuharu TSUKAMOTO

Synopsis:

Attempts have been made to develop multi-layer ceramic barrier coatings over the reinforcing wire in tungsten wire reinforced nickel-base superalloys suitable for their fabrication by a casting technique. Using the processing of chemical vapor deposition, the wire was first coated with a 1 μm thick layer of TiN, then with a 5 μm thick layer of TiC or TiN or Al_2O_3 , and finally with a 1 μm thick layer of Al_2O_3 . It was found that none of these multi-layer coatings was damaged during the composite fabrication by casting.

The most favorable in terms of the barrier effect was the Al_2O_3 -based coating (TiN- Al_2O_3 / Al_2O_3), which completely inhibited the nickel-induced recrystallization of tungsten wire even after 1 000 h exposure at 1 200°C. The TiC-based coating (TiN/TiC/ Al_2O_3) was unfavorable because complicated chemical interactions occurred especially between TiC and TiN. While the TiN-based coating (TiN/TiN/ Al_2O_3) was structurally similar to the Al_2O_3 -based coating, results were somewhat different since the constituent layers, TiN and Al_2O_3 , had different thickness. The superiority of the Al_2O_3 -based coating was also confirmed by the composite creep-rupture testing.

Key words: metal-matrix composite materials; tungsten fiber reinforced superalloys; nickel-induced recrystallization; multi-barrier coatings; TiC, Al_2O_3 and TiN based barriers; interactions among Ni/barriers/W wire; creep rupture strength.

1. 緒 言

高温用複合材を金属ファイバー/金属基の組合せにより製造する場合、W合金系繊維と Superalloy マトリックスの組合せが最良と考えられる。しかるにこの組合せの場合両者の相互作用(マトリックス成分とW繊維との反応及び繊維中への拡散)が大きな問題となっている。このうちNiの微量拡散によるW繊維の再結晶の加速現象(Ni誘起再結晶¹⁾²⁾)はW繊維のクリープ特性を著しく低下させるため、W繊維強化複合材開発上のネックとなっている。そこで、上記相互作用抑制のための拡散バリアの手段が考えられた。まず CORNIEらはNiとW繊維の間で炭化物バリアを試みバリア効果が炭化物の標準生成自由エネルギー(ΔG)の大きさに関連することを示した³⁾。さらに彼らは酸化物や窒化物を含めた

数種のセラミックスについて、Ni基マトリックスとW合金繊維間の拡散を防止する効果を評価し、炭化物のHfCが特に優れ、窒化物のTiNが劣ることを示した⁴⁾。またこの研究で同時に評価された酸化物の ΔG は炭化物のHfCの ΔG よりいずれも絶対値が大きいにもかかわらず炭化物であるHfCが優れた結果を示したのはバリアとしての優劣が物質の ΔG のみによるものでないことを示している。LEEらは炭化物と酸化物についてNi/W繊維の間で検討し、ZrCとZrO₂が優れているとした⁵⁾。ここでも試料中にはZrCより ΔG の絶対値の大きいHfCが含まれることから考えても、 ΔG 以外の要因にも関連することは明らかである。まず複合材料を成形する過程でのバリアの損傷も考慮する必要がある。これにはバリアを調製する被覆法の種類及びその処理条件の把握が問題である。理由はバリアの特性を十分

昭和62年10月本会講演大会にて発表 昭和63年12月8日受付 (Received Dec. 8, 1988)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 東芝タンガロイ(株)川崎工場 工博 (Kawasaki, Toshiba Tungaloy Co., Ltd.)

*³ 東芝タンガロイ(株)川崎工場 (Kawasaki, Toshiba Tungaloy Co., Ltd.)

発揮するために、緻密性あるいは基材との密着性などが重要な因子と考えられるからである。著者らが検討している鑄ぐるみ法⁶⁾の場合、成形時に熔融マトリックスによるバリヤの溶解、あるいは基材からの剥離などについて他の成形法の場合に比べ、より詳しい検討が必要である。本報では、鑄ぐるみ成形の場合に適したバリヤの開発を目的とし、セラミックスによる多層型バリヤを W 繊維 (以下、W 線) に CVD 法で被覆し Ni/W 線の相互作用抑制効果及び複合材のクリーブ破断特性に及ぼす効果との関連性を検討した。

2. 実験方法

2.1 多層バリヤの作製

W 線は市販の白熱灯用ドープ W 線 (北海タングテン工業 KK 製) の、直径 0.9 mm の引抜き加工状態のものをを用いた。

次に、供試バリヤの構造を示す。まず評価の対象とした主バリヤは窒化物、酸化物及び炭化物からごく代表的なものとして TiN、Al₂O₃ 及び TiC を選択した。その厚さは 5 μm とした。この表面に 1 μm の Al₂O₃ を表皮として施し、かつ W 線の表面と主バリヤの間には厚さ 1 μm の TiN を下地として施した。Al₂O₃ 表皮の役割は複合材を作製する場合マトリックス合金溶湯との反応性が TiC 及び TiN より小さい⁷⁾と考えられるからである。TiN 下地の役割は、TiC バリヤを被覆する場合 W 線が浸炭により脆化⁸⁾することから保護するのが主目的である。また W 線との密着性を他の試料と揃える目的もある。Al₂O₃ を主バリヤとしたバリヤ系 (以下 Al₂O₃ 系) 及び TiN 系では 2 層構造となり、TiC 系バリヤは 3 層構造となる。バリヤ系の厚さはすべて 7 μm である。バリヤの被覆処理温度は 1050°C、また処理時間は各物質の析出速度に差があるが皮膜厚さを揃える都合上最短の TiN 系で約 100 min、最長の Al₂O₃ 系で約 200 min であった。

2.2 W 線/Ni の相互作用抑制に対する評価

各バリヤ系被覆 W 線の表面に、Ni をイオンプレーティングして電導性とした後、電気めっきにより 30 μm まで追加被覆したものを試料とした。これを石英管内に真空封入し、1100°C で 3000 h まで及び 1200°C で 1000 h まで加熱し Ni/バリヤ間の反応性 (多層バリヤを構成する成分間の反応も含めて)、Ni/W 線間の直接反応及び W 線の Ni 誘起再結晶性とから評価した。なお再結晶現象は、1 次再結晶の発生及びその成長過程 (2 次再結晶) とにわけて検討した。これは W 線のクリーブ強度の劣化に対する影響が異なるためである。

2.3 複合材のクリーブ破断特性の評価

(1) バリヤ被覆による W 線の特性の変化: 実験に先立ち、被覆処理による受入れ W 線の特性の変化の有無を確認した。受入れ材の 1000°C、50 kgf/mm² のクリーブ破断寿命 (t_b) は平均 5.4 h (4.5, 6.3 h) であった。これに対し被覆に最も長時間を要した Al₂O₃ 系バリヤ W 線の t_b は平均 19.1 h (11.3, 26.9 h) であり、被覆処理によって受入れ材の t_b は低下しない。しかし、TiC 系バリヤ W 線には室温延性の低下が認められた。これは TiN 下地により期待した、浸炭の防止が十分でなかったためである。一方室温延性の低下は、他系バリヤ W 線にも多少みられた。これは被覆過程の温度履歴により、受入れ W 線の加工歪みの回復により生じた現象である。

(2) クリーブ破断試験片の作製: バリヤ被覆線を強化材とし、Table 1 にその化学組成を示した Ni 基の 113 M 合金⁹⁾をマトリックスとしたクリーブ破断試験片を作製した。この合金は日立製作所(株)が開発した鍛造用 Ni 基耐熱合金であり本研究用マトリックス合金として利用した理由は以下に述べる。この合金は基本的には 1050°C で微量の αW 相と素地 γ とが平衡に共存する組成¹⁰⁾であり、マトリックス中への W 線の固溶はこの温度ではバリヤがない場合でも起こらない。試験片作製手順の詳細⁶⁾は省略するが、本研究では試験片作製の際に W 線が受ける加熱が複合材のクリーブ強度を検討する上で重要であるのでその概略を述べる。ロストワックス鑄型 (W 線がセットされた) を真空中 1200°C で予熱し 1570°C に高周波溶製した 113 M 合金溶湯を注入することにより成形する。この間 W 線は 1300°C、5 min 保持に匹敵する条件で加熱されたことになる。試験片は長さが 36 mm、直径が 6 mm の平行部を持つねじ掴み式の全長 86 mm の形状である。平行部横断面 (以下断らない場合は横断面) の全体像を Photo. 1 に示す。強化材は試験片両端のねじ部まで縦に貫通しており、平行部での強化材の体積率 (V_f) は 0.16 である。

(3) クリーブ破断試験: 1050°C の大気中で複合材のクリーブ破断試験を行い、クリーブ破断性質に及ぼすバリヤの効果調べた。また、マトリックス合金素材は大気中で、強化材 W 線 (電解研磨により受入れ材に 5 mm³ × 0.6 mmφ のゲージ部を調製し、バリヤを被覆し

Table 1. Chemical composition of matrix alloy, 113M.

C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Ti	Zr
0.05	0.3	0.1	Bal	23	18	0.5	0.03

たもの)は真空中でそれぞれ試験した。

3. 実験結果と考察

3.1 Ni/W 線の相互作用

3.1.1 各種の反応及び W 線の 2 次再結晶

まず、今回の加熱処理では、1100°C-3000 h 及び 1200°C-1000 h が最高、最長の加熱条件であるが、受

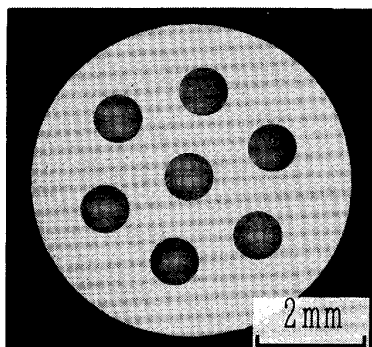
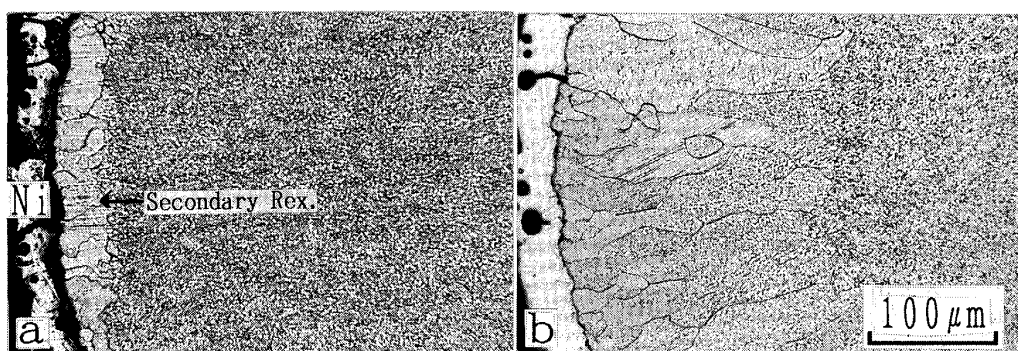


Photo. 1. Transverse gage section of creep-rupture test piece.

入れW線はこの加熱により、加熱前後で顕微鏡組織が全く変化しないことを確認した(組織は示さない)。

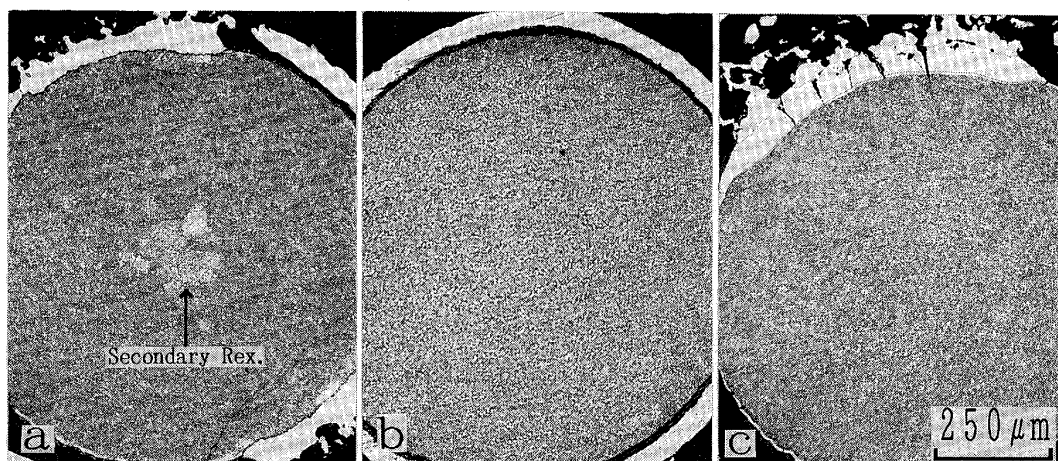
次に、受入れW線の表面にNiめっきした試料を1100°C及び1200°Cで各1000hまで加熱した。Photo. 2に加熱後の顕微鏡組織を示した。Niとの境界からW線内部に向かって、粗大な2次再結晶組織が発達していた。その面積率は1100°C-300hで20%にも達している(Photo. 2 a)。その後、加熱時間の増加及び加熱温度の上昇とともにこの面積率は増加し、1200°C-1000hでは約75%に達するほどの著しい変化がみられた(Photo. 2 b)。

最後に、バリア被覆W線にNiめっきした試料を加熱した場合について述べる。1100°Cでは3000h加熱でTiN系とTiC系バリアに、バリア部の損傷とそれに伴うW線の侵食(本質的にはNi中へのWの拡散現象であり詳細は次項で述べる)が始まっていたが、2次再結晶粒の発生は認められなかった。しかし、Al₂O₃系バリアでは全く変化が認められなかった(1100°Cでの組織は示さない)。



(a) 1100°C-300 h (b) 1200°C-1000 h

Photo. 2. Microstructures of nickel plated tungsten wires after heating.



(a) TiN-system (b) Al₂O₃-system (c) TiC-system

Photo. 3. Microstructures of nickel plated barrier-coated tungsten wires after heating for 1000 h at 1200°C.

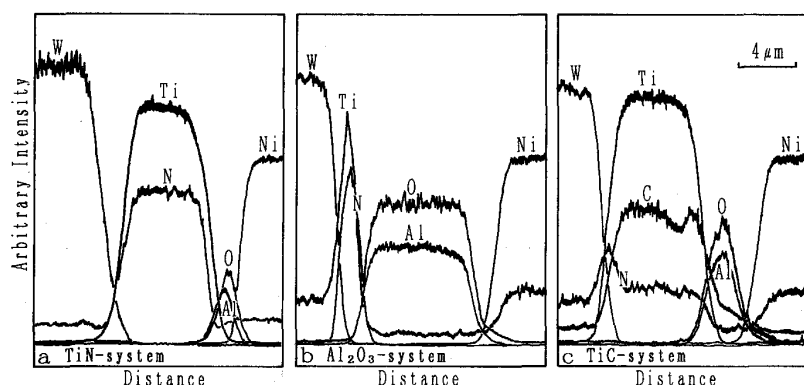


Fig. 1. EPMA scanning charts multi-barrier system as-coated condition.

加熱温度が 1200°C になると、バリヤ及びW線にかなりの変化が認められた。Photo. 3 に 1000 h 加熱した試料の顕微鏡組織を示す。より短時間の加熱試料の組織は示さないが、以下に時間の経過による組織変化をバリヤ系別に順を追って説明する。

① TiN 系バリヤ: 150 h では、バリヤに損傷が認められないにもかかわらず、W線に2次再結晶粒が若干認められた。しかしW線の内部に局部的に生じているのみで、バリヤなしの場合と形態も全く異なっている。この系がNiの拡散をある程度抑制していることがわかる。 500 h 経過するとバリヤに損傷が認められた。同時にNiがバリヤを押し退けるようにしてW線との境界に侵入し、バリヤを剝離する。 1000 h 経過試料 (Photo. 3 a) ではW線表面に残存するバリヤは非常に少ない。

② TiC 系バリヤ: 1000 h 経過すると (Photo. 3 c), バリヤの損傷、剝離及びその後のW線の侵食はTiN系より進行しているが、W線に2次再結晶粒は全くみられない。この現象はTiC系はTiN系に比べNiとの反応性は大きい、バリヤ中へのNiの拡散は遅いことを示している。

③ Al_2O_3 系バリヤ: 1000 h 経過してもバリヤの変化及びW線の2次再結晶はともにみられない (Photo. 3 b)。この現象は Al_2O_3 系が、Niに対し反応性及び拡散速度の点で他系より優れていることを示している。

3.1.2 多層型バリヤの損傷機構

加熱前の試料のEPMAによる走査結果をFig. 1に示す。CVDによる多層化が良好に行われているのがわかる。

(1) TiN系バリヤ: 試料 (Fig. 1 a) を 1200°C - 700 h 加熱し、バリヤがW線から剝離していない部分を選びEPMAで走査した結果をFig. 2に示す。Ni- Al_2O_3 表皮には相互作用が認められないが、 Al_2O_3 表皮とTiNの間にはかなりの相互作用が生じたことがわかる。すなわち Al_2O_3 表皮 (このなかにもTiが拡散している可能性がみられる) の内側に両者が反応したと

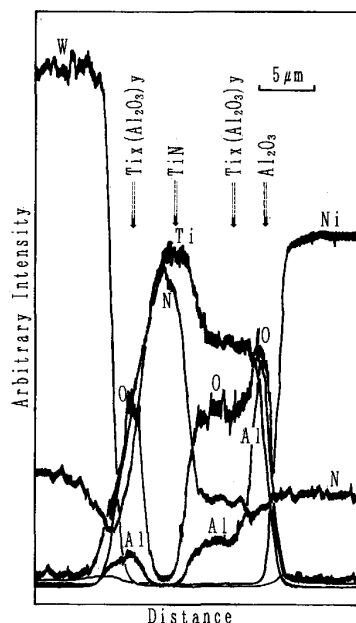


Fig. 2. EPMA scanning charts of TiN-based barrier system after heating for 700 h at 1200°C .

考えられる層が形成されている。しかもその層からはTiNのNが消失し、Ti-Al-Oの3成分系になっている。これは、 Al_2O_3 -TiNの2成分間の直接反応が起こらず $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti} + \text{N}$ なる変化が生じ、 Al_2O_3 -Ti間の反応として考えたほうが結果が分かりやすい。Tiは 850°C で Al_2O_3 の粒界に沿って浸透し¹¹⁾、またTi- Al_2O_3 系状態図¹²⁾によれば、 1200°C 以下で α 固溶体、 $\text{Ti}(\text{Al}, \text{O})$ と $\text{Ti}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ とが共存する。これらの相が反応層として一応推定される。また、反応層とほとんど同じ組成と思われる部分がW線と未反応のTiN部との境界にも形成されている。これは、加熱中にTiNバリヤの粒界もしくはポイド中をAl及びOが拡散することにより生じた現象と考えられる。バリヤ内部には、Niは検出不可能であった。前項(3.1.1)の結果によればW線内までNiが拡散したことは明らかであ

る。Ni が TiN バリヤ中を拡散する経路として粒内より粒界を拡散する量がかなり多いことは十分予想されるが、Ni と TiN との直接の反応はほとんどなかったといえる。TiN バリヤに関しては、CORNIE らも Ni との反応性が低いにもかかわらず、Ni の拡散を抑制する効果は少ないとしている⁴⁾。

次に同一試料の SEM による 2 次電子像を Photo. 4 に示す (Photo. 4 a) 反応生成物と考えられる層は、Al₂O₃ (Ti) 表皮 (Ni 側のきれぎれに連続して見える白色部分) と未反応の TiN 層 (中央に見えるポイド状粒界を多く含む塊状の濃い灰色部分) との間に、灰色に連続した緻密な部分である。またこれと同一組成と考えられた部分も W 線側にみられる。

(2) Al₂O₃ 系バリヤ : 1200°C-1000 h 加熱した後の EPMA による走査結果 (示さず) によれば、Al₂O₃ と TiN 下地との間には TiN 系バリヤの場合と同じ反応物が認められた。この系の TiN は非常に薄いため、ほとんど反応生成物となっているが、未反応 TiN の残存を示す N が検出されている。Photo. 4 b に示した SEM 像にこの残存がみられる。反応層は W と Al₂O₃ (白色) との間に TiN 系と同様に存在している。

ここで、Ni と Al₂O₃ との間の相互作用について検討する。TiN 系では触れなかったがこの系も含めて反応が生じた形跡は全くみられない。本来、Ni と Al₂O₃ は 1400°C で相互作用しないが¹¹⁾、反応系内に O が存在すると NiO-Al₂O₃ として反応レスピネル型酸化物、NiAl₂O₄ が形成される¹³⁾。今回の反応系内には過剰の O が存在しないためこの相の生成がなかったのであろう。CORNIE らは Mar-M-200 合金マトリックスと Al₂O₃ を組み合わせ 1177°C で 2000 h 加熱し、マトリックス中に含まれた酸化物不純物との反応により、Al₂O₃ バリヤが残らずスピネル化したことを示している⁴⁾。

(3) TiC 系バリヤ : 試料 (Fig. 2c) を 1200°C-500 h 加熱し、EPMA による走査結果を Fig. 3 に示す。Al₂O₃ 表皮部に Ti 及び C が検出され、Al₂O₃-TiC の相互作用を示している。また TiC-TiN 下地全域に Al と O が検出されている。C と N は本来あるべき位置になくむしろ逆の位置に検出された。N は他系と同様ほぼ消失しているといえる。結果として元の TiC バリヤと TiN 下地の位置が、Al₂O₃ の内側への移動を伴って、入れ替わっている。そして TiN 下地の部分は加熱前の約 3 倍に厚くなっている。Photo. 4 c に SEM 像を示した。Al₂O₃ 表皮 (TiC と相互作用した) のすぐ内側の緻密で灰色の部分は他系と同じ反応生成物である可能性もあ

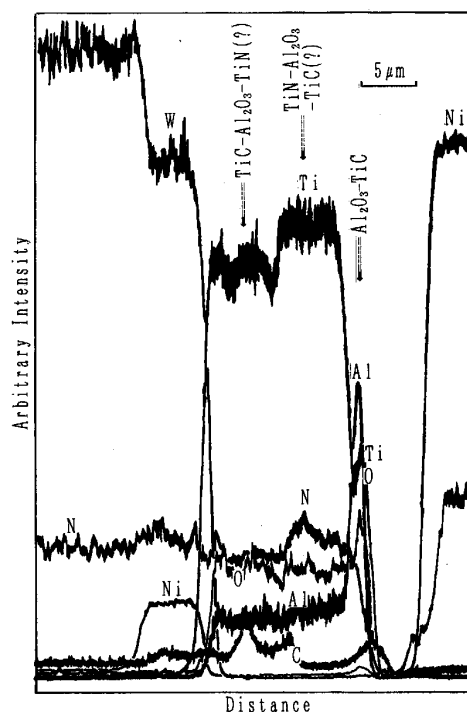
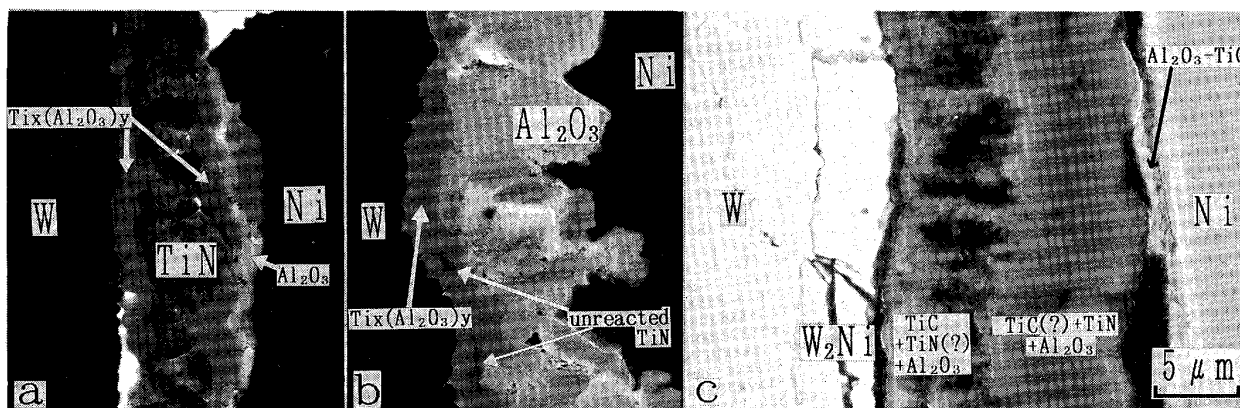


Fig. 3. EPMA scanning charts of TiC-based barrier system after heating for 1000 h at 1200°C.



a : TiN-system b : Al₂O₃-system c : TiC-system

Photo. 4. SEM images of nickel plated multi-barrier systems after heating at 1200°C.

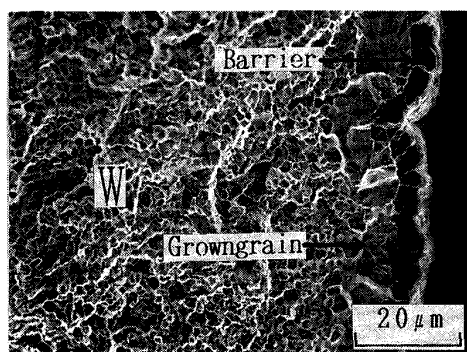


Photo. 5. Room temperature fractographs of nickel plated TiN-system after heating for 500 h at 1200°C.

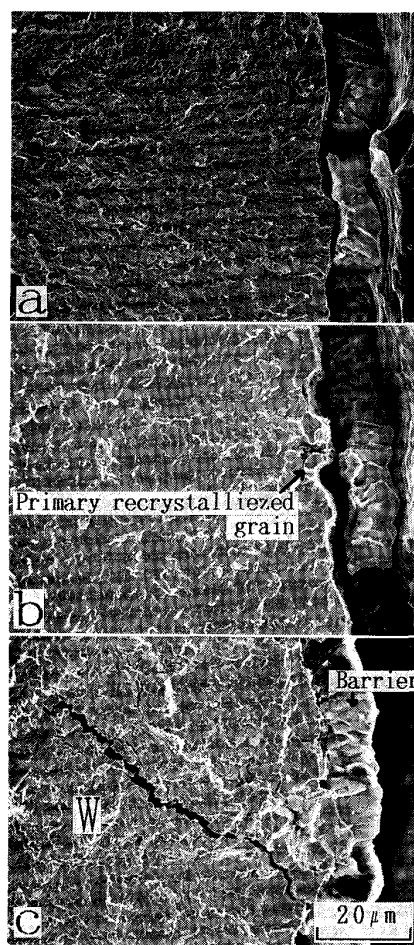
る。またその内側にポイドを多く含む部分は、同じ反応生成物と残存した TiC との混合物の可能性が考えられる。この部分の厚さの広がりポイドの形成による見掛けの体積の増加であることがわかる。ポイドが形成される理由は判然としないが、TiC-TiN の間にかなり著しい相互作用が生じることは事実である。また、W線内にはWと Ni との金属間化合物と考えられる層が形成されている (Fig. 3 参照)。これはバリヤ中を多量の Ni が拡散したことを示している。この金属間化合物相からさらにW線の内側を EPMA により走査した結果、W線側から Ni 側に向かって W_2Ni^{14} (上記の相)、 WNi^{15} 、 WNi_2 及び Ni (W) 固溶体が連続して形成されていた。 WNi_2 は今回のような実験としてはその存在が報告されていない。

3.1.3 W線の1次再結晶

バリヤ被覆した状態のW線の室温破面は1次再結晶していないことを SEM 観察の結果確認した。しかし1200°C-500 h 加熱した Ni めっき TiN 系W線の室温破面は1次再結晶が内部まで進行していることを Photo. 5 に示す。TiC 系バリヤの場合もほぼ同等であった。 Al_2O_3 系の場合の SEM 像を Photo. 6 に示す。1200°C-500 h (Photo. 6 a) では1次再結晶は開始せず、その後加熱時間の増加とともに (Photo. 6 b, c) 1次再結晶は進行する。

3.1.4 バリヤの効果についての総合的評価

今回検討した多層バリヤ系の優劣に関し、それぞれの主バリヤ物質の熱力学的安定性 (ΔG) は Al_2O_3 (-293 380 cal/g mol) > TiN (-48 958) > TiC (-40 376) であり、しかも Al_2O_3 は Ni との反応性も小さく最高の結果が得られたことは当然といえる。また、TiC 系では TiN 下地と組み合わせたとの関連も考えられるが、非常に多孔質なバリヤに変化し結果は悪い。



a : 500 h b : 700 h c : 1000 h

Photo. 6. Room temperature fractographs of nickel-plated Al_2O_3 -coated tungsten wires after heating at 1200°C.

このように、バリヤ成分間の相互作用などが悪影響を及ぼす場合もありその選定・組合せには十分注意を要する。

3.2 複合材のクリーブ破断性質

(1) 破断時間 (t_r): Fig. 4 にバリヤ被覆W線を強化材とした複合材 (○ TiN 系, □ Al_2O_3 系, △ TiC 系) 及び受入れW線を強化材とした複合材 (○印) の、応力 (σ)- t_r 線図を示した。また、受入れW線 (●印) 及びマトリックス合金素材 (◎印) の σ - t_r 線図も併記した。バリヤ被覆した効果は、 t_r に対しては判然としないが、 Al_2O_3 系に好データがみられる。 Al_2O_3 系の相互作用の抑制効果が優れている点に対応している。

(2) 2次クリーブ速度: Fig. 4 に示した各データのクリーブ曲線から2次クリーブ速度 ($\dot{\epsilon}_s$) を求め、 σ - $\dot{\epsilon}_s$ の関係を Fig. 5 に示した。 $\dot{\epsilon}_s$ に対してはバリヤ系の差は現れない。しかしバリヤなしの複合材のうちで低 σ (3 kgf/mm²), 長 t_r ($\dot{\epsilon}_s = 10^{-3}\%/h$) 試料は明らかに弱い。Photo. 7 に TiC 系複合材とバリヤなし複合材のう

ち一番長い t_r を示した試料の破断面近傍の縦断面の組織を示した。ここでは組織写真を示さなかった試料も含めてバリヤ処理した試料はすべてW線の組織が試験前と変化していない。しかし TiC 系試料 (Photo. 7 a) にはバリヤとW線との境界に白い層が形成されている。これは加熱試験でこの系にみられたと同種の金属間化合物である。しかるにバリヤなしの試料 (Photo. 7 b) ではW線にクラックが発生している。高倍率で観察すると (Photo. 7 c), 再結晶粒の生成がみられクラックはその

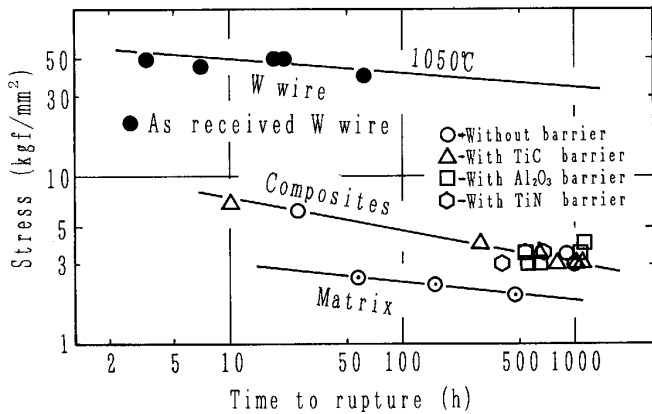


Fig. 4. Stress vs. time to rupture of the composites, tungsten wires and matrix alloys at 1050°C.

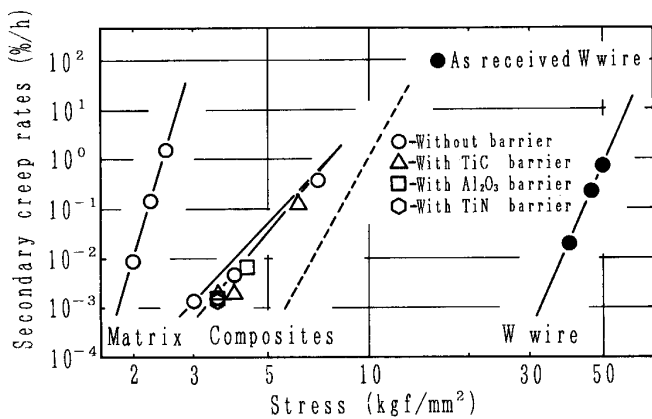
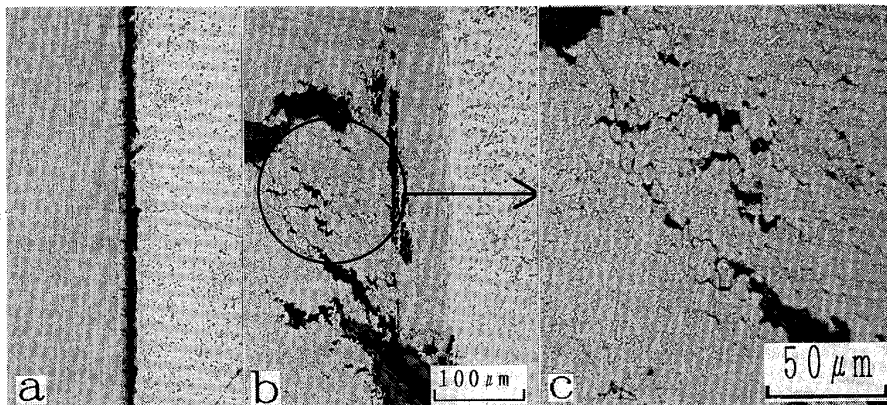


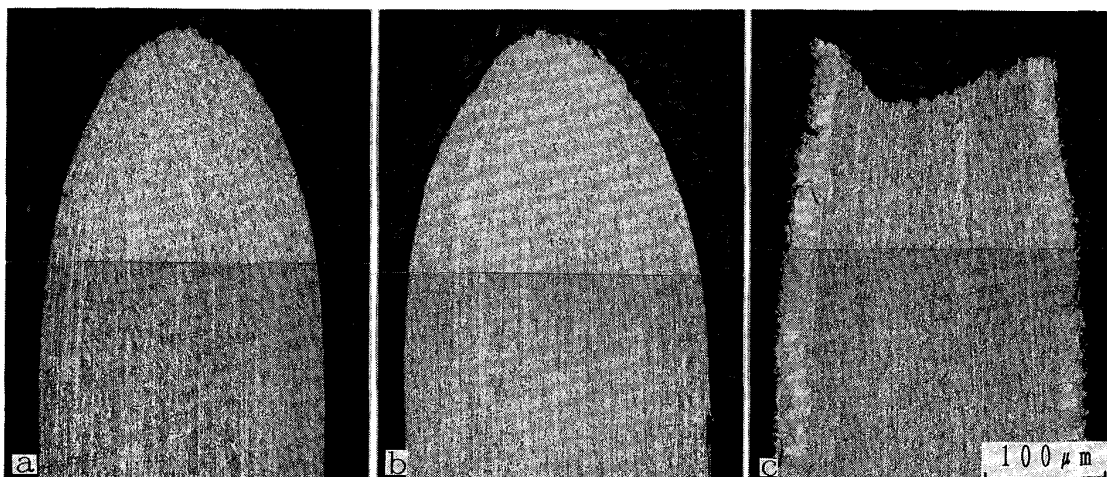
Fig. 5. Stress vs. secondary creep rates of the composites, tungsten wires and matrix alloys.

粒界に沿っている。これはクリープ過程での Ni 誘起再結晶によるもので、この試料の大きな劣化の原因と一応考えられる。しかしこれを実証するためには、バリヤ有無の複合材の試験後のW線の強さを実測する必要があるが技術的には不可能である。そこで試みに、Ni 誘起再結晶の加速試験として Al₂O₃ バリヤ有無のW線に Ni めっきした線を 1200°C で 48 h 加熱し、1050°C-45 kgf/mm² で t_r を求めた。バリヤなしは即時破断したがバリヤを施した試料は 1.2 h で明らかに強度の差を示した。Photo. 8 にその破断面の組織を示した。同じ加熱を受けた受入れW線の破面の組織 (Photo. 8 a) も示したが、 t_r は 17.8 h で三者のうち最強であった。この試料及び Ni めっきバリヤ系W線 (Photo. 8 b) の破断形態は、W線の絞られた延性破断であるが、Ni めっきバリヤなしW線 (Photo. 8 c) は再結晶 (1次及び2次) が起こったため脆性破断している。以上は Ni 誘起再結晶による t_r の減少に対し、Al₂O₃ バリヤの効果は大きい、完全ではないことを示している。前述のバリヤなしの複合材 (Photo. 7 b, c) の強化材W線がクリープ過程で受ける劣化が、加速試験のW線試料 (Photo. 8 c) が受ける劣化よりかなり小さいことは顕微鏡組織によっても推測される。しかしこの複合材試料が他の試料に比べ、よりひどい劣化を受けた理由としてクリープ中の Ni の拡散によるW線の劣化と結論できる。

(3) 複合則による考察: Fig. 5 の破線は、McDANIELらの複合則¹⁶⁾に従って、受入れ状態のW線 (●印) とマトリックス合金素材 (○印) の値から計算で求めた複合材の推定 $\sigma\text{-}\dot{\epsilon}_s$ 線図である。実測値は推定値に比べるとかなり強度が低い。この差は、複合材を铸ぐるみ成形する時の温度により強化材W線の強さが低下する大きさに相当することは、著者らが Co 基合金/W線複合材について報告している⁶⁾。その時の実測値と推定値の傾斜はほぼ同じであった。しかし今回の実測値を示す実線の傾斜 (特にバリヤなし複合材) は推定値を示す破線の傾



a : With TiC-barrier coating
b : With TiC-barrier coating
Photo. 7. Microstructures beneath the fracture surface of nickel-plated specimens.



a : As-received wire b : Ni-coated wire with Al_2O_3 -barrier coating c : Ni-coated wire without barrier coating

Photo. 8. Microstructures of creep-ruptured surface of tungsten wires tested under the condition of 1050°C -45 kgf/mm² after holding for 48h at 1200°C .

斜に比べ小さく長時間強さが著しく劣化する傾向がある。

理由は今回は Ni 基マトリックスを用いたこと及び試験温度が前回より 50°C 高いことに関連すると思われる。

4. 結 言

W 繊維強化耐熱合金を鑄ぐるみ法で成形する場合に適した拡散防止バリヤの開発を目的として、CVD 被覆した多層型セラミックスバリヤについて、相互作用の抑制効果と複合材のクリーブ破断特性に及ぼす効果との関連性を検討し、次の結論を得た。

(1) Al_2O_3 表皮及び TiN 下地を適用した多層型バリヤは鑄ぐるみ成形時のバリヤの損傷を完全に防止した。(2) TiN, Al_2O_3 , 及び TiC を主バリヤとした多層バリヤのうちもっとも優れていたのは Al_2O_3 系であった。 1200°C 加熱で、500 h まで W 線の 1 次再結晶を抑制し、1000 h 経過しても 2 次再結晶は認められなかった。(3) TiN との界面のある今回の TiC バリヤは TiC-TiN の相互作用によるバリヤの損傷がひどく、TiN との組合せは適当でない。(4) TiN 系バリヤは Ni の拡散を抑制する効果が少なく、バリヤとしての効果は少ない。(5) バリヤ成分間の反応のうち、TiN- Al_2O_3 及び TiC- Al_2O_3 の反応はほとんど害がないといえる。(6) W 繊維強化複合材の 1050°C クリーブ特性に対し、多層系バリヤは Al_2O_3 系がやや優れていることを示した。

おわりに、本研究を行うにあたり有益なご意見をいただいた金属材料技術研究所材料設計部部长山崎道夫氏、同所木村隆氏 (EPMA 実験)、磯田幸宏氏 (SEM 実験)、

佐久間信夫氏 (クリーブ破断試験片の作製) 及び中沢静夫氏 (クリーブ破断試験) に感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. NELSONN: Sylvania Technol., 78 (1957), p. 78
- 2) D. W. PETRASEK and J. W. WEETON: Trans. TMS-AIME, 230 (1964), p. 977
- 3) J. A. CORNIE and R. W. PALMQUIST: An Investigation of Tantalum Carbide as Diffusion Barriers in Mar-M-200/HSTW Composites, ID4-GTCOM-M1 (1976)
- 4) J. A. CORNIE, J. J. SCHREURS and R. W. PALMQUIST: Proc ICCM-II, Met. Soc. AIME (1978), p. 858
- 5) C. H. LEE, T. YAMAMOTO and S. UMEKAWA: Progress in Science and Engineering Composites, ed. by T. HAYASI, et. al., ICCM-IV, Tokyo (1982), p. 1289
- 6) 新井 隆, 小林敏治, 板垣孟彦, 小池喜三郎, 佐久間信: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1389
- 7) ゲ・ウェ・サムソフ, イ・エム・ウィニッキー: データブック高融点化合物便覧 (1977), p. 415 [日・ソ通信社]
- 8) S. TAKATSU, K. SHIBUKI and N. HORIE: Report on the Japan-U. S., Workshop P-70, "High Heat Flux Materials" (1986 年 3 月), p. 95 [National Research Institute for Metals]
- 9) 依田連平他: 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発 (超耐熱合金の研究開発), 最終報告書 (1983), p. 5 [金属材料技術研究所]
- 10) 菊池 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 学振 123 委, 19 (1978) 2
- 11) サムソフ監修, 最新酸化物便覧-物理的・化学的性質-(1979), p. 378 [日・ソ通信社]
- 12) V. V. GLAZOVA: Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 164 (1965) 3, p. 569
- 13) F. COLIN: Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 5 (1968) 4, p. 280
- 14) K. E. POULSEN, S. RUBÆK and E. W. LANGER: Scr. Metall., 8 (1974), p. 1297
- 15) J. M. WALSH and M. J. DAVIES, Jr.: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2854
- 16) D. L. McDANIELS, R. A. SIGNORELLI and J. M. WEETON: NASA-TND-1473 (1967 年 9 月)