

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560126

研究課題名(和文)炭素繊維強化複合材料と耐熱超合金の金属中間層を用いた高品位異材接合

研究課題名(英文)High quality joining of C/C composites and high temperature refractory metal with inter-metal layer

研究代表者

池庄司 敏孝 (IKESHOJI, Toshi-Taka)

近畿大学・次世代基盤技術研究所・准教授

研究者番号：40302939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：C/C材/Ni基耐熱超合金の異材間高品位接合用高融点Ni基合金を試作した結果、C/C材とInconel-600に対し58Ni-20Cr-22Si合金と57Ni-20Cr-22Siが良好なぬれを示した。これら合金は液相線温度が1200℃以下で高温ろう付が可能である。C/C材/Inconel-600接合体は界面のC/C材内部でき裂が観察された。継手強度はCTE値差による残留熱応力が生じるがNb箔を挿入することにより改善することが示された。C/C材、Inconel-600と合金層の界面接合は良好であるため、C/C材/Inconel-600を高品位に接合可能と考えられる。

研究成果の概要(英文)：For C/C composites/Ni-based refractory metal high quality joining, Ni-based alloy was made. 58Ni-20Cr-22Si alloy and 57Ni-20Cr-22Si alloy had good wettability on both C/C composites and Inconel-600 Ni-base alloy. These Ni-base alloy had the liquidus temperature lower than 1200°C and can be used for high temperature brazing. The shear strength of C/C composites/Inconel-600 brazed joint with these metals was 2MPa. Crack was observed in C/C composites near joint interface. Enhancement of joint strength is considered to be due to the residual stress by CTE value difference between C/C composites and Inconel-600. By inserting Nb foil in the mating surfaces, the joint strength was improved. The interfacial bonding is, however, sound between both C/C composites and these alloys and Inconel-600 and these alloys, and with these alloys, high quality bonding is considered to be able to achieve.

研究分野：接合工学

キーワード：C/C複合材 ろう付 活性金属 炭化物 熱膨張係数 Ni基合金

### 1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化複合材料 (C/C 複合材, C/C-SiC, SiC/SiC など. 以下 C/C 材) は耐熱性に優れ, 特に 1,000°C 以上での機械的強度が他の材料と比較して優れているため, 軽量化の要求が厳しい航空宇宙分野では高温用部材として, 特に, 高効率ガスタービンでの使用が期待されている. C/C 材は製品の最終形状に近いニアネットシェイプで部品が製作できる利点があるが, 一方で, 他の材料, 特に金属材料と接合を行うことが困難である. 例えば, アーク溶接は金属材料では強固な接合が可能であるが, C/C 材では繊維強化組織を破壊するため適用できない. また, 嵌合やボルト・ナット留め等の機械的接合はフランジの付加など設計に大きな制約を課す. このため, 大型の製品や, 複雑形状な部品では C/C 材は使用し難い. これらを踏まえて, 高温用途での C/C 材の適用を拡大するためには, 耐熱超合金との接合にはろう付が適していると考えられる.

C/C 材と金属材の接合に関する研究では C/C 材/チタン合金ろう付が日本, 米国, 中国でなされている [1,2]. C/C 材中の炭素と反応する Ti を含有した活性金属ろう Ag-Cu-Ti 合金を使用することで C/C 材がチタン合金と良好な接合が得られることが示されている [3]. しかし, ろう材の基材が Ag-Cu 合金であるため, 実用上 400°C 程度までに使用が制限され, 耐熱性が低い.

C/C 材と耐熱超合金の接合に関しては Cr 含有ろう材を用いると Cr が C/C 材表面の炭素と反応し界面に良好なボンド部を形成することが示されている [4]. 一方で, C/C 材内部で亀裂が生じ, 良好な継手は形成されていない (図 1). これは C/C 材の熱膨張係数 (CTE) が  $0.5 \sim 7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  と小さい値に対し, 耐熱超合金であるインコネルやハステロイの CTE 値が  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  程度を大きく, 接合後の冷却過程で残留応力を生じるためである.

このように現状では, C/C 材と耐熱超合金の接合には活性金属を用いたろう付はボンド部の形成が可能であるが接合体, あるいは, 継手の形成は困難である. ボンド部形成に寄与する活性金属の合金成分は Ti 以外にも Cr などの炭化物形成元素が候補として示唆されている. C/C 材/耐熱超合金の接合体形成には CTE 値の差異を緩和する何らかの方法を講じる必要がある.

### 2. 研究の目的

- (1) Ni-Cr-Si 系合金の, Cr, Si 等の炭化物形成元素を含有する合金を試作し, C/C 材の上でのぬれ性を明らかにする.
- (2) 試作合金による C/C 材と Inconel-600 耐熱超合金接合体の機械的性質を明らかにする.
- (3) C/C 材と Inconel-600 の接合面に応力緩和層として軟質金属を挿入し, 継手の機械的強度を明らかにする.

### 3. 研究の方法

#### (1) Ni-Cr-Si 系合金の試作

C/C 複合材料と Ni 基耐熱超合金との双方への適度なぬれ性を確保する組成のろう材として, 活性金属として Cr, 融点降下剤として Si を Ni 中に添加した Ni-Cr-Si 系合金を検討する. Ni-Cr-Si 系液相相面図 (図 2) [5] から Inconel-600 の融点 (液相温度: 1354°C, 固相温度: 1413°C) より 200°C 以上低い融点を持つ 60Ni-20Cr-20Si 付近の合金を試作する. 試作した合金の特性をビッカース硬さ試験, 示唆熱分析, 断面 SEM 観察, EDX 分析で評価し, Inconel-600 板上, C/C 複合材板上でぬれ広がり試験を行ってろう材として特性を評価する. そして, C/C 複合材/Inconel-600 のろう付試験を行う. これらの結果を総合し, 試作した Ni-Cr-Si 合金のろう材としての適用性を検討する.

試作合金の原材料は純 Ni 粒, 純 Cr 粒, 純 Si 小片とした. 57Ni-20Cr-22Si (組成は mass%) の組成で試作合金 A, 58Ni-17Cr-23Si の組成で試作合金 B を混合した原材料をアーク溶解炉を用いて Ar 雰囲気中で溶解し作成した.

試作した合金の評価に, ビッカース硬さ試験, 示差熱分析を行った. また, 断面を研磨して鏡面に仕上げ, SEM 観察, EDX 分析を行った.

ぬれ広がり試験は, 直行積層型の C/C 複合材料板 (20×20×t3mm, 柵アクロス) 上,

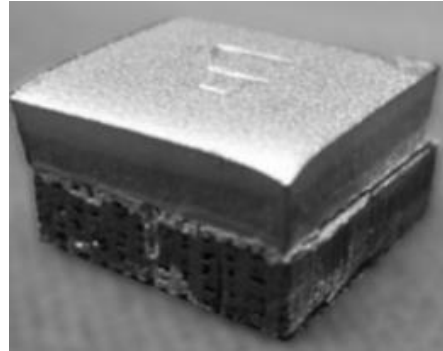


図 1 C/C 材/Inconel-600 ろう付継手. 右側に界面き裂が観察される.

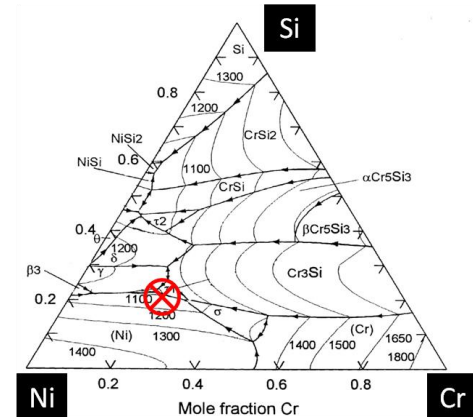


図 2 Ni-Cr-Si 合金三元系液相線投影図 [5] と試作合金成分の目標領域.

Inconel-600 板 (20×20×t3mm) 上に試作した合金から切り出した小片を載せ、真空中で加熱して行った。試験条件は真空度  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa, 試験温度 1150°C, 保持時間 0s とした。ぬれ広がり試験と接合試験の試験温度は、示差熱分析の結果に基づいて決定した。

(2) 試作合金を用いた C/C 材と Inconel-600 耐熱超合金接合体の機械的性質

ろう付試験は、試作合金を加工し、寸法  $10 \times 10 \times t0.5$  mm のろう材箔として Inconel-600 板 (10×10×10mm) と C/C 複合材料板 (L40×W10×t3mm) (図 3) に挟んだ。直行積層型 C/C 複合材料は異方性を持つため、本接合試験では積層断面方向にろう付した。ろう付条件は真空度  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa, ろう付温度 1150°C, 保持時間 300s とした。

得られた接合継手について押し込みせん断試験を行い、せん断強度を測定した。せん断強度はフィレット部を含めて接合界面とし、面積を計測した。

(3) 軟質金属を挿入による C/C 材／Inconel-600 接合体の機械的強度

Inconel-600 板 (50×10×t3mm) と C/C 複合材料板 (L50×W10×t3 mm, 楕アクロス) を、Nb 箔を挿入して Fe-Cr-Ni 合金 (TB-2720, 東京ブレイス(株)) で接合した。C/C 材は 2 次元直行積層板で、50×t3 mm 面を積層面とした。L50×W10 mm 面は積層の断面であり、この面に対して繊維配向を 0°/90° とした。この積層断面を接合面とした。Nb 箔は面積 10×10mm で厚さ 0.1mm, 0.2mm, 0.5mm のものを用いた。(図 4)。このろう材の固相線温度は 990°C, 液相線温度は 1050°C である。

更に、挿入する軟質金属の厚さの接合体の残留応力に対する影響を FEM により解析した (図 5)。

#### 4. 研究成果

(1) Ni-Cr-Si 系合金の試作とその性質

試作合金について、EDX 元素分析結果、DTA 試験結果、ビッカース硬さを表 2 に示す。試作合金 A と試作合金 B の観察視野全体における EDX 分析の結果から得られた組成は、それぞれ、57Ni-20Cr-22Si, 58Ni-17Cr-23Si は当初予定した成分比とほぼ一致した。これ以降、試作合金 A を 57Ni-20Cr-22Si 合金、試作合金 B を 58Ni-17Cr-23Si 合金と呼ぶ。

示差熱分析から、57Ni-20Cr-22Si 合金は固相線温度 1100°C, 液相線温度 1129°C, 58Ni-17Cr-23Si 合金は固相線温度 1098°C, 液相線温度 1127°C であった。

SEM による二次電子像 (図 6) に示す。2 相が層状に並ぶ典型的な共晶組織が観察された。明るい相、暗い相のそれぞれの EDX による点分析結果を表 3 に示す。また、EDX

表 1 Inconel600 と TB-2720 合金の組成

	Ni	Cr	Fe	others
Inconel-600	Bal	15.5	8	Si0.25 Mn0.2 C0.08 S0.001
TB-2720	42	20	Bal	Si+P 10~12

Units in mass%

表 2 試作合金の成分, 固相線, 液相線, ビッカース硬度

	Compositions, at%			
	Ni	Cr	Si	Fe
(A) 57Ni-20Cr-22Si	57.30	20.12	22.21	0.32
(B) 58Ni-17Cr-23Si	58.95	17.20	23.47	0.38

Solidus, Liquidus, °C	Hardness HV
1100, 1129	865.8
1098, 1127	856.6

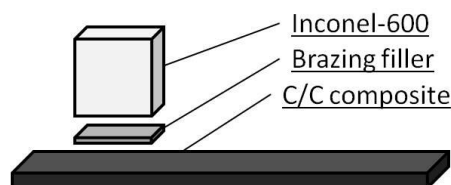


図 3 接合試験片

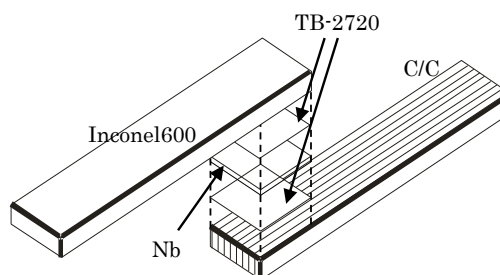


図 4 引張せん断試験用接合試験片

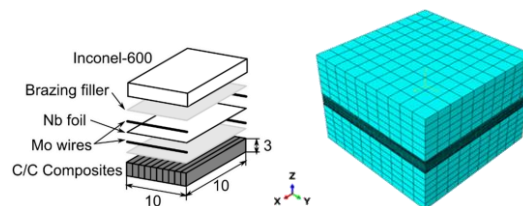


図 5 FEM による残留応力解析用の試験片概略と要素分割。

による点分析から 2 種類の組成が確認され、点 1 と点 2 については、それぞれ、Ni-Cr-Si 三元系平衡状態図[5] に示された (Cr,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> 固溶体相, Cr<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> 三元系化合物に近い組成が検出された。これらの相は 58Ni-17Cr-23Si 合金についても検出された。

図 7 にぬれ広がり試験結果を示す。C/C 複合材料板上では、57Ni-20Cr-22Si 合金、58Ni-17Cr-23Si 合金ともに、表面の繊維方向にやや広がった楕円状に広がった。また、

一部、繊維に沿ってぬれ広がった線上の合金が観察された。Inconel-600 板上ではいずれの合金もほぼ円形に広がった。

ぬれ広がりが紙試験後、試験片の断面の様子を図 7 に示す。断面写真中の白線は、試作合金の接触角を示している。57Ni-20Cr-22Si 合金の C/C 材板上での接触角は 12°、Inconel-600 板上での接触角は 7.5°、58Ni-17Cr-23Si 合金の接触角は、それぞれ、16°、6.5°であった。いずれの合金も C/C 材中に浸透している様子が観察された。

ぬれ広がり試験の結果、57Ni-20Cr-22Si 合金、58Ni-17Cr-23Si 合金ともに C/C 材、Inconel-600 の双方に十分にぬれ広がることになった。

## (2) 試作合金を用いた C/C 材と Inconel-600

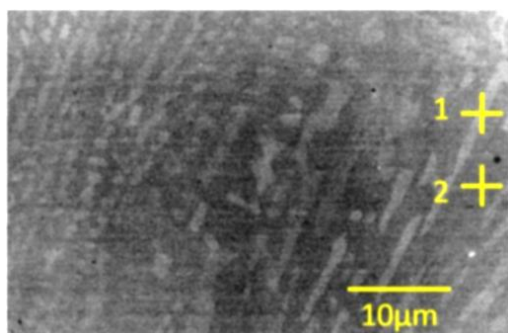


図 6 Ni-20Cr-22Si 合金の反射電子像

表 3 Ni-20Cr-22Si 合金組織の組成

	Compositions, at%			Phase
	Ni	Cr	Si	
1	63.44	5.88	30.68	(Cr,Ni) <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>
2	49.59	29.27	21.14	Cr <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>

## 耐熱超合金接合体の機械的性質

ろう付試験により得られた接合体は、いずれの合金をろう材として用いた場合も、フィレット部において試作合金の凝固部と C/C 材の界面にき裂が生じた (図 8)。

得られたろう付接合体を用いたせん断試験の結果、せん断強度はそれぞれ、1.26 MPa、1.07 MPa であった。破面の巨視的な観察から、破断は C/C 複合材量内部で起きていた。これは、試作した合金と C/C 材の界面の強度、Inconel-600 との界面の強度は 1.26MP より高いことを示唆している。

ろう付接合体のせん断強度が低かった理由は C/C 材と Inconel-600 の熱膨張係数 (CTE) の差が大きく、ろう付後の冷却時に大きな残留熱応力が生じるためであると考えられる。いずれの試作合金でも、CTE 差による残留熱応力はろう付界面にインサート材を挿入することなどで緩和を行えば、強固なろう付継手形成は可能であると考えられる [6,7]。

## (3) 軟質金属を挿入による C/C 材 / Inconel-600 接合体の機械的強度

Nb 箔の厚さが 0.5mm の時の接合部断面の二次電子像 (図 9) では C/C 材と合金層の界面ではき裂がなく良好な界面接合が形成されていた。EDS 線分析結果から、Nb が合金層に溶出し、C/C 材表面に析出していた。これは Nb も活性金属元素として接合に寄与していることが示唆している。中央部の Nb 層は当初より約 75μm 薄くなっていた (図 10)。接合体のせん断強度は図 11 に示すように Nb 箔の厚さとともに変化し、Nb 箔厚 0.2mm で最大値を示した。箔厚 0.1mm では Nb の溶解により応力緩和効果が得られない薄さになったと考えられる。

FEM により解析した Nb 箔厚さの接合体

	57Ni-20Cr-22Si		59Ni-17Cr-23Si	
	C/C composite	Inconel-600	C/C composite	Inconel-600
Top view				
Side view				
Cross Section				
Contact Angle	12°	7.5°	16°	6.5°

図 7 C/C 材と Inconel-600 上のぬれ広がり試験

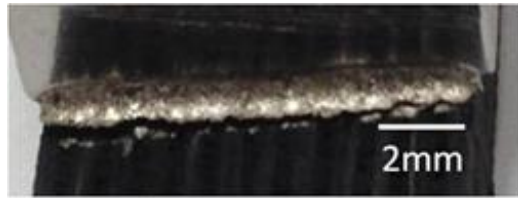


図 8 C/C 材/Inconel-600 ろう付接合体  
フィレット部のき裂. 試作合金  
Ni-20Cr-22Si を使用.

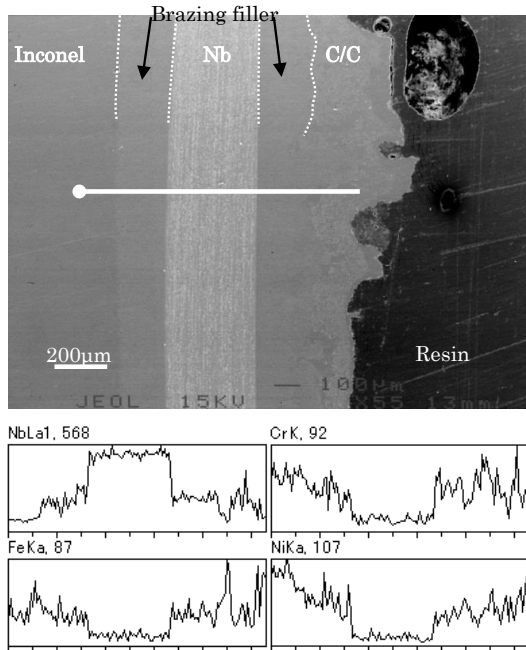


図 9 Nb 箔挿入 C/C 材/Inconel-600 接合体の接合部断面の金属微細組織

の残留応力への影響を図 12 に示す. 本試験の 10mm 角の大きさの試験片では, 3mm 厚の Nb 箔を挿入すると残留応力がほぼ一定になる. 一方, 残留応力低減の割合は箔厚さ 0.1~0.5mm 程度で最も大きい.

C/C 材/Ni 基耐熱超合金の異材間高品位接合に供する高融点の Ni 基合金を試作した結果, C/C 材と Inconel-600 に対し, 良好なぬれを示す組成として 58Ni-20Cr-22Si 合金と 57Ni-20Cr-22Si が良好な成績を示した. これらの合金は固相線温度, 液相線温度が 1200°C 以下で高温ろう付に用いることが可能である. しかし, 強固な継手を得るためには, C/C 材と Inconel-600 の熱膨張率の差による残留熱応力対策をとる必要がある. Nb 箔などの軟質金属を挿入することで接合強度は改善することが示唆された.

参考文献

- ① 岡村, 梶浦, 秋場, "炭素繊維/炭素複合材と銅合金との接合," Quarterly journal of the Japan Welding Society, 14(1), (1996)39-46.
- ② Singh, M., Asthana, R., and Shpargel, T. P., "Brazing of carbon-carbon composites to Cu-clad molybdenum for thermal

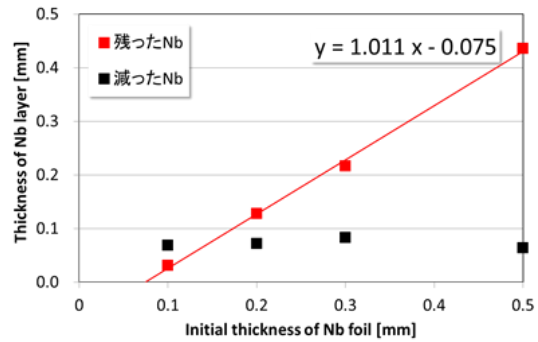


図 10 挿入 Nb 箔厚さと残留 Nb 層厚さ.

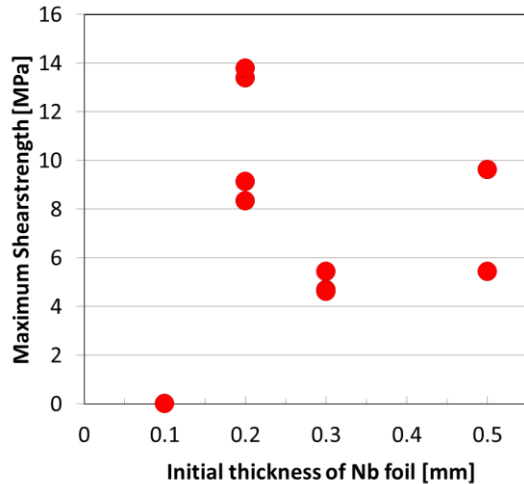


図 11 Nb 箔挿入 C/C 材/Inconel-600 接合体のせん断強度

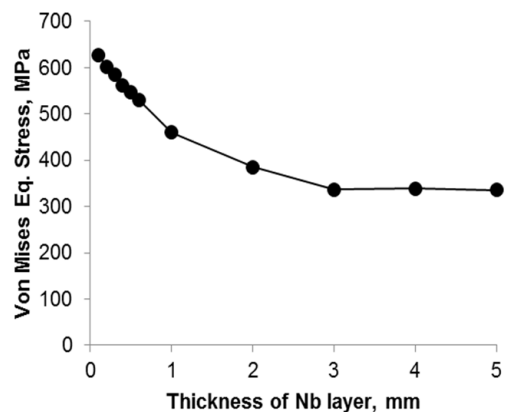


図 12 FEM による Nb 箔厚さと C/C 材/Inconel-600 接合体残留応力への影響の予測.

management applications," Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 452(2007) 699-704.

③ Ikeshoji, T.T., Suzumura, A., and Yamazaki, T., "Brazing of C/C composites and titanium alloys with inserting OFHC copper foil " Proc. Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding LÖT2010 DVS, (2010)23-28.

④ 天沼, 池庄司, 鈴村, 山崎, "活性金属ろう付を用いた C/C 複合材料と耐熱超合金との

異材間接合,"平成23年度社団法人溶接学会秋季全国大会(2011)300-301.

⑤ Gupta, K. P. (2006), The Cr-Ni-Si (chromium-nickel-silicon) system: Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 27, pp.523-528.

⑥ 徳永竜哉 (2014), 中間材を用いた C/C 複合材料と耐熱超合金の異材間ろう付, 修士論文, 東京工業大学, pp.84.

⑦ 池庄司敏孝, 天沼徹太郎, 鈴木暁男, 山崎敬久 (2012), 中間材を用いた耐熱合金と C/C 複合材料のろう付, 溶接学会全国大会講演概要, 90, pp.76-77.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Toshi-Taka Ikeshoji, Tatsuya Tokunaga, Akio Suzumura and Takahisa Yamazaki, "Brazing of C/C composites and Ni-based alloy using interlayer," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE), 61 012013, doi:10.1088/1757-899X/61/1/012013 (2014) (査読有り)

② Toshi-Taka Ikeshoji, Akiko Imoto, Akio Suzumura, and Mana Katori, Takahisa Yamazaki, Masahiro Sakamoto, Satoshi Sakimichi, "Surface modification of graphite and ceramics with metals using induction heating," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE), 61 012025, doi:10.1088/1757-899X/61/1/012025 (2014) (査読有り)

③ Ikeshoji,T-T, Amanuma,T, Suzumura, A, Yamazaki,T, "Shear Strength of brazed joint between Titanium and C/C composites with various cross-ply angles," Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, JSME, Vol. 5, No.12 (2012) pp.1022-1028. (査読有り)

[学会発表] (計 10 件)

① 池庄司 敏孝, 鈴木 暁男, 山崎 敬久,"C/C複合材とNi基合金の応力緩和層を用いたろう付," M&M 材料力学カンファレンス, 福島大学 (福島県福島市), 2014.07.18, "OS1735-1"- "OS1735-2"

② Toshi-Taka Ikeshoji, Akio Suzumura, Takahiro Sato, Kazuhiro Niwaya, Takahisa Yamazaki, " Brazing of Aluminum to C/C Composites with Aluminum Coating by Evaporative Deposition ," ICM&P2014, Detroit(USA), 2014.06.09, Proceedings of ICM&P2014, ICMP2014-4909

③ 中山大志, 池庄司 敏孝, 鈴木暁男, 山崎敬久,"C/C複合材/Ni基耐熱超合金異材間ろ

う付用高温ろう材の研究,"溶接学会平成26年度春季全国大会,東京ビッグサイト(東京都江東区),2014.04.22,溶接学会全国大会講演概要(94)

④ Ikeshoji,T-T, Tokunaga, T, Suzumura, A, Yamazaki, T, " Brazing of C/C composites and Ni-based alloy using interlayer ," International Symposium on Interfacial Joining and Surface Technology (IJST2013), 大阪大学銀杏会館 (大阪府吹田市), 2013.11.30, pp.49-50.

⑤ 池庄司 敏孝, 徳永 竜哉, 鈴木 暁男, 山崎 敬久,"C/C複合材/耐熱合金の応力緩和層を挿入したろう付," 溶接学会秋季全国大会,岡山理科大(岡山県岡山市),2013.09.02, 溶接学会全国大会講演概要(93)356-357

⑥ 池庄司 敏孝, 徳永 竜哉, 鈴木 暁男, 山崎 敬久,"Nb箔中間材を用いたC/C複合材と耐熱合金のろう付,"平成25年度春季全国大会,学術総合センター(東京都千代田区),2013.04.17, 溶接学会全国大会講演概要(92), 40-41

⑦ 徳永 竜哉, 池庄司 敏孝, 鈴木 暁男, 山崎 敬久,"中間材としてNb箔を挿入したC/C複合材料と耐熱合金の活性金属ろう付,"第20回機械材料・材料加工技術講演会,大阪工業大(大阪府大阪市),2012.11.30, 機械材料・材料加工技術講演会講演論文集,(20),"403-1"- "403-2"

⑧ Niwaya,K, Ikeshoji,T-T, Suzumura,A, Yamazaki,T," Brazing of carbon-fiber-reinforced carbon composites and aluminum alloy ," The 3rd Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2012), Chennai(India), 2012.08.30, CD-ROM.

⑨ Ikeshoji,T-T, Amanuma,T, Suzumura, A, Yamazaki,T, " Brazing of C/C composites and Ni Base Alloys with Fe-base Brazing Filler Alloys ," 5th International Brazing and Soldering Conference (IBSC2012), American Welding Society, Las Vegas(USA), 2012.04.22, pp.465-469.

⑩ 池庄司 敏孝, 天沼 徹太郎, 鈴木 暁男, 山崎 敬久,"中間材を用いた耐熱合金とC/C複合材料のろう付,"溶接学会平成24年度春季全国大会,アジア太平洋トレードセンター(大阪府大阪市),2012.04.10,接学会全国大会講演概要(90),76-77

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池庄司 敏孝 (IKESHoji, Toshi-Taka)

平成27年4月1日から

近畿大学・次世代基盤技術研究所・准教授

平成27年3月31日まで

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 40302939