

金属／セラミックスおよび金属／金属焼結複合と新機能

Properties of Metal/Ceramics and Metal/Metal Sintered Composite Materials

林 宏 爾*
Koji HAYASHI

金属系の分野で複合材料と言えば、一般には繊維やウiskerを金属、プラスチックまたはセラミックス中に分散させた高比強度材料が対象とされるが、粉末を原料として作られる焼結材料には、機械的機能に限らず、電気的、磁氣的、熱的機能などに優れた各種の複合材料がある。ここでは、金属／セラミックスおよび金属／金属系の焼結複合材料の機能を主として組織との関連で解説する。

1. は じ め に

複合材料となりうるのは、2種以上の相異なる機能を有する要素（物質）を組み合わせることによって得られるもののうち、(A)各要素の優れた機能を兼備したもの、(B)各要素にない新しい機能を持ったもの、と言える。物質としては、金属、セラミックスおよび有機物の3種があり、したがってこれらの組み合わせ方として、金属／セラミックス、セラミックス／有機物、有機物／金属、金属／金属、セラミックス／セラミックス、有機物／有機物、金属／セラミックス／有機物の7種が考えられる。各物質とも結晶質相と非晶質（アモルファス）相となりうることを考慮すると、組み合わせ数はさらに増える。複合材料の組織内において分散している要素の形態は、粒状、針状、繊維状、板状、層状などがあり、(I)各要素原料の組み合わせ前の形態がほぼそのまま維持される場合と、(II)原料の形態とはかかわりなく、材料の製造過程中に形成される場合の2通りがある。

一方、焼結技術とは、粉末を一般に金型を用いて所定の製品形状に成形した後、無加圧または加圧下で加熱し、粉末粒子を互いに接着または成形体を緻密化させることによって材料・部品を得る方法である。焼結材料の種類は数多いが、対象を主として金属／セラミックスと金属／金属の焼結材料に限ることとすると、それらの多くは複合材料である。すなわち、焼結技術によって得られる切削・耐摩工具材料、電気接点材料、集電材料、摩擦材料などは複合材料であり、これらは「複合材料」の言葉が生まれる以前（1940年代以前）から誕生し、実用に供され発展してきている。これらの焼結材料や近年開発研究が盛んであるウiskerを分散させた焼結材料は、いずれも、分散相の形態または寸法が配合粉末の形態・

寸法によってほぼ決められる複合材料(上記のIに該当)である。一方、急冷凝固アトマイズ粉やメカニカルロイニング粉から作られる高速度鋼、アルミニウム合金や超合金、ならびにNd-Fe-B永久磁石などは分散相が粉末の製造時や粉末の焼結・固化時に形成される複合材料(上記のIIに該当)である。

これらの焼結複合材料に用いられる粉末の粒径は、ほかの一般焼結材料と共に図1に示すとおりであり、大別すると0.5～5μm程度と40～200μm程度との2種となる。そして材料中の分散相は一般に粒状であることが特徴であり、その寸法は原料粉の粒子寸法とほぼ同じものと、それよりはるかに小さいものとの2通りがある。複合材料の機能は、分散相の形態や分布状態ばかりでなく、分散相の寸法によって大きく変化し、10～40μm以上の粗大な場合は一般に上記の(A)の性質が、1～5μm以下の微細な場合は(A)または(B)の性質が現れる。

ここでは、金属／セラミックス、金属／金属系の主な焼結複合材料について、複合組織とする理由、製造法や組成・組織の特徴、最近の発展などについて概観する。

2. 切削・耐摩工具材料（高硬度・高靱性材料）

2.1 超硬合金¹⁾

WC, TiC, TaCなどの炭化物粉末とCo, Niなどの金属粉との混合物を液相存在下の焼結法を用いて緻密化することによって得られる合金であり、炭化物の硬質・耐摩耗性と金属の強靱性とを兼備した機能を持つと共に、破壊強度は各要素のいずれよりも5～10倍の値を示す。炭化物の粒度を1.5～5μm、金属量を6～20%、TiC+TaCを1～30%と種々変化させることにより、合金の硬さ(1200～1800Hv)、耐摩耗性、強度(2～5GPa)、靱性(8～20MPam^{1/2})、耐熱衝撃性などの諸特性を広範囲に変化させることが可能であり、切削工具、耐摩工具、

*東京大学生産技術研究所 第4部

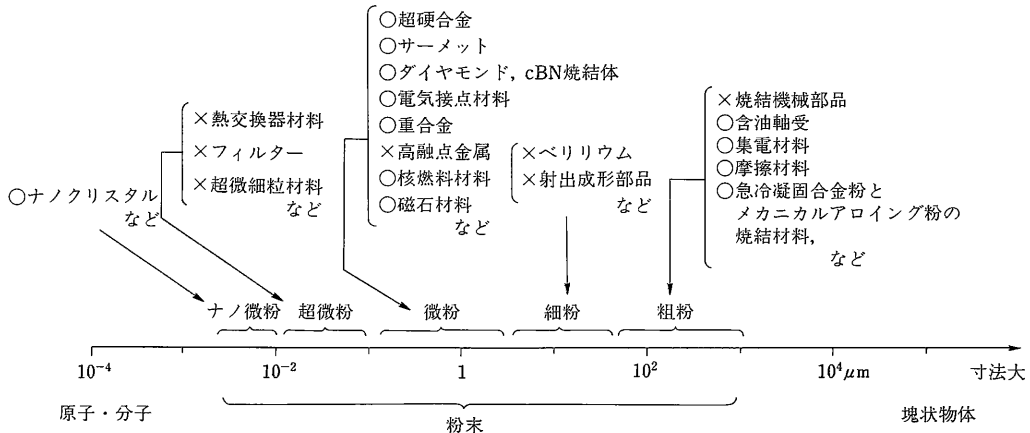


図1 焼結複合材料 (○印) の原料粉末粒径

耐衝撃工具、耐食部品などの各種の用途に供されている。実用合金組成は大別するとWC-Co系(合金の組織例を図2(a)に示す)とWC-(W,Ti,Ta)C-Co系の2種であるが、WC異方性合金、超微粒合金、無孔合金、欠陥制御合金、表面に変質層を有する合金、CVD・PVD被覆合金(図2(b))、耐食用Cr₂C₂-Ni合金、耐熱衝撃・耐食用WC-Co-Cr合金、非磁性合金、装飾用TaC-Ni合金、省Co、省W、省TaC合金、Co結合相分散強化合金などの各種の超硬合金が開発され、それらの多くは実用化されている。

2.2 サーメット²⁾

TiCを主成分とする超硬合金は、歴史的経緯からとくにサーメットと呼ばれている。開発初期のTiC-Mo₂C-Ni系と、近年開発された窒素含有のTiC-TiN-Mo₂C-Ni系との2種がある。窒素(TiN)の添加により、強靱性、耐磨耗性、高温強度、耐酸化性などが大幅に改良され、各種のスローアウェイチップ工具に用いられるようになっている。組織例を図2(c)に示すように、硬質相粒子自体が、芯部は硬質のTiC、その周辺部は(Ti,Mo)Cまたは(Ti,Mo)(C,N)から成る複合構造を示す。

窒素添加により機械的諸性質が改良されるのは、(1)硬質粒子の微細化、(2)硬質粒子周辺固溶体相の厚みの減少、(3)結合相の固溶強化(Mo固溶量の増加)にあると考えられている。(1),(2)が生じるのは、粒子周辺固溶体相の焼結時の形成速度が窒素添加により遅滞するためであるが、これはMo原子とN原子との化学的親和力が負であることにより、オストワルド成長が遅滞するためと考えられる³⁾。

サーメットの硬質相粒子は通常は上記のように2相になるが、さらに4相からなる複合組織とすると共に結合相をNi₃Ti粒子で分散強化することにより、切削機能が向上すると言われる⁴⁾。Mo₂FeB₂系ホウ化物基のサーメットも開発されている⁵⁾。

2.3 ダイヤモンド焼結体・cBN焼結体

約10年位前から積極的に用いられるようになった材料である。地球上で最も硬いダイヤモンドの微粉とCo微粉との混合粉、2番目に硬いcBN(立方晶BN)の微粉とAlN, Co, Ni, TiC, WC, TiNなどの微粉との混合粉を1600~1800K, 50~60kbの超高压の下で加圧焼結して作られる複合材料である。図2(d)には、ダイヤモンド焼結体の組織を示す。いずれの焼結体も硬さは超硬合金やサーメットよりも著しく高く、それぞれ6000~8000, 3000~4000Hvを示す。ダイヤモンド焼結体はCと反応する鋼の切削には適さないがAl, Cu合金、超硬合金などの切削には優れた性能を示し、また、タングステンの線引き用ダイスとしては、複合組織であることを反映し、従来の単結晶ダイヤモンド製ダイスの約10倍の高寿命を示す。cBN焼結体は高硬度鋼の切削に適する。

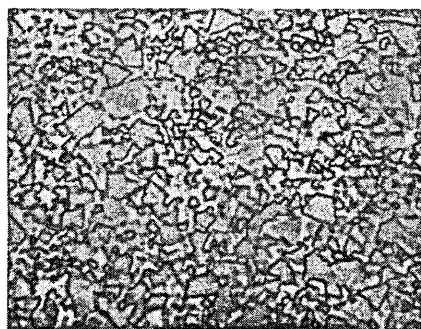
3. 電 気 材 料

3.1 電気接点材料⁶⁾

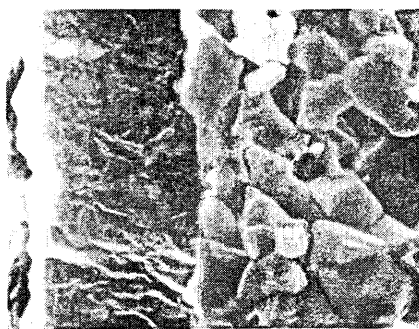
高〜中負荷用の遮断器や開閉器に用いられる電気接点に要求される機能としては、(1)良導電・伝熱性、の外に、(2)耐アーク性、耐溶着性、耐転移性、耐変形性などである。これらの機能を満足する材料は、単相組織では得難く、複合組織とすることによって得やすいことから、一般に焼結法によって作製されている。機能(1)の成分としてはAgとCuが用いられ、機能(2)の成分としてはW, WC, 黒鉛, Ni, CdOなどが用いられる。W-Cu合金の組織例を図3(a)に示す。焼結接点材料を使用した機器は高性能であることから、その保証機関は10~20年間と長期である。しかし、このことは、逆に、新製造法さらには新材料が出にくい状況としている。

3.2 集電材料⁷⁾

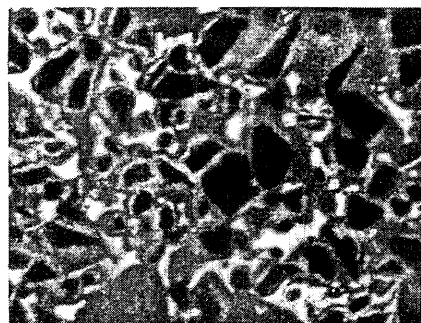
トロリー線から集電する電車用すり板に要求される機



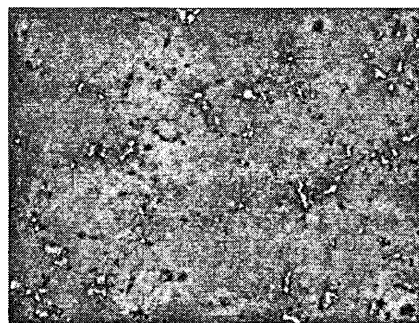
(a) WC-Co超硬合金



(b) ダイヤモンド被覆超硬合金

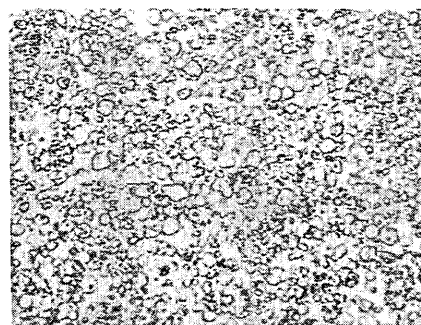


(c) Ti(C,N)基サーメット

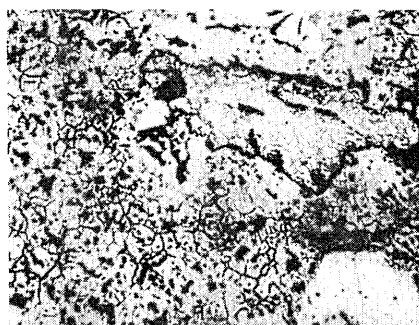


(d) ダイヤモンド焼結体

図2 各種の焼結切削・耐摩材料の組織(a)×1,500, (b)~(d)×5,000



(a) W-Cu電気接点合金



(b) Fe-Pb系すり板材料

図3 焼結電気材料の組織(a)×400, (b)×100

能としては、(1)導電性と集電容量が大きいこと、(2)耐アーク性が大きいこと、(3)集電点(接触点)での発熱量が小さいこと、(4)トロリー線の摩耗が小さいこと、(5)すり板自身の摩耗が小さいこと、(6)必要な機械的強度を有すること、(7)運転中の騒音が小さく、有害物質を含まないことなどである。これらの多くの機能をすべて満たすためには、複合組織とせざるをえない。焼結法によると、これら特性を最もバランス良く満たす材料が得られ、その基本組成は、導電性素地成分(銅、鉄)

一耐摩成分(Mo, Cr, Wなど)一潤滑成分(Pb, MoS₂など)の3成分である。Fe-Pb系すり板材料の組織を図3(b)に示す。

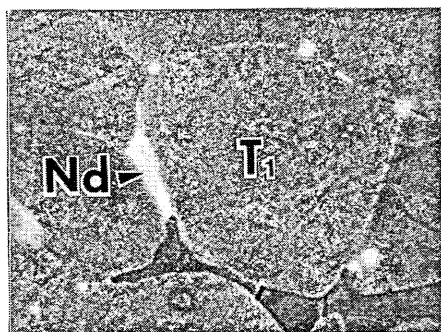
4. 永久磁石材料⁸⁾

現在、最強のNd-Fe-B永久磁石は液相存在下の焼結法によって作られる。この磁石は、結晶磁気異方性と飽和磁気モーメントのいずれもが大きい金属間化合物(Nd₂Fe₁₄B, T₁化合物)の粒子が、図4(a)に示すように、非

磁性のNdリッチ相 (Nd-5%Fe: 白色の相) とNd_{1-ε}Fe₄B (ε=0.1: 粒子間の灰色の相) 相に取り囲まれ、磁氣的に独立した複合組織となっており、これによって逆磁区の発生が抑えられて高い保磁力が得られる、いわゆる nucleation-type の永久磁石である。このような組織を得るために、合金組成は、図4 (b) 中の×印で示すように、焼結温度である約1340Kにおいて (Nd₂Fe₁₄B+液相) の2相となるようにNd₂Fe₁₄Bの組成よりもNd量が多少過剰 (13~15at%Nd, 7~8at%B, 残Fe) とされる。最大エネルギー積として404kJ/m³ (50.6MGOe) のものが得られており、この値はSm₂Co₇系焼結磁石およびアルニコ磁石に比べそれぞれ約2, 5倍も高い。

5. 摩 擦 材 料⁹⁾

ブレーキライニングなどに使用される摩擦材料に要求される機能ないし性質としては、(1)摩擦係数が大であると共に温度上昇による変化が小さいこと、(2)焼き付きがないこと、(3)耐摩耗性と強度が優れること、(4)伝熱性、耐熱性が優れること、(5)騒音が小さく、有害物質を含まないこと、など多くのものがある。そこで、金属とセラミックスとの複合組織がやはり有利である。

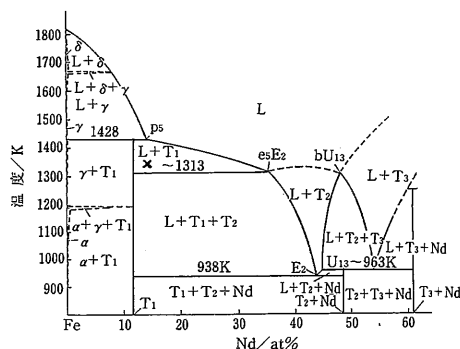


(a) Nd-Fe-B永久磁石

焼結法で作られるものは、材質的に鉄系と青銅系の2種であり、組成例は、それぞれFe-(2-4)Pb-(2-4)Sn-(10-15)C-(8-10)SiO₂-(10-15)Cu, Cu-(2-6)Pb-(2-5)Sn-(10-20)C-(2-5)SiO₂-(5-8)Znである。図5 (a) (b) にそれぞれ乾式、湿式用青銅系材料の組織を示す。一般にホットプレスにより裏金に焼結接着させて用いられる。

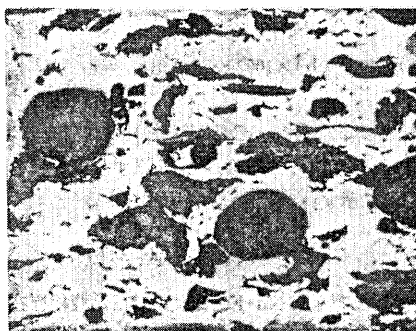
6. 低熱膨張材料¹⁰⁾

低熱膨張材料は古くから測定尺、時計部品、パイメタルなどの材料に用いられてきており、最近では、セラミックスと金属との接合における熱応力緩衝用インサート材、温度変化または温度勾配の存在下で寸法精度や耐熱衝撃性の要求される触媒担体、熱交換器、構造部品材料などとしても用いられている。低熱膨張材料としては、金属系のものではアンバーなどがあり、セラミックス系ではコーディエライト (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) などがあるが、それぞれ一長一短がある。すなわち金属系のは、低熱膨張性の発現の原因が強磁性に起因することに基づいて低熱膨張性は高々570K程度までしか現れないが、強靱性に優れる。一方、セラミックス系のは、熱膨張係数は高温まで非常に小さい値を示すが、強靱性に劣る。

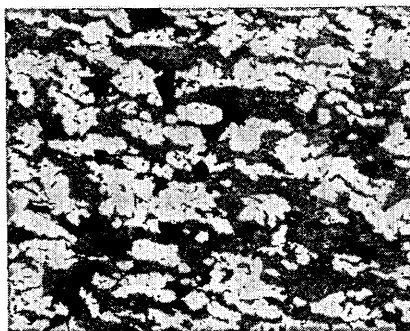


(b) FeとT₁相(Nd₂Fe₁₄B)とを結ぶ線に沿った垂直断面図

図4 Nd-Fe-B永久磁石材料の組織(a)と状態図(b) (×2400)



(a) 乾式用



(b) 湿式用

図5 青銅系摩擦材料 (a), (b)×100

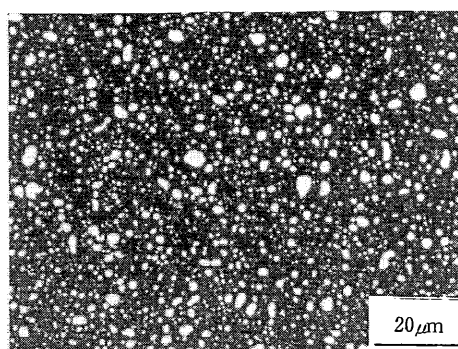
これらを複合した材料の組織例は図 6 (a) に示すとおりである。その低熱膨張係数(α)と強度(TRS)のいずれも図 6 (b) に示すようにほぼ混合則に従って変化し、両機能の選択範囲が広がる。

7. 放射線遮蔽材料⁹⁾

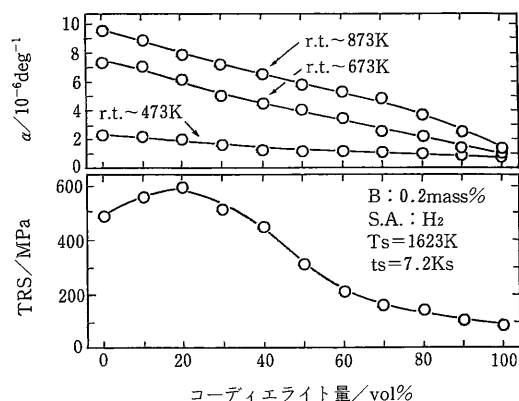
W-Fe-Ni合金は、その密度が16.8~18.5g/cm³と大きいことから重合合金と呼ばれ、その大きな密度を利用した各種の用途があるが、Wに基づく高い放射線遮蔽能力を利用し、アイソトープ源の容器、素粒子加速器の遠隔操作装置や粒子線コリメーターの機材などとしても用いられてる。W材料は加圧焼結で作られるのに対して、重合合金は液相存在下の焼結で緻密化できることから形状が複雑な部品を作ることが可能であり、かつ、図 7 に示すような複合組織に基づいて高靱性である。Re, Pt, Cr, Co, Mnなどの添加により、放射線遮蔽能力を劣化することなく、強靱性の一層の向上が計られてる。

8. 高強度・耐摩材料¹¹⁾

溶解法で生産されてきている高速度鋼、耐熱・耐摩ア



(a) 組織 (×600)



(b) α とTRSのコーディエライト量依存性

図 6 アンバー/コーディエライト・サーメット型低熱膨張材料の組織と性質 (α : 熱膨張係数, TRS: 抗折力)

ルミニウム合金、超合金などの機械的特性は、いずれも均一微細な分散相に基づいて発現している。そこで合金の特性の向上を計る目的で、分散相の量すなわちその形成に与る成分の量の増加、または新しい分散相すなわち新成分の添加を行うとすると、成分によっては、凝固組織において成分の偏析または分散相の粗大化が起こり、特性がかえって劣化したり、あるいは溶解鋳造後の鍛造加工が不可能となり、部品を作ることが出来なくなる。

しかしながら、そのような高成分、新成分合金でも、合金溶湯の冷却または凝固速度を $10^2 \sim 10^6$ K/sと著しく大きくすることによって、樹枝状晶や初晶(分散相)の微細化($10^3 \sim 10^2 \mu\text{m} \rightarrow 1 \sim 10^{-1} \mu\text{m}$)が起こり、さらには合金元素の母相中の過飽和度が増大しうる。そのような急冷凝固合金粉は溶湯の噴霧法によって作ることが出来る。溶湯に溶解しない Y_2O_3 やCなどのセラミックス粒子を金属粉末粒子内に均一微細分散させるには、高エネルギー・ボールミルを用いたメカニカルアロイング法(機械的合金化法)が用いられる。これらの粉末の緻密化工程は通常のものとは異なり、粉末を一般に缶内に充填・密封した後、HIP(熱間静水圧焼結)または鍛造することにより、分散粒子の粗大化を抑制しながら完全に緻密化し、材料・部品が作られる。

高速度鋼については、たとえばV添加量は溶解鋳造法ではたかだか2.5%が限界であるが、急冷凝固合金粉焼結法によると7%へと増加可能である。図 8 (a)(b)に、両方法で作られた高速度鋼の組織を示すように、分散粒子の寸法、分布、均一性などは焼結法によって著しく改善され、切削工具特性は2~3倍向上する。耐熱性Al-Si鋳造合金(Siが分散粒子)のSi量は、初晶Siの粗大化を考慮すると、たかだか18%が限度である。これに対し焼結法では25~60%へと増加可能であり、優れた耐摩耗性の外に、低熱膨張・高熱伝導性を有するようになる。図 8 (c)に組織例を示す。溶解材では嫌われるFeを約8%と多量に含むAl-Fe焼結合金(分散粒子は Al_3Fe 金属間化合物)は、Feの拡散能が低いことを反映して耐熱性に優れると共に強度、耐摩耗性に優れ自動車や航空機などの耐熱、耐摩耗部材として期待されている。メカニカルアロ

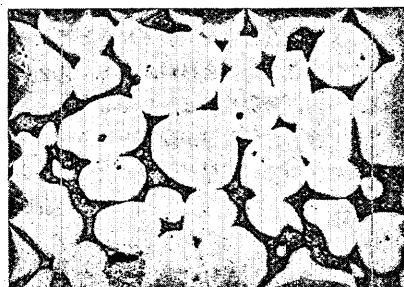


図 7 W-Fe-Ni: 放射線遮蔽材料 (×300)

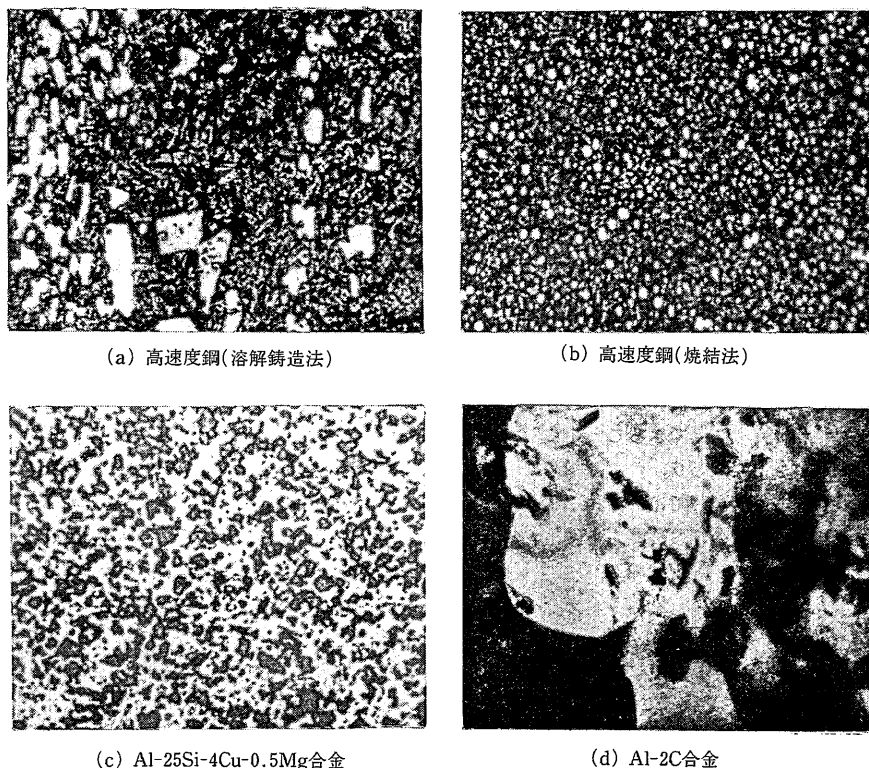


図8 急冷凝固合金粉(b, c)とメカニカルアロイング粉(d)の焼結材料。(a), (b)×500, (c)×800, (d)×45,000

イング法によりCとOとを1%前後含有させたアルミニウム合金(Al_2O_3 と Al_4C_3 が微細分散。図8(d))は航空機材料として、 Y_2O_3 粒子を分散させた超合金はジェットエンジン材料として優れた耐熱性、耐クリープ性を示す。

9. お わ り に

以上のように、焼結技術によって各種機能の複合材料が生産、開発されている。その主な理由は、本技術は、(1)平衡状態図にほとんど支配されることがないため組成制御および分散相の寸法や分布等の組織制御が容易であることから高機能材料を作りうる、ならびに、(2)製造工程が比較的単純であり、形状が複雑な部品を一般に高歩留りで、多量、高速、低価格で生産することが可能であることなどによる。したがって今後も焼結法によって多くの実用複合材料が創製されと考えられる。ウィスカーを分散させた複合材料、アモルファス相を利用した複合材料、分散粒子ばかりでなく母相粒度を超微細としたナノ複合材料などが関心を集めつつあるが、それらの創製においても本稿が御役に立てば幸いである。

(1990年5月17日受理)

参 考 文 献

- 1) 鈴木, 林: 日本金属学会会報, 24 (1985), 270.
- 2) 鈴木, 林: 材料科学, 21 (1984), 54.
- 3) 林: 新素材プロセス総合技術, R & Dプランニング, (1987), 937.
- 4) P. Ettmayer and H. Kolaska: 12th International Plansee Seminar '89, Proceedings Vol 2, (1989), 771.
- 5) 高木, 駒井ら: 鉄と鋼, 73 (1987), 1041.
- 6) 山岸: 第4回最新の粉末冶金技術講座, 粉体粉末冶金協会, (1986), 55.
- 7) 相良: 第3回最新の粉末冶金技術講座, 粉体粉末冶金協会, (1985), 44.
- 8) 港野: 最近の粉末冶金の進歩, 素形材センター, (1989), 57.
- 9) S. Ozzsever: Powder Metallurgy, Metals Handbook, 9th Vol 7, ASM, (1984), 701.
- 10) 池田, 江村, 板橋, 林: 日本金属学会誌, 54 (1990), 投稿中.
- 11) 林: 日本金属学会会報, 26 (1987), 701.