

金属複合材料

Metal Matrix Composites

乾 晴 行* ・ 山 口 正 治**

Haruyuki Inui

Masaharu Yamaguchi

1. はじめに

工業材料としての複合材料は、1940年代にガラス繊維強化プラスチック (GFRP) が開発され宇宙航空機材料として使用されて以来、急速に発展してきたが耐熱性という観点からプラスチックに代わる金属、セラミックスなどの組み合わせが考案され、より高温で使用が可能となる金属複合材料の研究・開発が進められている。

複合材料全般にわたる解説書がすでに数多く出版されているので (たとえば参考文献(1)~(4))、本稿では耐熱性金属複合材料に的を絞って、まず構造的な観点から複合材料を分類し、それぞれについてこれまでの研究成果および研究の現状を紹介する。そして最後に今後解決しなければならない材料学的な問題点について簡単に触れることにする。

2. 金属複合材料の分類

複合材料の特性は複合する構成材料、つまり強化相と母相の特性とその含有率およびその寸法、配向によって変わる。したがって複合材料は構造的には配向構造をもつ不均質な材料と言える。このような構造的な観点から複合材料は次のように分類することができる^{2,3)}。

- (1) 繊維強化複合材料
- (2) 分散強化複合材料
- (3) 積層複合材料
- (4) 一方向性凝固共晶合金

このうち、一方向性凝固共晶合金では製造条件によりその強化相が繊維状になったり層状になったりするのので構造的には繊維強化あるいは積層複合材料に属するが、ここでは便宜上一つの範疇として分類した。以下

にこれら複合材料の研究の現状および問題点について述べる。

3. 繊維強化金属複合材料

(FRM: fiber reinforced metals)

繊維強化複合材料は、金属母相中に強化相として高弾性、高強度の繊維を埋め込み、荷重を繊維に負担させ母相を荷重伝達媒体とすることにより、母相単独では得られない優れた機械的性質を得ることを目的に開発されている材料である。従って複合材料の機械的性質は母相と繊維の体積率および配向により変化する。

繊維強化複合材料の機械的性質と構成材料の体積率の関係は、一般に次の複合則によって表わされる。いま強力な連続繊維を有する臨界体積率以上含む複合材料の繊維の長手方向に応力がかかった時、繊維と母相の相界面での両者のひずみ量が等しいとすれば、複合材料の引張り強さ (σ_c) は次式のようにそれぞれ相の体積率と強度で単純に表わされる。

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m^* V_m \quad (1)$$

ここで σ_f は繊維の引張り強さ、 σ_m^* は複合材破断時の母相の変形応力、 σ_m は母相単独の場合の引張り強さ、 V_f 、 V_m はそれぞれ繊維、母相の体積率である。また、短繊維で強化する場合でも (l_c/d) = $2\sigma_f/\tau$ で定義される臨界アスペクト比を導入することにより、この複合則は次のように表すことができる。

$$\sigma_c = \sigma_f V_f (1 - l_c/2l) + \sigma_m^* V_m \quad (2)$$

ここで l_c は σ_f の強度を負担しうる繊維の最小長さ、 τ は応力下で母相と繊維相の弾性係数の違いによって相界面で生じる剪断応力である。一般に l は l_c に比べて、非常に大きく、したがって $l_c/2l$ 値が小さくなるため、不連続繊維によっても十分に繊維強化が可能である。

また、複合材料の機械的性質が母相と繊維の配向により変化する様子を図-1に示す。図-1は炭素繊維強化Al合金の引張り強度の繊維軸と引張り軸のなす角

* 京都大学工学部金属加工学教室助手

** 京都大学工学部金属加工学教室教授

〒606 京都市左京区吉田本町

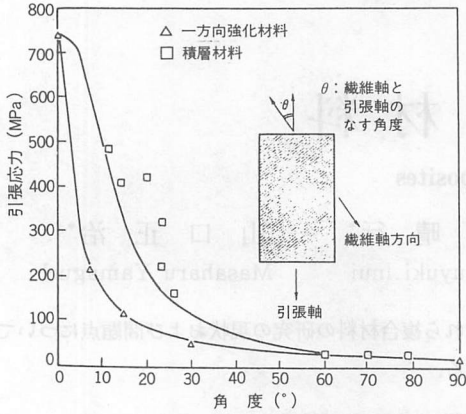
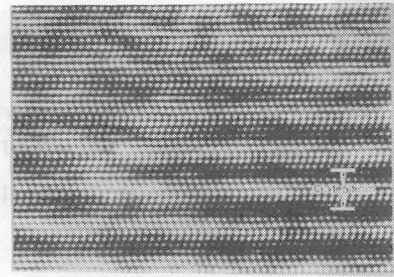


図-1 炭素繊維強化Al合金の引張り強度の繊維配向による変化⁵⁾。

度 θ による変化を示したもので⁵⁾、繊維軸に平行の引張り強度が740MPaであるのに対し、垂直方向のそれは20MPaと小さく引張り強度に大きな異方性がある事を示している。このような強度の異方性を解消するために繊維を2次元、3次元に配列する方策が取られている⁵⁾。

現在、研究・開発が進められている繊維強化複合材料では、Mg、Al、Tiなど軽量の金属材料を母相として、強化繊維に軽量、高弾性、高強度のセラミックス系材料を用いたものが主流を占めている²⁾。強化繊維としては炭素、B、SiC、 B_4C 、 Al_2O_3 などの連続繊維やウイスキー、フレークなどが用いられている。ここで強化繊維としてよく用いられるSiCの高分解能電子顕微鏡像⁶⁾を写1に示す。強化繊維として用いられるウイスキーは、写1に示されるように微視的にも殆ど欠陥がなく、高い弾性率、強度を示す。

図-2にSiCウイスキー強化Al合金の引張り強度の温度依存性を示す⁵⁾。比較のため代表的なTi合金および母相Al合金単独のそれも示した。図-2から明らかなようにSiCウイスキー強化Al合金は、Ti合金に比べ室温での強度こそ小さいが、500℃までの高温での強度低下の少ない材料である。また最近では、製造工程において既に複合化したプリフォームを用いることにより、500℃までの高温で1300MPaというTi合金をもしのぐ強度を有するAl系複合材料も開発されている⁷⁾。しかしながら、図-2に示されるように、このような複合材料の強度は500℃以上の高温で急速に低下するため高温構造材としては実用されておらず、むしろその耐摩耗性、加工性を利用して自動用ディーゼル



写1 SiCの高分解能電子顕微鏡像⁶⁾。

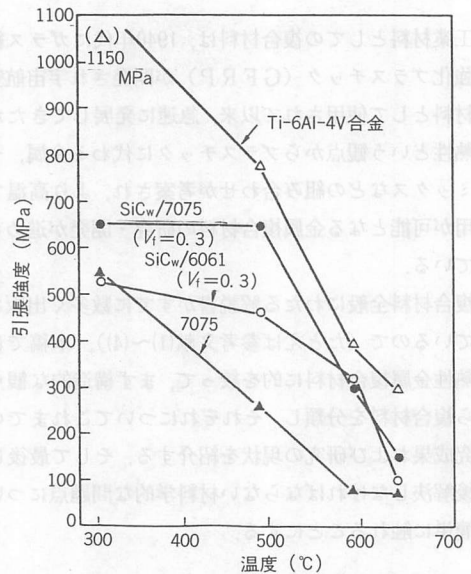


図-2 SiCウイスキーによる繊維強化Al合金の引張り強度の温度依存性⁵⁾。

エンジンのピストンヘッドなどへの応用が考えられている^{2, 5)}。

現在、高温構造材料として広く実用化されている材料は主にNi、CoあるいはFeを主成分とした超合金 (superalloys) と呼ばれる合金である。これらは合金組成の調整によって材料学的に組織制御されたいわゆる単味材料 (monolithic materials) で、およそ1000℃までの高温で使用されている。しかし、より高温での使用となると単味材料としては限度があり、高温強度のより優れたW、Mo合金などの耐火金属細線との複合化による材料開発が行われている^{3, 8)}。耐熱構造材料の重要な性質として高温におけるクリープ強さなどの力学的性質とともに耐酸・耐食性が挙げられるが、超合金では両者ともに優れているものの耐火金属では耐食性に乏しい。そこでこの複合化は耐火金属

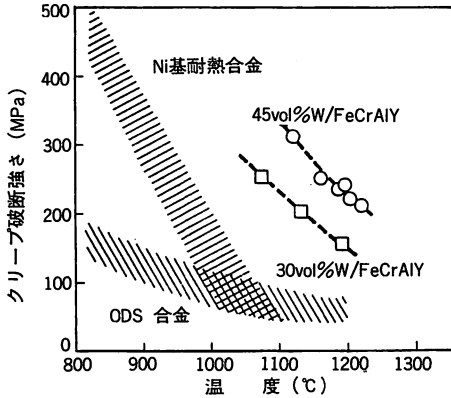


図-3 W-1% ThO₂細線を含むFeCrAlY合金の100時間クリーブ破断強度の温度依存性³⁾.

合金細線の優れた高温強度を利用しつつ、その欠点である耐食性を超合金で細線表面を被覆することにより補おうとするものである³⁾。この種の複合材料では、強化相としてのW合金細線は綿引き加工により製造されているため繊維集合組織が発達している。これを高温にさらすと再結晶が起こり強度が低下するので、再結晶温度を高める目的で、加工度の増大、Al, Siなどの元素の微量添加、粒界移動を妨げるためのトリア(ThO₂)粒子の分散などが試みられている^{3, 8)}。母相としての超合金の中で最も開発が進んでいるのはFe基のFeCrAlY系(20~25%Cr, 5%Al, 1%Y)の耐熱合金である。図-3は、30および40%の体積率のW-1% ThO₂細線を含むFeCrAlY系合金の100時間クリーブ破断強度を示したものである³⁾。比較のためNi基超合金および酸化物分散強化(ODS)合金のそれも示している。図-3から明らかなようにW/FeCrAlY複合材料は1000℃~1200℃で既存の耐熱材料よりも優れた機械的性質を示し、高温で使用されるガスタービン動翼材として期待されている^{3, 8)}。

超合金よりも、より高温で使用できる耐熱構造材料として、近年、金属間化合物が盛んに研究されている⁹⁾。とりわけTiAlやAl₃Tiなど軽元素を構成元素とする金属間化合物は軽量で強度も高いため、比強度(強度/密度)という観点から集中的に研究されている¹⁰⁾。このような比強度の高い金属間化合物にSiC, B₄C, TiB₂などの軽量、高弾性、高強度のセラミックス系繊維を埋め込むことによって、さらに比強度を高めようとする研究が最近米国で始まっている。図-4にこの一例として40%の体積率のSiC繊維を含むNbを少

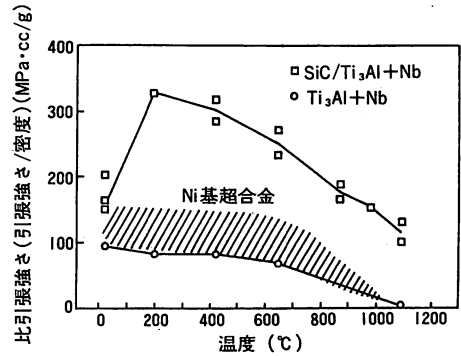


図-4 SiCによって繊維強化したNb添加Ti₃Alの比強度の温度依存性¹¹⁾.

量添加した金属間化合物Ti₃Alの比強度の温度変化を示す¹¹⁾。比較のため母相金属間化合物単独および通常の超合金のそれも示した。明らかに1100℃までの高温でSiC/Ti₃Al+Nb複合材料は、母相単独および通常の超合金よりも高い比強度を示している。このようなセラミックス系繊維/金属間化合物複合材料の研究はまだ緒についたばかりで昨年秋のMRSの会議でも数件報告があったが¹²⁾、今後の進展を見守りたい。

これまで繊維強化金属複合材料の優れた面について述べてきたが、現実には、複合材料の強度は(1)あるいは(2)式の複合則で表わされる理想的な強度に必ずしも到達しているわけではなく、耐熱構造材料としての実用化にはなお多くの問題点を残している。強化繊維の強さにばらつきがあり、また製造中に繊維の配向の乱れや破断が生じるという製造過程での問題もある³⁾。しかし、これらが解決されたとしてもより重要な解決されなければならない材料学的な問題が存在する。それは強化相と母相間の界面の問題である^{2, 3, 13)}。複合材料は人為的に母相金属と強化繊維を複合化したものであるから、その界面は熱力学的には非平衡状態にある。したがって、この界面における非平衡状態を解消するため、製造工程あるいは使用中に原子拡散が起こり原子の再分布、第三相の形成などの界面構造の変化が起こる。このため複合材料として期待される特性が著しく劣化することが多い。このような界面での原子拡散は高温ほど活発に起こり、とくに複合材料を高温で使用する時に多くの問題を生じる。例えば炭素繊維強化Al合金の高温強度が500℃以上で急激に低下する原因は、界面にAl₄C₃が形成されるためとされている¹³⁾。またW/FeCrAlY系合金でも高温使用中に界面に脆い金属間化合物が形成され、W細線のやせ細り

のため強度が低下する⁸⁾。これらを防ぐために界面に両相に濡れ性が高く、熱的に安定で反応性の小さなセラミックス系物資を、拡散障壁として予め強化繊維表面にCVD法などにより被覆する方策がとられている^{3, 13)}。しかしながら、複合材料の接合強度は、このような強化繊維表面のコーティングにより概ね低下する。一般に接合性の向上は、母相と強化相の界面での反応性を高めることにより達せられるが、反応性が高すぎると高温使用中の特性劣化をまねくため、界面の反応性はその両者の均衡により決められなければならない。もう一つの重要な問題は、母相と繊維間の熱膨張係数差に起因する熱応力と繰り返し加熱・冷却下での熱疲労である¹³⁾。この熱応力と熱疲労によって界面はく離が生じ、複合材料の強度が著しく低下する。このため界面の接合強度を上げることや母相の強度を上げることなどの方法が試みられているが、未だ十分に解決されていない。

4. 分散強化複合材料

(PSM: particle dispersion strengthened metals)

分散強化複合材料は、金属母相中に0.01~0.1 μ m程度の微粒子を5~30%均一に分散させ、粒子自身は荷重負担材とならず粒子を分散させることにより金属母相自身の変形抵抗を高め、高温での弾性率、強さおよびクリープ特性を向上させるために開発されている材料である²⁾。

分散強化複合材料はSAP (Al_2O_3 粒子分散Al合金)がディーゼル・エンジンのピストン・ヘッドに使用されて以来、多くの研究が行われている。TDニッケル (ThO_2 粒子分散Ni合金)やNi基超合金中に Y_2O_3 を分散させたMA6000E合金などはジェット・エンジン部品として実用化されている。このように分散粒子として母相金属の融点まで安定で剪断されないような高強度のセラミックス系材料が用いられることが多い。

このような複合材料の強度は粒子間距離(λ)により変化し、粒子間距離が小さい程、高強度が得られる。粒子間距離を小さくするには、粒子の体積率(V_f)を大きくするか粒子径を小さくするかによって可能である。図-5はSAPの種々の機械的性質と粒子の体積率の関係を示したものである²⁾。粒子の体積率の増加につれ引張り強さなどは増大するが、逆に伸びなどの延性は低下する²⁾。理想的には粒子径をできるだけ小さくし均一に分散させて粒子間距離を小さくすれば高強度が得られる。このような分散強化複合材料の特

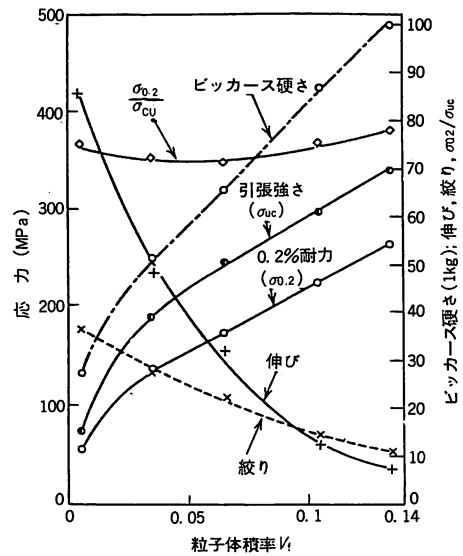


図-5 SAPの機械的性質の Al_2O_3 粒子体積率による変化²⁾。

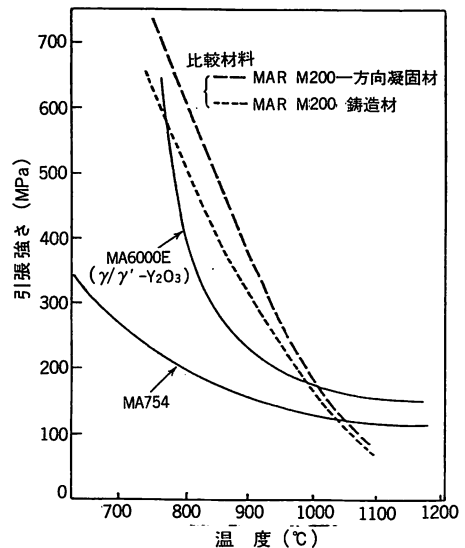


図-6 Y_2O_3 粒子分散Ni基超合金の1000時間クリープの強さの温度依存性²⁾。

徴の一つは、引張り強さなど強度の温度依存性が小さいことである。これは転位の運動が分散粒子によって高温まで拘束されているためである。図-6はその一例として、 Y_2O_3 粒子分散Ni基超合金の高温クリープ特性を示したものである²⁾。1000°C以上の高温でクリープ特性の温度依存性が小さく、鋳造材より優れた性質をしめしていることがわかる。このような粒子分散強化合金の優れた耐熱性や高温での長時間クリープ特性に注目して酸化物粒子を分散したODS (oxide

dispersion strengthened) 合金と呼ばれる耐熱合金がタービン動翼材料として精力的に研究・開発されている²⁾.

分散強化複合材料の分野では、粉末冶金法の発達とともにメカニカル・アロイング法によって複合粉末を作るなど、製造面で大きな進歩があり、実用化も進みつつあるが、耐熱性に優れている反面、加工性に乏しいなどの欠点が問題になっている。また繊維強化複合材料と同様に、高温長時間使用時に発生する母相金属と分散粒子の界面の接合性およびその界面構造の質質に関する問題は今後の研究課題である。

5. 積層複合材料 (clad materials)

積層複合材料は2種以上の金属、セラミックスあるいはプラスチックなど特性の異なる素材を板状に貼り合わせてそれぞれの素材をもつ特性を兼ね備えるよう開発された材料で、クラッド材料という名でよく知られている。積層複合材料は他の金属複合材料と比較すると、圧延や爆発圧着など比較的単純な機械的方法で製造されていることもあり、工業材料としての地位が確立されている^{2, 3)}。

積層複合材料では、銅合金/鋼/ステンレス鋼などが耐食構造材料として、Ni/インパー/Niが低熱膨張の精密部品材料、またアルミニウム被覆鋼線などが導電性材料として実用化されており、耐熱材料としてより、むしろ構成素材のもつ特性を生かした機能材料として用いられているものが多い³⁾。

6. 一方向性凝固共晶合金 (in situ composites)

繊維強化や分散強化複合材料では、予め作られた強化相を何らかの方法で母相金属中に埋め込み複合化が図られている。これに対し、一方向性凝固合金の場合には、合金の相平衡を利用して凝固時に固液界面で一定の温度勾配を保ちながら凝固させることにより凝固方向に整列した組織を得る³⁾。この材料は、一方向性凝固という単一の工程で“その場”で複合材料ができるという意味でin situ compositesとよばれている。

一方向性凝固合金では、研究初期には単純な共晶組成の合金が中心であったが、次第に複雑な合金系へと研究が移り、現在では擬二元系や一変系共晶、それに添加物を加えるなどかなり複雑な合金系まで研究されている¹⁰⁾。また共析変態などの固相変態を利用しようとする研究も進められている^{3, 10)}。このような一方向

表1 代表的な一方向性凝固共晶合金とその引張強さおよび熔融温度^{15, 16)}。

合金名	強化相の体積率 (%)	共晶温度 (°C)	引張強さ (kgf/cm ²)	形状
Al-Al ₃ Cu	45	548	33	層状
Al-Al ₃ Ni	11	641	35	繊維状
Mg-Mg ₂ Ni	24	507	42	繊維状
Ni-Ni ₃ Nb	26	1,270	75	層状
Ni-NiMo	50	1,315	125	層状
Ni-Ni ₃ Ti	29	1,300	65	層状
Ni-NbC	11	1,328	89	繊維状
Ni ₃ Al-Ni ₃ Nb	44	1,280	124	層状
Ni ₃ Al-Ni ₃ Ta	65	1,360	93	繊維状
NiAl-Cr	34	1,450	96	繊維状
Co-NbC	12	1,365	103	繊維状
Co-TaC	16	1,402	103	繊維状
(Co,Cr)-(Cr,Co) ₂ C ₃	28	1,295	173	繊維状

凝固共晶合金の強化相は凝固条件や界面エネルギーに依存して層状あるいは繊維状となるが、いずれもAl₃NiやNi₃Nbなどの高強度の金属間化合物である。このような強化相は凝固条件によっては時には無転位のウィスカーになることもあり、その強度は母相金属に比べ非常に高い。したがって、その臨界アスペクト比は非常に小さく(2)式の $l_c / 2l$ はほとんど無視し得る値となるので連続繊維の場合と同様に複合材料を強化すると考えてよい⁹⁾。

表1にこれまでに研究された一方向性凝固共晶合金の例とその引張り強さおよび熔融温度を示す^{15, 16)}。これらは、他の方法たとえば時効析出によって強化される金属材料に比べて高い強度をもっている^{15, 16)}。しかも、これらの合金はとくに高温においてその威力を発揮する。たとえば時効硬化合金では時効温度以上の高温で使用すると析出物の成長あるいは母相への再固溶が起り、必然的に強度が低下する。また、通常の casting によって作られた共晶合金でも、制御された組織をもたないため高温で使用すると casting 組織が乱されやすく、析出物の球状化などにより強度が低下する。しかし、凝固方向に制御された組織をもつ一方向性凝固共晶合金の場合には、相界面エネルギーが小さく、その界面は熱力学的に高温まで安定で強化相の球状化が起りにくいので、複合材料の強度はその共晶温度まであまり低下しない⁹⁾。図-7は繊維状または層状組織をもつ代表的な一方向性凝固共晶合金の変形温度に対する強度の変化を示している^{15, 17)}。これらの合金は室温はもとより高温で非常に高い強度を有し、とくにNi₃Al-Ni₃Nb共晶合金は1200°C付近まで強度が低下

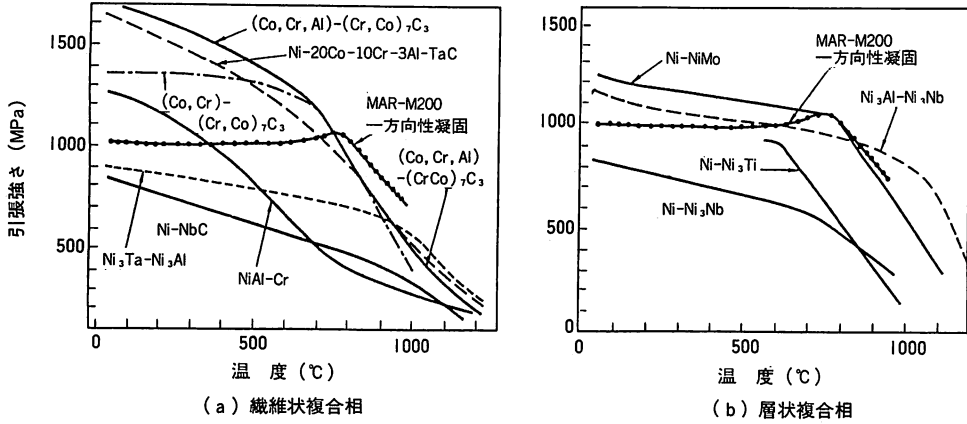


図-7 一方向性凝固共晶合金の引張り強さの温度依存性^{15, 17)}。

せず、従来のNi基あるいはCo基耐熱合金に代わる新しい高温用耐熱材料として期待されている⁹⁾。また、Ni-NiMoはその耐熱性と強度の異方性を生かしてジェットエンジン用タービン翼に利用されている⁹⁾。

このような一方向性凝固共晶合金の強度は、(1)あるいは(2)式に示されるよう複合則によれば母相と強化相の強度および体積率によって一義的に決まるはずである。しかし、同一体積率であっても強化相の寸法つまり相間隔が小さくなると実際にはその合金の強度は著しく増加する¹⁶⁾。すなわち相間隔と複合材料の強度との間には、多結晶の結晶粒径と強度の間に成り立つHall-Petchの関係と類似した次の関係が成り立つ。

$$\sigma_c = \sigma_c^* + k / \lambda \tag{3}$$

ここで λ は相間隔、 σ_c^* は $1 / \lambda$ が0の場合の合金の強度、 k は定数である。一方向性凝固共晶合金における相間隔と引張り強さの関係を図-8に示した¹⁵⁾、強化相の形状が層状、繊維状にかかわらず、殆どの一方向性凝固共晶合金でこの関係が成り立つ¹⁵⁾。

これらの共晶合金は高温での使用を目的として研究・開発されている材料であるから、高温での引張り強さもさることながら、高いクリープ強度が要求される。共晶合金のクリープ強度を支えているのはもちろん強化相としての金属間化合物であるが、鑄造材など不規則に分布した強化相をもつ合金では、相間隔が減少すると界面の面積が増加し、その相界面でのすべりによりクリープ強度は著しく低下する¹⁸⁾。一方、規則的に分布した強化相をもつ一方向性凝固共晶合金の場合には、相界面を応力軸に平行することにより相界面でのすべりを抑制することができ、クリープ強度を増大させることができる。また微細に配列した強化相により

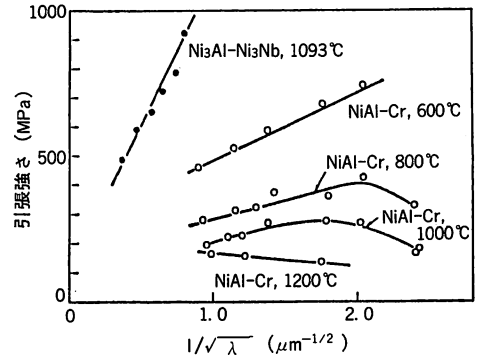


図-8 一方向性凝固共晶合金の引張り強さに及ぼす相間隔の影響¹⁵⁾。

拘束されているため母相自体のクリープ変形も起こりにくい。一部の共晶合金は、Ni基超合金MAR-M200と同等またはそれ以上の優れたクリープ特性を示すことが知られている¹⁵⁾。また、この種の合金は実用上、非常に重要な疲労強度の面でも優れている。これは微細に配列した強化相が疲労亀裂の進展を妨げるためといわれている¹⁵⁾。

このように一方向性凝固共晶合金ははとくに高温で極めて優れた機械的性質を示すが、それは次のような理由によるものである。一方向性凝固共晶合金は凝固という現象を利用して得られるため、その母相と強化相の濡れ性および接合性は非常に良好で、さらに凝固が熱力学的に平衡に近い状態で進行するため界面の熱的安定性が非常に高い。したがって、繊維強化や分散強化複合材料で大きな問題となっている高温での長時間使用における強化相と母相の界面での原子拡散に伴う界面構造の変化およびそれに付随した機械的性質の劣化の心配があまりないのである。しかしながら、一

方向性凝固共晶合金は共晶反応という凝固現象を利用して作られているために、合金系によって強化相の体積比や組織が決まってしまう強化効率を上げることができないという欠点がある。また熱的に安定な界面をもつ一方方向性凝固共晶合金でも、母相、強化相の二相間の熱膨張係数の差に起因する熱疲労の問題は解決されなければならない大きな問題として残っている。

7. おわりに

耐熱材料として研究・開発されている金属複合材料の現状について、後に示す参考文献、特に(2)、(3)を参考に材料学的な観点から概説した。金属複合材料は、従来の金属・合金では果たし得ない耐熱性、耐食性、機械的性質を同時に達成しうる可能性を秘めているゆえに、精力的に研究・開発が進められている。しかしながら製造技術および特性評価法がまだ十分に確立されておらず、信頼性が十分でないという問題がある。また材料学的に強化相と母相金属の間の界面状態の把握が十分になされていないという大きな問題が残っている。これらを解決し、金属複合材料の新たな発展を達成するには、原始的な尺度で界面構造を観察しうる高分解能電子顕微鏡法や界面の微小領域における化学および状態分析ができるような分光法など高度な技法を用いて界面状態を研究する必要がある。また強化相と母相の組み合わせにより変化する界面構造を予測する理論的な研究も必要である。今後、新しい研究手段の開発も含めて、この分野における研究の発展を期待したい。

参 考 文 献

- 1) 日本複合材料学会編；複合材料を知る事典 (1982), アグネ
- 2) 大蔵明光ほか3名；複合材料 (1984), 東京大学出版会.
- 3) 日本複合材料学会編；金属基複合材料を知る事典 (1984), アグネ.
- 4) 内田盛也；先端複合材料 (1986), 工業調査会.
- 5) 香川 豊；構造用金属基複合材料, 金属, 59巻, 1号 (1989), 66~71.
- 6) Inui, H., Mori, H., Fujita, H.; Phil. Mag., A, to be published.
- 7) 今井義一；第6回次世代産業基盤技術シンポジウム—金属・複合材料技術— (1989), 327~339.
- 8) 若島健司, 梅川荘吉；タービン・ブレード用タングステン/スーパーアロイ系複合材料の開発研究動向, 材料科学, 21巻, 1号 (1984), 17~23.
- 9) 山口正治, 馬越佑吉；金属間化合物 (1984), 日刊工業新聞社.
- 10) 山口正治；新素材はどこまで来たか—金属間化合物, 金属, 59巻, 1号 (1989), 49~54.
- 11) Brindley, P.K.; High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II (1989), MRS, 419~424.
- 12) Koch, C.C., et al.; High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III (1989), MRS, to published.
- 13) 塩田一路, 渡辺 浩；金属基複合材料における界面適合性について, 材料科学, 21巻, 1号 (1984), 24~29.
- 14) 浜中人士；In-situ複合材料の現状, 材料科学, 21巻, 1号 (1984), 30~35.
- 15) 牧 広, 島村昭治編；複合材料技術集成 (1976), 産業技術センター.
- 16) 幸田成康；一方方向性繊維型複合合金の強度についての考察, 日本金属学会会報, 13巻, 8号 (1974), 557~573.
- 17) Galasso, F.S., et al.; Unidirectionally solidified eutectic for superconductor, J. Metals, Vol.19 (1967), 17~21.
- 18) 丸山公一；一方方向凝固共晶材料の高温クリープ, 日本金属学会会報, 20巻, 2号 (1981), 106~115.

