

■ 展望・解説 ■

高温材料の最近の動向

Current Trend of High Temperature Materials

大 谷 隆 一*

Ryuichi Ohtani



1. はじめに

高温における材料の化学的、物理的、力学的性質は、室温における性質を基本として、それに2次の効果として温度の影響が加わったものと解釈される場合がある。とりわけ社会における現象の説明や技術の方法論においてそうである。しかし、科学の立場からすれば、温度は材料（固体）に対してもその性質を決定する基本的因子である。したがって、「高温環境下の材料の云々」という表現は、その材料が置かれている境界条件の一つとして温度条件を指示したものと理解するのが妥当である。とは言うものの、高温材料（耐熱材料）の開発研究は学際的色彩が強く、各種発電プラント、エンジン等動力機器、化学反応装置などの発達に誘起されてきた。しかもその過程での材料の立場は、これら機器・構造物の機能に関する要求に応えるよう最適の素材を提供する縁の下の力持ち的存在であったといえる。

高温材料の研究開発は、今後も学際的性格をもって進められるものと考えられるが、従来の技術主導・素材提供の機構に新たな科学重視・材料主体の考え方を導入する必要がある。このような観点から最近の動向について概説する。

2. 高温材料のクラシフィケーション

2.1 物質・素材・部材

一般に機械構造物に使用される材料は、一口に材料といっても物質・素材・部材の順に開発され、評価されて構造材料となる。ここで、物質とは特定の元素によって構成される特定の性質を有する固体、素材とは特定の性能を発現させることをもくろんで素形成された物質、部材とは具体的な機器部品として機能を発揮するのに必要な条件を満たした素材である。

エネルギー関連機器の高温構造材料についていえば、耐熱鋼のように古い開発・実用の歴史があるものは、今日ほぼ完成された材料として多種多様な規格品が用意されており、機械構造物の製作に際してはそこから適当なものが選択できる部材となっている。これに対して、たとえばガスタービン用の超合金は、すでに部材として使用されているものもあるが、機器の高温・高効率化をはかるためにより高性能の次世代合金・コーティング材料が開発されつつあり、それらは素材の段階にあるといえる。さらに、NEDOのWE-NET（水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術）計画で開発が進められている水素燃焼タービンについては、最高ガス温度2000℃を目標として超合金のほかに金属間化合物、セラミックスあるいはその繊維複合材料、炭素/炭素（C/C）複合材料等の先進材料が候補材料として挙げられており¹⁾、これらの多くは未だ素材であり、なかには物質の域を出ないものもある。

従来研究すなわち普遍的方法論に基づく縦断型研究においては、上記3段階の材料に関する研究がそれぞれの専門分野で個別に行われてきた。しかし、未だ部材として認知されていない新素材はもちろんのこと、耐熱鋼のような従来材料についても、これら3段階を貫通して目的志向型の横断的研究を行い、縦断的研究とのネットワークを組むことが望ましい²⁾。

2.2 耐熱・耐強度・耐環境

高温材料に要求される性質・性能は、大別して耐熱性、耐強度性、耐環境性の3者である。これらは全く独立な性質とはいえず、相互に関連する場合が多い。部材としてはいずれをも満足することが望ましいが、その使用目的（機器の種類とその運転条件）に応じていずれかの性質が強く要求されることが多い。この見極め方が意外とむずかしく、この点でのバランスが取れた材料は信頼性に富む部材といえる。

耐熱性は、高温での組織安定性のほかに熱膨張係数・熱伝達係数・熱伝導率・比熱・熱拡散率・放射率等の

* 京都大学大学院工学研究科機械物理工学専攻教授
〒606-01 京都市左京区吉田本町

熱物性がある。これらは主として化学成分に依存するので、物質の段階で決まる。ただし、ガスタービンの静・動翼や燃焼器における遮熱コーティング (TBC) のように、セラミックをコーティングして基地の超合金の温度を下げる、といったような異種材料との複合化による傾斜機能を発現させることが可能となっている。これが耐熱性に関する物質から素材・部材へ向けての発展の一例であり、さらなる研究開発の主要課題でもある。

耐強度性は、第一に組成に依存し、溶融点温度に支配されるので、やはり物質の段階で大局的に決まるが、従来の金属の歴史を見ても解るように、合金化によって新たな強化機構が生まれ、種々の製法や熱処理条件との組み合わせによってバラエティに富んだ複合組織が生成され、主元素の単一物質にくらべて10倍以上の強度上昇が実現している。これが従来の合金に対する耐強度に関する典型的な部材開発の方法である。金属間化合物やセラミックスになると原子結合が金属結合からイオン結合や共有結合に移行するので、本質的に強度は上昇する。しかし、延性・靱性が低下することが部材として問題となることが多い。これに対しては、金属間化合物の中には金属と同様に多元合金化による組織制御によって強靱化をはかることが可能なものもある³⁾が、セラミックスでは困難であり、モノリシック (単一材料) から人工コンポジット (繊維複合材料) へと移行する傾向にある⁴⁾。ただし、これらは未だ物質の段階に留まっている。合金の組織複合化および素材の繊維による複合化と強度の問題については後述する。なお、耐強度性は材料固有の値として決まるわけではない。負荷条件すなわち温度・応力・時間・それらの履歴に強く依存する⁵⁾。この解析および評価が充分になされない限り部材として認知されない。強度性質とその評価法の多様性については次章で述べる。

耐環境性は主として耐酸化性である。耐熱性と同様、高温酸化も物質あるいは素材の段階で決まるが、上述のガスタービン翼のように、合金MCrAlY (M: Co, Ni または NiCo) の耐食コーティングを施して基地表面の酸化を防御する考え方および技術がある⁶⁾。これも素材の複合化による部材への発展である。これについても後にふれる。このほかにエロージョンや水蒸気雰囲気の影響がある。これらの化学的性質は上記の強度に関する力学的性質とどのような相互作用を及ぼし合うのか、定量解析が困難な問題である。

3. 強度性質と強度評価の多様性

3.1 負荷による多様性

図-1は、一方向荷重 (平均応力) をx軸, 変動荷重 (応力振幅) をy軸, 温度をz軸にとって、破壊限界曲面を模式的に示したものである⁷⁾。

まず、室温においては、x軸上の引張強度 (引張強さ) σ_B とy軸上の (両振り) 疲労強度 (疲労限度) σ_w を基本強さとして両者を結び耐久限度曲線が得られる。温度が高くなると、通常、ヤング率の温度依存あるいは環境の影響によって両強度の低下にともなう耐久限度曲面の収縮が生じる。

さらに高温になると、x軸上の引張強度よりも低い応力で破壊するクリープ現象が現れる。これは時間依存現象であるから、クリープ強度 (クリープ破断応力) $\sigma(t_c)$ は時間指定で決まる。

一方、高温疲労強度は一般に繰返し速度 (周波数) が速ければ室温疲労と同様に非時間依存の疲労限度 σ_w で規定でき、高温耐久限度曲面が存在するが、x軸に近づくと (平均応力が大きくなると) 時間依存性を示す異なる面に移る。この面上の強度現象を動クリープと称して高温疲労と区別する場合がある。その理由は動クリープの変形および破壊の機構がx軸上の静クリープのそれと同様であり、動クリープ破断応力は静クリープのそれを用いて推定できるからである。両曲面の合致する線上付近では疲労とクリープの相互作用が生じ得るが、大局的には無視できる。

ところが、高温疲労の繰返し速度がおそくなり、繰返し中にクリープ変形が混入するような負荷状態に

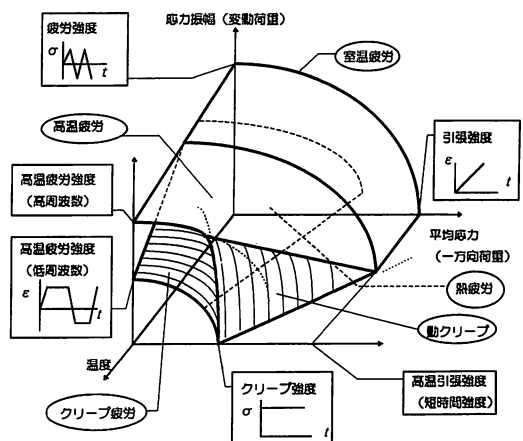


図-1 種々の強度特性と耐久限度を平均応力—応力振幅—温度の3軸上で説明した模式図

なると、時間依存を示す疲労現象が発現し、その強度が低下する。これは繰返し数依存の低サイクル疲労とも異なり、クリープと類似の機構が働くのが特徴であり、純時間依存性を示す場合もある。これをクリープ疲労 (creep fatigue) と称している。この強度を周波数の関数として x 軸上の静クリープ強度に基づいて推定することは、一般にはできない。したがって、図-1では破壊強度を一つの特定面に表示しているが、実際には無数の曲面が存在し、応力あるいはひずみの波形に依存する。この原因は変形と破壊における応力繰返し効果が働くことである。これが最も複雑なクリープ-疲労相互作用の内容であり、未だ完全に解析できていない。

応力およびひずみのほかに温度も繰り返し変動する熱疲労は、材料強度の中で最も複雑かつ実際的な現象である⁹⁾。これは上記のクリープ疲労の一種であると考えられることができるが、その多様性を理解するために、次のような例を挙げて説明しよう。まず、温度サイクルの昇温時に引張応力(およびひずみ)が生じるような熱疲労負荷(これを in-phase 負荷と称する)では、図-1中の高温側でのクリープ疲労が支配因子となる。特に最高温度が高く、その温度付近で保持される時間が長いサイクルでは、静クリープの強度が支配する。反対に降温時に引張応力が生じる熱疲労負荷(out-of-phase 負荷)では、図-1中の低温側でのクリープ疲労が支配因子となる。特に最低温度が低く、その温度付近でクリープが生じない場合には、その温度での疲労あるいは室温疲労が支配する。タービン翼についてみれば、前者に相当するケースとしては負荷変動が小さい定常運転かつ弱冷却(あるいは無冷却)翼であり、後者はその逆である。実用されているガスタービン翼の外表面は後者の out-of-phase 負荷を受けてき裂が発生するケースが多いが、その強度評価はもちろん、材料開発においても耐クリープ性に焦点が置かれており、耐疲労性の重要さが軽視されている。

なお、特に脆性的な材料で問題となる衝撃あるいは熱衝撃強度については、図-1の引張強度にとって代わって負荷速度の大きな衝撃破壊強度を評価する必要がある。

3.2 破壊の大きさによる多様性

図-2は、横軸に欠陥の大きさ(き裂長さ)、縦軸に応力をそれぞれ対数目盛でとって、強度の欠陥寸法依存性を説明した図である⁹⁾。ここで、強度としては引張強度のみならず疲労強度についてもいえる。

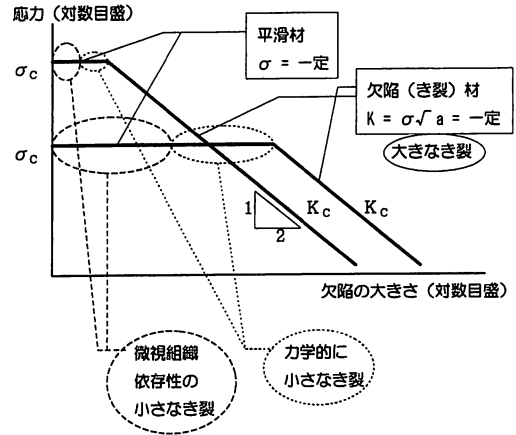


図-2 強度の欠陥寸法依存性を示す模式図

平滑材あるいはごく小さな欠陥を有する材料においては、破壊応力 σ_c 一定条件が成り立つ。すなわち、引張強さ σ_B および疲労限度 σ_w である。これに対して、長いき裂あるいは大きな欠陥を有する材料では、応力拡大係数 K_c 一定条件が成り立つ。すなわち破壊靱性値 K_{Ic} および疲労き裂伝ば下限界 ΔK_{Ia} である。往々にして σ_c が大きな(強い)材料は K_c が小さく(もろい)、逆に弱い材料はねばいという傾向がある。さらに、 $\sigma_c = \text{一定}$ から $K_c = \text{一定}$ の条件に移移する欠陥の寸法は、強くてもろい材料ほど小さい。したがって、靱性に富む金属材料は欠陥に鈍感であるが、セラミックスのような脆性材料は小さな欠陥にも敏感であるので、 K_{Ic} や ΔK_{Ia} の値がより重要視される。

このように、平滑試験片で求められる強度とき裂試験片で求められるそれとは相反関係がある場合が多く、両者は独立な特性値として評価する必要がある。また、たとえば疲労を受ける金属材料の平滑材においては、初期の設計は疲労限度を基準にして評価できるが、き裂が発生・成長した後の余寿命評価はき裂伝ば下限界を基準にしなければならない。

表1は、高温強度を含む種々の強度問題における破壊強度特性値を平滑材と欠陥材に分けて示したものである。クリープ、低サイクル疲労、クリープ疲労、熱疲労など非弾性変形をとまう性質では、下限界値が存在しない。また、多くの場合 K_c で評価できず、ひずみ範囲や非線形破壊力学パラメータのJ積分に対するき裂伝ば速度でもって評価する必要がある。

なお、図-1において $\sigma_c = \text{一定}$ の条件が成り立つ平滑材においても小さなき裂が存在する場合を含んでいる。この領域のき裂を小さなき裂 (small crack) と

表1 強度(破壊)特性値

強度の種類	平滑材	欠陥材(き裂材)
引張り	引張強さ σ_B	破壊じん性値 K_{Ic} or J_{Ic}
クリープ	破断応力 $\sigma(t_r)$	き裂伝ば抵抗 da/dt (K or J^*)
動クリープ	等価破断応力 $\sigma_{eq}(t_r)$	同上
高サイクル疲労	疲労限度 σ_w 時間強度 $\sigma(N_f)$	き裂伝ば下限界 ΔK_{th} き裂伝ば抵抗 da/dN (K or J^*)
低サイクル疲労	ひずみ範囲 $\Delta \varepsilon(N_f)$	き裂伝ば抵抗 da/dN (ΔJ^*)
クリープ疲労	ひずみ範囲 $\Delta \varepsilon(N_f, \text{波形})$	き裂伝ば抵抗 da/dN (ΔK or ΔJ^*) または da/dt (K or J^*)
熱疲労	ひずみ範囲 $\Delta \varepsilon(N_f, \Delta T, \text{波形})$	同上

t_r : 破断時間, N_f : 破損繰返し数, J^* : クリープJ積分, ΔJ : 繰返しJ積分

称し、力学的に小さなき裂 (J などを用いなければならぬ) 大規模降伏あるいは大規模クリープ状態のき裂) や微視組織依存性の小さなき裂 (結晶粒界などの不均質微視構造の影響を受けるき裂) などがあ、いずれも K が適用できない¹⁰⁾。高温のクリープや疲労においても、たとえ機構が異なっても同様に評価しなければならない小さなき裂が存在する¹¹⁾。

4. 素材の複合化による強度性質の向上

4.1 合金の組織複合化

金属材料の強化方法には、(1) 加工硬化、(2) 多結晶強化、(3) 固溶強化、(4) 析出強化、(5) 分散強化、(6) 繊維強化がある¹²⁾。(1)の強化因子は結晶格子中の転位であるから、純金属やそれ以外の結晶性材料、たとえば電子材料としての単結晶Siウエハーにおいても生じる。構造材料としては冷間加工による強化がこの方法の適用例である。(2)の多結晶強化は、結晶粒界が転位の運動の障害となることに起因しているため、熱処理による細粒化にもとづく強化が実用されている。ただし、かなり高温になると粒界すべりや粒界拡散が生じるためにこの強化効果が減じ、高温クリープでは細粒化が逆効果をもたらす。この強化機構も合金に限らず純金属でも認められる。(3)の固溶強化は、溶質原子と転位の間の相互作用による強化であって、母相原子との原子半径の差が大きな置換型や進入型固溶体にもみられる。Cu-Al、Al-Mg、Fe-C等の合金が有名である。降伏応力の逆温度依存性が認められ、ある温度で強度のピークが生じるが、それ以上の高温では強化の効果が急減する。(4)の析出強化は、合金を高温で溶体化し、その後急冷して固溶限度温度以下の適当な温度で時効することによって第2相を析出させる。これによって生じた析出粒子が転位

の障害となることで強化をもたらす。代表的な合金としてジュラルミン (Al合金) がある。高温になっても析出物の粗大化が起こりにくいものほど高温材料として有効である。第2相の強度が大きく、かつ高温でも粗大化や溶解が生じにくいものとして酸化物粒子を分散させる方法が(5)の分散強化であって、TD-Ni (ThO₂分散Ni合金)、SAP (Al₂O₃分散Al合金)、Cu系 (Al₂O₃あるいはSiO₂分散Cu合金) などの分散強化型合金が開発されてきた。この分散強化における微細な球状粒子に対して、比較的長さが短くて細い繊維を均一に分散させても強化の原理は同様である。ところが、(6)の繊維強化のうち実際に製作されているAl₂O₃やSiC短繊維 (不連続繊維) 強化複合材料の場合には、母相のAl合金やTi合金に生じる繊維の体積比が球状粒子にくらべてかなり大きくなるため、繊維自身の荷重分担がヤング率や引張強さの増大をもたらす。高強度かつ低密度の繊維の効果をさらに強調したものが連続繊維強化であって、一方向に繊維を配向し、その方向に作用する外力の大部分を繊維で支えるものである。これについては次節で述べる。

耐熱合金の強化法も基本的にはこれらのうちの一つあるいはいくつかを組み合わされて利用されている。高温構造材料として代表的な耐熱鋼 (Fe-C合金) については、周期律表のVI族のCr、Mo、Wを添加することによって固溶強化がもたらされ、IVからVI族のTi、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W等によってMC、M₆C、M₂₃C₆ (M: 上記金属) タイプの炭化物による析出強化がはかられている。このほか、CrやAlは酸化皮膜生成元素、B、C、Mg、Zrは粒界強化元素、Co、Niは面心立方格子の γ 相生成元素として有効に利用されており、Al、Ti、Nb、Taは金属間化合物の γ' 相生成元素として添加される場合がある。

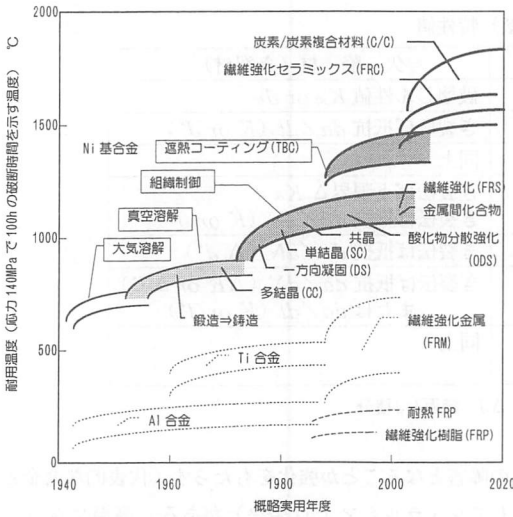


図-3 耐熱燃料の耐用温度の推移

金属系では最も耐熱性に優れた高温材料の代表例として、Ni基の超合金 (superalloy) がある¹³⁾。ガスタービン用として種々の合金が開発され、そのうちのいくつかは実用に供されている。これらは、体心立方晶のFeにくらべて自己拡散定数の小さな面心立方晶のNiを基地にすることが高温強度(クリープ変形抵抗)の上昇をもたらす基本となっている。添加元素としてはC, Cr, Co, Al, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Zr, B等である。種々の材料の開発・改良に伴う耐用温度の上昇に関する経過並びに将来の展望を示したものが図-3である。このうちNi基合金については、製造法に関して大気溶解から真空溶解に、鍛造から鋳造に変遷し、凝固方法として通常が多結晶(CC: conventionally cast)から一方向凝固(DS: directionally

solidified), さらに単結晶(SC: single crystal)へと開発が進んできた。DS材ではさらにHf(VI族)を添加し、共晶組織にしたもの、SC材ではC, B, Zrなどの炭化物生成元素や粒界強化元素を含まず、新たにHfや数%のReを添加する方向に変わってきている。今後、より優れた超合金として次世代のSC材が開発される動向にあるが、従来の線に沿った合金設計並びに製法技術はほぼ完成したものと見える。むしろ、種々の組織制御によって顕著な異方性と複雑な組織複合性が発現する(図-4¹⁴⁾)ので、この評価が必要である。たとえば、図-3の縦軸に示すように、従来、耐100時間クリープ破断温度をとって材料間の優劣を比較してきたが、より長時間の強度については十分なデータがない。仮に短時間データにもとづく外挿によって耐10⁵時間温度を推定すると、耐用温度は約150℃低く目に見積もられる(ただし、合金についてのみ、セラミックスや炭素の複合材については不明)。また、図-4のパノラマ図の上方に指示している組織は強化に寄与する好ましい合金相であるが、下方に指示している組織は材料の脆化、強度の低下などをもたらす好ましくない相である。実際には長時間使用によって下方の脆化相が出現し、材料としての健全性が徐々に失われる。しかし、その場合でも機器は使用に耐えないわけではないので、その信頼性を保持することができるように、余寿命に関連する強度評価を行う必要がある。

4.2 被覆による複合化(コーティング)

図-3に示したように、超合金の耐用温度は高々1100℃である。1000℃を越えると強度のみならず耐酸化性についても長時間安定性が失われる。この限界を克服する一つの方法が耐食および耐熱コーティングであ

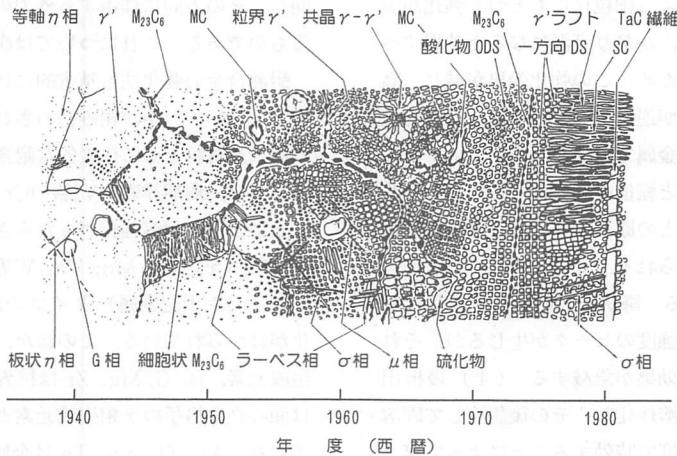


図-4 Ni基超合金の微視組織の発展を示すパノラマ図

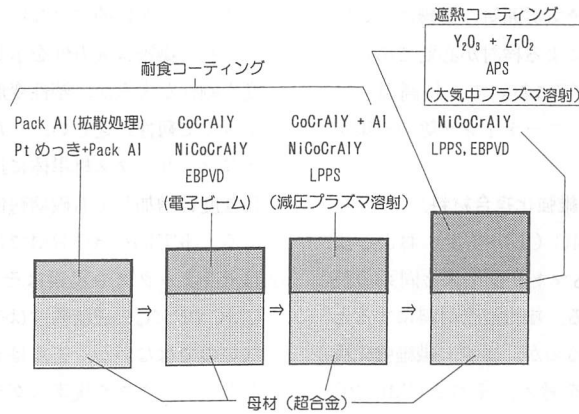


図-5 ガスタービン動翼・静翼のコーティング材とコーティング技術の進歩

表 2 超高温材料の種類および開発に関する技術的問題

記号	材	料	技術的問題
ODS+TBC	母材	ODS MA754合金	
	コーティング材	トランスピレーション冷却機能構造TBS	多孔質セラミックス溶射被膜の開発, TBC拡散接合技術の確立
SC+FRC	母材	Ni基単結晶(SC)合金	SC素材の開発, 部品成形技術の確立
	コーティング材	多孔質FRC遮熱シェル	FRC材選定, 多孔質FRC開発, ハイブリッド部材成形技術の確立
IMC	母材	MoSi ₂	強度・じん性の向上, 粉末冶金技術の確立
	コーティング材		Al添加による耐食性・耐高温H ₂ O/H ₂ 環境性の確認
CMC (1)	母材	SiC/SiC	繊維と母材の材質向上, 繊維/母材界面反応の改良
	コーティング材	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Y ₂ O ₃	材料選定, プロセス技術の確立
CMC (2)	母材	SiC/Si ₃ N ₄ (芯部) + SiC/SiC (表面部)	各層の素材開発, 多重構造技術の確立, TiN層の挿入による破壊検知機能の検討
	コーティング材	Al ₂ O ₃	耐高温H ₂ O/H ₂ 環境性検討
CMC (3)	母材	3次元織Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	加工・成形技術の開発
	コーティング材		耐酸化コーティング技術の開発
3D-C/C	母材	3次元織C/C	成形技術・性能評価法の確立
	コーティング材		耐酸化コーティング技術の開発

る¹⁵⁾。図-5にガスタービン翼に用いられているコーティングを示す。サブストレートの超合金に数百μmのM CrAlYを被覆したものが代表的な耐食コーティングである。ガス温度がさらに高くなって超合金およびM CrAlYの耐熱性が維持できなくなると、酸化物系セラミックスによるTBCが被覆される。これによって数百μm厚さのTBC内に100-200°Cの温度勾配を付けることができる。もちろん、ガス温度がほぼ1200°C以上になると長期耐久性がなくなるので、TBCの有無にかかわらず超合金を保護するための翼表面強制冷却を導入せざるを得ない。

今後はこのようなコーティングを多層に積み重ね、耐食性と遮熱性を高めるためのコーティングの材質と施工技術が発達するものと予想される。同時に、温度勾配によって発生する熱応力を緩和し、各層の界面剝離を防止するための傾斜機能解析とその結果のコーティ

ング技術へのフィードバックが期待される^{16), 17)}。表2にNEDOのWE-NET計画における水素燃焼タービン用超高温材料の開発概要¹⁾を示しているが、このなかでODS+TBCおよびSC+FRCは母材がいずれも超合金であり、外表面に冷却機能を有する熱遮蔽を付加するよう計画されている。前者は図-5と同種のTBCであるが、それを溶射する際に冷却媒体の通路を形成するよう、多孔質化の方法に工夫がなされている。後者はコーティングではなく、翼の外周に遮熱シェルを被せるハイブリッド構造を検討しており、多孔のFRC製シェルを作成する技術が開発中である。IMC(金属間化合物)のMoSi₂については、現在のところAl添加によって自己耐食性を発現させることが検討されているが、CMCに対しては耐酸化と遮熱を兼ねた酸化物系セラミックスのコーティングが必要であるとされており、目下のところAl₂O₃が有力視されている。

ただし、高温高圧水素/水蒸気雰囲気の影響については未知であり、適切な実験による検討が必要である。さらに、耐熱性に優れたC/Cにおいても超高温では耐酸化性に問題があるため、コーティング等の対策が必須である。

4.3 繊維による複合化（繊維強化複合材料）

表2のセラミックス系CMC(1)~(3)および炭素系3D-C/Cは、いずれもマトリックスと同系の長繊維を用いた複合材料である。繊維複合材料にするようなメリットが生じるのか。まず、繊維強化複合材料の一般的特性^{18, 19, 20)}を考え、それとCMCやC/Cとの関係についてふれよう。

繊維を一方に配向した複合材料の繊維方向の強度(引張強さ)は、大まかに見て複合則に従うから、マトリックスに比べて密度が低くて強い繊維を用い、その体積分率を大きくすることによって強度を高めることができる。BやCの繊維による樹脂基複合材料(FRP)、金属基複合材料(FRM)は単位密度当たりの引張強さ(比強度)あるいはヤング率(比弾性率あるいは比剛性)が大きい材料として優れた特性を示す。したがって、特に宇宙航空関連の機器材料として有力である。一方、上記のSiC/SiC、SiC/Si₃N₄あるいはAl₂O₃/Al₂O₃のCMCやC/Cは繊維とマトリックスの密度がほぼ同一であるから、比強度や比剛性を

高めることが目的ではない。

一般に繊維は異方性を示し、とりわけ繊維方向の強度や剛性が大きき、塑性変形をせず、引張破断伸びが小さくて靱性に乏しい。したがって、延性・靱性の大きなマトリックス材単体に比べて、繊維強化複合材料は強度は増加しても破壊靱性の低下が生じる危険性がある。事実FRPやFRMではこの傾向がある。それではセラミックスや炭素はそもそも靱性が低いのに、CMCやC/Cの破壊靱性はそれ以上に向上するはずがないのではないか。答えはnoである。モノリシックなセラミックスや炭素(グラファイト)の欠点である脆性破壊を阻止し、できる限り靱性を増すように繊維複合化を試みているのがCMCやC/Cの特徴である。靱性化の原因は以下のように説明できる。

図-6(a)は、繊維にほぼ垂直にマトリックスき裂が発生している状態を示している。このマトリックス破壊にともなって局所で種々の形態の破壊が起こる。したがって、この場合の破壊に要するエネルギーは

- (1) マトリックスのき裂発生エネルギー
- (2) マトリックスの塑性変形エネルギー
- (3) 繊維の破断エネルギー
- (4) 繊維の引き抜きエネルギー
- (5) 繊維/マトリックス界面の剥離エネルギー

などであり、この総和が破壊靱性値 G に相当する。それぞれの破壊に要するエネルギー散逸の定量評価はかなり難問であり、その方法は未だ確立していないが、(3)のエネルギーが小さくても他の破壊のエネルギーが十分に大きければ破壊靱性が向上する、換言すれば破壊が各所に分散したり、繊維によって阻止されたり、混合モードを伴ったりして、急速破断が遅延されることが定性的に説明できる。たとえば、マトリックスが高靱性で(1)および(2)が大きいものほどFRPの G が向上すること、繊維とマトリックスは強固に結合しているより、むしろ界面のすべりや破壊が各所で生じる方が(4)および(5)による高靱化が生じること等が知られている。CMCやC/Cについても、(2)は期待できなくても基本的には同様の機構によって高靱化を計ろうとするものである。そのために、繊維自身の強度をさらに高めることは(3)を大きくする点でも有利である。また、マトリックスの材質を改良することが(1)の増大につながる。特に高温で生じる界面の化学反応を防止することが(4)、(5)に関係して高温材料として必須の条件とされている。構造材料としては、繊維方向に直角な方向の耐久性も

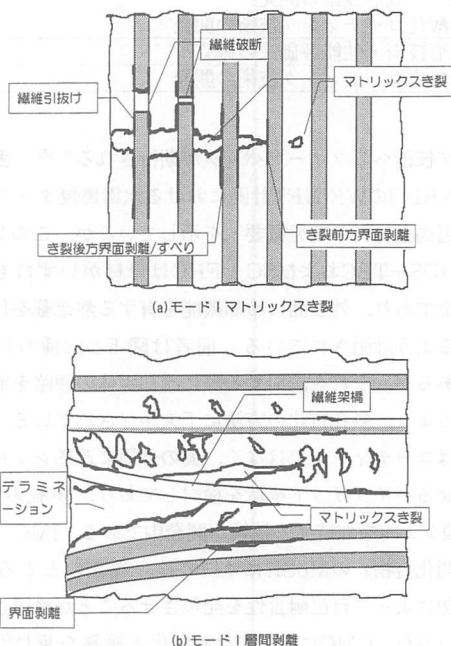


図-6 一方繊維強化複合材料の破壊の様相(荷負方向は上下方向)

必要であるので、通常、図-6 (a) の0°積層板に90°さらには±45°積層板を重ねて疑似等方板とすることが多い。これによって異なる様式の破壊が生じる可能性がある。90°積層板の破壊の様子を図-6 (b) に示す。これは自由端から発生する層間剥離であって、この破壊靱性値も上記と同様に(1)から(5)のエネルギー散逸の総和として与えられる。加えて

(6) 繊維架橋エネルギー

が大きな値となる場合がある。この場合でも積層板では層間剥離が最弱モードの破壊となり得るので、注意を要する。これを防止するために2次元あるいは3次元の織物構造に仕上げるのが試みられている。表2の3D-C/Cがその一例である。

5. おわりに

高温材料の最近の動向については以下のように整理ができる。

(1) 耐熱鋼などの従来材料については、高温機器・構造物の信頼性・運用性・保守性に関する材料評価技術の確立。これについては本稿で割愛したが、設計寿命に近づいている、あるいはすでに超えて運用されているプラント類の定検延長並びに延命対策に関連して盛んに実施されているが、構造材料の寿命評価に関する従来の基礎研究の成果と余寿命評価の方法論の結合についてさらに検討する余地がある。

(2) Ni合金などの超合金については、次世代合金の開発による強度限界への挑戦。コーティング材による耐食・耐熱性の向上、さらに多層コーティング材への指向。これについてはガスタービンを利用したコンパインド発電設備の普及が直接の原動力となるが、代表的な傾斜機能材料として位置づけることにより、他の分野への波及効果が期待できる。

(3) 非金属材料、とりわけCMCやC/Cについては、耐用温度が超合金をしのぐ高温材料として次世代実用化を目標に鋭意開発中。これについては水素燃焼タービン開発研究等の国家プロジェクトが活性化の一つの引き金となっているが、物質から素材・部材さらに部品へと発展させるための目的志向型の研究が必要であるとともに、普遍的・基礎的研究として複合材料に関するミクロな力学的考察が必要である。

参考文献

1) 新田明人; ガスタービンと超高温材料-1500℃以上を目指して, 日本機械学会第73期通常総会講演会資料集, No.

96-1 (V) (1996), 278-280.

- 2) 大谷隆一; 耐熱材料に関する縦断的研究開発と横断的研究開発-ガスタービン用超合金を例として, 材料, 46巻, 1号 (1997) に掲載予定.
- 3) 金属間化合物共同研究会; 金属間化合物-新高温構造材料としての可能性 (1996), 日本金属学会.
- 4) 先進技術フォーラム, 21世紀期待の多機能特性発現CMCの開発, 日本機械学会第73期通常総会講演会資料集, No. 96-1 (V) (1996), 86-93.
- 5) *Mechanical Behaviour of Materials at High Temperature*, C. M. Branco, R. Ritchie and V. Sklenicka (eds.), NATO ASI Series 3: High Technology-Vol.15, Kluwer Academic Pub., Dordrecht (1995).
- 6) Wood, J.H., Goldman, E.H.; Protective Coatings, in *Superalloys II*, C. T. Sims, N.S. Stoloff, W. C. Hagel (eds.), John Wiley Sons, New York (1987), Chapter 13, 359-384.
- 7) 大谷隆一; クリーブ疲労き裂伝ばから見た高温強度の特徴, 日本機械学会論文集(A編), 524巻, 478号 (1986), 1461-1468.
- 8) *Fatigue under Thermal and Mechanical Loadings: Mechanisms, Mechanics and Modelling*, Proceedings of the Symposium held at Petten, The Netherlands, J. Bressers and L. Remy (eds.), Klumer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
- 9) Tanaka, K., Nakai, Y. and Yamashita, M.; Fatigue Growth Threshold of Small Cracks, *Int. J. Fracture*, 3-5 (1981), 519-526.
- 10) *Small Fatigue Cracks*, Proceedings of the 2nd Engineering Foundation International Conference/Workshop, R. O. Ritchie and J. Lankford (eds.), A Publication of Metallurgical Society, Inc. (1986).
- 11) Ohtani, R. and Kitamura, T.; Creep-Fatigue Interaction Under High-Temperature Conditions, in *Handbook of Fatigue Crack Propagation in Metallic Structures*, A. Carpinteri (ed.), Vol.2, Elsevier, Amsterdam (1994), 1347-1383.
- 12) 金属材料の強化法, 総合材料強度学講座2, 田村今男, 堀内良(編), オーム社 (1984), 127-177.
- 13) *The Development of Gas Turbine Materials*, G. W. Meetham (ed.), Applied Science Publ., Essex (1981).
- 14) Sims, C. T.; Superalloys; Genesis and Character, in *Superalloys II*, C.T.Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel (eds.), John Wiley Sons, New York (1987), Chapter 1, 3-26.
- 15) 伊藤義康, 高橋雅志; 遮熱コーティング技術開発とコーティング部材の特性評価, 日本機械学会第73期通常総会講演会資料集, No.96-1 (V) (1996), 288-289.
- 16) Hillery, R. V. et. al.; Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development, NASA Contract NAS 3-23493, CR180807 (1988).
- 17) 岡村隆成ほか3名; 日本機械学会論文集(A編), 62巻, 602号 (1996), 2310-2318.
- 18) *Composite Materials-Testing and Design*, S.P. Garbo (ed.), ASTM STP 1059, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1990).
- 19) 香川 豊, 八田博志; セラミックス基複合材料, アグネ承風社 (1990), 120.
- 20) 田中啓介; セラミックスおよび先進複合材料の強度評価に関する破壊力学の適用, 日本機械学会関西支部第216回講習会教材 (1996), 97-116.