



金属複合材料製造の現状と展望

大 蔵 明 光*

The Present and a View on the Production of Fibre Reinforced Metal Composite Materials

Akimitsu OKURA

1. はじめに

先般(1981. 6~7)アメリカ先端複合材料調査団の一員として F. M. I. (Fibre Materials Inc.) U. C. C. (Union Carbide Corporation) M. C. I. (Materials Concept Inc.) E. T. I. (Engineering Technology Inc.) を見学する機会を得た、まさにアメリカにおける民間レベルでの複合材料開発の先端とも言える会社である。各社共にポリマーマトリックスについても研究開発をしているが、なんとと言っても金属マトリックスに関しては莫大な国家予算の援助のもとで、可動構造材用複合材料の研究開発がおこなわれている。

繊維強化金属マトリックスに関しては1959年に N. A. S. A. のタングステン線による銅合金強化の試みが発表されてから急速に注目され、世界中で関心がもたれた。従って1950年代後半からみて約20年の歴史を経過していることになる。特にアメリカにおいてはこの20年の間に大きな成果を挙げている。例えば複合化技術、強化用繊維の開発、複合材料の巨視・微視的力学解析、複合化界面の現象、構造材への適用性など国の援助で強力に進められて来た。既に実用化段階にあるポロン繊維-アルミニウム合金系、それに SiC 繊維-アルミニウム合金系、あるいは各種繊維-チタニウム合金系などに重点がおかれている。

また特殊なものとしては炭素-炭素系複合材料でこれなどは既に実用材に供されている。このように約20年に亘る基礎・適用研究の成果として今日におけるアメリカの F. R. M. (Fibre Reinforced Metal) の製造技術(複合化設計、成形法)の基本はほぼ確立したと言える。

先に述べたポロン繊維-アルミニウム複合材料は既に宇宙、航空機の構造材および部品として試作され評価されている。これらの実績にもとづき、1960年代には金属マトリックス材料としてアルミニウム、チタニウム、マグネシウム等の軽金属からニッケル、銀、銅などのマトリックスをもちいた機能複合材についても研究されて

来た。また強化繊維としてもポロン繊維以外に炭化珪素、炭素、アルミナ (α Al_2O_3) などの非金属繊維、ウイスキーなどが検討され、経済性の点から1970年代後半には強化繊維として炭素繊維への評価が高く、炭素繊維-アルミニウム合金、炭素繊維-マグネシウム合金、炭素繊維-チタニウム合金系の研究開発が盛んになって来ている。

従来の金属材料も使用目的に応じて多元系合金など種々開発され実用に供されてきた。近年エネルギー供給の不安定に伴い可動構造材等の軽量化に対するニーズが特に高まって来たにもかかわらず、従来の構造材ではこれらの軽量化、および特性に限界があり、今後新たな材料面からの軽量化対策が必要とされている。日本においても優れた炭素繊維、SiC 繊維、 γ Al_2O_3 繊維の製造国であり、この点からも複合材料に大きな期待がよせられている。

金属系繊維強化複合材料は高強度繊維と金属材料を複合化した材料であり、これは特性の異なつた材料の組み合わせにより、それぞれの優れた特徴を導きだすと共に欠点を補い合つて飛躍的に向上した機能を持つ材料を意味する。これらを構造材料として利用するためには大幅な強度、剛性の向上、耐環境性の向上、信頼性の向上が不可欠で、このような点から各種材料の組み合わせ法、製造法が研究されている。

このように異種材料の組み合わせによつて従来の材料より優れた特性を発揮する材料を製造することを複合化と定義すると、合金のほとんどの材料は含まれるし、また表面処理金属材料も含まれることになる。ここでは狭義の複合材料の中でも特に繊維強化金属複合材料に限ることとする。すなわち Advanced Composite¹⁾ の中の Fibre Reinforced Metal Composite について述べる。

2. 複合材料用繊維

複合材料用強化繊維としては多くの繊維が製造され、その製造方法、特性も改善され複合化に適した繊維が出

昭和56年12月14日受付 (Received Dec. 14, 1981) (依頼展望)

* 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku 106)

現しつつあり、また現在研究開発段階のものもある。

まず F. R. M. 用強化繊維が重要である点は次のような理由からである。

複合材料は異物質を組み合わせる自由で強度特性制御ができる特徴があるわけで、そのためにはマトリックスとなる金属は従来のものを使用するならば、強化繊維がその複合材料の性質を左右することになる。

複合材料の強さおよび弾性率を予測する場合に第1近似としてよく用いられる複合則 (Rule of Mixtures) がある。これを簡単に説明する。

複合材の強度 σ_c は次式によつて表される。

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot V_m \quad \dots (1)$$

あるいは $\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot (1 - V_f)$

ここで、 σ_f : 繊維の破断応力、 σ_m : マトリックスの破断応力、 $V_f \cdot V_m$: 繊維の容積率、マトリックスの容積率である。

また短繊維 (含むウイスキー) 等の場合には、繊維のアスペクト比 (l/d) およびマトリックスの剪断強さに依存する係数を考慮した複合則³⁾がある。

$$\sigma_{cu} = \bar{\sigma}_{fu} V_f (1 - l_c/2l) + (\sigma_m)_f \cdot (1 - V_f) \quad \dots (2)$$

ここで、 σ_{cu} : 短繊維強化複合材料の強度、 $\bar{\sigma}_{fu}$: 台形の面積/繊維の長さ $l = \sigma_{fu} (1 - l_c/2l)$ 。

l_c : 繊維の臨界長さ、 $l_c = \sigma_{fu} / 2\tau_m \cdot df$ 、繊維の幾何学的個有値 l_c と df の比を臨界アスペクト比という。

弾性率についても複合則が成立する。

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m (1 - V_f) \quad \dots (3)$$

ここで、 E_f 、 E_m : それぞれの繊維およびマトリックスの弾性率

以上からも明らかごとく、強化繊維の強度と含有量が複合材の強度、弾性率を大きく左右する。

複合材料用繊維として注目されている代表的なものに炭素、炭化珪素、アルミナそしてボロン繊維がある。その他ベリウム⁴⁾ 繊維もあるが実用の点に問題があるのでここでは上記数種について説明をする。

2.1 炭素系繊維

炭素繊維はレーヨン、ポリアクリルニトリル (P. A. N.)、ピッチ系の有機繊維を数段階の温度で炭化焼成して製造する⁵⁾。この場合の焼成処理条件により機械的性質が異なるので種々の特性のものが得られる。

焼成温度により耐炭化繊維 (200~350°C 処理)、炭素質繊維 (800~1500°C 処理)、黒鉛質繊維 (2000°C 以上で処理) 等に分けられる。金属系複合材料の強化用としては、高強度タイプの炭素質、また高弾性タイプの黒鉛質 (ピッチ系は黒鉛質に含まれる) のものが用いられる⁶⁾。代表的性質を表1に示す。

焼成温度が比較的高い、800°C 以上の C. F. (Carbon fibre) でも大気中で加熱すると酸化反応によつて強度低下が観察される。図1は筆者の研究室で実験した結果である。真空中、不活性ガス中では強度の低下はほとんど認められないが、熔融金属と長時間 (温度にもよるが例えば Al の場合 700°C, 30 min でアルミニウムカーバイドが生成する) 接触しておくとは反応して炭素繊維は劣化する。

2.2 炭化珪素系繊維

ボロン繊維等と同様に、C. V. D.⁷⁾ (Chemical Vapor Deposition method) 法により SiC, B₄C, Si₃N₄, BN, TiB₂⁸⁾ などいろいろの無機質繊維が開発されている。これらの繊維はボロン繊維よりも高温で耐酸化性および金属との化学的適合性が優れているので金属系複合材料用として期待されている。

既に工業化されているものはタングステン表面に SiC を蒸着した SiC 繊維で A. V. C. O. およびフランスの SANPE で製造されている。なお AVCO では炭素繊維表面上に SiC を蒸着した SiC 繊維も開発されている。

CVD 法による SiC 繊維は、ボロン繊維上に B₄C を蒸着した繊維と並んで Al マトリックス複合材料、Ti マトリックス複合材料用強化繊維として大いに期待され

表1 金属マトリックス用強化繊維

織 (企業) 維	引張強さ (kg/mm ²)	弾性率 (10kg/mm ²)	密度 (g/cm ³)	直 径 (μ)	備 考
ボロン系					
B on W (AVCO, CTI)	350	40	2.46	100, 140	単繊維状
B on B (AVCO)	330	37	2.23	100, 140	"
SiC coated B/W (CTI)	300	40	2.58	100, 140	"
BC coated B/W (AVCO)	400	37	2.27	145	"
炭化珪素系					
SiC on W (AVCO, SANPE)	315	43	3.16	100, 140	"
SiC on C (AVCO)	330	40	3.07	100	"
SiC (日本カーボン)	250	18	2.55	10~15	束繊維状
炭素系					
PAN系 高強度型 (日本)	290~330	24~27	1.70~1.77	7~9	"
高弾性型 (各社)	230~260	35~40	1.82~1.87	7~9	"
ピッチ系 P55 (UCC)	210	39	2.02	5~10	"
P75 "	210	53	2.06	5~10	"
P100 "	210	70	2.10	11	"
アルミナ系					
Fibre FP (Du Pont)	150	39	3.90	20	"
住友アルミナ (住友化学)	260	25	3.20	9	"

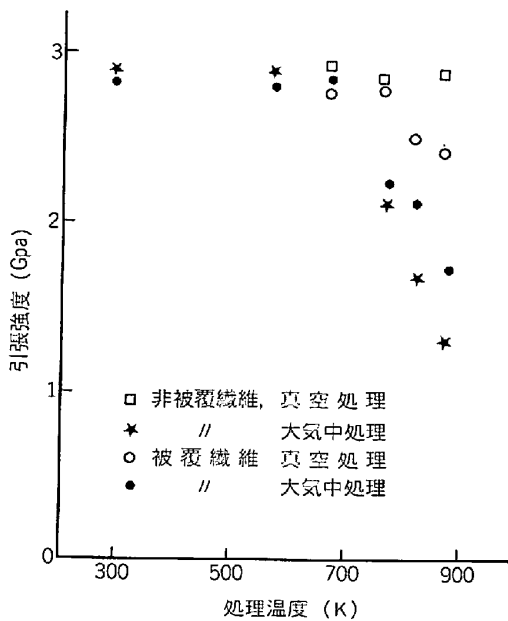


図 1 1 時間熱処理後の炭素繊維の強度変化

る。

ポリマー焼成法により製造される SiC 繊維⁹⁾は矢島教授により開発されたものであり、日本カーボンが工業化し販売している。

この方法はジメチルジクロロンランから有機珪素ポリマーであるポリシラプロピレンを作り、これを熔融紡糸した後焼成して SiC 繊維とするものである。この繊維径は 10~15 μ の連続繊維で実際にはこの単繊維 50 本がストランド状である。この繊維は金属マトリックスに適し、既にアルミニウムマトリックス複合材の開発研究に使用されている^{10)~12)}。

2.3 アルミナ系繊維

TYCO, Du Pont, I. C. I., 住友化学などの各社が開発したもので、TYCO 法はアルミナ融液から α Al₂O₃ の単結晶質の連続繊維を引き上げ紡糸法で製造している。これは単結晶質の繊維であるので弾性率 45 × 10³ kg/mm² 引張強さ 240 kg/mm² と優れた性質を示す。しかし繊維径が太く 250 μ もあるので使用に自ずと限界がある。

この繊維は耐熱複合材料用としてニッケル基合金の強化繊維として検討された例がある¹³⁾。

ICI の繊維は短繊維であり、弾性率 10 × 10³ kg/mm², 引張強度 100 kg/mm², 主として耐火物用であるが、アルミニウムマトリックスにも補強用として使用された。

Du Pont の繊維は 0.5 μ 径、やはり α Al₂O₃ で緻密に焼結した多結晶質の連続繊維である、0.5 μ 以下の粒径を有する α Al₂O₃ 粉に数種のバインダーを加えたスラリーを乾式紡糸後 1000°C 以上に焼成するものである。これはストランド状の連続繊維であり、炭素繊維同様取り扱いやすい。この繊維は Mg 合金に対する濡れ性が良く、またアルミ合金 (Li を添加したもの) に

も濡れ性が良いため、熔融浸透法による Mg 合金, Al 合金用に使用されている¹⁴⁾。

住友化学のアルミナ繊維¹⁵⁾はアルキルアルミニウム, アルコキシアルミニウムなどに水を加えて重合した無機重合体と珪素化合物を有機溶媒に溶して乾式紡糸する。これを空気中で 1000°C 以上で焼成して作る、γ アルミナの超微細結晶が凝集した連続繊維である。この繊維には SiO₂ が 15% 含まれているが、アルミニウムとの濡れ性が良いのでアルミニウムマトリックス用強化繊維として有望視されている。

2.4 ボロン系繊維

FRM 用強化繊維としては最も多く使用された実績があるのがボロン繊維で、これは CVD 法で作られる。実際にボロン繊維として製造されたのは 1940 年代¹⁶⁾でその後複合材料用として注目されたのは 1960 年代である。

ボロン繊維を製造する方法には一般的なものとしてハロゲン化硼素の還元, 有機硼素化合物の熱分解などがある、なかでもハロゲン化硼素の還元は容易な方法であり当初からボロンの製造に使用された。BBr₃, BCl₃ の場合には、ともに水素により還元して製造する。

アメリカにおける初期の反応装置¹⁷⁾を図 2 に示す。最近の製造装置は詳細な点は不明であるが、AVCO のカタログ¹⁸⁾によると縦型である。

東芝におけるボロン繊維製造装置の概略図¹⁹⁾を図 3 に示した。この方法は連続繊維の製造を目的としているので一方向より約 13 μ のタングステン線が水銀シールを通り清浄層に入る。ここでは水素気流中で 1000~1100 °C に直接加熱され、次の反応層に入る、此の反応層も同様の加熱方法によつて 1150~1200 °C に加熱され、塩化ボロンは水素により還元されタングステンサブストレイト表面にボロンとして析出する。

筆者の研究室でも BCl₃ の水素還元法によるボロン織

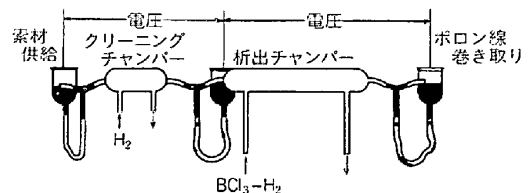


図 2 ボロン繊維製造の基本装置

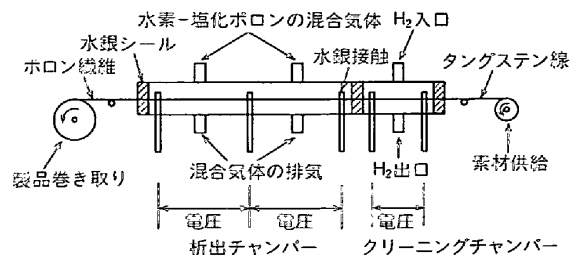
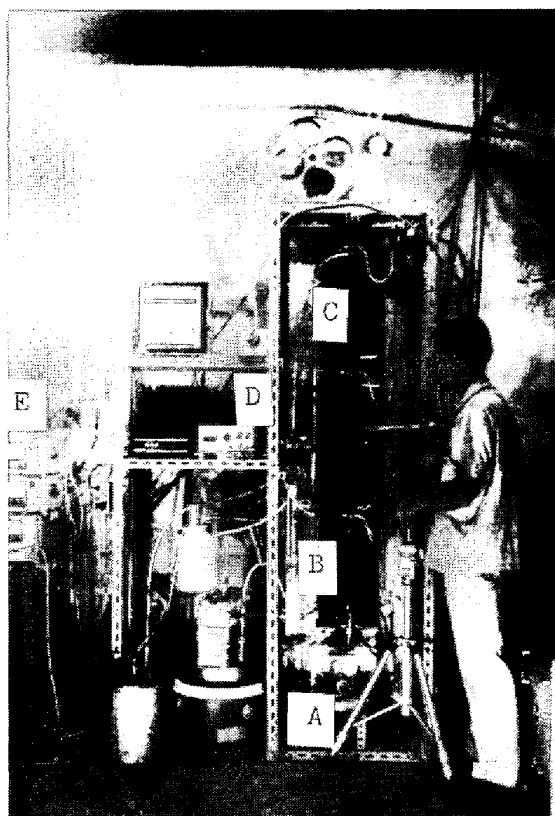


図 3 東芝のボロン繊維製造装置



A: W素線 B: 清浄化層 C: 反応層 D: ガス流量系 E: 直流電源部

写真 1 ボロン繊維の連続製造装置

表 2 ボロン繊維の特性

当研究室の試作品			VACO のカタログ値 (1979)		
直 径	100 120 140		102 142 203	(μ)	
引張強さ	150 300 352		357 357 357	(kg/mm ²)	
弾性係数	33 300 41 900 48 000		40 600 40 600 40 600	(k/mm ²)	

維の製造をおこなっている²⁰⁾。現在実施している製造装置を写真1に示す。縦型反応装置で予熱費(浄化兼用)、反応層に分画され、それぞれの層を直流電源により加熱している。なお引張速度(温度、ガス流量一定においてボロンの析出速度 g/min に等しい)の制御によつて繊維径の制御も可能である。

表2に AVCO²¹⁾のカタログ値と筆著の研究室の製品との特性比較を示した。

ボロン繊維は多くの金属と高温において反応し化学的不適合性を示すが、Mg とは熔融状態でも反応せず、また Al に関しても比較的安定しているが²²⁾、熔融 Al と長時間接触させると反応し劣化する。この防止策として表面に 1~2 μ の SiC などを CVD 法により被覆する方法が開発された²³⁾。この繊維は Borsic fibre と呼ばれている。これは Ti マトリックスに対しても適合性を有している。さらに FRM 用の表面処理として、B₄C 表面に B₄C を CVD 法²⁴⁾によつて被覆する方法もフランスの SANPE で開発され AVCO で製造されている²⁵⁾。B₄C 被覆の厚さは 7 μ でありこの被覆ボロン繊維は Ti、

Al 用として有望視されている。

2.5 ウィスカー

ウィスカーは強度が理想強度に近い高強度を有するため FRM の研究開発の初期には各国で研究された²⁶⁾。ウィスカーは短繊維であるため強化に必要な配向及び分散化技術の困難さ等に限界があり、その優れた特性を十分生すに至らなかった。

最近、Exxon により水稻の“もみがら”を原料とする SiC ウィスカーの安価な製造法が開発され²⁷⁾、金属複合材用強化繊維として開発研究がおこなわれている。複合材の製造法には連続鑄造法や HIP (Hot Iso-static Pressing method) 法などが使用され、金属マトリックス中に SiC ウィスカーを分散した複合材の製造を目的としている。

3. 繊維強化金属材料

初期の研究開発はタングステン線やピアノ線等鉄系繊維をもちいた耐熱性、耐候性、耐食性に優れた複合材料であつたが、材料軽量化の必要から強化繊維としてベリリウム、ボロン、シリコンカーバイト、炭素繊維などが開発され、比強度、比弾性率の向上がはかられた。これら繊維の開発の成果が、繊維強化金属複合材料の開発により拍車をかけた。連続繊維ばかりでなく、目的によつては短繊維強化用に αAl₂O₃、SiC、C、Fe などのウィスカーも使用された²⁸⁾。

3.1 繊維強化金属材料の構造²⁹⁾

使用目的によつてその機能が異なるが複合材料の開発研究にとつて十分検討を要するものとしては目的に合った材料設計をすることである。まず①、目的材料の各成分の組成、形状が前もつて明確にされている、②、これらは自然には存在しないので人意的に創造し作られる材料である。③、それぞれ化学組成が異なり、材料内で明瞭な境界をもち、しかも2種以上の成分からなる材料である。④、材料の性質が個々の成分によつて理論的に決定されるためその評価に必要で、かつそれぞれの成分が十分混入している。⑤、複合化素材料がそれぞれの構成々分のない独特の使用特性をもつ。⑥、微視的には不均一であるが、巨視的には均一な分布をもつ材料である。このように見ていくと複合材料は幾何学的形状、あるいは構成々分の分布で特徴づけられることになる。

そこで幾何学的な組み合わせから考えてみる、例えば (a) 分散強化金属材料とか、 $l/d \approx 1$ (l :長さ、 d :直径)に近いようなウィスカー、糸状結晶を含む材料などで、幾何学的形状で表すと零次元の一軸補強のものと、また (b) 繊維強化複合材料のような一次元成分を含む複合材料で、二軸、三軸すなわち XYZ 軸のものまで含むもの、(c) その他板状の素材を一方向、あるいは交錯積層にした複合材料等で、これは必要な複合材料寸法に応じた二次元的なものである。以上のごとく幾つかの要素に分けられるが、これらは目的複合材料の設計段階

で決められる。

3.2 金属複合材料製造法

金属複合材料の製造にあたって問題となる点を挙げてみると①、繊維とマトリックス界面の結合性、②、繊維の配向性、③、製造手段と繊維の特性変化、④、複合材料中の介在物と空孔などがある。これらの問題点を克服することにより良質の目的に合った複合材料が製造できることになる。

複合材料は従来の材料と異なり、異種物質を目的、意識的に組み合わせるもので補強材とマトリックス界面は熱力学的には非平衡である。そのために界面には化学的ポテンシャルの勾配がいつも存在し、外的条件すなわち、製造時の熱振動、また材料使用時における熱などによつて相互拡散や、化学反応を起こしやす、界面の接着性の点から考えるとある程度の相互作用は必要であるが、あまり相互作用が進んで一定の層をなすようになると複合材料の機械的性質を低下させる結果になる³⁰⁾。

3.2.1 界面の相互作用

金属複合材料での相互作用に関する動特性の研究はマトリックス-繊維の組み合わせの最も合理的な選択と複合材料製造法の最適化、使用時間の評価にとつて重要である。

仮に2物質を密着させた場合を考えると、その界面の相互作用は最も遅いプロセス(拡散)によつて律速される、この場合は単純な放物線式で相互作用層を計算できる、例えば2物質間に生成した層の厚さ x 、加熱保持時間 t とすると、

$$x = k\sqrt{t} \dots \dots \dots (4)$$

ここで k : 相互作用層の成長速度定数³¹⁾³²⁾。

実際には Al-B, Mg-B 系複合材料の界面に生成する拡散層の厚さは 1μ 以下で、この厚さの精密測定は非常に難しい、比較的正確な測定結果のあるものは Ti-B, Ti-SiC 系についてである³³⁾。

Ti-B 複合材料界面に生成する TiB_2 の厚さと加熱時間の相関性をみると³⁴⁾、ほぼ TiB_2 と \sqrt{t} の関係において放物線則にのつていることが理解できる。またこの法則性を利用してマトリックス金属に合金元素を添加し、界面反応制御をおこなうことも可能になつてくる。例えば Ti マトリックスに Si, あるいは Sn が添加された場合、前述の放物線則で示される速度定数 k とそれぞれの添加量との関係には変化が認められないが、Cu, Ge などが添加されると定数 k は添加量の増加と共に直線的に低下する。その外、Ti-Al, Ti-Mo, Ti-V 等の合金についても検討されている³⁵⁾。

Ti マトリックスと炭化珪素系についても同様で、これは B, F 表面に SiC 被覆を施した場合にも適用できる。この場合は Ti 内への炭素と珪素の拡散、また SiC 繊維内への Ti の拡散の両方が複雑に進行し反応層を形成する。その結果、反応拡散機構はともかくとして単純な

TiC, また Ti_3Si_3 などを含む金属間化合物が生成する。この場合も全体としては生成層厚さと時間との間に放物線則が成立する。

Ti マトリックスを Al_2O_3 系繊維で補強する場合に生成する Ti_3Al 層も金属間化合物であり、この相互作用は次のごとく考えられている。 Al_2O_3 を Ti が還元し、 TiO_2 を生成する。この TiO_2 と Al との相互作用によつて Ti_3Al 層を形成する³⁶⁾。

今後有望視されている Al-炭素系繊維についても金属間化合物が生成する。この場合は繊維の製造履歴によつても異なる。例えば前述の PAN 系からの H. T. (High Tensile strength) か、ピッチ系からの H. M. (High Modulus) かの種類によつて Al_4C_3 の生成速度が異なつて来る。この金属間化合物は他のものと異なり大気中に長時間放置すると大気中の湿分によつて分解しアセチレンを生成するので複合材料にとつて極度の強度劣化の原因となる。このように分解しやすいので断面を研磨して顕微鏡に供しようとしても厚さ測定は無理である。従つて電顕とか X 線等の手段によつて間接的に観測することしかできない。

3.2.2 機械的性質に及ぼす界面の影響

複合材料の取り扱いの中で界面を知る大きな目的は、機械的性質、特に破壊特性にどのような影響をもつかを明らかにすることである。

筆者の研究室で製造している複合材料用素材であるポロン繊維は、タングステン線表面にポロンを CVD 法によつて析出させ製造したものであり、これ自体微視的には複合化されたものである。この繊維をよく観察すると長さ方向に統計的に分布する構造欠陥がある。これらの欠陥は繊維の製造時に発生し、多くはタングステン線へのポロンの拡散によつて生成するタングステンボライド層と外殻ポロン界面における残留応力に起因したものであり、この欠陥は最終複合材料中に持ち込まれ機械的性質にも影響を及ぼす。

Al-B 繊維強化複合材料の軸方向強さと真空ホットプレス温度との関係を図5に示した。比較のため複合材料から抽出したポロン繊維の相対強度の変化も記述してある。この結果からわかることはポロン繊維の強度低下の少ないプレス温度範囲が存在するが、温度上昇にともなつて強度は低下し、 $560^\circ C$ 以上になると急激に変化する。これは相互作用による金属間化合物の生成に起因する。

また複合材料の $480^\circ C$ 近傍における強度低下はマトリックスと繊維の結合の不完全に原因があるものであろう、従つて複合材料の最大強度を得ようとするときこのような不完全部を最大限取り除くことである。

複合材料内の相互作用の影響を調べるために種々の温度と時間を変化させて劣化特性を調べた結果を図6に示す。

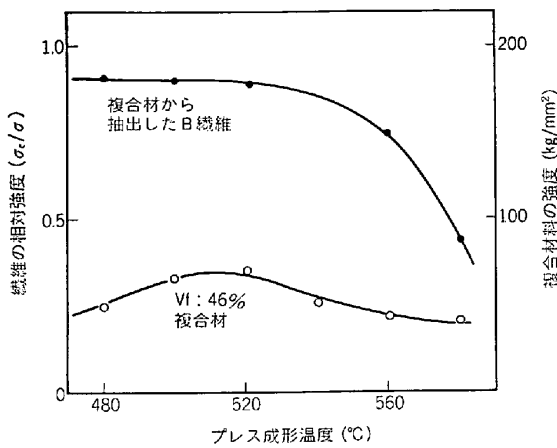


図5 プレス温度と複合材および抽出繊維の強度変化

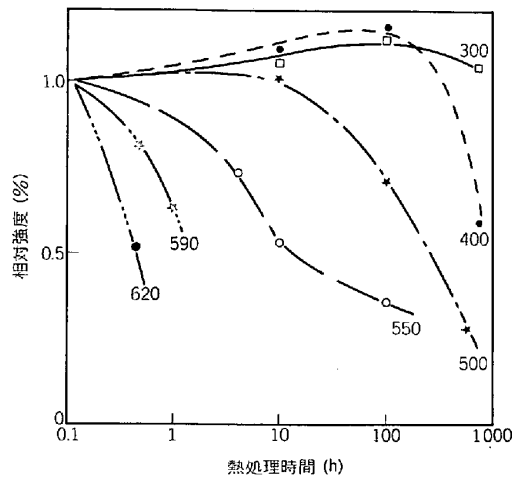


図5 Al-B (Vf: 46%) 複合材の熱処理による強度劣化曲線

300, 400, 500°C の処理温度においては相対強度が最大値を示すものがあり、中でも 300, 400°C においては処理時間と共に初期の強度より高い値を示す結果が得られている、これは熱処理過程で相互作用の結果繊維とマトリックス界面の接着状態が一時的に改善されたことを意味する。

3.2.3 複合材料製造法

金属マトリックスの場合はプラスチック系複合材料と異なり、繊維の均一分布化に難点がある。熔融処理の場合は表面張力の問題もあり均一化は極めて難しい。多くの炭素系繊維、SiC 繊維、Al₂O₃ 系繊維はストランド状で市販されているので単一繊維の均一配列化は、均一分布と共に一考を要するところである。

実際に試片を製造して強度特性を調べてみると、これらの含有繊維の不均一化の影響が大きいことがわかる。

現在まで多くの製造法が提案されているが、代表的な数種について例挙する³⁷⁾。

- (1) 熔融金属浸透法 (鋳造法)
- (2) 拡散結合法 (電着法, 蒸着法, プラズマプレ

- ー法, ホットプレス法)
- (3) 押し出し法
- (4) 粉末冶金法
- (5) 高速エネルギー法
- (6) 一方向凝固法

アメリカの F. M. I.³⁸⁾, M. C. I.³⁹⁾, において実施されている製造法を次に挙げる。

- (1) Hot Pressing 法
- (2) Creep Forming 法
- (3) Hot Rolling 法
- (4) Casting 法
- (5) Hot Drowning 法
- (6) Hot Iso-static Pressing 法
- (7) Pultrusion 法

一般に強化材として使用されている繊維は脆性材料であり、塑性変型は期待できない。従つて一度複合化された材料の塑性加工は極めて難しい。そこで適用部品の特性に合致するように繊維を積層・配向する必要がある。そのためには強化繊維の予備処理としてプリホーム化し、複合化と共に目的にあつた形状化を同時におこなうのが合理的である。

固相での拡散接合法としてよく利用されるのにホットプレス法がある。その製造条件は形状によつて異なるが、例えば ボロン繊維-Al 複合材料の場合は 500~600°C, 加圧力 100~700 kg/cm², 加圧時間 30~90 min である。もちろん高温ほど加圧力および保持時間を小さく、また短くすることが可能である。しかし前述の界面反応を考慮すると、その温度には限度がある。

ボロン繊維-Al 系複合材の製造にホットプレス法を使用すると製造価格が高くなると言われている。その原因は主として製造過程の雰囲気制御に関するもので真空あるいは不活性雰囲気が必要とすることによる。

ホットプレス法の中でも液相線近傍で処理する方法がある。これは従来のホットプレスは高圧を要し、高設備費を必要とするため低圧で実施しようとするものである。この場合マトリックスを固相線以上に加熱し液相を生成させる、この結果繊維とマトリックス間において反応が生じやすくなる。この反応防止のため使用繊維の表面処理をおこなう。例えばボロン繊維表面に SiC を被覆するのもこの例である。

またプリフォームを積層配向する際に各プリフォーム間に“ろう材”の箔を挿入し、“ろう材”を熔融させ低圧で複合・成形するなどいろいろとくふう検討されている。

M. C. I. では炭素繊維-アルミニウム複合材にホットプレス法を使用し⁴⁰⁾、検討の結果マトリックス合金の固相線直上の温度を最適としている。

また日本の T 社製イオンプレティングプリフォームの場合⁴¹⁾は高弾性型炭素繊維を使用しているため比較的

反応性が小さく、560~580°C、100~200 kg/cm² で実施している。反応性の大きい高強度型の場合は460°C、800~1000 kg/cm² で良質の複合材を得ている。

次に H.I.P. (Hot Iso-static Pressing method) 法について述べる。ホットプレス法は加圧力が一軸であるのに対して、この方法はオートクレーブを用いるので静水圧的処理となる。複合材製造の初期段階では、固相域で試みられていたが、加圧力の低減、大型化などを目的にホットプレスと同様固液共存域で処理することが考えられるようになった。既に金属メーカーで試みられているが、耐熱合金やチタニウム合金の粉末冶金成型、またチタニウム合金の超塑性複合材の接合にこの方法が応用されるようになって来た。この実績にもとづき今後金属系複合材料の成型法として発展する可能性が大きい。

金属系複合材料の成形はプレス方式による拡散接合法が多用されて来ているが、ホットプレス法は時間依存の塑性流動を利用するため長時間を要すること、雰囲気調整が必要であることなどのため最終製品が高価格にならざるを得ない。これに対してロール拡散接合法は⁴²⁾ ロールの接触下で高応力による塑性流動を利用するため複合化は非常に速い。設備費も比較的安く低価格製造が可能であることから開発された。

アメリカではボロン繊維-アルミニウムのプリホーム、また多層板の製造にこのロール拡散法が使用されている。この場合重要な因子は圧延温度と加圧力であり、最適温度を566°Cに設定している。なお固液共存域での圧延も実験研究されている。

筆者のところで炭素繊維-Al 複合材の製造にロール拡散接合法を利用しているが⁴³⁾⁴⁴⁾、プリフォーム中の繊維の配向が良好な場合は強度に関して複合則の70~80%を得ている。

次に Pultrusion⁴⁵⁾ 法について考察してみよう。この方法は炭素繊維-Al の溶浸プリフォームを素材とし棒状、管状複合材の製造法として開発されたものである。炭素繊維-Al の溶浸プリフォームをステンレス鋼板のカプセル中に真空封入し、一定温度に加熱された台型を通して引き抜くもので、処理温度はマトリックス合金の固相線直上または固液共存域で実施する。この方法も製造価格が安いことから複合材料の製造法として有望視されている。

3.3 繊維強化複合材料の性質

3.3.1 アルミニウム-ボロン繊維複合材

ボロン繊維を用いた複合材製造には加圧拡散法が多く用いられているが、性質に最も影響を及ぼすのは温度と圧力および保持時間である。この因子をいろいろ組み合わせ最適の条件を設定した報文⁴⁶⁾もある。複合材の成形条件を次に示す。(1)低温・高圧と保持時間、(2)高温・低圧と保持時間、(3)低高圧と短時間保持、使用アルミニウム合金は3種類で次のような組成のものである。

6 061 (0.4~0.8%Si, 0.7%Fe, 0.15~0.4%Cu, 0.25%Zn, 0.15%Mn, 0.8~1.2%Mg, 0.15%Ti, 0.15~0.35%Cr), 2 024 (0.5%Si, 0.5%Fe, 3.8~4.9%Cu, 0.25%Zn, 0.3~0.9%Mn, 1.2~1.87%Mg, 0.1%Cr), 1 145 (0.55Si+Fe, 0.05%Cu, 0.05%Mn)。

繊維の含有量と強度の関係において最も良い結果を得ているのが、マトリックス 1 145 使用で V_f : 35~36%、成型条件(2)で実施したもので、最高、最低の強度差に大きなばらつきがあるが平均 127 kg/mm² を得ている。なおこのばらつきの原因は採取試料中の気孔の存在確率や高温高圧による繊維の損傷を挙げている。

3.3.2 アルミニウム-炭素繊維複合材

最も注目され多くの研究が実施されている材料の一つである。製造法⁴⁷⁾⁴⁸⁾は溶融アルミニウムを圧入する方法か、また加圧拡散接合法であり、成型条件は真空中あるいは大気中でおこなわれ、真空中で作製する場合⁴⁹⁾にも界面の化学反応を制御する必要があり、その防上策として炭素繊維の表面処理をおこなう。例えば銅を 0.2~0.4 μ 被覆した繊維を使用し、真空度 2×10^{-6} mmHg、温度 620~650°C、保持時間 30~120 min で成型した Al-C 複合材の極限強さは V_f : 10~15% で 23~32 kg/mm²、 V_f : 40% で 35~45 kg/mm² を得ている。

表面処理を施さない繊維を使用して大気中で圧接成形した複合材(加熱温度: 600°C、保持時間: 30 min、 V_f : 20%)でも約 40 kg/mm² の強度を示した⁵⁰⁾。ロール圧接法の場合も同様の強度を得た⁵¹⁾。この強度は 300°C まで保持されることも明らかになった。

3.3.3 チタニウム-Al₂O₃ 繊維, SiC 繊維複合材料⁵²⁾。

この材料はチタン合金箔(厚さ: 0.20~0.25 mm)をマトリックスとし、Al₂O₃ 繊維(径: 0.25~0.27 mm、平均強度: 210 kg/mm²)によつて強化した複合材で、その製造条件は真空度 1×10^{-6} mmHg、温度 815°C、加圧 980 kg/cm²、保持時間 15 min である。この複合材は軸方向強度 70~88 kg/mm²、横方向 40 kg/mm²、弾性率 14 800~119 000 kg/mm² の結果を得ている。

また同組成のマトリックスを SiC 繊維 (210~280 kg/mm²) で補強した複合材料を製造(真空度 4×10^{-6} mmHg、温度 870°C、加圧 420 kg/cm²、保持時間 60 min、 V_f : 23%)し強度特性を調査した結果軸方向強度 112 kg/mm² の最高強度を得た例⁵³⁾もある。

3.3.4 ニッケル-黒鉛繊維⁵⁴⁾、Al₂O₃ 繊維⁵⁵⁾、SiC 繊維⁵⁶⁾複合材料

これらの系の複合材料は機能材料を目的としている。黒鉛繊維の場合は表面にあらかじめニッケルを電解法により 1~3 μ 被覆し、これをプレス成型する。製造条件(真空度 2×10^{-2} mmHg、温度 840~1 100°C、加圧 100~175 kg/mm²、保持時間 45~60 min) V_f : 50% の平均強度 73 kg/mm² である。

その他 Al₂O₃ 繊維、SiC 繊維などを用いた複合材料

もある。これらの製造法はいずれも加圧拡散接合法によるもので拡散に必要な温度が高くその点でいまだ問題が残されている。

4. 複合材料の工業的利用

複合材料は機能材料でありその用途も多用であるが、実際には宇宙・航空関係分野における構造物の重量軽減の形でその用途が開かれた。最近では工業分野での利用を目的に広範な性質調査と適用が試みられつつある。特に高い強度と比剛性、電導性ならびに電気絶縁性、耐摩耗性、耐侵食性、放射線吸収性などそれぞれの目的に応じた性質を活かす方向で用途が検討されている。

複合材料に関する国際会議は第3回を経たのみであるが、そこに報告されている金属マトリックス関係を集約してみると圧倒的多くはアメリカである（'79年頃から国防上の制約で公表数が減つて来ている）。その中の主な使用例を挙げてみる。ヘリコプター部品、例えば胴体部品、プロペラの支え、駆動軸、コンプレッサーの羽根、またトラックの部品、ロケット部品、また化学工業における銅、鉛および亜鉛マトリックスと炭素繊維複合材料の利用、自動車部品、例えばギヤーボックス、ピストン、トランスミッション機構、パイプユニット、エンジン駆動軸、スプリングなどへの使用試み、その他セラミックスとの組み合わせにより、機械、冶金、電気、建設工業材料への適用も試験されている。

5. おわりに

アメリカを始め数ヶ国の複合材料の発展過程をみると、国防上から来る国家指導型で莫大な予算を背景として開発研究がおこなわれていることがわかる。実験室規模の試作品が実際の構造物の部品として使用され回収後調査検討するという実践主義をとって開発されて来ている。従って開発の速度が極めて速いことがわかる。

日本の複合材料の将来を予測することは非常に難しいが、まず省エネルギーの立場から構造物の軽量化のために使用が試みられる可能性が大きい。それは航空機、自動車への一部々品から主要部品へと拡大され、その実績にもとづき他の工業部品へと拡大されるものと考えられる。この理由として日本は世界有数の炭素繊維生産国であること、また世界に先駆けて開発された SiC, γ -Al₂O₃ 等優れた製造技術を持つていることである。一方約1億t前後の粗鋼生産に必要なコークスは石炭から製造される。この際生成するタールピッチ内に含まれるメソフェーズは最適の炭素繊維原料であり⁵⁾、これらの研究開発によつて低価格炭素繊維が出現すれば急速に複合材料も身近なものとなるであろう。

文 献

1) G. PIATTI: Advances in Composite materials (1978), p. 99 [Applied Science Publishers Ltd.

London]
 2) A. KELLY: Fiber Strength Materials (1979), p. 578 [John Wiley and Sons.]
 3) A. P. LEVITT: Whiskers technology (1970), p. 403 [John Wiley and Sons.]
 4) 同 上
 5) 古田敏康: 複合材料の研究開発の現状と問題点, 上巻 (1980) (FRP編) [海外技術資料研究所]
 6) 川村広人, 坂本 昭, 梶川 稔, 恩田 孝: 三菱重工技報, 13 (1976), p. 142
 7) 矢島聖使, 林 丈三郎: 日本金属学会報, 17 (1978), p. 325
 8) 同 上
 9) S. YAJIMA: Chemical Letter (1975), p. 931
 10) 葛西靖正: 日本複合材料学会誌, 5 (1979), p. 26
 11) 同 上
 12) S. YAJIMA: Materials Science, 15 (1980), p. 2130
 13) R. L. MEHAN: Composite Materials, 4 (1974), p. 159
 14) A. R. CHAMPION: ICCM-2 proc. (1978), p. 883
 15) 安部康明, 岡本秀穂: 日本複合材料学会誌, 6 (1980), p. 89
 16) A. W. LANBENGAYER: J. Chem. Ed., 19 (1942), p. 382
 17) G. PIATTI: Advanced in Composite materials (1978) [Applied Science Publishers Ltd. London]
 18) AVCO Systems Division の資料 (1979)
 19) 清水省吾, 中村 清, 増山邦彦: 東芝レビュー, 25 (1970), p. 1
 20) 本田紘一, 大蔵明光: 日本金属学会講演概要 (1981) 4, p. 229
 21) AVCO Systems Division の資料 (1979)
 22) J. A. ALEXANDER: SANPE, 10 (1966) F-11
 23) R. W. JECH: Proc. 6th Sagamore Ordnance Cof. Aug. (1959)
 24) A. P. LEVITT: Whiskers technology (1979) [John Wiley and Sons]
 25) AVCO Systems Division の資料 (1979)
 26) A. P. LEVITT: Whiskers technology (1979) [John Wiley and Sons]
 27) W. L. PHILLIPS: ICCM 2 Proc. (1978), p. 567
 28) A. P. LEVITT: Whiskers technology (1979) [John Wiley and Sons]
 29) К. И. Лортной: Структура и Свойства Композиционных Материалов (1979), p. 50 [Машиностроение Москва]
 30) 落合庄治郎, 長村光造, 村上陽太郎: 日本金属学会講演概要 (1981) 11, p. 468
 31) 澤村 宏: 理論鉄冶金学 (1955), p. 393 [丸善]
 32) M. PASCHKE: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1935), p. 305
 33) К. И. Лортной: Структура И Свойства Композиционных Материалов (1979), p. 68 [Машиностроение Москва]
 34) 同 上
 35) 同 上
 36) 同 上 p. 70
 37) 林 毅: 複合材料工学

- 38) FMI. MCI 資料
 39) 同 上
 40) 同 上
 41) M. YOSHIDA: SANPE, 24 (1979), p. 1417
 42) 浅沼 博, 大蔵明光: 日本金属学会講演概要 (1981) 4, p. 229
 43) 同 上
 44) 同 上
 45) FMI 資料
 46) К. И. Лортной: Структура и Свойства Композиционных Материалов (1979), p. 133 [Машиностроение Москва]
 47) FMI 資料
 48) 同 上
 49) M. MIMURA: J. Inst. Metals, 38 (1964), p. 757
 50) 酒井茂男, 中田栄一, 大蔵明光: 日本金属学会講演概要 (1981) 11, p. 471
 51) 浅沼 博, 大蔵明光: 同上, (1981) 11, p. 229
 52) R. E. TRESSLER: Proc. 3rd Annau. Symp., (1970), p. 353
 53) T. C. TSAFFEFF: Met. Soc. AIME (1969), p. 39
 54) S. SARAN: J. Materials Sci., 8 (1973), p. 251
 55) R. E. TRESSLER: Proc. 3rd Annau. Symp. (1970), p. 353
 56) J. E. RESTALL: Met. and Materials, 4(1970), p. 467
 57) H. N. TOWNSEND: ICC3 Proc. (1980), p. 453