

© 1989 ISIJ

解 説

繊維強化金属基複合材料の濡れ性・界面

塩 田 一 路*

Wettability and Interfacial Phenomena in Metal Matrix Composites

Ichiro SHIOTA

1. はじめに

我々の生活は多くの機械・器具に支えられている。それらに用いられている材料は多岐にわたり、それぞれの特性にしたがって巧妙に用いられている。金属は機械・器具の主要な材料であり、数千年の昔より用いられている。現在では金属、合金を含めたほとんどの材料を単体で使用する技術は極限近くまで高められている。

しかし近年の科学技術の発達は、多くの材料に対してより苛酷な要求を強いている。それらの要求に応えるべく研究が進められているのが複合材料である。この流れに沿って、金属をさらに高性能な材料とするために複合化の方向へと進むことは当然といえる。

歴史的には、複合材料は数千年の昔から用いられていたが、現代的な意味の先進材料として世に出てからは50年に満たない。それらのうちでプラスチック基複合材料は実用材料として我々の生活に密着している。しかし金属基複合材料は一部を除いて実用化が進んでいない。その大きな理由の一つは界面における問題が解決されていないことである。本稿では金属基複合材料の実用化への緒を与えるため、それらの問題点を明らかにする。

2. 複合材料の定義

まず本題に入る前に、複合材料とはどのようなものであるかを考えてみよう。その定義は研究者により、また取り扱う立場によって若干の相違があるが、一応つぎのようにまとめられる。

- 1) 2種類以上の比較的小さな素材の組合せからなり、一体の材料を構成する。
- 2) 一体の材料の中で、それらの素材が物理的、化学的に分離した状態で共存する。
- 3) 素材の組合せによって、それぞれの長所を強め合う、あるいは欠点を補い合うことを目的とする。もしくは元の素材にはない新しい特性を引き出すことを目的とする。

する。

複合化によって期待される特性は、単一材料では実現困難な、高比弾性率、高比強度（それぞれ弾性率、強度を密度で除したもの）などの力学的特性から、耐食性などの化学的特性、高振動減衰能、熱膨張係数調整などの機能特性まで多岐にわたる。

複合材料は2種類以上の素材で構成されるが、それらのうちベースとなる材料をマトリックス(Matrix)、母材、基体、また基材などと呼ぶ。マトリックスがプラスチックの複合材料はPMC (Plastic Matrix Composites)、金属の場合はMMC (Metal Matrix Composites)、セラミックスではCMC (Ceramics Matrix Composites) などと呼ぶ。

マトリックスと組み合わせて新たな特性を付与する他の素材の形態には、0次元(粒子状)、1次元(繊維状)、2次元(板状)などがある。上記の目的を達成することができれば、どのような素材の組合せでも、またどのような形態で、どのように複合化しても良い。

この取扱いは立場によって多少異なる。たとえば、Feの上にCuを張り合わせたクラッド材の厚さ方向の素材配列はCu-Fe、あるいは裏面にも張り合わせた場合でもCu-Fe-Cuのみであり、繊維強化型複合材料のように強化材とマトリックスが交互に繰り返し現れない。このように構成素材が交互に繰り返し現れない配列であるクラッド材などは、米国では複合材料の範囲に含めないことが多い。しかし我が国では特に厳密な分類はせず、取扱い上の便宜で複合材料に分類したり、合わせ板として取り扱ったり、あるいは均一材料と取り扱ったりする。

特性付与の素材の形態が繊維状である場合には強化を目的とすることが多く、この場合プラスチック基の複合材料をFRP (Fibre Reinforced Plastics)、金属基のものをFRM (FR Metals)、ゴム基をFRR (FR Rubber)、セラミックス基をFRC (FR Ceramics)と呼

平成元年1月27日受付 (Received Jan. 27, 1989) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所機能特性研究部第五研究室室長 工博 (5th Laboratory, Physical Properties Research Division, National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

Key words: composite; compatibility; interface; reaction; wettability; reinforcement; matrix.

Table 1. Reinforcements and their properties for MMCs (at room temperature).

Reinforcement		Melting or softening point (K)	Density, ρ (Mg/m ³)	Tensile strength σ (GPa)	Specific strength σ/ρ	Young's modulus E (GPa)	Specific modulus E/ρ	Diameter (μ m)
From Precursor	Carbon	3923	1.8	3.4	1.89	300	167	5~8
	SiC(P)*	1673	2.8	2.5~4.5	0.9~1.6	180~300	64~107	8~12
	Alumina	2313	3.15	2.5	0.79	170	54	~20
By CVD	B	2573	2.46	3.4	1.38	390	156	142
	B ₄ C/B	2573	2.27	3.6	1.59	360	159	142
	SiC/B	2573	2.59	3.2	1.24	390	151	144
	SiC(CVD)*	2963	3.40	3.4	1.00	420	124	142
Metal fibre	W	3373	19.4	4.0	0.21	400	21	13
	Mo	2893	10.2	2.2	0.22	360	56	25
	Steel	1673	7.8	4.1	0.53	210	27	13
Whisker	SiC	2963	3.19	>4.0	>1.3	>400	>125	0.1~1
Reference	Glass(S)* ²	1113	2.50	4.6	1.84	89	36	10
	Steel	1673	7.8	1.0	0.13	210	27	—
	Aluminium	933	2.7	0.3	0.11	71	26	—

* SiC(P), SiC(CVD) : SiC fibre from precursor or by CVD method, respectively.
 *2 Glass(S) : S type glass fibre for PMC.

ぶ、金属基複合材料は、米国においては以前から MMC と呼ばれることが多いが、特に断らないかぎり繊維強化型金属基複合材料を指す場合が多い。また我が国において金属基複合材料といえば一般に繊維強化型のもの、すなわち FRM を指すが、これも MMC へ変わりつつある。そこで本稿でも以下には特に断らないかぎり、繊維強化型金属基複合材料を MMC と表記する。

3. 繊維強化型金属基複合材料

3.1 MMC 用素材

繊維強化型複合材料の特徴は、力学的特性に優れた強化繊維でマトリックスを強化することにある。近代的な意味での複合材料の研究は 1940 年代に開発された PMC の成功に端を発している。しかし PMC ではマトリックスがプラスチックである故、本質的に耐熱性、耐候性、層間剪断強度の不足などの問題がある。それらの解決のため、マトリックスを金属に置き換えて MMC とする研究が進められている。

強化繊維はマトリックスの種類に応じて多くの種類が開発された。それらのうち MMC 用の強化繊維の代表的な種類と特性を Table 1 に示す。これらの繊維はいずれも同表中に Reference として例示した Al、鋼などの従来の構造材料と比較して弾性率・強度が著しく高い。これらの特性は常温のみでなく高温においても維持される。強化繊維の高温特性の一例を Fig. 1 に示す¹⁾。

これらの繊維は、力学的特性のみでなく、航空機材料などで特に問題となる軽量性という意味でも優れている。すなわち金属繊維を除いてほとんどのセラミックス繊維は密度が小さく、ほぼ Al 程度である。従って、特に軽量、高強度、高弾性率を目的とする MMC の場合には強化繊維としては主としてセラミックス繊維が用いられる。

一方金属繊維は密度が高いが、セラミックス繊維に比

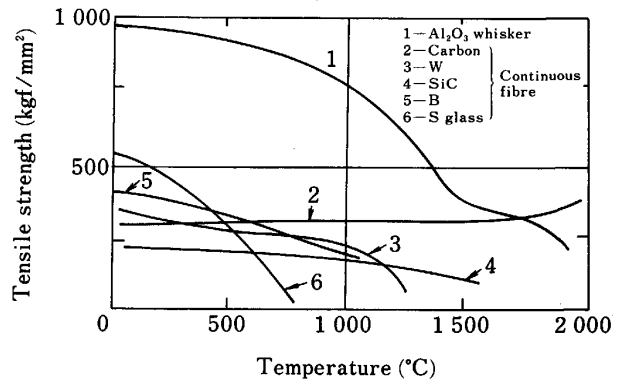


Fig. 1. High temperature strength of reinforcements¹⁾.

較して破断伸びが大きく、靱性が高いなどの特徴がある。これらの特性から金属繊維は、軽量化よりも高靱性を主目的とする用途に適する。

これらの繊維と組み合わせるマトリックス金属に要求される特性は、基本的には金属を単体で用いる場合に要求される特性と大きくは変わらない。すなわち弾性率、強度、靱性、密度、耐食性などが選択の基準となる。従って構造材料として優れた特性を持つ金属は MMC 用の素材の候補となり得る。しかし金属単体で Table 1 に示した強化繊維の特性に匹敵する特性を得ることができる場合には複合化の意味がない。繊維付与により、たとえば強度は高くなるが伸びが著しく低下したり信頼性が減少するなど、一部の特性の向上に伴う他の特性の低下が大きい場合がある。このように総合的な特性のバランスに欠如が起きる場合にもその金属をマトリックスとするのは適当ではない。また MMC のマトリックスが金属単体で使用する場合と異なる点は、後述するように強化繊維と共存する故に両者の適合性に注意しなければならない点である。

これらの諸点を勘案して、軽量構造材料用の MMC のマトリックスには、Al, Mg, Ti などが用いられる。Fe は密度が高いが、常温での弾性率、強度、靱性、信頼性など総合的な特性のバランスに優れ、繊維付与により得られる力学特性のメリットが小さい。Fe における弱点をあえて挙げれば、耐熱性と耐食性が十分でない点がある。しかし、これらの弱点を強化繊維の付与により改善するには、Fe でなく超耐熱合金などを用いるほうが有利である。したがって、これらの諸点から Fe はマトリックスとして用いられることが少ない。また電気および熱伝導性、あるいは熱膨張係数の制御などを目的とする場合は、用途に応じて Al, Cu などが用いられる²⁾。

3.2 MMC に期待される特性

前述のように複合化によって期待される特性は、力学特性から機能特性まで多岐にわたる。特にマトリックスが金属である場合は、耐熱性、耐摩耗性、高電気伝導性なども期待できる。これらの特性を得るためには、目的に応じた適正な素材の組合せ、適切な製造法、使用方法などを選ぶ、いわゆる Tailoring が必要である。

Table 1 に示した強化繊維は、種々の特性のうち特に力学的特性に優れている。これらの高特性の繊維を金属に複合化させた場合、得られる複合材料にどのような特性が期待できるであろうか。これに答えるのが周知の複合則である。すなわち一方向に強化繊維を配向した複合材料の繊維方向の弾性率、強度は次式で表される。

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f), \quad \sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m^* (1 - V_f)$$

ここに、 E : 弾性率、 σ : 強度、 V_f : 繊維含有率である。また添え字は c : 複合材料、 f : 繊維、 m : 母材 (マトリックス) を表す。 σ_m^* は繊維の破断伸びの時の母材の応力である。

外部から加わる応力の方向が繊維方向と異なる場合には、その方向のずれと共に急激に強度は小さくなる³⁾⁴⁾。すなわち、一方向強化複合材料は極端な異方性を持つ。

このような異方性が好ましくない場合には繊維を 2 次元ランダム、あるいは 3 次元ランダムとする場合がある。

この場合の弾性率、強度、剛性率 (G_c) について、Cox は横方向に剛性を持たない細長い繊維を含む複合材料がその両端でのみ荷重を支えると仮定し、母材の影響を無視して計算した⁵⁾。その結果 2 次元ランダムの場合、

$$E_c = E_f V_f / 3, \quad \sigma_c = \sigma_f V_f / 3, \quad G_c = E_f V_f / 8$$

を導いた。また 3 次元ランダムの場合には次の結果を得た。

$$E_c = E_f V_f / 6, \quad \sigma_c = \sigma_f V_f / 6, \quad G_c = E_f V_f / 15$$

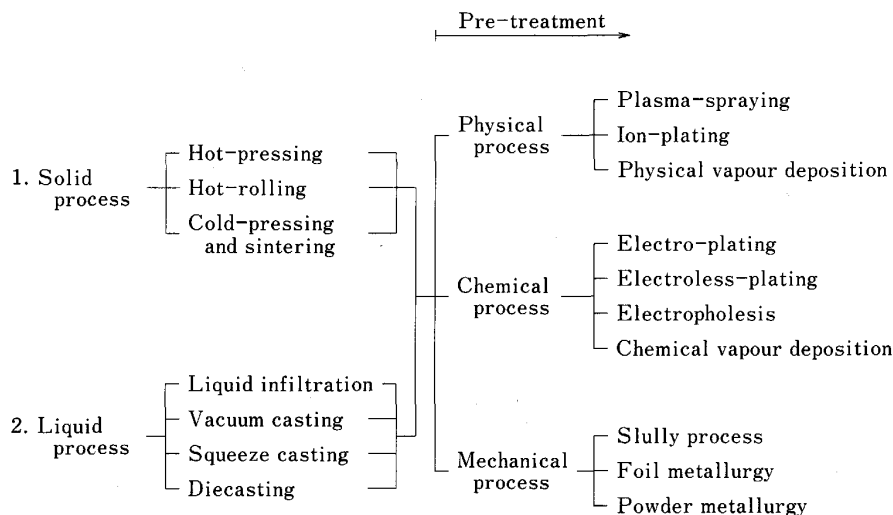
以上の複合則によると、強化繊維をできるだけ多量に含有させれば高弾性率、高強度が得られることになるが、幾何学的な制約から繊維含有率の上限は決まる。すなわち、同じ太さの円形断面の繊維を一方向に配する場合に最大 $V_f = 0.91$ 、2 次元では $V_f = 0.79$ 、3 次元では $V_f = 0.59$ である。しかし繊維同士の間にはマトリックスが少ない場合にはき裂の伝播が大きく、どこか最も弱いところでき裂が生じると、それが直ちに複合材料全体の破断に拡大する。したがって実際上複合材料として最大強度が得られるのは 1 次元、2 次元、3 次元とも各最大繊維含有量の 2/3 程度である。

これらの制限はあるにせよ、高特性を持つ繊維が現実存在し、また複合材料の力学特性は単純明快な複合則によって記述されることから、高特性 MMC の実現はなんらの問題もなさそうである。しかし現実にはそれほど甘くない。

4. MMC の成形

実際の MMC において以上の理論値と同等な特性が得られるのは、繊維とマトリックスがそれぞれ単独で存在する場合と同じ特性を複合材料中においても維持する場合である。しかしこの条件を満たすのは容易ではない。この条件から外れる可能性が生じるのは、主として繊維とマトリックスの複合化、すなわち一次成形のプロセス

Table 2. Fabrication process of MMCs.



である。このプロセスでは繊維とマトリックス間の応力の伝達を良くするための稠密化を行うこと、および繊維に損傷を与えないことが最も重要である。PMC では繊維の表面処理技術が確立していること、および常温硬化もしくは若干の高温で成形可能な樹脂を用いることができることなどにより上記の2点をほぼ満足し得る。

しかし MMC では事情が異なる。MMC の製造の体系を Table 2 に示す。液相法は液体にしたマトリックス金属を繊維の間に充填する方法であり、当然繊維と金属が共存した状態で高温を経ることが必要である。

固相法は固体のマトリックスを徐々に変形させ、繊維の間に充填すると共に、マトリックス金属同士の接合を行わせる方法である。従って固体状態とはいえ、金属に十分な可塑性を与えるためには相当な高温にする必要がある。

この成形性および応力の伝達の面からは繊維と金属の親和性が高い方が有利である。この親和性の指標の一つは濡れ角である。液相法では、この濡れ角が 90° 以下の場合に成形が容易となる。一方、繊維とマトリックス金属の親和性が高い場合は繊維と金属の界面に脆い反応相を生成することが多く、この反応相がしばしば破壊の起点となる。

以上のごとく、MMC は通常高温を経て製造され、また前述のように PMC では不可能な高温での使用を目的とすることが多いゆえ、実際には強化繊維とマトリックスの間で相互溶解や化学反応を起こすことが多く、それらが劣化の原因となる。このように強化繊維とマトリックスが共存することによって劣化が起こる場合に、これらは適合性(両立性, Compatibility)が小さいと言う。

ところで、濡れ性も反応性も繊維とマトリックスの親和性に関係する。そこで MMC の成形、使用においては界面における濡れ性を高めると同時に、界面反応を抑制しなければならないという相矛盾する要求を満たす必要がある。この要求に応えるための一つの方法として、Table 2 の右半分に示す前処理を行うことが多い。

以下に代表的な繊維とマトリックスの組合せについて、それぞれの界面の問題について述べる。

5. MMC の界面における諸現象

5.1 Al 基 MMC

前述のように MMC の研究は、比強度の高い PMC の成功に刺激を受け、その耐熱性の低さなどの欠点を克服することを目的として始まったことから、マトリックス金属としてはまず軽量である Al 合金が着目された。その強化繊維は炭素繊維を筆頭に可能性のあるすべての繊維が試され、またあらゆる製造方法が試みられている。それらを強化繊維の種類によって分類し、それぞれの界面における諸現象について以下に述べる。

5.1.1 炭素繊維

炭素は結晶性の高い黒鉛構造を持つものから、原子配列の乱れたものまで種々の状態のものがある。炭素の結晶状態は面間距離と密接な関係がある。天然黒鉛のように結晶性の高いものでは (002) 面間距離は 0.335 nm である。結晶性の乱れたものの面間距離は 0.345 nm 以上にもなる。そしてこれらの中間の構造を持つものをしてしばしば面間距離をパラメーターとした黒鉛化度で表す。

炭素繊維の構造についての研究によると、普通品と呼ばれるものは結晶性の乱れた乱層構造をとり、その場合の (002) 面間距離は 0.345 nm 程度である。高強度品ではこの値が 0.342 nm 程度、高弾性品では 0.337 nm 程度である。すなわち後者ほど黒鉛化度が高い。炭素繊維の Al に対する濡れ性、反応性はこの黒鉛化度に依存し、普通品、高強度品では反応が著しいが、黒鉛化度の高い高弾性品はかなり安定である。

この反応性は面間距離のみでなく、炭素繊維に焼成する前の前駆体の構造に依存する結晶子の配向などにも関係する。それらの研究結果によると、これまで開発された炭素繊維を前駆体の種類で分類すると、レーヨン系、ピッチ系、PAN 系などがあるが、前者ほど反応性が小さいといわれる。しかしレーヨン系のものは最近ほとんど製造されておらず、またピッチ系のものは現在研究途上にある。それゆえ炭素繊維を用いた MMC としては PAN 系のものに関する研究が多い。以下には炭素繊維を C と表記する。また A 繊維で強化された B マトリックスの複合材料は、A/B で表す (A-B で表記されることも多い)。

C/Al (合金) 系は MMC の研究の始まった当初から最も期待されてきた系であり、研究例も多い。炭素に対して Al はかなり高温にならないと濡れが大きくなる。一方、反応の方は温度の上昇に伴って著しくなり、濡れが十分に大きくなる前に界面に Al_4C_3 を生成する。たとえば、Fig. 2⁶⁾ は炭素板に対する Al の濡れ角の温度依存性であるが、Al が液相で 90° 以下の濡れ角とす

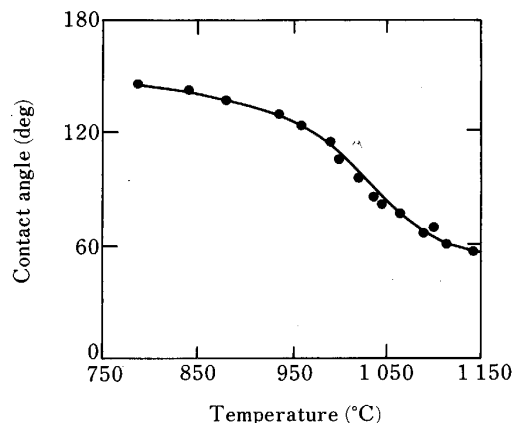


Fig. 2. Contact angle of aluminium on carbon as a function of temperature⁶⁾.

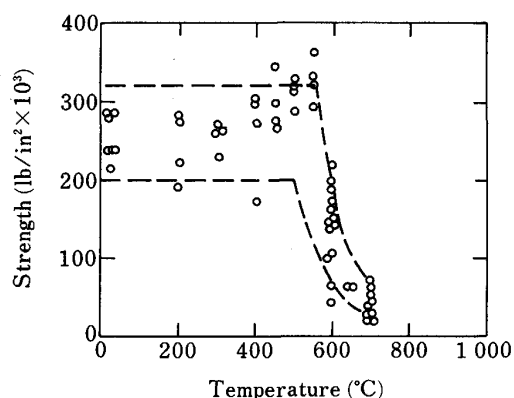


Fig. 3. Strength of aluminium-coated graphite fibres after high-temperature exposure for 24 h⁷⁾.

るには約 1300 K 以上とする必要がある。一方、Fig. 3⁷⁾は高温保持による C/Al の強度の変化を示したものであるが、強度劣化は 770 K 近傍から始まる。この劣化は、界面反応によることが光学顕微鏡⁸⁾、電子顕微鏡などで確認されている。

この問題に対しては、濡れが大きくなる温度を低下させるために炭素繊維の表面に Ni や Cu などの金属をあらかじめ被覆する方法が試みられた⁹⁾。これらの被覆層は Al との濡れ性を向上する。しかし同時にこれらの金属同士の間で脆い反応生成物を作り、それが破壊の起点となる。この反応生成物による劣化が、濡れ性の向上で得られるメリット以上に問題となり、この方法は成功していない。

その他の方法として、炭素繊維の表面に反応抑止を目的として SiC, TiC, ZrO₂ などの被覆が、また濡れ性の向上と反応性の抑制の両方を目的として Ti-B の被覆などを施すことが行われている⁹⁾。これらの方法では、比較的良好な結果が得られている。また Al に Mg, Cu, Fe を添加するのも有効と報告されている¹⁰⁾。しかしいずれの方法も一部の特性の向上には有効であるが、実用材料としての各種特性のバランスを満たす材料となるまでには至っていない。

5.1.2 炭化けい素繊維

炭化けい素繊維は、直径 20 μm 以下の前駆体系のもの、直径 100 μm 以上の CVD 系のものに大別される。

前駆体系炭化けい素繊維には、公表されている著名なものとしてポリカルボシランによるもの（以下 SiC_(PC) と表記する）と、ポリチタノカルボシランによるもの（SiC_(PTC) と表記）とがある。これらの繊維の室温における平均強度はほぼ同程度である。金属に対する適合性はいずれの繊維も炭素繊維より優れている。しかし遷移金属に対しては多少反応するゆえ、マトリックスとしては主として Al (合金) を用い、成形法としては高压 casting を用いることが多い。

この方法によって得た純 Al マトリックス複合材料の

場合、SiC_(PC) 繊維の強度維持率は 90%、SiC_(PTC) では 80% 程度である。これらを 823 K, 873 K で 3600 s 加熱した場合、SiC_(PTC) では強度劣化が小さいが、SiC_(PC) では 15% 程度劣化する¹¹⁾。

一方、複合則から明らかなように高強度の繊維を多量に用いるだけでなく、マトリックスに高強度の材料を用いることも特性の向上に有用である。Al 系マトリックスの強度を向上する方法には合金元素の添加と熱処理がある。Al 合金は、合金元素の添加量によって加工用と、铸造用に分類される。複合材料のマトリックスとしては、伸びがあり、靱性に優れたものが良いと報告されている。この目的に適していると考えられる高強度の加工用 Al 合金には JIS 2XXX 系, 4XXX 系, 6XXX 系, 7XXX 系などがある。これらの実用合金をマトリックスとする場合には、合金元素を添加したことによる繊維に対する反応性について検討しておく必要がある。上述の実用合金はいずれも多元系の合金であるが、これらを直接用いると添加元素同士の影響が錯綜する。そこで各合金の主要元素を 1 種類ずつ添加した 2 元系合金についての検討がなされた。その結果、As-fabricated の状態で常温で用いる場合には、Al-Cu 合金マトリックスと SiC_(PC) の組合せの時、繊維の強度維持率が大きい。これは実用合金では、たとえば JIS 2XXX 系を用いることに対応する。一方、高温で用いることを主目的とするならば、SiC_(PTC) を強化材として、Al-Cu 合金または Al-Zn 合金 (例えば JIS 70 系) をマトリックスとした場合に繊維の劣化が小さいという結果が得られている¹¹⁾。

CVD 系の SiC 繊維は Al マトリックス用として製造されたものが市販されている。その繊維の表面は 1-2 μm 程度の厚さの C-rich 層が付されているが、濡れ性、反応抑止に対するこの層の効果については不明である。

5.1.3 ほう素繊維

ほう素繊維は CVD 系繊維の一種であり、直径 10 μm 程度の W 繊維に直接通電し、BCl₃ と H₂ の混合ガスの熱分解によって製造される。ほう素は周期率表で Al と同族であり、容易に反応を起こして AlB₂ を形成する。この反応抑止の目的で、繊維に B₄C あるいは SiC を被覆することが試みられている。この系の MMC はグリーンテープを用い、HIP 法で製造されたものがスペースシャトルの中間胴のトラスに用いられている¹²⁾。

5.1.4 アルミナ繊維

アルミナ繊維は、以前には引上げ法などで作られた α 型の直径 300 μm 程度のものもあったが、現在は前駆体系に属する製法で作られている。直径は 20 μm 程度である。アルミナ繊維と Al とは比較的濡れ性が高い。一方、これは反応性に注意すべきことを示唆する。特に繊維が α 型の純アルミナでなく、 γ 型のシリカ (SiO₂) を含む場合に注意しなければならない。それは Al の酸素に対する親和力がけい素のそれより大きいからであ

る。しかしこのシリカを含む繊維は、高強度、高靱性、比較的低密度などの長所もあり、反応性のみから優劣を論ずることはできない。

アルミナ繊維の場合には、マトリックス Al に 2~3% の Li を添加することで濡れ性が向上し、しかも界面反応の抑制に有効と報告されている¹³⁾。この系の MMC も種々の成形法が検討されている。それらのうち高压铸造法によって製造された純アルミナ繊維またはアルミナ-シリカ繊維で Al を強化した MMC が高耐摩耗性、高熱伝導性などの特徴を生かして高負荷ディーゼルエンジン用ピストンに実用化されている¹⁴⁾。

5.1.5 金属繊維

強化材として用いられる W, Mo, ステンレスなどの金属繊維は、Al マトリックスに対して濡れ性が高い。一方、前述のように Al は活性な金属であり、セラミックスばかりでなく、強化金属繊維と反応したり溶解する。従って、この系の製造は反応・溶解の抑制が中心となる。Al マトリックスの MMC の使用可能温度 (500 K 以下) では W, Mo ほどの耐熱性を必要としないので、ステンレス系の繊維を用いた MMC の研究が多い。また製造時の高温はともかく、使用温度では反応の進行も大きくない。従って製造条件さえ制御できれば、反応抑制層を必要としない。このような視点から、集合線引きで製造したステンレス繊維を、高压铸造法により短時間で Al 合金に複合化し、反応・溶解の起こるまえに冷却して製品とされたものが実用化されている¹⁵⁾。

5.1.6 ウィスカー

ウィスカーとしては SiC, Si₃N₄, チタン酸カリなどが製造されている。これらのうち、SiC に関して多くの研究がなされている。しかしそれらの研究のほとんどが製造方法と力学的特性についてである。合金マトリックスの場合、繊維近傍に Mg などの添加元素の偏析が起こることがわずかに知られているが、界面に関するその他の詳細な研究は見当たらない。

5.2 Ti 基 MMC

Ti およびその合金は 673-773 K 程度の高温でも用いることのできる強力軽合金として汎用される。しかし Ti は不動態膜を作って安定化しているだけであって、本来は活性な金属である。しかも Ti 基の MMC は成形温度が 1120~1200 K 程度とかなり高いゆえ、セラミックス繊維の構成元素である C, Si, B と反応して炭化物、けい化物、ほう化物などを容易に形成する。それゆえ直径の小さいウィスカーや、前駆体系の繊維などでは短時間で繊維の中心まで反応が進行するので強化繊維としては不利である。したがって、強化繊維としては直径 100 μm 以上の B, SiC などの CVD 系の繊維 (以下_(CVD)と表記) が用いられる。このうちほう素繊維は Ti との反応性が高く、容易に TiB₂ などの化合物を生成する¹⁶⁾。この抑制を目的として B₄C, SiC, BN などの各種の被

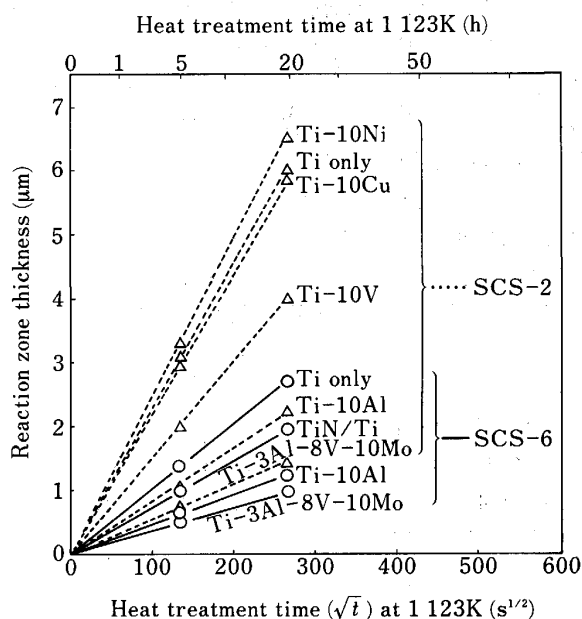


Fig. 4. Effect of alloying elements in Ti matrix on reaction zone thickness at 1123 K for SiC/Ti composites¹⁹⁾.

覆が試みられたが、いずれもほとんど効果がないと報告されている¹⁷⁾。一方、この系に関してマトリックスへの合金元素添加による反応抑制についても検討されている。その結果によると、添加量に対する抑制効果によって添加元素が 3 種類に分類され、Mo, V などは少量の添加で効果が大きいという結果が得られている¹⁸⁾。しかしその抑制効果は必ずしも十分ではないようである。

以上より、現在の Ti マトリックス MMC に関しては SiC_(CVD) を強化材としたものの検討が中心となっている。SiC_(CVD) 繊維も Ti マトリックス用として開発されたものが市販されている。その表面には 3-4 μm 程度の C-rich 層を持つ。この繊維は他の繊維に比較して安定であるとはいえ、やはり Ti との反応が起こり、Ti₅Si₃ と TiC の共存する反応相ができる。この抑止には Ti マトリックスに合金元素を添加して反応性を低減しようとする試みがなされている。この場合、Fig. 4 に示すように Ti の α 相を安定化する Al, β 相を安定化する Mo, V などの合金元素を添加することが有効である¹⁹⁾。

5.3 超耐熱合金基 MMC

現在、ジェットエンジンのタービンブレードなどでは Ni 基, Co 基の超耐熱材料が用いられている。その使用温度は 1300 K 程度といわれる。しかし熱効率の向上のため、これらの部分を若干なりとも高温にしたいという要求がある。この要求に応えるため、超耐熱合金基 MMC が検討されている。強化繊維としてはセラミックス系のものは可能性が小さい。例えば、炭素繊維は非酸化性の雰囲気では 2000°C を超えても強度の劣化がない。また Ni は耐熱合金の主要元素であり、これらを組

み合わせると耐熱性に優れた MMC がえられると期待される。しかし現実には、873 K を超えた温度で著しい強度劣化が起こる²⁰⁾。これは Ni 中の炭素原子の拡散による繊維の黒鉛化に起因することが明らかにされている²¹⁾。このような現象は他の系、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 系でも界面にスピネル構造の反応相が生じることが知られており²²⁾、他のセラミックス繊維も超耐熱合金の使用温度では溶解や反応を起こす。また加熱・冷却時の熱応力による損傷や、セラミックス繊維の脆性にも問題がある。そこで靱性が高く、伸びのある W, Mo などの金属の繊維が超耐熱合金の強化材として検討されている。しかし超耐熱合金の構成元素である Ni, Co, Al, Ti などは金属繊維の結晶粒粗大化を引き起こし²³⁾、脆化が起きる。この抑制には ZrO_2 などの被覆が有効と報告されている²⁴⁾が、実用化に至るまでにはなっていない。

6. お わ り に

以上 MMC の成形・加工法、および成形時・使用時などの高温における界面問題について述べてきた。MMC の実用化が遅れているのは上述のような技術上の問題点のほかに製造コスト、特に繊維の価格が高いことによる。これらの問題に対しては、低温、低圧での成形技術、および本当に必要な部分のみを強化する部分複合化の技術の開発とともに、繊維の価格を下げるが必要と考えられる。

また実用材料としては、高比強度、高弾性率などの限られた特性が優れているのみでは不十分であることが多く、通常はそれらに高靱性、材料の異方性が少ないこと、耐熱性など多くの特性がバランス良く具備されていなくてはならない。しかし現在は MMC の実用化は進んでいないとはいえ、たとえば繊維方向という特定の方位について、また弾性率、強度などの限られた種類の特性については理論値に近い値が得られるようになってきている。したがってなんらかの突破口を見つけることができ

れば、実用化が進み得ると期待される。

文 献

- 1) 複合材料工学 (林 毅編) (1971)15, [日科技連]
- 2) 金属基複合材料を知る辞典 (日本複合材料学会編) (1984), p. 184 [アグネ社]
- 3) P. W. JACKSON and D. CRATCHLEY: *J. Mech. Phys. Solids*, **14** (1966), p. 49
- 4) G. A. COOPER: *J. Mech. Phys. Solids*, **14** (1966), p. 103
- 5) H. L. COX: *Br. J. Appl. Phys.*, **3** (1952), p. 72
- 6) *Composite Materials*, ed. by K. G. KLEIDER, **4** (1974), p. 338 [Academic Press]
- 7) P. W. JACKSON: *Met. Eng. Quart.*, **9** (1969), p. 22
- 8) *Composite Materials*, ed. by K. G. KLEIDER, **4** (1974), p. 361 [Academic Press]
- 9) 森田幹郎: *金属*, **48** (1978), p. 2
- 10) L. S. GYZEL: *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, **2** (1980), p. 132
- 11) Denis BECHET, 塩田一路, 渡辺 治, 小島重信, 城田 透, 田頭 扶: *日本複合材料学会誌*, **14** (1988), p. 16
- 12) 金属基複合材料を知る辞典 (日本複合材料学会編) (1984), p. 55 [アグネ社]
- 13) A. K. DHINGRA: *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **294-1411** (1980), p. 559
- 14) *日経メカニカル*, **11-21** (1983), p. 91
- 15) 伴 恵介, 林 直義: *自動車技術会学術講演会前刷集* (1985), p. 645
- 16) A. G. METCALFE: *J. Compos. Mater.*, **1** (1967), p. 356
- 17) M. J. KLEIN, M. L. REID and A. G. METCALFE: AFML-TR-69-242 (1969), p. 242
- 18) G. K. SCHMITZ, M. J. KLEIN, M. L. REID and A. G. METCALFE: AFML-TR-70-237 (1970), p. 237
- 19) 渡辺 治, 塩田一路: *次世代産業基板技術研究開発成果報告書「複合材料の研究開発」* (1987), p. 11
- 20) 塩田一路, 渡辺 治: *日本金属学会誌*, **38** (1974), p. 794
- 21) 同上, p. 122
- 22) *Composite Materials*, ed. by K. G. KLEIDER, **4** (1974), p. 173 [Academic Press]
- 23) D. W. PETRASK, R. A. SIGNORELLI and J. W. WEETON: NASATN D-4787 (1968)
- 24) C. H. LEE, J. YAMAMOTO and S. UMEKAWA: *Prog. in Sci. and Eng. of Comps. ICCM-IV*, **2** (1982), p. 1289