

どこまで界面を制御できるか

FRM における界面問題とその制御

塩 田 一 路

金属材料技術研究所 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1985 年 5 月 17 日 受理)

Interfaces and their Control in Metal Matrix Composites

Ichiro SHIOTA

National Research Institute for Metals
2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku Tokyo 153

(Received May 17, 1985)

Sufficient transference of stress and no harmful reaction at the interface between the reinforcement and the matrix are simultaneously required in an FRM. Alloying Si, Mg, Cu or Fe in Al is effective in restrain the harmful Al_4C_3 in a C-Al FRM. Adding 2-3% Li in Al is useful to improve the wettability and also to control the reaction between the Al_2O_3 fibre and the Al matrix. A B_4C or SiC barrier can suppress the AlB_2 in B-Al. However neither of the barriers is of any use for a Ti matrix. On the other hand, Al, Mo or V in Ti can lessen the reaction. A metal filament such as W or Mo can only be applied to a superalloy matrix. The filament, however, is easily deteriorated by Ni, Co or Al which is the main composition of the superalloy. The deterioration can be restrained by dispersing ZrO_2 in the W filament or by coating a ZrO_2 barrier on the filament.

1. はじめに

現在の我々は、近年になって出現した多くの新素材に支えられた文化の上に立って豊かな生活を享受することができる。そのような新素材の1つが複合材料である。複合材料は、物理的、化学的に分離した2つ以上の比較的小きな素材の組合せより成り、元の素材よりも優れた、あるいは元の素材にはない新しい有用な特性を持つ材料と定義される。この定義に従えば古くから用いられている材料にも、たとえば薬で強化した土壁など複合材料に分類すべき物は多くある。しかしここで敢えて“新素材”と述べたのは、現代的な意味で複合材料がとらえられるようになったのが1940年代に出現したFRP (Fibre Reinforced Plastics, 繊維強化プラスチック)の成功以来のことだからである。しかしFRPはそのマトリックスがプラスチックであるゆえ、耐熱性、耐候性、剪断強度などが乏しいという欠点を持つ。これら

の欠点の克服を目的としてFRM (Fibre Reinforced Metals, 繊維強化金属複合材料)の研究が始められた。しかしFRMはFRPに比較して、それに対する期待と努力の割には実用化が進んでいない。それはマトリックスが金属であるゆえの成形上、あるいは使用上の問題が充分には解明されていないからである。これらの問題は多く繊維とマトリックスの界面に起因する。ここではそれらFRMにおける界面問題とその制御についての研究の現状について述べる。

2. FRM における界面の重要性

この問題に入る前に繊維強化型複合材料について基本的な事柄から見ていきたい。そもそもこの種の複合材料が現在のように取り上げられるようになったのは、まず科学技術の発達により、軽量にして高弾性、高強度など材料に対する要求が苛酷となり、従来の材料ではその要求に応えることが難しくなってきたという時代背景によ

Table 1 Reinforcements and Properties (Room Temperature)

REINFORCEMENT	MELTING POINT (°K)	SPECIFIC GRAVITY γ	TENSILE STRENGTH σ (GPa)	SPECIFIC STRENGTH σ/γ	YOUNG'S MODULUS E (GPa)	SPECIFIC MODULUS E/γ	DIA METER
Poly Crystal							
Al ₂ O ₃	2313	3.15	2.5	0.79	170	54	—
Carbon/Graphite	3923	1.8	3.4	1.89	300	167	5—8
Poly phase							
B	2573	2.46	3.4	1.38	390	156	142
B ₄ C coated B	2573	2.27	3.6	1.59	360	159	142
SiC coated B	2573	2.59	3.2	1.24	390	151	144
SiC	2963	3.40	3.4	1.00	420	124	142
Metal							
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	200	26	13
Whisker							
SiC	2963	3.19	>4.0	>1.3	>400	>125	0.1—1.0
Reference							
Glass fibre (S)	1113	2.50	4.6	1.84	89	36	10
Steel	1673	7.8	1.0	0.13	210	27	—
Aluminum alloy (6061-T 6)	933	2.7	0.3	0.11	71	26	—

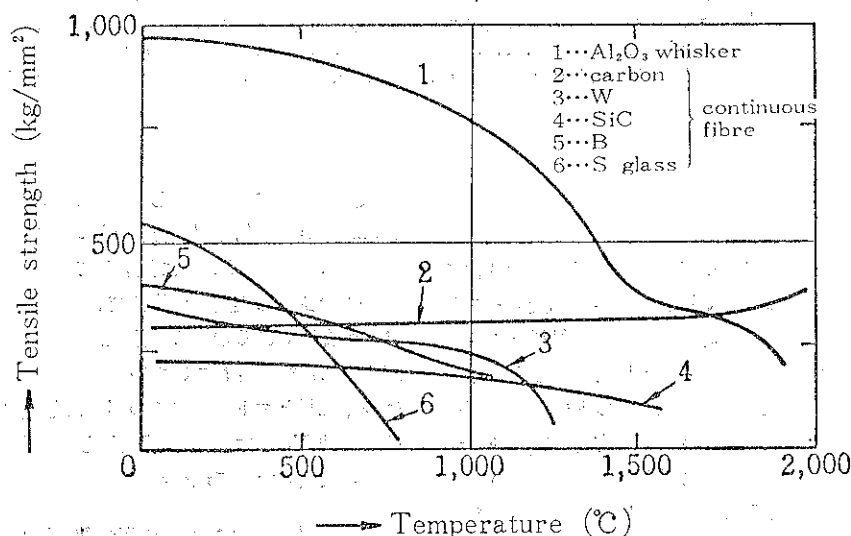


Fig. 1 High Temperature Strength of Reinforcements¹⁾

る。さらにその要求に応える可能性のある優れた特性を持つ新しい繊維が開発されてきたことがある。Table 1 に FRM に用いられる繊維とその特性を示す。また同表に参考として FRP の強化に用いられるガラス繊維の特性および従来汎用されている高強度材料の代表として

の鋼、軽量材料としての代表であるアルミニウム合金の特性を示す。また、これらの繊維の高温引張強さを Fig. 1¹⁾ に示す。これらの繊維はいずれも従来の材料に比較して比弾性率、比強度（弾性率、強度を密度で除した値）が大きく、かつガラス繊維を除いて 1000°C

以上まで常温の特性が維持される。ガラスは板状あるいは棒状では極めて脆くデリケートな材料であるが、これを繊維状にすることにより Table 1 に示すように鋼にも勝る強度を持つようになる。他のセラミックス系の繊維もガラスと同様に繊維にすることにより優れた特性を示す。これらの繊維はいかに特性が優れているとはいえ、そのままでは構造材料としては使い難い。そこで繊維の特性を損わないで板状もしくは棒状などにする必要がある。この可能性を我々に教えるのが次に示す複合則である。すなわち一方向に繊維を配向した場合の繊維方向における特性は、

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

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

で表わされる。ここで E, σ はそれぞれ引張弾性率、強度を示し、添字 c, f, m は複合材料、強化繊維、マトリックスを示す。 V_f は複合材料中の繊維の体積含有率であり、 σ_m^* は繊維の破断伸びにおけるマトリックス中の応力である。

円形断面を持つ繊維の場合には理論的には付与し得る V_f の最大の値は 0.91 程度であるので、上記複合則に従えば、複合材料は Table 1 に示す繊維の弾性率、強度の 90% 以上の特性を有することになる。しかも常温においてのみでなく Fig. 1 によれば高温における特性も優れたものとなると予期される。ところがこの特性の前に立ちはだかってくるのが界面問題である。上記複合則は、理想的に製造された複合材料において外力がマトリックスから界面を通じて繊維に伝えられ、全ての繊維の特性が同時にかつ充分に引き出されることを前提としている。FRP においてはその前提を満足するための繊維の配向技術および繊維の表面処理技術がかなり確立されており、しかも成形温度が高々 100°C を超える程度であるので V_f が 0.6 程度以下の場合には複合則で記述される値にほぼ一致する特性を示す。

ところが FRM では FRP と異なる種々の問題のためなかなか複合則値に到達するものは得られない。その理由について FRM の製造の面から考えてみよう。FRM の製造法は大別すると液相法と固相法の 2 つに分かれる。液相法は強化繊維の間隙にマトリックスとなる金属をその融点以上の温度で流し込み、あるいは圧入などを行い、冷却、凝固する方法である。固相法は分散した強化繊維とマトリックス原料の金属粉、金属箔などをその金属の融点以下の温度で押し固める方法である。液相法においては繊維と熔融金属との濡れが悪く、かつ金属の表面張力が大きい場合には、繊維の間隙に均一に金属が浸透し難く成形が困難である。一方固相法においては一本一本の繊維を包むように金属粉粒子もしくは箔を塑性

変形させ、さらに金属相互を拡散接合しなければならない。また固相法では、液相法における濡れに相当する繊維と金属の界面の結合力が小さい場合には界面で剥離などが起こり、得られた FRM においてマトリックス金属から繊維へ応力が伝わり難い。これらの成形性、濡れ性、結合性は通常成形温度が高い程大きくなる。

一方複合材料は 2 種以上の相の組合せで作られるゆえ熱力学的に非平衡状態にある。すなわち本質的に不安定であるといえる。ところが FRM では上述のように成形性などの面からはできるだけ高温で複合化を行う方が有利であるが、そのような高温では熱力学的に非平衡状態にある強化繊維とマトリックス金属の間で化学反応あるいは相互溶解などが起こることが多い。これらの化学反応などは強化繊維の劣化やマトリックスの脆化などを引き起こし、それが原因で予期した強度が得られなくなる。これらの劣化は FRM の製造時のみでなく、それを高温で使用する場合にもしばしば問題となる。

一般に、これらの反応や相互溶解による劣化が小さく、予期通りの FRM 特性が得られ、かつその特性が使用時に維持できる場合は、その強化繊維とマトリックス金属の間は適合性、あるいは両立性 (Compatibility) が高いという。

ところで期待どおりの FRM 特性が得られなかったり、あるいは目標に近い特性が得られても、それが使用中に維持できない原因は、上述の適合性が良くないことの他に、繊維材とマトリックス金属の間の熱膨張係数の差による内部応力、繊維材とマトリックス金属の界面における腐食、疲労やクリープ時の組織変化など多くのものがある。このような反応や溶解以外の複合材料の劣化の要因を取り除くことも広義には適合性を高めることになる。しかし FRM の研究の現状は、それらの諸問題全部には手が届いておらず、主として濡れ性、結合性の向上と反応または相互溶解の抑止に力が注がれている。

これらの問題に対するアプローチの方法は、次の 3 つに大別される。すなわち、

1. マトリックス金属に合金元素添加などを行い、改質する。
2. マトリックス金属と強化繊維の中間に、双方に濡れ性、結合性が高く、かつ反応性の小さな中間層を設ける。
3. 繊維を改質する。

FRM の研究は、これらのアプローチのいずれか、またはそれらを組合せて遂行されている。また濡れ性は本質的には時間の関数ではないが、反応層の生成、生長は時間の関数であることから、濡れ性の高い高温で成形し、反応層の成長の著しくない短時間で成形を終了する

方法も試みられている。以下に代表的 FRM について各々個々の現象, 問題について述べる。

2.1 アルミニウム基 FRM

Al は軽金属の代表であり, 家庭用品から航空機にまで広く用いられている。純 Al は軟らかく強度も小さいので, 通常合金化と熱処理によって小さい粒子を析出させ, 強化される。しかしこの方法による強化では使用温度が約 200°C を超えると急激に強度劣化が起る。Al は空気中では不働態酸化膜を形成し安定であるので, これをマトリックスとして FRM 化することにより, 従来の合金化法によるものよりも強く, 耐熱性のあるものを創製すべく努力がなされている。Al あるいはその合金に対しては Table 1 の全繊維についての複合化が試みら

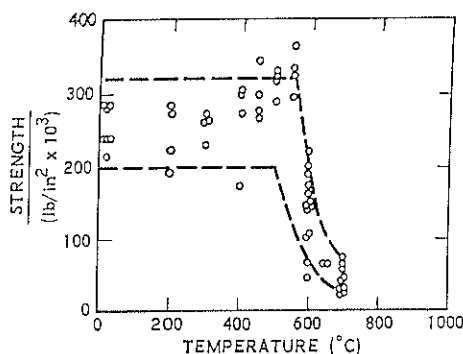


Fig. 2 Strength of aluminum-coated graphite fibers after high-temperature exposure for 24 hr²⁾.

れ, また形成法も各種の液相法, 固相法のほとんどの方法が試行されている。

まず炭素繊維を強化繊維に用いた場合である。この系に対する基礎的研究として炭素板上の Al の濡れ角の報告があるが, それによると濡れ角が形成容易な 90° 以下になるのは約 1000°C 以上の高温である。一方炭素繊維に Al を被覆して 24 時間加熱処理したものの強度は Fig. 2²⁾ に示されるように 500°C を超えた温度で急激に劣化する。これは界面に Al_4C_3 が生成するためといわれている。このように炭素繊維は Al に対し濡れ性が小さい割には反応性が高いので, 濡れ性の向上と反応抑止を目的として炭素繊維に対する種々の表面処理法とそれらの効果について検討がなされている。それらを Table 2³⁾ に示す。また母材 Al に対する合金元素添加の効果についても検討されているが濡れ性の向上に効果のある元素は見つかっていない。結合性の向上には Ni, Cr, Fe などが効果があるといわれるが⁴⁾, これらはいずれも炭素繊維と反応する危険性がある。反応抑止には Si, Mg, Cu, Fe の添加が有効であるという報告がある⁵⁾。この系の FRM は最も多くの研究がなされているが現在実用化されているものはない。

次に CVD 法 (Chemical Vapour Deposition) で作られた B (ホウ素) の繊維を強化材とした FRM について述べる。B は周期率表で Al と同族であり, 二者の間では容易に反応が起り AlB_2 を形成する。そこでそれを抑止するためのホウ素繊維に B_4C あるいは SiC を被覆する。このような繊維を用いた FRM の高温特性を

Table 2 Various Coatings on Carbon Fibre (Infiltration)³⁾

MATERIAL	COATING METHOD	FABRICATION METHOD AND RESULT
Ni	Electro Plating	Pressure Infiltration* at 700°C, <u>poor</u>
Ni	Electroless Plating	Continuous Infiltration**, 60% of ROM
Ag	Electro Plating	<u>poor</u>
Cu	Electro Plating	Pressure Infiltration at 700°C, 75% of ROM
Ta	CVD	Infiltration at 1100°C, 90% of ROM
B_4C	CVD (at 700°C)	Vacuum Infiltration***, <u>poor</u>
B	CVD (at 700~750°C)	"
Si	CVD (at 800°C)	Good Wettability
TiC	Decomposition from $TiCl_4$	Poor Infiltration
ZrC	CVD	No Infiltration
Ti+B	CVD	<u>Good</u> , 95~100% of ROM
Na, Sn, Mg	Liquid Metal	<u>Good</u> , 95~100% of ROM
W	CVD	<u>Good</u> .

* Matrix metal was infiltrated under a pressure.

** Matrix metal was infiltrated continuously.

*** Matrix metal was infiltrated in a vacuum.

ROM: Rule of Mixtures.

"Poor (Good)" means poor (good) strength of the composite.

強力軽合金の代表である Ti-6Al-4V の 500°C における特性として比較すると、Ti 合金では破断時間が長くなるにつれ耐力は急激に小さくなるのに対し FRM の方は 1000 時間以上においても短時間破断強度の 90% 程度も維持している⁶⁾。この系の FRM はスペースシャトルのオービタの中間胴のペイロードを支える骨組に用いられている。

アルミナ繊維を用いた場合には Al に 2~3% の Li を添加することにより濡れ性が向上し、繊維の劣化も小さいと言われている⁷⁾。またアルミノシリケート繊維を用いた FRM も開発され、Fig. 3 に示すように自動車のピストンリング溝に用いられている。この FRM は軸受鋼 (SUJ2) を相手材とした場合、繊維を含まない Al 合金 (AC8A) のみの場合の約 100 倍も耐摩耗性が向上し、しかも熱伝導率は Al 合金に比較して大きくは低下しない。これは現在実用化されている数少ない FRM の一つである⁸⁾。

FRM に用いられる強化用金属繊維(線)は鋼、ステンレス、モリブデン、タングステンなどである。これら金属繊維はこれまで挙げた非金属繊維に比較し、密度が高いが、マトリックス金属に対し濡れ性が高く、また靱性が大きいという特徴を持つ。反面、強化繊維材とマトリックス金属の間の反応、相互溶解などが大きい場合が多い。

金属繊維は、軽量化の意味からはセラミックス繊維に比較して若干不利である。しかし靱性と強度の両方を要する場合には、金属繊維の方が有利である。この意味で鋼繊維⁹⁾、ステンレス繊維¹⁰⁾ で強化したアルミニウム系の FRM の研究が行なわれている。いずれの場合も、繊維の周囲に一層または多層の反応層が観察されている。しかしこの系は、繊維/マトリックスの界面の結合性が高く靱性に富むことが期待できることから、成形法および使用条件の厳密な設定により、自動車のコンロッドに適用されるようになった。

2.2 チタン基 FRM

Ti およびその場合は耐食性が高く、かつ 400°C~450°C 程度の高温まで耐熱性のある強力軽合金として汎用される。また融点も 1670°C と高いゆえ高性能 FRM が期待される。しかし Ti は不働態膜を作って安定化しているだけであって、本来は非常に活性な金属であり、炭化物、ケイ化物、ホウ化物などを容易に形成する。それゆえ炭素繊維など直径の小さい繊維では短時間で繊維の中心まで反応が進行してしまうので強化材としては不利である。そこで Ti 基の強化繊維としては CVD で作られる直径 100 μm 以上の B, SiC などの繊維が用いられる。これらのうち、ホウ素繊維は特に Ti との反応

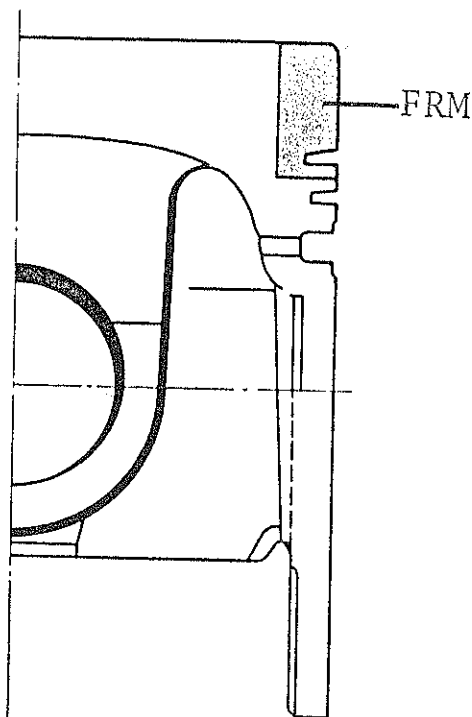


Fig. 3 FRM piston ring groove⁸⁾. ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fibre reinforced aluminum alloy)

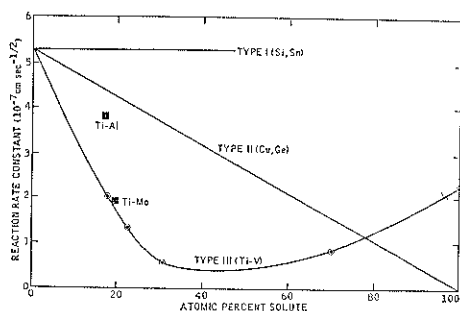


Fig. 4 Effect of alloying on rate constant for Ti-B reaction¹²⁾.

性が高く、 TiB_2 を生成する。その反応の抑制のためホウ素繊維に B_4C , SiC , B_4C などを被覆することが試みられたが、いずれの被覆もほとんど効果がないと報告されている¹¹⁾。

これらの被覆に対しマトリックス Ti に合金元素を添加する場合の効果についても検討されている。その結果を Fig. 4¹²⁾ に示す。検討された各種合金元素のうち、低濃度の添加で反応抑止効果の大きい Al, Mo, V などに興味を持たれている。この系の FRM は現在実験室的には複合則値に近い強度まで得られるようになっているが、コスト、成形体のサイズ、形状などが実用化の妨げ

となっているようである。

2.3 耐熱金属基 FRM

高温空气中で用いられるタービンブレードなどの耐熱合金の主成分は Fe, Ni, Co などである。真空中で用いられる高融点金属には W, Mo, Nb, Ta, V などの合金がある。これらのうち FRM 用のマトリックス材として興味を持たれているのは前者の空气中用の合金グループである。タービンなどでは高熱効率化のため燃焼温度を多少にかかわらず高くしたいという要求があり、前述のように強化繊維の高温強度が高いことから、この系の FRM の研究が行われている。

まず炭素繊維強化 Ni 基 FRM について述べる。炭素繊維は非酸化性雰囲気では 2000°C 以上の高温まで常温の強度を維持する。一方 Ni の融点は 1453°C であり、しかも耐酸化性が大きい。従って炭素繊維が Ni により空気から遮断されたこの系の FRM は 1300°C 位までの耐熱性を持つと期待される。しかし事実は予想に反し、Fig. 5¹³⁾ に示されるように 600°C を超えた温度で急激に強度が低下する。この現象は、次のように説明されている。すなわち炭素繊維に含まれる多くの結晶子の間に黒鉛化度の差があるゆえ、それらの結晶子の間に自由エネルギーの差を持つ。この自由エネルギーの差は結晶子

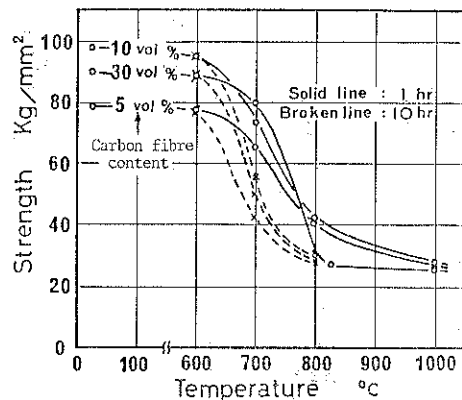


Fig. 5 The variation with heat-treatment temperature of the composite strength¹³⁾.

間で Ni 中への C の溶解度の差を生じ、黒鉛化度の小さい不安定な結晶子は Ni 中へ溶解し、その溶解した C が黒鉛化度の大きい安定な部分へ析出する。このようにして炭素繊維が黒鉛化することにより炭素繊維の強度劣下は引き起こされる。この場合の炭素繊維の黒鉛化は、延伸を伴う熱処理による黒鉛化と異なり、繊維強度の劣化が著しい。この劣化の抑制には、Ni とは極めて親和性が高いが C とは親和性のない Cu を Ni に添加するの

Table 3 Thickness of reaction zone in Ni base composites with coated and uncoated W fibers after exposure at 1150°C¹⁶⁾.

TIME (HRS)	R. Z	DIFFUSION-BARRIER COATINGS (μm)							
		UNCOATED	ZrC	ZrO ₂	HfC	HfO ₂	TaC	Al ₄ C ₃	TiC
As hot-pressed	C	0	0	0	0	0	4	3	0
	D	0	0	0	0	0	0	0	0
	R	0	0	0	0	0	0	0	0
10	C	25	—	—	—	—	—	—	—
	D	50	—	—	—	—	—	—	—
	R	0	—	—	—	—	—	—	—
25	C	—	—	—	—	—	25	5	7
	D	—	—	—	—	—	0	0	0
	R	—	—	—	—	—	0	0	0
50	C	38	0	0	0	0	—	—	—
	D	77	0	0	0	0	—	—	—
	R	0	0	0	0	0	—	—	—
100	C	25	3	0	0	0	35	8	10
	D	135	0	0	0	0	34	0	0
	R	0	0	0	42	12	0	0	0
200	C	0	7	0	—	—	50	14 (0)	20
	D	192	0	0	—	—	80	0(36)	0
	R	45	0	0	—	—	0	0(40)	0

C: compound layer D: diffusion zone of W in Ni matrix R: recrystallization zone
(): reaction zone without compound

が有効であると報告されている¹⁴⁾。

セラミックス系の強化繊維を構成する元素は B, Si, C, Al などであるが、これらはいずれも耐熱金属、合金と親和性が高く、その反応抑制に対する手法が見つからない。またこれらの繊維は金属との熱膨張係数の差が大きく、そのような FRM を耐熱合金の使用温度で用いると内部応力が大きくなる。さらに耐熱材料では強度のみでなく靱性もしくは伸びも必要であるにもかかわらず、セラミック繊維を用いた FRM ではそれらが期待できないことから、これらの系の FRM の研究は進んでいない。

以上の理由から人工的に強化繊維を付与した耐熱合金基 FRM としては W などの高融点金属繊維を用いたものが最も期待されている。W 繊維は比重が大きいが、金属であるゆえ靱性、耐熱性、耐衝撃性などに優れている。しかし W 繊維は耐熱合金元素、特に Ni と共存するとそれが W 繊維中に拡散し、著しく W の結晶粒を粗大化し、劣化を起こす。同様の劣化は Co, Al などでも報告されている。このような劣化は通常の W に 1~2% の ThO_2 を分散させる方法では防止することはできない。そこでこの防止方法としては ThO_2 の代りに 10% もの ZrO_2 を W 中に分散させる方法とか¹⁵⁾、繊維の表面に被覆を施すなどの方法が検討されている。その結果の 1 例として Table 3 に、W 繊維に各種酸化物、炭化物を被覆した場合の Ni 基合金との反応層厚さを示す¹⁶⁾。この被覆の場合においても ZrO_2 が反応抑制に優れた能力を持っていることが解る。

3. おわりに

以上、主要な FRM について研究の現状を述べてきたが、各 FRM ともまだ問題が多く限られた範囲でしか実用化が進んでいない。しかし現在では界面制御技術を含めた成形および使用に対する基礎的データがかなり出揃ってきており、この面では小さな突破口さえ見つけ

れば大きく進展すると考えられる。また現在では強化繊維のコストが高いことも実用化の壁になっているが、繊維種によっては量産化によってコストが低減する可能性があるものもある。しかし FRM の実用化に対しては性能とコストのみでなく、信頼性や FRM 独自の特性評価法、非破壊検査技術など周辺技術による支持も重要である。また FRM を従来の材料の代替品として用いるのではなく、新しい用途が開発されれば、高価な繊維を用いたものでもその価格に見合う性能を引き出し得るポテンシャルを持っている材料であるといえる。

文 献

- 1) 林 毅編：“複合材料工学”，(日科技連刊，1971) p. 15.
- 2) P. W. Jackson: Met. Eng. Quart. 9, 22 (1969).
- 3) 森田幹郎：金属，48, 8 (1978).
- 4) 小原嗣郎：繊維系複合材料シンポジウム予稿集 (日本金属学会)，Nov. 14 (1974).
- 5) L. S. Gyzei et al.: Fiz. Khim. Obrab. Mat. 2, 132 (1980).
- 6) K. G. Kreider, K. M. Prewo: Composite Materials, Academic Press 4, 449 (1974).
- 7) A. K. Dhingra: Phil Trans, R. Soc. London A 294-1411, 559 (1980).
- 8) 日軽メカニカル，11-21 (1983) 91.
- 9) N. N. Rykalin, M. Kh. Shorshorov: Composite Materials., 161 (1979).
- 10) 三戸 晴他：日本複合材料学会誌，5, 31 (1979).
- 11) M. J. Klein et al.: AFML-TR-69-242 (1969).
- 12) A. G. Metcalfe: Composite Materials, Academic Press 4, 285 (1974).
- 13) 塩田一路，渡辺 治：日本金属学会誌，38 9, 794 (1974).
- 14) Idem: J. Mat. Sci. 14, 1518 (1979).
- 15) G. Wirth: AGARD conf. Proc. No. 200 PC. 1 (1976).
- 16) C. H. Lee et al.: Prog. Sci. Eng. of Compos. (ICCM-IV). 2, 1289 (1982).