● 複合材料の将来動向

FRM の 将 来 動 向

大 蔵 明 光*

1. は じ め に

「鉄は国家なり」「鉄は産業の米なり」の政策のもとで戦後の産業基盤を与えてきた鉄鋼材料も約 40 年の歴史を経過し、従来材料になかった種々の機能を付加した材料の開発で多くの成果をあげてきた。しかしこの歴史のなかで 2 回にわたるエネルギーの不安定供給を経験した。そして鉄、非鉄を問わず、材料の二次加工分野も含めて次の世代における産業基盤の再構築、先端産業の振興・発展の必要性を痛感してきた。これらの実現には新素材の開発が是非とも必要であり、また社会的要請でもある。金属系複合材料もその一つであり、大いに期待されている材料である。

1975 年, '78 年, '80 年, '82 年, '85 年と開催された複合材料に関する国際会議、先端複合材料調査団員としてのアメリカ FMI, MCI への参加、またアメリカにおける大学附属の複合材料研究センターの動向調査を通じて得た知見と、その後の日本における研究状況にもとづき金属基複合材料の動向を展望してみる。

FMI, UCC, MCI などの会社は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いえる企業で、各社とも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、なんとい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 NASA のタングステン線による銅合金強化の試みが開発されてから急速に注目され、世界中で関心がもたれたのは衆知のとおりである。したがって 1950 年代後半からみても約 20 数年の歴史を経過していることになる。とくにアメリカではこの 20 数年の間に大きな成果をあげている。たとえば複合化技術、繊維の開発、複合材の巨視的・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きている。

すでに実用化段階にあるボロン繊維-アルミニウム合金系, 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。

また金属マトリックスではないが, C/C 複合材などはすでに実用材に供されている。このように約 20 年にわたる基礎・適用研究の成果として今日におけるアメリカの FRM の製造技術(複合化設計, 成形法)の基礎は確立しているといえる。とくにボロン繊維-アルミニウム合金複合材料はすでに宇宙, 航空機の構造材および部品として使用され評価されている。

強化繊維にもボロン繊維以外に炭化珪素(SiC), 炭素, アルミナ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$)などのセラミックス系繊維, ウィスカーなどを使用した金属基複合材料が製作されている。

繊維強化金属系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、これは特性の異なった材料の組合せにより、それぞれの優れた特徴を導きだすとともに、欠点を補い合って飛躍的に向上した機能をもつ材料を作り出そうとするものである。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合せ製造法が研究されている。

ここでは狭義の金属系複合材料を次の 2 種, すなわち light weight 系, heavy weight 系について検討紹介し、そこから展望を導きだしてみる。

2. 金属複合材料の現状と動向

2.1 国際会議に発表された金属系複合材料

1975年に日本複合材料学会が創立されたわけであらうと10年になる。また複合材料に関する国際会議の第1回がスイスのジュネーブで開催されたのも1975年であらうと10年、今回が第5回目になる。

日本複合材料学会も10年の歴史とともに多くの成果をあげ、第4回複合材料に関する国際会議を開催する力量を蓄積してきた。

* Akimitsu OKURA: 東京大学生産技術研究所
(106 東京都港区六本木 7-22-1)

国際会議における金属系複合材料の発表件数とおもな使用素材（繊維）について調べてみると図1のようになる。ここで1980年（ICCM-3）は極端に金属系複合材料が少ない。これはアメリカの発表論文が激減したことによる。1979年に金属系複合材料の発表を制限した政府の処置によるものと考えられる。また1982年（ICC-4）は非常に多い。これは東京で開催されたこともあって、日本の発表件数が23件と圧倒的に多かったからであり日本以外は11件で第3回目並みと見るべきである。主要国と発表件数の表を表1に示した。

材料系についてみると、第3回目まではBFおよびCFを強化繊維とし、Alマトリックスが主であり、一部SiC繊維強化アルミニウム複合材料であった（第3回の国際会議で「モミガラ」からのSiCウィスカの製造とその利用が発表され注目された）。BFに関する発表論文はだんだん減少してきていることがわかる。またCFも研究対象となっているがそう大きな変化はない。第5回に若干増加したかに見えるのは中国が炭素繊維の開発と、その利用として複合材料を研究開発し、発表したからである。

炭素繊維強化金属基複合材料も1970年代の初期に研究が開始されているが、基礎試験用のモデル複合材料を除くと、盛んに研究されているにもかかわらず、まだ実用材としての具体例を聞かない。その理由は、CFと金属との濡れにくさと金属との反応による繊維の劣化等、複合材製造上の問題が解決していないこと、また強度特性向上のみを追求した細繊維は、金属マトリックス用には不適で、金属マトリックス用の炭素繊維の開発研究が望まれる。今後は金属用強化繊維として有望視されているピッチ系炭素繊維も使用されるようになると考えられるが、この場合も金属用として位置付けた開発が必要となる。

とくに注目されるのはアルミニウム等の金属と、表面処理なしでも適用性の良いSiC繊維が1980年以降増加していることである。この場合SiCウィスカを使用したものもあるが、実際には日本カーボン製「ニカロン」繊維が各国で複合材用に使用されていることである。これは日本としても誇るべきことであり、今後も研究を重ねて溶湯金属とも反応しにくい優れた繊維として発展することを期待するところである。

Al_2O_3 系繊維も α 型、 γ 型、 δ 型と種々の Al_2O_3 系繊維が研究されている。

2.2 Light weight 系複合材料

主として使用されているマトリックス金属はアルミニ

図1 複合材料国際会議（ICCM）に発表されたFRM関係論文数

BF：ボロン繊維，CF：カーボン繊維，SiC：シリコンカーバイド繊維， Al_2O_3 ：アルミナ繊維，Mo，W：モリブデン・タングステン繊維，その他前記以外のもの。

表1 ICCMにおけるFRMに関する発表数と国名

国名	開催年度					計
	1975	1978	1980	1982	1985	
米 国	12	21	4	4	8	49
日 本	1	2	1	23	7	34
ソ 連	2	3	2	3	3	13
西ドイツ	1	0	3	3	0	7
フランス	1	1	2	1	2	7
英 国	2	0	0	0	4	6
スウェーデン	0	2	1	1	0	4
その他	5	1	2	2	4	14
計	24	30	15	37	28	134

ウム合金系，マグネシウム合金系，チタニウム合金系である。

プラスチック系複合材料もそうであるが，金属系複合材料の製造に関して重要な点は，①強化繊維とマトリックス界面の結合性，②繊維の配向性と均一分布，③製造

手段と繊維の特性変化, ④複合材料中のボイドの生成防止等である。これらの点を克服しないと目的にかなった複合材料は製造できないことになる。

まず, ①の界面の結合性の点であるが, 複合材料は異物質を目的意識的に組み合わせるものであり, 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。したがってその界面には化学ポテンシャルの勾配が存在し, 外的条件, たとえば製造時の温度, 複合材料使用時の温度等が高いと両物質間で相互拡散や, 化学反応を起こしやすい。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相間化合物の層を形成するようになると複合材料の機械的性質を下げる結果になる。したがってどのような材料をどのような繊維で補強するかで製造方法も異なってくる。

②の均一分布と配向性の問題であるが, ボロン繊維や SiC (CVD 法) 繊維などは $100\mu\text{m}$ 以上の太さをもっている所以取り扱いやすく, 配向性, 均一分布も容易であるが, $10\mu\text{m}$ 以下の繊維径をもつ炭素繊維, SiC 繊維, Al_2O_3 繊維は特殊な場合を除き, 3,000~12,000 本の束で供給される。したがってこの束は開繊して 1 本 1 本が交錯しないようにする手段はきわめてむずかしい。もし交錯している繊維が多い場合は材料の軸との角度でその複合材料強度も変わってくる。図 2 は複合材料の強さと繊維の配向角度との関係を示したものである。この場合は引張り軸と全繊維との角を θ で表わしているが, 実際には含有繊維の何分の一か, あるいは何十分の一かがある角度をもっていることになり, 統計的処理による解析が必要となる。

③の問題は①や②と深い関係にある。たとえば濡れ性の改善, 反応防止のために繊維の表面処理を施す場合がある。この表面処理が不均一であると成形方法によって

は機械的損傷を繊維が受け破断することがある。また繊維の配向性が悪く, 交錯状態で加圧成形すると繊維が破断し補強効果が少なくなり, 長繊維複合則の値を下まわることになる。

④の場合は溶湯法, あるいは固相拡散法で複合材料を作る場合, 使用繊維表面に吸着している主として空気中の湿分をどのように完全に取り除くかである。溶湯法の場合には真空吸引後, 高圧浸透法を使用する場合が多いのである程度は除かれるが, 完全に取り除くことはむずかしい。

固相拡散法は溶湯法に比べ吸着成分の残る率が高く, これらは成形時に複合材料中に封じ込まれた形で空洞として残る。繊維-マトリックス界面, またマトリックス内で微小空洞を形成するのはこの残留湿分に起因するか, 反応によって生成したガスによることが考えられる。

現在まで種々の製造法が考案されてきたが, なんといっても金属系複合材料の性質は製造法によって決まっ

図 2 複合材料の引張り強さと繊維の配向角度の関係図

図 3 金属複合材料の製造工程概要

くるといっても過言ではない。次に製造法のいくつかについて述べることにする。

図3に示したが目的複合材料に応じて予備処理を必要とする場合もある。すでに述べたが繊維とマトリックスとが反応しやすいので多くは繊維の表面処理を必要とする。これも予備処理の一つと考えられる。

大別すると長繊維強化複合材料の場合は溶湯浸透法と拡散結合法になる。また短繊維強化複合材料には粉末冶金法、コンボキャストリング法、溶湯鍛造法および半溶融加工法が使用される。

溶湯浸透法は、ほとんど無気孔質に近い材料が得られること、複雑形状の製品でも二次加工なしで製品化できる。なお多くの場合に現有の鋳・鍛造設備を利用できることである。しかし多くの強化繊維は熔融金属と反応しやすいので事前処理が必要となる。

この溶湯法もいくつかに分類される。①標準圧力下での溶浸、②真空吸引、③加圧下での溶浸、④組合せ溶浸である。標準圧力下での溶浸法で最も簡単な方法は鋳型内に繊維を積み重ね、そのなかに溶湯を鋳込むもので、従来の合金製造用鋳型と鋳造設備も使用できる。しかしこの方法の弱点は鋳造材料内に気孔が存在することで、このような気孔の存在は繊維の含有率40%以上で観察されている。この原因は繊維間の毛細管現象と押湯の関係といわれている。同じ標準圧力で溶浸する方法でも不活性ガス雰囲気中での溶浸法がある。

真空溶浸法は補強繊維の酸化劣化、マトリックスの酸化防止とともに前述の吸着空気除去等を考慮した方法として採用されている。この方法は鋳型と真空鋳込装置を取り付けた種々の形(高周波誘導加熱、電子放射加熱)をもった工業用真空溶解炉で実施されている。なかには特殊設計の装置もある。

一般に知られているどの製造技術を使っても設計どおりの複合材料が得られにくいことから、二つ以上の製造法の組合せが提案されている。たとえば真空溶浸法とホットプレス、溶浸繊維束とロール拡散法等、いずれも組合せ製造法である。

固相拡散接合法の場合、どのような装置を使っても共通した重要な因子がある。それは接触物質間の物質移動に必要な温度、圧力とその条件下における保持期間である。次に固相拡散法による製造工程を考えてみる。マトリックスとなる金属、合金は箔の形で使用するか、またはCVD法、PVD法、プラズマ溶射法、化学的および電気化学的処理で被覆される。補強繊維の形は長繊維を開織したもの、束状、編み物状、織布状で使用される。

このような素材を目的形状に裁断し、積層後加圧拡散接合をおこなうが、最も一般的に使用される方法がホットプレス法である。

この方法はマトリックスのわずかな塑性変形を伴う場合が多い。プレス成形方式も加工方法の違いによって大体四つの種類に分けられる。すなわち、①従来のような金型および加熱板間でのプレス成形、②多段プレス成形③静水圧成形、④動的ホットプレス等である。

2.3 Heavy weight 系金属複合材料

代表的なものはニッケル合金系で、その多くはガスタービン用材料として利用されてきた。最近高効率化のためにガスタービンの入口温度を高めるようになり、それに伴って新しい製造技術の開発が盛んになっている。とくに高温強度の向上のために、①Mo, W, Nbなどによる固溶強化、②Ni₃Al (Ti) の γ' による析出強化、③ThO₂, Y₂O₃などによる酸化物分散強化、④炭化物やHf, Bなどによる粒界強化、⑤W線や共晶による繊維強化法が用いられている。

これらの強化方法は製造技術と密接な関係にあり、多くの例がある。なかでも将来が期待されている幾つかについて説明してみる。

一方向凝固技術を発展させたものとして単結晶法がある。この方法は柱状晶一方向凝固と同じ原理を利用している。異なる点は一方向凝固させる装置の途中にセクターと称する細くて曲がった部分があることで、この部分は成長してきた柱状晶の束の中から1個の結晶粒のみを選んで成長させるものである。

分散強化型合金も耐熱複合材料の一つである。マトリックスはNi系合金が使用され、従来の γ' 相よりも安定なThO₂やY₂O₃の粒子をマトリックス中に分散させたもので、この均一分散の方法としては、内部酸化法、共沈法、溶解法、機械的合金化法などがある。なかでも現在のところ機械的合金化法が有望視されている。

機械的合金化法では高速で衝突するボールの間で、金属粉末と分散粒子が変形、圧着、粉碎の繰返しを受け、その過程で分散粒子が金属粉末中に均一に分散した複合粉末に変わる。この方法で得られた複合粉末は熱間押出し、また熱間静水圧プレス(HIP)によって成形される。さらに分散強化合金では、熱間加工後帯域焼純をおこなって結晶粒とアスペクト比が10:1以上の一方向再結晶組織とすることにより、高温強度特性を向上させている。W線強化合金は、前述の分散強化合金複合材に比べ繊維強化材料の特性をより積極的に利用しており、その高温強度は強化繊維の強度に依存している。

強化繊維としては、再結晶温度が高いため線引加工で得られる比強度の高いW合金繊維が使用される。W線強化複合材料で最も問題となるのは、W線とマトリックスの適合性の問題であり、高温で使用中に強化繊維がマトリックスと反応して繊維の有効断面積が減少したり、マトリックスの拡散により再結晶をおこし強度が低下する現象がある。これらの問題を解決する方法として強化繊維への表面被覆がおこなわれている。被覆材としては Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 TiC 、 HfC 、 ZrC などである。被覆の方法は CVD、PVD、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング、活性反応蒸着法などが試みられている。なかでも CVD に比べると密着性の点では劣るが、素地の温度を上げないイオンプレーティング法が注目されている。

W線強化合金以外の耐熱用複合材料として一方向凝固共晶合金が研究されている。この系の合金では人工的に繊維を組み込んだW線強化複合材と比較して共晶という熱力学的にはほぼ平衡に近い状態で製造するため比較的界面の問題が少ない、さらに一方向共晶合金では凝固という一工程で複合材料が得られるため、他の複合材料に比較し製造が簡単である。しかし一方では共晶という組織的な制約にしたがって、使用温度および特性の自由度が制限される弱点がある。

この一方向凝固法にもいくつかの方法がある。① Power Down 法は上下2段に分割した高周波誘導コイルとコイル中の鋳型下部のチル板により熱流をコントロールする方法である。②高速凝固法はチル板を駆動装置により一定温度に保持された炉中より引き抜くことで凝固させる方法であり、チル板の降下により比較的大きな速度で凝固させることができる。③ LMC (light metal cooling) 法はより温度勾配を大きくするために炉から引き出された部分を溶融した低融点金属 (Sn) 等に浸すことで冷却する方法で著しく大きな温度勾配が得られている。④ EFG (edge-defined film-feed growth) 法は液体のキャピラリー効果を利用する方法であり著しく大きな温度勾配を得ている。⑤流動床冷却法は、冷却媒体として ZnO_2 の粒子を不活性ガス中で流動化させ、その中で鋳型の冷却をおこなう方法であり、LMC 法と同程度の温度勾配であるが、冷却設備が簡単に制御しやすい点の特徴となっている。

3. 将来への展望

複合材料は機能材料であり、その用途も多岐にわたるであろう。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。とくに高い強度と比剛性、電導性、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。国際会議で発表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。その利用面でもヘリコプター部品、たとえば胴体部品、動翼の支え、駆動軸、コンプレッサーの動翼、またトラックの部品、ロケット部品、航空機部品、自動車部品、たとえばギヤーボックス、ピストン、トランスミッション機構部品、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合せによる適用も検討されている。これらの結果は正確に把握していないが、一つの将来の方向を示しているといえるであろう。

日本の金属基複合材料の将来を予測することは非常にむずかしいが、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。それは宇宙・航空機材、自動車の一部部品等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。この大きな理由は世界に先駆けて開発された SiC 、 $\gamma-Al_2O_3$ 等優れた繊維の製造技術をもっていることと、研究開発が盛んにおこなわれているピッチ系炭素繊維に期待がかけられるからである。

参 考 文 献

- 1) A.P. Veritt : *Whisker Technology* (1970), p. 279.
- 2) J.A. Alexander, *et al.* : 15th National Symp., SAMPE, May, 127 (1969).
- 3) A.L. Cunningham, *et al.* : 14th National Symp., SAMPE, Nov., 11-1B-2 (1968).
- 4) A.S. Gulec, *et al.* : *Composite*, 6, 3 (1975), 129.
- 5) A.V. Dean : *J. Inst. Met.*, 15, 3 (1967), 79.
- 6) J.G. Banker : *SAMPE Q.*, 5 (1974), 2.
- 7) R.T. Pepper, *et al.* : *J. Compos. Mater.*, 8, 1 (1974), 29.
- 8) M.F. Miller, *et al.* : 16th National Symp., SAMPE, Apr., 20 (1971).
- 9) 大蔵明光ほか : 生産研究, 34, 9 (1982) 31.
- 10) G.S. Hoppin, *et al.* : *Superalloys* (1980), p. 225.
- 11) P. Caron, *et al.* : *Mater. Sci. Eng.*, 61 (1983), 173.
- 12) T.E. Howson, *et al.* : *Met. Trans. A.*, 11A, (1980), 1609.
- 13) Y.G. Kim, *et al.* : *Superalloys* (1980), p. 551.
- 14) F.L. Versnyder : *High Temp. Alloys for Gas Turbines* (1982), p. 1.
- 15) ICCM 1~5 Proc. ('75, '78, '80, '82, '85).