● 複合材料の将来動向

FRC の 将 来 動 向

樋 端 保 夫*

1. は じ め に

セラミックスは金属、プラスチックに次ぐ第3の素材として注目されてきている。これは現在の産業界が、より高温で、より高耐食の、より高耐摩の厳しい条件で十分な機能をもつ材料要求が強いためである。金属にない軽量、硬さ、千数百度に耐える耐熱性とその温度で十分な強度を保ち、かつ、錆びることがなく、資源的にも豊富であるなどの優れた特性をもつので、金属材料に代替されて利用される分野が多くなりつつあることは事実である。その一方で、“硬くてろい材料”といえはセラミックスを指すように、靱性が低く、ろい材料であるので、セラミックスの利用面では大きな制約がある。たとえば、ファインセラミックスの代表的素材である Si_3N_4 や SiC , Al_2O_3 などの破壊靱性値は $3\sim 5 \text{ MN/m}^{3/2}$ が普通で、炭素鋼の $200 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ や Ni-Cr 基耐熱合金の $30\sim 70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と比べて格段に低いことが欠点とされる。そのため、セラミックスでは数十 μm の欠陥が命取りとなり、脆性的に一瞬のうちに破壊することがある。このような微小な欠陥を検出する技術は開発されておらず、見つけることは困難であるので、セラミックスは原料粉末調整、製造プロセス、加工技術に至る精密な制御で、微小な欠陥の導入を少しでも減少させるための努力をして製造されている。この低靱性の改善こそが、セラミックスの今後を占う一つの指標となりうるものと考えられる。

セラミックスのように微小な欠陥が引き金となって破断につながる破壊強度 (σ) は、グリフィスの理論で説明されている。すなわち

$$\sigma = YK_{Ic}/\sqrt{C}$$

ここで、 Y は形状因子、 K_{Ic} は破壊靱性、 C は欠陥サイズである。この式からわかるように、同じ大きさの欠陥サイズを含む材料では、破壊靱性を上げるには材料強度を高めることが先決である。

もう一つの靱性向上へのアプローチは本稿の主題である繊維強化材料（以下 FRC と記す）である。もし高弾性の繊維がうまく複合できれば、セラミック本来の耐熱性と靱性向上の両立された材料開発が可能である。

繊維材料をセラミックスに複合することは古くから試みられてきているが、その時代、その時代で入手できる繊維材料を使つての研究であり、セラミック成形時の高温で耐えられる繊維の開発のおくれがいまだに応用面で画期的な素材開発が見られない原因であると考えられる。しかし、最近、セラミック繊維の開発が進み、FRC 研究が活発化していることはたしかである。その一端には、セラミック単体の強度向上による靱性改善が限界近くにあり、現状の強度をしのぐ材料開発が困難な状況にあることもある。

本稿では FRC 材料の現状を述べるとともに、今後の研究への参考になればと思っている。

2. FRC 材料設計

高性能の複合体を作成するには、繊維材料とマトリック材料との化学的、物理的適合性の問題をあらかじめ検討してから進める必要があり、FRP, FRM も同じである。しかし、FRC の場合には、成形温度が非常に高く、いろいろな問題が生じてくる。FRC 作成のための基本的問題を取り上げてみよう。

2.1 繊維の特性

FRC 用繊維としては大きく分けて金属繊維、炭素繊維、セラミック繊維およびウィスカーがある。FRC 開発の初期の頃（1960年代）には、金属繊維が多く利用されていたが、耐酸化性が悪く、最近ではこの系の研究は少なくなってきた。これに代わって、 SiC や Al_2O_3 などのセラミック繊維、炭素繊維、ウィスカーの利用が目立っている。

図1はセラミック繊維の高温特性を示す¹⁾。大抵の繊維は温度の上昇とともに強度が低下する。この原因は繊維を構成している結晶粒子の成長によるため、一度劣化したものは温度を下げても、もとはにもどらないこと

* Yasuo TOIBANA: 中国工業技術試験所 (737-01 呉市広町 15000)

表 1 FRC の改善可能な特性

弾 性 率 破 壊 歪	$E_f > E_m$		$E_f = E_m$	$E_f < E_m$	
	$\varepsilon_f < \varepsilon_m$	$\varepsilon_f > \varepsilon_m$	$\varepsilon_f > \varepsilon_m$	$\varepsilon_f > \varepsilon_m$	$\varepsilon_f \gg \varepsilon_m$
FRC 材 料					
弾 性 率	○	○	×	×	×
強 度	○	○	×	△○	○
破 壊 靱 性	×	△	○	○	△
組 合 せ 例 (繊維/マトリックス)	ガラス/樹脂 C/樹脂 C/Al	C/C SiC/SiC(CV) B/SiC	SiO ₂ /SiO ₂ Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ SiC(W)/Si ₃ N ₄	C/SiC C/Al ₂ O ₃	Nb/MoSi ₂

○：改善可能，△：どちらともいえない，×：低下， E ：弾性率， ε ：破壊歪， f ， m ：繊維とマトリックス

図 1 繊維の高温特性

となる。

炭素繊維は真空または不活性雰囲気中では高温に曝されても強度低下はないが、大気中では 400°C 付近から酸化しはじめ、強度劣化がおこる。このように FRC 成形時の高温（一般に Al₂O₃ マトリックスの場合で 1,500°C 以上、Si₃N₄ で 1,800°C 以上、SiC では 2,000°C 以上で成形焼結されるのが普通である）では、以下に述べるようなマトリックスとの反応がおこらないでも、繊維自身の劣化の可能性が大きく、現状の長繊維を FRC に複合するにはまだまだ問題がある。

一方、ウィスカーは SiC、Si₃N₄ 等の開発が進み、市場にでてきているが、高温特性のデータは見当たらない。しかし、不純物の非常に少ない単結晶のため、高温に曝されても強度低下は少ないものと考えられる。しかし、非常に細くて長いために、複合方法には工夫が必要である。

2.2 強度設計

繊維を一方向に配列し FRC を作成したときの繊維とマトリックスの組合せと、得られる FRC の特性は表 1 のようにまとめられる⁷⁾。ここで E および ε は弾性率お

よび破断歪を示し、 f および m の添字は繊維およびマトリックスを示す。 E_f が E_m よりも十分高く、 ε_m が ε_f よりも十分高い組合せは FRP、FRM で見られる組合せである。この場合の複合材の特性は一般の複合則で予測されるとおりである。FRC の場合にはマトリックスであるセラミックスの E_m が高く、 ε_m が小さいので繊維が負荷を担う前にマトリックスが破断し、繊維の強度が十分生かされない場合がある。したがって、繊維としては高強度のものよりも高弾性のものを利用するほうが FRC の強度向上は期待できる。

2.3 化学的適合性

マトリックスのうち、ガラス系の場合を除いて Al₂O₃、ZrO₂ 等の酸化物、Si₃N₄、SiC 等の非酸化物の成形は前述のとおり千数百度以上の高温を必要とする。したがって、FRC に用いる繊維はこの高温で特性変化の少ないものを選択することが第一条件であるが、繊維とマトリックスの反応も、高温であるがゆえに顕著となる。Al₂O₃ 繊維をシリカガラスに複合しようとしても、焼成段階あるいは高温での使用時に両者が溶け合ってしまう。炭素繊維の場合には酸化物系マトリックスとの反応が一般には著しいので、そのまま複合するよりも表面改質または被覆して、炭素繊維が直接マトリックスと接しない工夫が必要である。金属繊維とセラミックマトリックスとの反応については熱力学的に検討が進められており、予測と実際とが非常によく一致することが確かめられている²⁾。

2.4 物理的適合性

セラミック材料は脆性的で熱衝撃や熱応力に対して弱い面がある。そのため複合に際しては繊維とマトリックスの熱膨張係数差は材料設計上最も重要な因子の一つである。

セラミックスは一般に引張り強度よりも圧縮強度がかなり大きいので、マトリックスであるセラミックスに圧縮応力がかかるように繊維を選択することが大切である。すなわち、繊維よりもマトリックスのほうがわずかに熱膨張係数の大きいものが組合せとしてはよいことになる。

一方、マトリックスと繊維の熱膨張係数差が大きい場合には、繊維とマトリックス界面が強固であるかないかによって変わるが、強固な界面をもち、温度差によって導入されるマトリックスの残留歪が、その破壊歪よりも大きくなる場合にはマトリックスが破断してしまうか、または、適当なマイクロクラックでその力を吸収してしまう場合がある。後者の場合には靱性の向上もみられる。

3. 最近の FRC 素材開発の話題

3.1 金属繊維系 FRC 材料

金属繊維の延性を利用してセラミックスの靱性を改善しようとする試みは 1960 年前後から行なわれている。金属繊維は耐酸化性に難点があるが、Mo, W, Ta, Ni, Nb 等の耐熱繊維が検討の対象となってきた。金属繊維は総じてマトリックスとの反応性が比較的高く、あらかじめ熱力学的に検討を加えて利用することが望ましい。たとえば、Ta 繊維-Si₃N₄ 系では各種のケイ化合物が界面に生成する³⁾。そのため、これらの界面の相対量が FRC の特性を左右することとなる。図2は太さの違う Ta 繊維を Si₃N₄ に複合させたときの Ta 繊維の含有率と強度の関係を示したものである³⁾。繊維の含有率が低い範囲で強度の極大があるが、高含有率になれば界面の脆弱層の形成比率が高くなり、強度低下をおこす。細い繊維の強度低下が著しいのはその結果である。

Donald ら⁴⁾は、これまで研究されてきた FRC 材料について繊維含有率と破壊エネルギーの関係を図3のように整理している。炭素繊維や SiC 繊維などの脆性繊維系に比べて Ni や Mo の金属繊維系を複合したものが高い破壊エネルギー値が得やすいことがわかる。これは金属繊維の塑性変形のしやすさに関係していて、金属繊維系の所期目的の一つは達せられやすいことが認められる。

しかし、金属繊維を用いた FRC 材料は金属部が酸化されやすいことである。Ta 繊維-Si₃N₄ 材料を空気中 700~1,000°C で1時間保持した結果では、800°C 付近から金属繊維近傍に亀裂が生じ、1,000°C では Si₃N₄ がばらばらに破壊してしまうことが報告されている³⁾。す

図2 Ta 繊維-Si₃N₄ 系の曲げ強度

図3 各種複合系の繊維体積率と破壊エネルギーとの関係

なわち、大気中高温に曝されると繊維層に沿って酸素が拡散し、繊維の酸化による体積膨張によって材料が破壊に至るのである。

また、この系では高温での使用時に、熱膨張係数差から材料に亀裂や破壊を生じることがあり、また、酸化雰囲気以外の場合でも、水素劣化のような繊維の強度低下がおこることもある。このように金属繊維系 FRC 材料には使用条件に注意を要することとなる。

3.2 炭素繊維系 FRC 材料

ガラスをマトリックスとした場合、弾性率、強度とも炭素繊維が高いので、有効な強化ができる。表2は各種

表2 炭素繊維強化ガラス系の物性

物 質	繊維含有量 (vol %)	曲げ強度 (MN m^{-2})	破壊仕事 (kJ m^{-2})
炭素繊維-パイレックスガラス	40	680	3.4
パイレックスガラス	0	100	0.003
炭素繊維-ガラスセラミックス	36	680	3.0
ガラスセラミックス	0	150	0.003
炭素繊維-ソーダガラス	45	570	4.3
ソーダガラス	0	100	0.003

図4 SiC コートした炭素繊維強化 Al_2O_3 セラミックスの繊維含量に対する破壊靱性の变化

図5 Al_2O_3 繊維強化 Al_2O_3 セラミックスの繊維含量に対する破壊靱性の变化

ガラスに炭素繊維を複合したときの強度および破壊仕事の測定結果である⁵⁾。十分な補強効果があり、ガラスマトリックスに対して有効な繊維となりうることがわかる。しかし、炭素繊維は、前述のとおり、酸化されやすく、かつ、セラミックマトリックスとは反応しやすい欠点をもつ。この対策としてCVD、PVD法などを利用して表面改質や被覆を行なうと同時に、繊維の弾性率を向上させ、複合繊維とする研究が最近多くなってきている。

図4は炭素繊維にSiC被覆し、Al-アルコキシドの加水分解物を含浸し、ホットプレス成形した材料の破壊靱性の变化を示す¹⁾。SiC被覆によって炭素繊維の耐酸化性の改善とアルミナマトリックスとの反応抑制効果があり、靱性向上につながっている。

マトリックスと繊維の反応の制御には、このような表面改質によるもの以外に、マトリックスの焼結温度を下げることも有効である。前述のAl-アルコキシドの加水分解物の利用もその一つであるが、 Si_3N_4 マトリックスの場合には焼結助剤の再検討が行なわれ⁶⁾、また、SiC

マトリックスのように焼結温度が $2,000^\circ\text{C}$ 以上にもなる材料では、低温で高強度体の作製が可能なCVD法の利用⁷⁾や炭素繊維を組み合わせシート状としたものに溶融Siを含浸させて炭化する方法⁸⁾などの検討が進められている。

3.3 セラミック繊維系 FRC 材料

Al-アルコキシドの加水分解物をマトリックスとし、 Al_2O_3 繊維を複合したFRC材料の繊維量と破壊靱性測定結果を図5に示す¹⁾。この系は繊維とマトリックスの弾性率が同じ系の複合材料で、成形体内部にできるマイクロクラックが見かけの靱性の向上をもたらせたとしている。

SiC繊維は炭素繊維と違って耐酸化性に優れているが、 $1,400^\circ\text{C}$ 以上で加熱すると繊維特性は低下する。そのため、SiC繊維系のFRC材料の研究はガラス質マトリックスの場合が多い。たとえば $\text{Li}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS)系結晶化ガラスの組合せて得られる曲げ強度の結果を図6に示す⁹⁾。破壊靱性の温度依存性も図6と同様に著しい向上が示されている。とくにLASガラスの

図6 LAS SiC ヤーン系の高温強度変化

粘性が低下する 800°C 付近では高弾性繊維の特徴がさらに発揮されることがわかる。

最近, SiC ウィスカの量産態勢が整い, FRC 強化用繊維として用いた研究が多くなっている。このものは細くて長いので, 強く絡まり合い, セラミックマトリックスへの分散混合が問題となる。機械的攪拌や超音波照射で分散させたウィスカを, スラリー状としたマトリックス粉末と混合し, 炉過後, 薄板に成形する¹⁰⁾か, フリーズドライしたもの¹¹⁾をホットプレス成形する方法がとられている。

SiC ウィスカ-Si₃N₄ 系材料の破壊エネルギー増大¹⁰⁾や Al₂O₃ マトリックス系¹¹⁾, SiC マトリックス系¹²⁾の破壊靱性の向上が報告されている。結果の一例を図7, 8に示す。SiC ウィスカは Al₂O₃ や Si₃N₄ と比べて弾性率がやや高いので複合則から見て強度向上も期待できるが, 実際にはウィスカの分散しきれない部分が, 内在する欠陥となって強度を向上させることは困難である。しかし, ウィスカは高温での劣化が少ないので, マトリックスの強度が低下しはじめる高温では (Si₃N₄ の場合で 1,300°C 付近, Al₂O₃ で 1,200°C 付近), マトリックス単味の場合の強度に比べて FRC 材料のものの低下が少ないことが報告されている^{10,11)}。すなわち, 高温ではマトリックスの弾性率とウィスカのそれとは $E_f \gg E_m$ の関係が成立するためであろうと推察されている。

4. FRC 材料の将来展望

FRC 材料はもともとの開発目的が熱機関等の非常に厳しい条件で使用される素材開発で進められてきた経緯があるが, その目的達成にはほど遠い物性のものしか開発されていない。その理由の一つに, 成形温度が高く, かつ, 繊維を複合すると成形焼結が非常に阻害されるこ

図7 SiC ウィスカ強化 Si₃N₄ セラミックスのウィスカ含有量に対する破壊エネルギーの変化 図8 SiC ウィスカ強化 Al₂O₃ セラミックスのウィスカ含有量に対する破壊靱性の変化

とにある。そのため, ホットプレス成形法が主体として利用されており, 大型部品や複雑品への適応が困難なこともある。しかし, 前章で述べたごとく, いろいろな素材の開発が進み, その有用性が実証されつつあるので, これらの素材が常圧で簡単に成形できる常圧焼結法や, より高性能化のための超高温高压を利用した HIP (hot isostatic press) 法の利用が可能となると FRC の将来動向は明るくなっていく。

FRC 材料では機械的特性向上のみならず, 機能向上の可能性も示されてきている。SiC ウィスカ-Si₃N₄ 材料では, 材料の信頼性を表わす分布関数, すなわち, ワイブル分布による強度のばらつきを調べ, ウィスカを複合したことによって材料の信頼性が大きく改善されたこと¹⁰⁾や, SiC がもともと半導体的特性があることから, 絶縁体である Si₃N₄ に電気伝導性が与えられる¹³⁾ ことなどが検べられた。材料が導電性となったことで, このセラミックスの最も困難な加工が放電加工法で可能とな

っている。このような新しい機能付与の試みも FRC 材料開発にはある。

しかし、高性能の FRC 材料を得るには、現在ある繊維よりも高性能な新しい繊維の開発や、マトリックス-繊維間の界面の解明、制御法の確立など、物性的に満足されるための課題が山積みしている。

いままで述べてきたように、繊維複合をベースとした高靱性のセラミックスが得られれば、新しいセラミックスの応用分野が拡大されてくるものと思われる。現状では、物性測定データが限定されているので、いかなる分野へ応用が展開されるか明確にはできないが、熱機関材料のみならず、精密機械材料や生体材料として必須の材料となる潜在的可能性をもっていることはたしかである。セラミックス自体が何にでも使える材料ではないので、FRC 材料も特異な特性をもつ材料開発へ向かう可能性が強い。強度を二次的に考えた耐摩性材料、少少熱応力がかかっても耐スポーリング性の高い材料、使用時に入った亀裂でもその進展速度がいままでのセラミックスにない遅い材料、しなやかさを備えた材料などなど、セラミックスの夢をかなえる材料は FRC しかないと感じている。

参 考 文 献

- 1) E. Fitzer : *Proc. Int. Symp. of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics* (1978), p.618.
- 2) S.A. Bortz : ASME, 72-GT-51 (1972).
- 3) 玉利信幸, 樋端保夫 : 大工試季報, 34, 3(1983), 185.
- 4) I.W. Donald & D.W. McMillan : *J. Mater. Sci.*, 11, 5 (1976), 949.
- 5) R.A.J. Sampbell, *et al.* : *ibid.*, 7, 6(1972), 676.
- 6) J.K. Guo, *et al.* : *ibid.*, 17, 12 (1982), 3611.
- 7) L.R. Newkirk, *et al.* : *Proc. Int. Conf. Chem. Vapor Deposition*, 7 (1979), 488.
- 8) W.B. Hillig : *Army Mater. Tech. Conf.*, 5 (1978), 989.
- 9) J.J. Brennan & K.M. Prew : *J. Mater. Sci.*, 17, 8 (1982), 2371.
- 10) 上野和夫, 樋端保夫 : 窯協誌, 91, 11 (1983), 491.
- 11) G.C. Wei & P.F. Becher : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 2 (1985), 298.
- 12) 袖岡 賢, 上野和夫, 玉利信幸, 樋端保夫 : 第23回窯業協会基礎討論会講演集 (1985), p.83.
- 13) US Pat. 4507224.