金属基複合材料の新展開[†]

福永秀春*

New Trends of Metal Matrix Composites

by

Hideharu FUKUNAGA*

Key words : Metal matrix composites, Specific strength, Application, Advanced ceramic fiber, Fabrication processing, Reaction squeeze casting, Future trend

1 はじめに

今日、技術の振興による経済活動の持続的発展と地域環境保全との調和をはかることは技術者の重要な使命の一つである。蒸気タービン、ガスタービン、自動車用エンジンなどエネルギー関連の原動機の高性能・高効率化をおし進める必要がある。一方、人間はより速くへ、より速く、また未知なところへ行きたい願望をもち、極超音速輸送機や宇宙往還機の開発計画が進行している。セラミック繊維で強化した金属基複合材料 (Metal Matrix Composites) は、中高温から高温において、強く軽い特性を有するので、原動機などの慣性力や摩擦力を低減する軽量化材料として、また航空機や飛翔体の構造用材料として、その役割を果たすことが期待されている。

金属基複合材料 (以下 MMC と記す) は今なお材料としての規格や標準試験法を持たない材料であるが、すでに約30年間にわたって内外で精力的に研究され、実際に応用が試みられてきた材料である。本稿では、MMC の過去の歩みを概観し、最近の研究と今後の方向について述べる。

2 MMC の歩み

1959年アメリカの空軍研究所 (AFML) で、細い

表 I 先進セラミック繊維の工業化の歴史

1959	W 芯 CVD ボロン繊維の開発 (B _{CVD})	(米国 AFML)
1959	炭素繊維 (レーヨン系) の販売	(米国 UCC)
1961	炭素繊維 (PAN 系)	(進 藤)
1964	高弾性、高強度炭素繊維	(英国 Watt)
1965	炭素繊維 (ピッチ系)	(大 谷)
1966	W 芯 CVD 炭化硅素繊維 (SiC _{CVD})	(米国 AVCO)
1975	多結晶アルミナ繊維 (ファイバー FP)	(米国デュボン)
1975	焼成炭化硅素繊維 (SiC _{PCS} , ニカロン)	(矢 島)
1976	アルミナ繊維	(住友化学)
1979	炭化硅素ウイスキー (SiC _w)	(タテホ化学)
1980	窒化硅素ウイスキー (Si ₃ N _{4w})	(タテホ化学)
1983	焼成チタン-炭化硅素繊維 (チラノ)	(宇部興産)
1984	ジルコニウム繊維	(品川白煉瓦)

(13 μm) タングステン芯線の上に BCl₃ と H₂ の還元反応により B を化学的に析出させる CVD 法によって、非常に強く軽い連続ボロン繊維が開発された。この繊維をアルミニウム合金と複合させた、いわゆる繊維強化金属 (Fiber Reinforced Metal) の製法と特性が、1960年の初頭から次々と研究発表された。実用を念願においた FRM の研究は、このボロン繊維強化アルミニウム合金 (以下 B/Al のように記す) が始まりである。その後、表 I に示すように、カーボン繊維、シリコンカーバイド繊維など強く軽いセラミックス質の繊維が次々と開発され、これらの繊維で強化した Al 合金あるいは Ti 合金の FRM の製造と評価研究が1970年から1980年代にかけて著しく進んだ。一方、強化材としては、連続繊維ばかりではなくウイスカや粒子も適用され、マトリックスには軽金属のほか耐熱

図1 金属基複合材料と従来材との高温比強度の比較 (製造法; IF: 溶浸法, HP: ホットプレス法, HIP: 静水圧ホットプレス法, SQ: スクイズキャスト法)

[†] 原稿受理 平成5年9月6日 Received Sep. 6, 1993

* 正会員 広島大学工学部第一類(機械系) 〒724 東広島市鏡山, Dept. of Mech. Eng., Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 724

性のある超合金や電気・熱伝導性にすぐれた銅なども使用目的に合わせて開発されるようになった。FRMを含めたこれらの金属母地の複合材料を総称して約10年ほど前からアメリカを中心に、Metal Matrix Composites と呼ばれるようになって、今日では、強化材として長繊維を利用したものにとくに限定しないかぎり、この頭文字をとって MMC（金属基複合材料）の用語が広がっている。

図1は各種 MMC について、研究報告された強度のなかから、著者が高強度のものを選んで、その比強度を温度とともにプロットしたものである。すでに、紡糸・焼成法による連続 SiC 繊維（以下、SiC_{PCS}と記す）およびカーボン繊維を用いて Al 合金を強化すると、約 450°C までの温度に耐え、従来材にないすぐれた比強度をもつ材料が製作されていることがわかる。これは、1981年から8年間にわたって我が国で行われた次世代産業基盤技術研究開発制度の研究成果の一つである。しかし、試験片ベースの材料としては良い性能を生み出したが¹⁾、実製品ベースでの材料強度および信頼性の実証が未完であるところに問題を残している。不連続繊維系の SiC ウィスカや Si₃N₄ ウィスカ（以下、Si₃N₄w のように記す）を用いて Al 合金を強化した MMC の比強度は、マトリックス Al 合金に比べ約 250°C までかなり高いことが認められるが、300°C になると絶対値そのものが著しく低下し、強度部材としては実用に耐えない。耐熱性を上げるために、マトリックスを Al 合金（Al-4%Ti¹⁾）から Ti 合金（Ti-15%Mo-5%Zr-3%Al¹⁾）、TiAl 金属間化合物および超合金（Fe-Cr-Al-Y⁴⁾）へと替えていくことによって、高温域へ使用温度の上昇がはかられていくことがわかる。ただし、マトリックスそのものの比重が増加する

ため、大きな比強度は次第に望めなくなる。

MMC は、高温比強度・比剛性が大きいことのほかに、一般に耐摩耗性がすぐれている、熱膨張係数が小さい、熱伝導率が高い、特殊環境（高真空、放射線、原子状酸素など）に耐える、などの特徴があるために、航空宇宙、自動車、産業機械、スポーツ用品、電子機器、原子炉部品などへの応用が試みられてきた。ホットプレス法によって製造された B/6061Al パイプは、極めて、軽量高強度であることを生かして、図2に示すようにいち早くスペースシャトル（第一回飛行テスト1981年4月）のトラス構造材に実用された。スペースシャトルの胴体中央部に 242 本取り付けられ、従来の Al 合金を用いた場合⁵⁾に比べ、145 kg（約 44%）の軽量化が達成されたことは輝かしい成果であり、その後の MMC の研究を大いに活性化させた。残念なことに B/Al は宇宙開発や軍需用途を除いて、その後新たな応用製品が現れていない。この理由は、B/Al が高価なためコストパフォーマンスを満足する対象製品がほかに見あたらないこと、所望の形状および寸法に加工する工程が複雑なためと思われる。

このほかにアメリカでは、MMC は航空宇宙分野に応用され、宇宙望遠鏡の導波管やその構造用支柱、航空写真機架台などに実用されている。

スクイズキャスト法によって製造される MMC 製品は、金属マトリックスの液相での流動性を利用して複合化させるので、いわゆるホットプレス法や粉末法による製法に比べ、生産性と造形性に著しくすぐれている。近年スクイズキャスト法によって Al 基 MMC 製の機械部品製造技術がほぼ確立されてきたことは、費用対効果を総合しながら輸送機械の軽量化・高性能化を実現するための新しい解決法となっている。我が

図2 スペースシャトルの胴体環状構造部材への B/Al の応用

表Ⅱ 我が国における MMC の応用例 (商品化製品)

部 品 名	MMC 系	製 法	利用した MMC の特徴	製 造 者	備 考
油圧ベンポンプの圧力鋼板、ベン	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / \text{AC4C}$	スクイズキャスト	耐摩耗性・騒音減衰能	広島アルミニウム工業 (1978)	製造中止
ディーゼルエンジンのピストン環状溝	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ 合金	スクイズキャスト	軽量・中高温耐摩耗性	トヨタ自工 (1983)	
ゴルフ用品、ドライバーのフェース	$\text{SiC}_{\text{PCS}} / \text{Al}$ 合金	スクイズキャスト	軽量・耐擦過性・ファッショニング性	日本カーボン (1984)	
ガソリンエンジンのコネクティングロッド	SUS 細線 / Al 合金	スクイズキャスト	比強度	ホンダ技研 (1985)	エンジン型式変更により製造中止
M6~12 ボルト	$\text{SiCw} / 6061$	スクイズキャスト押出、転造	中性子吸収断面積・高温強度・耐高真空脱ガス性	東 芝 (1986)	JT-60 用 未稼働
宇宙構造物パイプ接手	$\text{SiCw} / 7075$	スクイズキャスト圧延	比強度・低熱膨張性・耐原子状酸素劣化性	三菱電機 (1988)	1990~1991 人工衛星用
ロータリーコンプレッサのベン	$\text{SiCw} / \text{Al}-17\% \text{Si}-4\% \text{Cu}$	スクイズキャスト	軽量・耐摩耗性・低熱膨張性	三洋電機 (1989)	
ショックアブソーバシリンダー	SiCp / Al 合金	コンポキャスト押出し、冷間鍛造	軽量・耐摩耗性、良熱伝導性	三菱アルミニウム (1989)	ヤマハ '90 TZ250
自転車フレーム	$\text{SiCw} / 6061$	粉末冶金, HIP スウェージ	軽量・高強度, 高剛性	神戸製鋼 (1989)	'89 SAMPE 展示 ブリジストン
ゴルフ用品、アイアンヘッド	SiCw / Al 合金	スクイズキャスト	軽量・高強度, ファッショニング性	マルマンゴルフ (1989)	
船用ディーゼルエンジンピストン	SiCw / Al 合金	スクイズキャスト	軽量・中高温耐摩耗性	新湾鉄工所 (1989)	
ゴルフ用品、クラブヘッド	$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ 合金	スクイズキャスト	軽量・高強度, 耐擦過性	エーエムテクノロジー (1991)	
ガソリンエンジンのシリンダーライナー	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CF} / \text{ADC12}$	比較的低圧のスクイズキャスト	軽量高強度, 耐摩耗性	ホンダ技研 (1991)	
クランクシャフトダンパーブリー	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / \text{AC8B}$	スクイズキャスト	軽量・振動吸収, 耐クリープ性	トヨタ自工 (1992)	

国では表Ⅱに示すように主としてこの方法によって、短繊維強化 MMC が自動車用ディーゼルエンジンピストン (4~7% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / \text{AC8A}$)、ゴルフクラブ ($\text{SiC}_{\text{PCS}} / \text{Al}$)、空調機ロータリーコンプレッサのベン (35% $\text{SiCw} / \text{AC8A}$) などに、近年は自動車用エンジンのシリンダーライナー (12% Al_2O_3 -9% $\text{CF} / \text{ADC12}$) およびクランクシャフトのダンパーブリー⁷⁾ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / \text{AC8B}$) に実用化されている。とくに自動車用ディーゼルエンジンピストンの第一環状溝に従来のニレジスト鋳鉄の鋳ぐるみにかえて、Al 基 MMC を利用したケースは MMC を適所にうまく応用した例で、月産約 35 万個が生産され、今や MMC が不可欠な材料となっている。しかし、MMC の実用成果を全体的にみると、多数の研究が行われたにもかかわらず、また、1987 年 1 月から 1990 年 8 月までに公開された MMC に関する特許・実用新案が 989 件の多きにも⁸⁾ なるにもかかわらず、その実用成果は決して多いとは言えない。実用化事例のなかには、資源探査人工衛星の構造用パイプ継手 (35% $\text{SiCw} / 7075$) のように限られた用途にしか使われなかったため、現在継続して生産されていないものがあり、また、一度は実用化されて使用されたが、現在使用されなくなった事例もかなり

ある。この事例から MMC の問題点の一つは経済性にあり、今一つは強度部材として使うときの信頼性にありといえる。一方、成功した事例で今なお使用されている幾つかの事例を考察すると、従来材に問題があり技術的改善が強く望まれているようなニーズがあった箇所に適用されている。比強度のほかに耐摩耗性、低熱膨張性、あるいは良熱伝導性のような機能性が併せて利用され、しかも短繊維またはウイスカ強化の Al 合金からなる MMC 部品がスクイズキャストによって量産されていることが重要なポイントとして浮びあがる。また、一次構造部材ではなく、比較的小さな機能性の構造部品であることが注目される。したがって、現状から近い将来の MMC の利用展開は、このような成功事例の教えるところが一つの方向となる。

3 最近のセラミック繊維およびマトリックス

従来のセラミック繊維は、近年 MMC の強化材としての適性がさらに改善されている。例えば、 SiC_{CVD} 繊維は CVD プロセスの最終段階を制御することにより繊維のごく表面約 $1 \mu\text{m}$ 層を C リッチあるいは Si リッチにして Al との適合性を改善した繊維 (SCS-2 あるいは SCS-8) や、C リッチ層を $3 \mu\text{m}$ 程度導入することによって Ti 合金との界面適合性を改善した織

表Ⅲ 最近のセラミック繊維

繊 維	引張強さ (GPa)	弾性率 (GPa)	比 重 (GN/m ³)	直 径 (μ m)	備 考
長 繊 維					
高強度カーボン繊維	3.5~7.0	240~300	1.70~1.77	7~9	
高弾性カーボン繊維	2.3~3.0	350~800	1.82~2.18	7~9	
Si ₃ N ₄ 繊維	2.5	250	2.9	10	東 燃
Al ₂ O ₃ ・15~25ZrO ₂ 繊維	2.1~2.5	385	4.2	20	DuPont PRD-166
70Al ₂ O ₃ ・28SiO ₂ ・2B ₂ O ₃ 繊維	2.27	224	3.05	11	3M Nextel 480
高純度 α -Al ₂ O ₃ 繊維	1.8	323	3.6	10	アルマックス 三井鉱山
酸化ガラス繊維	2~3	160~180	2.9	10~20	島 津
ウイスカ					
ZnO ウイスカ	9.8	343	5.78	1~3	$l=20\sim30\mu$ m, バナテトラ 松下産業機器
9Al ₂ O ₃ ・2B ₂ O ₃ ウイスカ	7.8	392	2.93	0.5~1.0	$l=10\sim30\mu$ m, アルボレックス 四国化成
MgO ウイスカ	1.98		3.58	2~10	$l=100\sim1000\mu$ m, マグネスカ 三井鉱業セメント
C ウイスカ	7~21	700~800	2.25	0.1~1.0	$l=10\sim200\mu$ m, グラスカー 日機装
太径 SiC ウイスカ	—	—	—	5	$l=60\sim150\mu$ m, TWS-1000 東海カーボン

維 (SCS-6) がある。SiCpcs 繊維では製造過程の不融化工程に電子線照射を新たに導入することにより有害な酸素の含有量を低減し、高温での強度特性を著しく改善してきた。¹⁰⁾ 表Ⅲは最近開発されてきたセラミック繊維の概要を示したものである。長繊維系では、カーボン繊維が高強度用と高弾性用にそれぞれ引張強度約 7 GPa、また弾性率約 800 GPa にと大幅に向上してきたのが注目される。また、1200°C ないしは 1400°C の高温に耐えるような Si₃N₄ やムライト系、 α -アルミナ系繊維の出現が注目される。これらの繊維と各種金属マトリックスの適合性の解明はきわめて不十分であり、また新しい繊維についてその適合性を改善するようなコーティングに関する研究も特に見当たらないのが現状である。ウイスカについては経済性を有する ZnO および 9Al₂O₃・2B₂O₃ ウイスカが工業化された。このうち後者は Al との適合性が比較的良好ので、MMC への用途が期待されている。¹¹⁾

マトリックスとしては、より軽い MMC を求め Al 合金、Mg 合金を用いる方向と、より耐熱性の高い MMC を求めて Ti 合金などを用いる方向があるが、Mg 合金基 MMC に比べて、近年は高温強度が重視され Ti 合金など耐熱マトリックス基 MMC の研究が盛んになっている。図 1 に示したように、SCS-6 繊維と Ti-15% Mo-5% Zr-3% Al マトリックスの組み合わせにより、耐熱温度は 500~600°C にまで向上したと考えられる。さらに耐熱温度を向上するために、比強度を幾分犠牲にしてマトリックスに Fe-Al、Ti-Al、Ni-Al 系金属間化合物基複合材料の研究が遂行されている。坂本らは δ -Al₂O₃ 繊維 (直径 3 μ m、長さ 300 μ m、97% Al₂O₃) を吸引法で体積率 10~35% のプリフォームを作り 1100°C に予熱して、1600°C の FeAl

を雰囲気制御中でスクイズキャストを行い、Al₂O₃/FeAl 複合材を得ている。この組織を図 3 に示すが、比較的均一で粒内にも強化材も存在し、その圧縮降伏応力は 700~2000 MPa にのぼる。

Nourbakhsh は連続 Al₂O₃ 繊維 (Fiber FP) や α -Al₂O₃+20% ZrO₂ 繊維 (PRD-166) と Ti 合金 (Ti-48% Al-1% Mn) や各種金属間化合物 (TiAl, Fe₃Al, Ni₃Al など) との複合材をスクイズキャストによって作った。プリフォームの繊維体積率 (V_f) を約 60% とし約 1600°C に予熱し、Ti 合金マトリックスの場合は溶湯温度を 1700°C として、1.5~2.8 MPa の圧力で溶湯を侵入させている。この際、過大な圧力は繊維と繊維を焼結させるので、濡れ角を小さくするコーティングを行って、低圧力浸透に成功した。Al₂O₃/Ti₃Al 系は反応が起こり、界面に多数の転位を形成するが、Al₂O₃/Ni₃Al では全く反応が起こらない。後者では界面の接合を確保するため、若干の Ti を添加す

図3 高融点マトリックス材のスクイズキャスト法による MMC の組織

(坂本満氏の好意による。 δ -Al₂O₃/Fe-42.72 at% Al, 溶湯温度 $T_a=1600^\circ\text{C}$, 繊維温度 $T_f=1100^\circ\text{C}$, $p=49$ MPa)

る必要があるという。このようにして得られた PRD-166/ Ni_3Al 基合金複合材料の引張強度は 1000 $^{\circ}\text{C}$ において約 230 MPa 値が得られている¹⁵⁾。これらの耐熱性 MMC はガスタービンの中・高圧域の静動翼や次世代の宇宙往還機への使用が想定されており、今後複雑な形状の耐熱部品への展開が期待される。我が国でも 1990 年から超耐環境性先進材料研究制度において、Ti-Al 系および Nb-Al 系金属間化合物基複合材料の製造および特性評価研究が行われ、しだいに成果が得られているところである。

4 新規な MMC の製造法

従来 MMC の主な製造法として、スクイズキャスト法、ホットプレス法、粉末法があり、繊維の長短、マトリックス金属の融点の高低あるいは繊維とマトリックス適合性の良否によって製造法は選択され利用されてきたが、それぞれ一長一短があるので、さらに次のような新しい手法が追求されている。

4・1 無加圧浸透法

スクイズキャスト法は FRM の実用製品を生み出しているが、最終加圧圧力として 49~98 MPa の高い圧力を必要とすることが、大型製品を作るときの大きな制約となっている。そこで外部から圧力をかけないで繊維成形体に溶湯を浸透させることが望まれる。

PRIMEX (Pressureless Metal Infiltration) プロセス^{17), 18)}は、セラミック繊維や粒子 (SiC , TiB_2 , MgO , Al_2O_3 , AlN など) からなる多孔質のプリフォームに、Mg を含有する 750~900 $^{\circ}\text{C}$ の Al 合金に窒素を含有する雰囲気中で接触させて、溶湯を浸透させる方法である。浸透の原動力としては、雰囲気と溶湯の反応を利用して濡れ性を改善することにある。 Al_2O_3 粒子と 4.5% Mg を含む 5056Al 合金を N_2 雰囲気中で無加圧浸透させ、得られた MMC を X 線回折した結果によれば、Al, Al_2O_3 の他に MgAl_2O_4 , AlN のピークが同定される。後者の反応による生成が Al_2O_3 粒子の Al 溶湯との濡れ性を著しく向上させると考えられる。

また、炭素繊維や SiC 繊維に K_2ZrF_6 処理をして Al 溶湯に浸漬するだけで MMC を得る方法は、フッ化物形成による Al_2O_3 表面被膜の溶解、発熱反応、新しい液相形成により、Al 合金の繊維への濡れが促進する現象を利用したものである。今後、繊維の劣化が防止できれば、有望な無加圧浸透法となる。

ローレンツ力を利用した Al 溶湯の繊維成形体への浸透法は、溶湯に強力な高周波電磁パルスを与えて、溶融金属中に発生した渦電流と磁場との相互作用により、溶湯を繊維の隙間に高速充填させる方法²²⁾である。雰囲気は常圧でよく、外部から何ら圧力をかけることなく浸透が達成されるので、大型製品の製造に応用できる可能性がある。

4・2 反応スクイズキャスト法

この方法は、繊維成形体と溶湯との反応を積極的に利用する^{23)~26)}ところに特色がある。まず、セラミック繊維成形体の中に、溶湯と反応して有用な化合物を生成するような酸化物や金属の粉末を均一に分散させておく。Al 合金マトリックスの場合は TiO_2 , NiO , Nb_2O_5 などの酸化物や Fe, Cu, Ni, Nb などの金属粉末が組合わせ材となる。このような繊維成形体を用いて通常のスクイズキャストを行うと、図 4 のようなプロセスを経て、繊維で強化されたマトリックス金属の中に金属間化合物が分散した組織を得ることができる。例えば TiO_2 粉末や Ni 粉末に Al 溶湯を利用すると、発熱をともなった下記のような反応が起こる。

この際、生成した Al_2O_3 や金属間化合物はマトリックスの高温強度の向上と耐摩耗性・耐凝着性の向上に役立つ。 TiO_2 と溶融 Al との反応を調べるために、平均粒径 0.3 μm の TiO_2 (ルチル型) からなる体積率 40% のプリフォームを作り、中間温度条件 (溶湯温度 $\approx 800^{\circ}\text{C}$, プリフォーム温度 $\approx 375^{\circ}\text{C}$) でスクイズキャストを行うと、最表面の数 10 μm は Hv 210 程度の硬さ、それより内部は約 Hv 1100 の均質な複合材料が得られる。この組織を観察した結果を図 5 に示す。同図 (a) には表面に薄く約 10 μm 程度の層が見られる。ここを拡大したのが (b) で軟質層は中央部の微粒子の

図4 反応スクイズキャストプロセスの概要

図5 40% TiO₂ (ルチル型)/Al 複合材の光学および走査電子顕微鏡写真

(a): 浸透界面からの組織の光学顕微鏡写真, (b), (c), (d) および (e): 図(a)におけるそれぞれ b, c, d および e 位置の拡大組織, (f): 内部の拡大組織

層である。(a)のなかの c および d 部の拡大組織をそれぞれ(c), (d)に示す。(c)と(d)では粒子の大きさや分布はほぼ同一ながら、形態は異なっており、(d)は丸みを帯びた球状の粒子なのに対し、(c)は殻があるように観察される。(c)の部分は表面の軟質層より内部へ約 200 μm 程度の厚さの層となっている。さらに内部の e 点では丸みを帯びた棒状の析出物がほぼ一様に分布しており、さらに内部(f)では、この析出物が大きく成長しているように観察される。表層の b 部を EDX で分析したところ、複合材の表層の部分には Ti はほとんどなく、酸素(O)の濃度が高く、Al も存在することからアルミナになっていることが推定される。すなわち、この表層は Al₂O₃/Al の複合材となっていると考えられる。この表層より内部では Al, Ti, O が存在しており、X 線回折によると Al₃Ti および α-Al₂O₃ と少量の AlTi₃ から構成されているこ

とが分かった。そして EDX で点分析すると析出物は Al と O だけが検出され、マトリックスは Al と Ti だけが検出された。これらのことから前者は α-Al₂O₃ であり、後者は Al₃Ti を主体とした金属間化合物であることが分かった。以上の分析から、スクイズキャストによって Al-Ti 金属間化合物の地に微細な α-Al₂O₃ がほぼ均一に分布している複合材料が調製できることが判明した。この現象を利用して、20% SiCw + 5% TiO₂ + 5% Ni (V, %) のプリフォームに工業用純 Al をスクイズキャストして得た MMC は、図6に示すように 400°C においてなお 320 MPa の曲げ強さを有した。20% SiCw のみで強化した従来の Al 合金基 MMC の 250°C における強度は約 300 MPa で、新しい MMC では 400°C においてその強度が保持され、大幅に高温強度が改善される。この方法は、使用目的に応じて局所的に MMC の性能を調整する手法として

図6 反応スクイズキャストによるMMCと従来のMMCとの曲げ強度の比較

注目される。

4・3 アトマイズ共堆積法

火炎溶射あるいはプラズマ溶射の際にマトリックス金属と強化材粒子とを混合させて飛ばし、基板上に堆積させてMMCを作る方法はごく一般的である。しかし、この方法ではMMCが多孔質となり、高い強度が得られない難点があった。アトマイズ共堆積法⁽²⁸⁾は、図7にその概要を示すように、マトリックス金属をアトマイズした後、飛散の途中で強化材粒子を射出し、半凝固のアトマイズ粒子に混入させるプロセスとなっている。強化材粒子を射出するガスと水冷基板によって複合粒子を急冷凝固させるのもこの方法の特徴となっている。アトマイズ粒子は半溶融の状態では基板上に衝撃的に打ち込まれるため、比較的高密度のMMCが製造できる。

4・4 半溶融チキンモルディングプロセス

Mgは軽いので軽量部材として有用な金属マトリックスであるが、高温で空気中の酸素と激しく反応し、溶解作業など取り扱いに危険が伴うので、我が国での使用量は少ない。ところが、MgはFeとほとんど反応しないので、金型などを用いて溶融Mgから空気を比較的容易に遮断することができる。半溶融状態から成型までを密閉したMg基MMCの製造プロセスは、生産性と造形性にすぐれる他に安全であり、作業環境が清潔に保たれるから、将来の製造法として有望である。図8はこのようなプロセスの一例を示したもので、原料は10 μ m程度のB、B₄C、SiCなどの粒子を混合したMg合金のペレットである。このペレットは加熱帯で約580°Cに熱せられたのち、固液共存状態で金型内に射出成形される。急冷されるのでいわゆるデンドライト組織は出現しない。すでにMg合金基MMCでは、20% SiCp/AZ91および15% Al₂O₃/AZ91において、それぞれ400 MPaおよび305 MPaの引張強さならびに70~73 GPaの引張弾性率が得られているので⁽³⁰⁾、今後ディスクドライブのヘッドアーム、ヘリコプタ用トランスミッションケース、ソーラセル、家庭電化機器、レクリエーション用品などへの用途が期待できる。

4・5 DIMOX プロセス

DIMOX (Direct Metal Oxidation) プロセスは⁽³¹⁾、雰囲気ガス-溶融金属間の反応とその生成物を利用して複合材料を作るもので、その概念図を図9に示す。セラミック繊維や粒子からなる製品形状のプリフォームをAl溶湯上で900~1400°Cの温度で酸化させると、

図7 アトマイズ共堆積法によるMMC製造法の概要

図8 半溶融チキソモルディングプロセスによる Mg 基 MMC の製造法の概要

図9 Al 溶湯の直接酸化によって $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 複合材料を製造する DIMOX 法の概要

Al 溶湯はブリフォーム中に浸透しながら Al_2O_3 に変化し、セラミック質マトリックスの複合材ができる。³²⁾ この場合、反応を進行させるために溶湯に適量の Mg または Si を添加することが必要である。^{18), 33)} 適当な条件を選べると $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系では一日に 3.8 cm ほど成長させることができる。

4・6 XD プロセス

XD プロセスは³⁴⁾ PRIMEX プロセスや DIMOX プロセス（両方を総称してランキサイドプロセスと呼ばれる）と違って、正味形状の複合材製品を作るのではなく、鍛造や圧延用の高性能素材を自己伝ば反応合成によって作る方法である。プロセスの詳細は報告されていないが、Ti, Al, B あるいは Ni マトリックスと強化材を混合して、加熱反応させ、ほう化物、炭化物、窒化物を微細に析出させた金属基または金属間化合物基の複合素材を作ろうとするものである。出発原料や

強化材には非常に多くの選択があるといわれている。このプロセスで作った、Ti-45% Al+7.5 vol.% TiB_2 複合材は 800°C において 710 MPa にもおよぶすぐれた引張強度を持ち、³⁴⁾ 高温材料として有望である。

5 MMC の 将 来

MMC の用途としては、長繊維強化系は航空宇宙用が中心となり、一部が医療、健康、娯楽用品に利用されるであろう。極超音速旅客機では耐熱プラスチック基複合材料が使用されるが、21世紀中ごろと予想される宇宙往還機では MMC が必要とされている。長繊維系の代表的な MMC は B/Al であり、膨大なデータがすでに集積されている。近年開発されている高性能な C 繊維を Al 合金や Mg 合金とうまく複合化できれば、理論的には B/Al の特性をはるかに超える高比強度あるいは高比剛性の MMC が誕生するので、今後の研究課題となる。C/Al や C/Mg 複合材は、高性能プラス

チック基複合材料のキャッチアップに対して、より高温に耐えることとマトリックスが塑性変形するために応力集中が緩和できることの点において、差別化ができるであろう。短繊維強化系は何といても経済性があるので、自動車のエンジンやパワートレイン周辺部品、事務機械、家庭機械、産業機械などに、最適設計が行われるにつれて、用途を見つけていくであろう。

MMC としては、当面 600~1200°C での高温使用性能を向上させること、すなわち、耐熱性の高い繊維の開発と耐熱マトリックスの適用が将来の大きな課題となっている。マトリックスとして、各種 Ti 合金、金属間化合物分散基 Al 合金、Fe-Al, Ti-Al, Ni-Al, Mo-Si, Nb-Al などの金属間化合物があげられる。耐熱性に加えて長時間の熱間安定性、熱サイクル特性の評価が必要となってくる。ここでは界面の制御が特に重要となり、バリヤーコーティング材の開発や応力緩和のための界面シース材の適合性研究が必要となる。

MMC の製造法としては、高温においても安定な界面をもつ、そしてよく制御された繊維配列をもつ高性能長繊維系の MMC の製造法と、造形性、量産性、経済性にすぐれた短繊維系の MMC の製造法の追求に二極分化していくと考えられる。前者では、CVD プロセスや減圧プラズマプロセスの利用、HIP の適用などが考えられ、後者では無圧力浸透プロセスや In Situ 複合材の発達が予想される。

MMC の利用技術の進展は、MMC の製造技術、異方性設計技術、二次加工技術および品質保証技術に依存することは自明のことであるが、大局的に見て広汎に実用するためのイニシアティブは MMC を使うことの必然性いわば問題解決の強いニーズの発掘にある。ニーズの掘り起こしとその啓蒙は MMC 利用技術の将来の姿の一つである。

6 おわりに

MMC の現状と将来の方向について述べた。MMC のなかで、Al 基 MMC の研究は以前に比べると近年は低調になってきた。一般的製造法と特性が解明され、材料として成熟してきたこと新素材ブームの衰退によるものと思われるが、MMC 応用の潜在ニーズは非常に高いものがあり、用途開発はますます進むと考えられる。筆者としては、Al 基 MMC が、軽量化による省エネルギーと環境浄化を求めている行政等の先導的使用あるいは新しく設計製作される機械での採用など、実際の使用経験を積んで工業材料としての役割を地道に果たしていくことを期待している。

参考文献

- 1) 牧 広編集, “次世代複合材料技術ハンドブック”, 293-503 (1990) 日本規格協会
- 2) D. W. Petrasek and J. R. Stephens, AGARD Conf. Proc. No. 449, 20. 1 (1989).
- 3) 福永秀春, “ウィスカー強化金属, 極限環境用耐熱複合材料”, 25-35 (1990) 日本金属学会
- 4) S. B. Lasdy, Ind. Heat, 57-12, 19 (1990).
- 5) K. Upadhy, J. Metals, 44 (5), 15 (1992).
- 6) 末永高弘, 鋳物, 64, 881 (1992).
- 7) 大木島純, 小栗 彰, 横井 徹, 日本金属学会報, 31, 324 (1992).
- 8) 山田銃一, ニューセラミック, 5-7, 45 (1992).
- 9) たとえば, 香川 豊, 八田博志, “セラミックス基複合材料”, 29 (1990) アグネ承風社
- 10) 今井義一, 武田道夫, 市川 宏, 第 4 回超耐熱環境性先進材料シンポジウム講演集, 295 (1993).
- 11) 北村孝雄, アルトピア, 20 (8), 47 (1990).
- 12) 坂本 満, 九州工業技術試験所, 検討会資料, 1992. 7. 24, 1-3.
- 13) S. Nourbakhsh, F. Liang, and H. Margolin, Met. Trans. 21A, 213 (1990).
- 14) N. S. Stoloff and D. E. Alman, Intermet. Matrix Compo., 31 (1990) Symp. on Intermet. Matrix Compo. '90, San Francisco, California
- 15) S. Nourbakhsh, W. H. Rhee, O. Sahin and H. Margolin, Mater. Sci. and Eng., A153, 619 (1992).
- 16) 次世代金属・複合材料研究開発協会, “第 4 回超耐熱環境性先進材料シンポジウム講演集” (1993) 日本産業技術振興協会
- 17) M. K. Aghajanian, M. A. Rocazella, J. T. Bruke and S. D. Keck, J. of Mater. Sci., 26, 447 (1991).
- 18) P. Xiao and B. Derby, Br. Ceram. Proc., No. 48, 153 (1991).
- 19) 鈴木 鼎, 竹内 庸, “金属系複合材料のプロセシング”, 17 (1993-2) 日本金属学会
- 20) S. N. Patankar, V. Gopinathan and P. Pamakrishnan, J. Mater. Sci. Lett., 9, 912 (1990).
- 21) P. G. Karandikar and T. W. Chou, Sympo. “Fundam. Relatsh. Micro. Mech. Prop. of MMC”, 59 (1990) TMS
- 22) R. M. Andrews and A. Mortensen, Mater. Sci. and Eng. A, 144, 165 (1991).
- 23) H. Fukunaga, X. Wang and Y. Aramaki, J. Mater. Sci. Lett., 10, 23 (1991).
- 24) 福永秀春, ヨー・グァン・キート, 粉末および粉末冶金, 39, 197 (1991).
- 25) I. Horsfall and S. S. Cundy, Ceram. Eng. Sci. Proc., 13, 605 (1992).
- 26) H. Fukunaga and X. Wang, Proc. of the 6th Int. Conf. Mech. Behavior of Mat. ICM-6, Vol. 3, 163 (1991) Kyoto, Japan
- 27) 土取 功, 福永秀春, 軽金属, 43, 26 (1993).
- 28) T. S. Srivatsan and E. J. Lavetnia, ASME PED, 49, 197 (1991).
- 29) R. F. Decker, R. D. Carnahan, R. O. Bradley, P. S. Frederick, W. J. Mihelich, L. D. Thompson and S. J. C. Jone, Proc. World Magnes Conf., Vol. 47, 106 (1990).
- 30) M. O. Pekguleryuz, Proc. CANCOM '91, 3C11 (1991).
- 31) C. R. Kennedy, “Advanced Structural Inorganic Composites”, Edited by Vincenzini, 691 (1991) Elsevier Science Publisher B. V.
- 32) A. W. Urquhart, Mater. Sci. and Eng. A, 144, 75 (1991).
- 33) S. C. Khatri, M. J. Koczak, T. Chou and Y. Kagawa, Ceram. Eng. Sci. Proc. 13, 485 (1992).
- 34) K. S. Kumar and J. D. Whittenberger, Mater. Sci. Technol., 8, 317 (1992).