金属・無機系先進材料の研究開発とその課題*

平 野 一 美^{*1}

Current R & D Trends of Advanced Metallic and Inorganic Materials and Its Technical Problems

Kazumi HIRANO

Key Words: Advanced Structural Materials, Fracture Mechanics, Ultra-high Temperature Materials, Composite Materials, Intermetallic Compounds, Functionally Gradient Materials, Materials Testing Methodology

1. はじめに

先端技術を支えるキー・テクノロジーとしての先進材料の研究開発は近年ますます盛んとなり、且つ多岐に渡っている。航空・宇宙の分野を例にとっても材料の多機能化と耐極限環境性を旨として新金属から複合材料系に至る先進材料の研究開発が積極的に進んでいる。特に、超耐熱性および熱防衛性に優れた軽量高強度材料は航空・宇宙の開発計画を左右するものとして、最も重要な材料として位置付けられる〔図1^(*)参照〕。

一方、機械・構造材料としての先進材料の研究開発の成否は強度と靱性、強度と耐久性のこの二点をいかに両立させるかにかかっている。耐久性についても、先進材料の研究開発の本格化とその成熟度の上昇に伴い、あるいは材料の長期的信頼性の確保とその用途拡大を図る上でその重要性が認識されつつある。特に、航空・宇宙機器の一次構造部材への適用を考えると、超高温下におけるその構造健全性を確保する観点から損傷許容性の評価は重要かつ緊急の研究課題と考えられる。さらに、それに関連して地上模擬実環境試験を含む実環境評価試験の重要性がますますクローズ・ア

図1 航空・宇宙用先進構造材料の耐用温度(予測)

* 原稿受付 平成4年2月3日。

^{*1} 正員, 工業技術院機械技術研究所 (●305 つくば市並木1-2)。

ップされている。しかしながら、基本的力学特性を始めとする超高温領域における評価試験技術に関する研究開発は緒についたばかりであり、開発課題は山積している。

ここでは現在進められているわが国の、著者が関係する2, 3の先進構造材料関連のナショナル・プロジェクトを取上げ、新金属・無機系先進構造材料の研究開発を展望するとともに、最近の破壊力学特性評価研究について紹介しながら、特性評価のみならず材料設計・プロセス技術開発さらにはその実用化を図る観点からも重要な損傷許容性の評価に関連する強度問題さらには実環境評価試験を含む評価試験技術の研究課題等についても触れたい。

2. 先進構造材料の研究開発の動向

2.1 ナショナル・プロジェクト 先進構造材料の研究開発に関連するわが国のナショナル・プロジェクトとして、通産省工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発制度と科技厅の科学技術振興調整費によるものがある。前者の「複合材料」プロジェクトにおいて、昭和63年度まで高分子および金属系複合材料の研究開発が進められた⁽²⁾。引続き、平成元年度から8年間に渡る「超耐環境性先進材料」プロジェクトがスタートした⁽³⁾。金属間化合物およびそれをマトリックスとする複合材料ならびに耐酸化性コーティングを含むカーボン/カーボン複合材料の研究開発が産学官の連携のもとに積極的に進められている⁽⁴⁾。また、「ファインセラミックス」プロジェクトも10年間にわたって進められている⁽⁵⁾。引続き、セラミックスの欠点を補い、高次

微構造制御による構造(材)と機能(材)の融合を目指す「超信頼性・無機融合材料」プロジェクトも計画されている。

後者の「傾斜機能材料」プロジェクトにおいて、日本で生まれた新しい材料設計の概念に基づき、連続組織制御によるセラミックス/金属、セラミックス/セラミックス系の超耐熱性、熱防御性に優れた新しい材料開発が昭和62年度から5年計画で進められた⁽⁶⁾。平成4年度からラウンドIIの研究開発が計画されている。

2.2 開発目標と性能向上の予測 スペースプレーン用候補構造材料および極低温タンク材料について、比強度-温度関係における現状値とナショ・プロ等における中・長期開発目標に見られる性能向上の予測値がどのような位置付けにあるかを図2に示す⁽¹⁾。スペースプレーンの設計概念が成立するためには機体構造/極低温タンク材料ともに少なくとも現状の1.3倍程度の材料性能値が必要とされる(図2中斜線部領域で示す)。

高分子系複合材料では、現状値で十分要求性能をクリアした材料が開発されており、中・長期目標の725 Kに向けての樹脂および炭素繊維の耐熱性、耐酸化性の向上が重要な研究課題である。

金属系複合材料では、SiC_{cvd}/RSP-Ti合金複合材料の開発によりほぼ中期目標値は達成可能と考えられる。また、長期目標の耐用温度1300 KではTiAl等金属間化合物系複合材料の開発が最も有力な候補材料といえる。

合金系ではRSP-Ti合金、チタン系金属間化合物とも、現状でも中期目標値に近い強度レベルにあり、開

図2 開発目標と性能向上の予測

発が進展すれば中期目標値は達成可能と予測される。むしろ二次加工技術の開発が実用化の鍵である。長期目標の達成はニオブあるいはモリブデン系等高融点金属間化合物の開発にかかっているが、未だ両材料とも基礎研究段階であり、今後成形加工性を含めた製造プロセス技術の開発が必要である。

1500 K を超える超高温領域での候補材料はセラミックスおよびセラミックス系複合材料であるが、単体セラミックスについての開発目標値は構造材料として、現状値、予測値と比べ相当高レベルな値が設定されておりギャップが大きい。これはセラミックス特有の引張強度、靱性の低さに起因するものであるが、この目標値に到達するためには現在基礎研究段階で提案されているナノ複合材料、ウイスカ強化複合材料などの革新的技術の導入が必要と考えられる。

耐熱構造材料として最も有望視されているのが長繊維強化セラミックスであり、すでに炭素繊維/SiC、SiC 繊維/SiC で実用化されている。二次元強化材では構造材料の目標値レベルに到達可能と予測されるが、そのためには SiC 繊維に代表される現在のセラミックス繊維の耐熱性向上が最重要開発課題である。また、長期目標値に到達させるためには三次元強化構造での特性向上が必要であり、耐熱セラミックス繊維の性能向上による繊維開発目標値の達成が重要である。

C/C 複合材料は現状レベルでも強度的には中期目標値に近いレベルに有り、予測値からみて長期目標達成の可能性は大きい。しかし耐酸化性をいかに解決するかが最も大きな開発課題であり、複合材料と炭素繊維の耐酸化性コーティング技術の開発が鍵である。

3. 金属系複合材料

アルミニウムやチタニウム合金をウイスカやセラミ

図 3 高温強度の結晶粒径依存性の模式的説明

ックス連続繊維で強化した金属系複合材料についての基本的力学特性および破壊力学特性評価研究については紙面の都合上割愛させていただく。著者らの一連の研究⁽⁷⁾⁻⁽²¹⁾を末尾に掲載したので参照願いたい。なお、後述する研究開発の課題とも関連する評価試験法の標準化については、過去5年間にわたる共通試験等の実施により、現在、精力的に進められている^{(22),(23)}。また、VAMAS プロジェクトによる国際的な標準化のための共同研究も計画されている。

4. 金属間化合物

金属間化合物は試験温度とともに強度が上昇する逆温度依存性を有し、耐熱構造材料としては極めて有望である。しかしながら金属間化合物に共通する属性として、破壊靱性が極めて小さく、材料の信頼性を確保する上で致命的な欠点を有している。この脆さを克服して高強度・高靱性化をいかに達成するかが耐熱性に富む、新しい先進構造材料としての金属間化合物の研究開発の成否を握っている。

4・1 高温破壊強度特性⁽²⁴⁾ チタン系金属間化合物について高温強度の模式的説明を図3に示す。顕著な結晶粒径依存性が認められ、粗い結晶粒径では逆温度依存性を示し、試験温度とともに強度が上昇する。これに対して細かい結晶粒径では逆温度依存性をほとんど示さず、試験温度の上昇とともに強度は一樣に低下する。すなわち、結晶粒径が小さくなればなるほど最高強度を示す温度が低温側に移動し、ついには強度の逆温度依存性は消失する。この結晶粒径依存性についてはクリープ特性も関与している。

図 4 破壊靱性と強度の相関性

4.2 破壊靱性と強度の相関性⁽²⁵⁾ 破壊靱性と曲げ強度の関係を、セラミックスや後述する傾斜機能材料やC/C複合材料との比較において図4に示す。TiAlの破壊靱性は強度の上昇に伴い低下しており、一般の金属材料と同様の傾向を示している。主たる高靱化メカニズムは塑性変形能であり、熱処理などによる塑性変形を抑えることによる強度の向上は破壊靱性の低下をもたらす。したがって、加工熱処理等を含めて微視組織制御による高強度化に際してはこの点を十分認識した上での材料設計が望まれる。

4.3 繊維強化金属間化合物 NASP計画に関連して米国においてセラミックス繊維強化金属間化合物(IMCs)の研究開発が盛んになされている。代表的な材料系としてSiC_{CVD}/Ti₃Al, TiAlやXDTMプロセス法によるTiB₂/Ti₃Al, TiAlなどが挙げられる。高温強度、破壊靱性、環境温度および疲労き裂進展特性等の広範囲にわたる諸特性が調査され、耐熱合金や従来の金属系複合材料と比較して高温における優れた強度、破壊靱性ならびに耐疲労性を有していることが明らかにされている⁽²⁶⁾。

IMCsの損傷許容性の向上に関連する最近のトピックスの一つとして、金属繊維あるいは延性のある金属相により強化された金属間化合物の研究開発が挙げられる。疲労き裂進展の下限界値近傍においてTiNb繊維によりTiAlの疲労き裂進展抵抗がTi₃Alと比較して大幅に向上することも示されている⁽²⁷⁾。

5. 傾斜機能材料

傾斜機能材料(Functionally Gradient Materials)はその超耐熱性および熱防御性の点からスペースプレーンなどの次世代航空機の耐熱構造およびエンジン材料として注目されている。組成傾斜化により傾斜機能材料を創製するためには組成比が異なる無傾斜材(以下NonFGMsと略記)の諸特性が基礎となる。

5.1 高温強度特性^{(28)~(31)} 組成比が異なるNonFGMsの破壊強度特性は創製プロセスに強く依存し、セラミック/金属、セラミック/金属間化合物およびセラミック/セラミック系で一般的に異なる傾向を示す。セラミックス/金属系NonFGMsについて、曲げ強度の組成比依存性の模式的説明を図5に示す。反応を含む各成分間に相互作用がなく、微視組織等に影響を及ぼしあわない場合、金属相の体積含有率の上昇に伴い強度が低下する、いわゆる欠陥支配型の強度特性を示す。この理由として相対密度が上がらず欠陥等が内在しやすいことおよびセラミックスに比較して軟らかい金属相(粒子)が欠陥として作用するためと考えられ

る。これに対して、金属マトリックスにセラミック相(粒子)が分散していると考えられる金属リッチな範囲においては粒子分散強化型の強度特性となり、セラミックの体積含有率の増加にともない強度は上昇する。すなわち、強度に極大値、極小値が現れるW字型の強度特性を示す。一方、ガス圧燃焼焼結法のように各成分間に相互作用があると、セラミックス/金属系NonFGMsの一般的傾向とは異なり逆V字型特性を示し、ある中間組成比で強度が最大値となる。比較的高密度化が図られており欠陥支配の強度特性が現れないこと、および強度の結晶粒径依存性さらには残留応力効果などによると考えられる。

セラミックス/金属間化合物系NonFGMsの場合、定性的にはセラミックス/金属系と同様にW字型特性を示している。

SiCとCに代表されるCVD法を基本として創製されるセラミックス/セラミックス系NonFGMsの場合、定性的にはセラミックス/金属系と同様にW字形特性を示している。強度特性を支配すると考えられる微視組織の密度にかなりの差異があることと、針状成長組織等に起因する顕著な異方性が認められることを特徴としている。

5.2 地上模擬実環境評価試験⁽³²⁾ 熱衝撃、熱疲労および高温度落差試験等地上模擬実環境評価試験も実施されている。最近材料設計部門では、最適傾斜組成のコンピュータ・シミュレーションに際しての材料の非弾性効果を考慮する必要性が指摘されている⁽³³⁾。耐熱性と強度特性の両立を目指した材料設計の指針を確立する観点からも重要であると思われる。

図5 曲げ強さの組成比依存性の模式的説明

6. カーボン/カーボン複合材料

真空あるいは不活性ガス雰囲気下における C/C 複合材料の強度は試験温度とともに上昇し、耐熱材料としての潜在的な能力はよく知られている。したがって、C/C 複合材料を超耐熱構造材料として生かす上で炭素繊維自身の耐熱性の向上とともに耐酸化性コーティング技術の開発が鍵である。

6・1 超高温破壊強度特性⁽³⁴⁾ PAN 系二次元 C/C 複合材料 (2 DC/C と略記) について、四点曲げによるシェブロン・ノッチ (CN) 法に基づく破壊靱性試験によれば、いずれの材料においても試験温度の上昇に伴い、 K_{Ic} は増大する。上述のとおり曲げ強度も増大するから、結果として図 4 に示したとおり、モノセラミックスと同様に、曲げ強度の上昇にともない K_{Ic} が上昇する、いわゆる欠陥支配型の破壊強度特性を示す。しかも強化繊維によるき裂進展阻止効果により、モノセラミックスと比較して同一強度レベルにおける K_{Ic} は大きな値を示している。C/C 複合材料の特徴と考えられる。なお、 K_{Ic} には CN の形状・寸法への依存性が顕著に認められ、C/C 複合材料の K_{Ic} の評価試験法について今後の詳細な検討が必要である。

6・2 超高温疲労特性 研究開発の進展に伴い疲労特性についても研究がなされつつある。図 6 に NASP プロジェクトで開発中の耐酸化性コーティングを施した 2 DC/C の超高温における基準化 S-N 曲線を示す⁽³⁵⁾。静的強度は温度とともに上昇するにもかかわらず疲労強度はさほど上昇せず、引張強度に対する疲労強度の割合は室温と比べてむしろ低下する。また、超高温における大気中とアルゴンガス雰囲気の疲

図 6 耐酸化性コーティングを有する二次元 C/C コンポの S-N 曲線

労寿命の比較から耐酸化性コーティング膜が十分に疲労に耐えることもわかる。

7. 評価試験技術の研究課題

7・1 超高温下の評価試験技術の課題 中・長期の開発目標さらには性能向上予測値に見られるように、航空・宇宙用先進構造材料には超耐熱性が期待されている。しかしながら、1300°C を越える超高温下における材料特性評価試験法についてはほとんど確立されておらず、特性データの普偏性を確保し、データ間の相互比較を可能にするためには試験装置及び計測技術を含む評価試験技術の開発・整備が急務である。特に、材料開発にインパクトを与えるのみならず、材料の信頼性をも確保し、その超高温域での用途拡大を図る上でも評価試験技術の研究開発は重要である。基本的力学特性評価に関連する共通基盤的技術開発の課題として、

- 超高温 (酸化性雰囲気を含む) 下の材料特性評価試験装置の開発・整備
- 微小および多数試験片を用いた迅速・高効率な特性評価技術の開発
- 超高温下における変位 (ひずみ) 計測, モニタリング技術の開発

などが挙げられる。

7・2 開発・整備した超高温材料評価試験装置⁽³⁶⁾

(1) 超高温材料評価試験装置 超高温下の材料強度特性評価装置の一例を図 7 に示す。クローズドループ方式の電気油圧式の材料試験装置、雰囲気制御超高温炉および超高温変位測定装置から構成されている。真空 ($\sim 10^{-5}$ torr.) および不活性ガス (アルゴン、窒素) 中、 $T \leq 2000^\circ\text{C}$ の超高温下において各種の破壊力学材料試験等が可能である。

(2) 超高温下のひずみ計測技術 試験片に突起

図 7 超高温材料強度特性評価装置の概観

部等ターゲット（超高温下では背視野との明度差を利用）を設けておき、荷重負荷によるターゲットの移動変化を高分解能 CCD カメラを用いて観察し、ターゲット重心間の変化を伸びとして計測する。本装置を用いれば、モニターテレビを介して試験片のマクロ的な変形・破壊挙動が直接観察できる利点もある。現在、これらの技術を用い、C/C 複合材料を始めとする超耐熱構造材料の引張荷重下の諸特性が評価されている。また、これら共通基盤の技術開発の諸課題を解消すべく超高温材料研究センターの整備が鋭意進められている⁽³⁷⁾。

7.3 機器・構造体の設計概念の確立 潜在能力に富む超耐環境性先進材料の特徴を生かし超耐熱・熱防衛性に優れた機器・構造体をいかに設計するか、いわゆる構造設計概念の確立も先進材料の損傷許容性の評価基準の明確化にかかっており、その意味において評価試験技術の研究開発の課題とも密接な関連があると思われる。

- 破壊力学特性の評価技術
- 損傷解析・モニタリング技術
- 損傷許容性評価技術
- 寿命・余寿命の非破壊評価技術

などの研究開発は重要かつ緊急の課題である。また、特性評価技術の研究開発を通して地上模擬実環境試験設備を含む評価試験機関の整備および材料設計のためのデータベースの構築等の研究開発支援体制の確立も必要である。

7.4 実環境評価試験の計画⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ 現在、実環境評価試験の一環として、アーク風洞加熱試験とともに回収型カプセルの大気圏再突入時における耐熱材料の実験が計画されている。耐酸化性コーティング膜の構造健全性の評価やその確保のための基礎概念の構築に向けて同計画への期待は大きくなっている。

8. 結 べ り に

現在進められているわが国の 2, 3 の先進材料関連のナショナル・プロジェクトを取上げ、航空・宇宙分野を中心とする新金属・無機系先進構造材料の研究開発の動向を展望するとともに、最近の研究例を紹介しながら損傷許容性の評価に関連する強度問題について述べた。先進構造材料の実用化とその用途拡大を目指す観点から、

—材料設計指針の策定—

—試験評価技術の開発とその標準化—

—先進材料を活かす機器・構造体の設計技術の開発—が重要である。本研究展望が何かのご参考になれば幸

いである。

本稿の破壊力学特性評価研究は次世代プロジェクトの評価技術の研究開発の一環として行っているものである。また、第 2 章は、日本航空宇宙工業会、スペースプレーン開発動向調査委員会の調査報告書を参照させていただいたものであり、委員ならびに関係各位に感謝する。

文 献

- (1) 平成 2 年度高度技術集約型産業動向調査 スペースプレーン開発動向調査報告書 (社)日本航空宇宙工業会 (1991-3), 301.
- (2) 次世代複合材料技術ハンドブック, 日本規格協会編 (1990-7), 5.
- (3) 通産省次世代産業基盤技術研究開発制度「超耐環境性先進材料」プロジェクト, 平成元年～8 年度.
- (4) 坂本, 超高温材料国際シンポジウム '91「たじみ」(1991-12), 14.
- (5) 通産省次世代産業基盤技術研究開発制度「ファインセラミックス」プロジェクト, 昭和 57 年～平成 4 年度.
- (6) 科学技術庁科学技術振興調整費「傾斜機能材料」プロジェクト, 昭和 62 年～平成 3 年度.
- (7) 平野・ほか 2 名, 機論, 55-501, A (1988-5), 910.
- (8) 平野・ほか 2 名, 日本複合材料学会, 昭和 63 年度研究発表講演会 (1988-5), 177.
- (9) Hirano, K., *Proc. of 4th Japan-U. S. Conference on Composite Materials* (1988), 633.
- (10) 平野, 滝沢, 機論, 55-511, A (1989-3), 373.
- (11) 平野・ほか 2 名, 日本機械学会第 67 期全国大会講演概要集, 890-50 (1989-10), 33.
- (12) 平野・中沢, 機論, 55-520, A (1989-12), 2427.
- (13) Hirano, K., and Sasaki, T., *Advanced Composite Materials, Proc. of 1st France-Japan Seminar on Composite Materials* (COMP'90), (1990-3), 115.
- (14) 平野, 機械の研究, 42-4, 5 (1990), 457, 591.
- (15) Hirano, K., Seto, S. and Kikuchi, M., *Achievement in Composites in Japan and the United States, Proc. Japan-U. S. CCM-V* (1990-6), 311.
- (16) 平野・ほか 3 名, 日本機械学会, シンポジウム—破壊と新技術—講演論文集, 900-50 (1990-8), 251.
- (17) Hirano, K., *Proc. of 4th Int. Conf. on Fatigue and Fatigue Threshold*, (1990-7), 863.
- (18) 平野, 日本機械学会材料力学講演会論文集, 900-86 (1990-11), 174.
- (19) Hirano, K. and Takizawa, H., *JSME Int. J., Ser. I*, 34-2 (1991-4), 221.
- (20) Hirano, K., *ibid*, 34-2 (1991-4), 234.
- (21) Hirano, K., *Proc. of 6th Int. Conf. on Mechanical Behavior of Materials*, Vol. 3 (1991-8), 93.
- (22) 平成 2 年度通商産業省工業技術院委託石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書 (複合材料分科会) (財)大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンター (1991-3).
- (23) Hirano, K., *to be presented at Japan/France Workshop on Mechanical Properties of Metal Matrix Composites Research*, (1992-2).
- (24) Hirano, K., *Proc. of Joint FEFG/ICF, Int. Conf. on Fracture of Engineering Materials and Structures* (1991-8), 679.
- (25) 平野・鈴木, 第 2 回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集 (1991-11), 185.

- (26) Larsen, J. M., Williams, K. A., Balsone, S. J., and Stucke, M. A., (Whang, S. H., ほか編), *High Temperature Aluminides and Intermetallics* (1990), 521-556.
- (27) Venkateswara Rao, K. T., Odette, G. R., and Ritchie, R. O., *Acta Metallurgica*, Vol. 39(1991).
- (28) 平野, 科学技術振興調整費「傾斜機能材料」昭和 62, 63 年度成果報告書, 傾斜機能材料研究会会報, No. 1, 傾斜機能材料研究会第 5 回ワークショップ(1989-3), 傾斜機能材料研究会会報 No. 5(1989-8)および第 3 回傾斜機能材料シンポジウム (FGM'89) 講演集 (1989-9) pp. 141.
- (29) Hirano, K. and Suzuki, T., *Proc. of 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials* (1990), 313-319.
- (30) 平野, 日本機械学会関西支部第 249 回講演会講演論文集, 904-3(1990-11), 94.
- (31) 平野, 日本機械学会材料力学講演会講演論文集, 910-71, A(1991-11), 405.
- (32) 第 4 回傾斜機能材料シンポジウム <FGM'91> (1991-10).
- (33) 若島・塚本, 文献(32)の 11 ページ.
- (34) Hirano, K., Achievement in Composites in Japan and the United States, *Proc. Japan-U. S. CCM-V* (1990-6), 39.
- (35) Bartlett, M. L., *Proc. of Int. Symp. on Ultra-high Temperature Materials '91 in Tajimi* (1991), 47-55.
- (36) Hirano, K., Suzuki, T., and Mastuno, K., *Proc. of 1st Int. Symp. on FGMs* (1990-10), 351-352.
- (37) 超高温材料研究センター関連資料.
- (38) 安次嶺・平田, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 8-4(1991), 152.
- (39) 森野, 超高温材料国際シンポジウム '91「たじみ」(1991-12), 23.