繊維強化複合材料の新展開

セラミックス強化アルミナイド

井上雅博* 菅沼克昭**

1. はじめに

Ni系やTi系のアルミナイドは、900~1300 Kの温度域において他の材料では得ることのできない高い比強度を示す可能性があるため、有力な次世代高温構造材料の候補として期待を集めている。また、Fe系アルミナイドについては使用可能な温度域が中間温度域(~1000 K)に限定されると考えられるが、資源的に豊富で安価な元素から構成されていることから米国を中心に実用化への検討が進められている。しかし、これらの金属間化合物の実用化は、室温域での靱性と高温域における強度や耐クリープ性などの改善なしには実現できない。このような課題を克服するために、合金設計によるアプローチに加えて、金属系あるいはセラミックス系の強化材との複合化が試みられてきた。その結果、様々なタイプの複合材料が開発され、多くの実験データが蓄積されてきているが、複合化による強靱化メカニズムについて詳細に議論した研究は意外に少なく、未だに複合材料設計の指針については不明確な点が多く残されているのが現状である。

複合材料の諸特性を解析する際には、複合則を基に議論することが多い。複合則では、複合材料の構成素材の特性の組み合わせによって複合材料特性を記述する。弾性率のように微細構造にそれほど敏感でない性質は複合則を用いて比較的精度よく記述できるが、強度や破壊靱性については事情が異なる。これらの特性は、繊維破断、界面剝離、繊維架橋等のメゾ領域での破壊現象⁽¹⁾が重畳することによって決定される

ので、構成素材の特性のみを用いた単純な複合則を用いて正確に記述することは困難である。しかし、最近では、複合材料の破壊の素過程が解析されるようになり、その強度特性を構成素材の特性と界面せん断強度などのパラメータを用いて議論することが可能になってきた⁽¹⁾⁽²⁾。これらの解析の結果、複合材料の強度特性は、マトリックスの破壊特性にも大きく依存していることが明らかになっている。したがって、遷移金属アルミナイドのような金属間化合物をマトリックスとする複合材料を設計する際には、マトリックス自体の特性を十分理解し、その特性に合わせて複合化の方針を考えなくてはならない。一口に金属間化合物と言っても、金属的な特性を示すものからセラミックスに近いものまで多種多様の化合物が存在する。また、金属間化合物の中には、降伏強さの逆温度依存性などの特有の機械的挙動を示すものも少なくないため、マトリックス特性の制御が複合材料設計において特に重要な意味を持つと考えられる。そこで本稿では、セラミックス連続繊維を強化材として用いたFeAlおよびNiAl基複合材料を例として、アルミナイド基複合材料の強度特性とマトリックス化合物の破壊特性の関連性について考察したい。

2. 遷移金属アルミナイドの性質

まず、マトリックスとして用いるアルミナイドの機械的特性について簡単に触れておく。遷移金属アルミナイドなどの金属間化合物の強度特性を考察する際には、当然のことなが

* 大阪大学助手；産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1)

** 大阪大学教授；産業科学研究所

Mechanical Properties of Ceramic Fiber Reinforce Aluminide Matrix Composites; Masahiro Inoue, Katsuaki Suganuma (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: *intermetallic matrix composites, continuous ceramic fibers, iron aluminide, nickel aluminide, fracture properties, material design*
1997年12月18日受理

ら、材料特性と結晶構造との関連性を議論することが基礎となる。また、金属間化合物中の転位は通常の不規則合金の場合とは異なり、独特の性質を持っている。規則格子中の転位は2本対(規則格子転位対)になって運動する。そして、この転位対の間に生成する面欠陥(逆位相境界)の性質が化合物の変形挙動や強度特性に対して大きく影響を及ぼすことになる。アルミナイドなどの金属間化合物の機械的特性は、このような規則格子転位対の運動をもとに解析されている。

逆位相境界のエネルギー(APBエネルギー)は、規則格子転位対の運動に対する抵抗の大きさを表すパラメータであるが、この抵抗の大きさは格子内の原子間ポテンシャルの状態によって決まっていると考えられる。最近では電子論⁽³⁾に基づく結合状態のシミュレーションが精力的に行われるようになり、様々な金属間化合物における化学結合状態が明らかにされつつある。例えば、FuとYooはNiAlとFeAlの格子中の電子状態について第一原理シミュレーションを行った⁽⁴⁾。この2つの化合物はともにbcc構造を基礎とするB2型の結晶構造を有するが、結合形成に関与する電子の空間分布は全く異なっている。これらの化合物中では、Alの3p軌道とNiあるいはFeの3d軌道が強く重なり合うことにより混成軌道が形成され、さらにAl原子から遷移金属原子への電荷移動によって結合が形成される。両者の化学結合の状態を比較すると、FeAlではFeサイトとAlサイトの間の結合性軌道の電子密度が高くなっているのに対して、NiAlの場合にはNiサイトの位置に電子密度の高い軌道が球状に広がっており、イオン結合性の高い電子状態になっている。FuとYooは、この電子状態の違いがそれぞれの化合物特有の性質を発現させる原因となっていると結論している。すなわち、NiAlは高いイオン結合性のためにAPBエネルギーが高くなり、本質的に塑性変形を行うことが困難となる。また、FeAlでは方向性を有する結合軌道の効果により高いへき開強度と〈111〉すべりによる延性が発現する。また、これらの化合物の強度特性は量論組成からの組成のずれによって生成する構造欠陥⁽⁵⁾や凍結空孔⁽⁶⁾などの効果によって敏感に変化することが知られているが、この強度の変化は格子欠陥が生成することに伴う局所的なポテンシャルの変化に起因していると考えられる。

一方、アルミナイドの靱性は、全ラメラ組織のような特殊な針状組織を有するTiアルミナイド⁽⁷⁾などの一部の例外を除いて、き裂先端での塑性変形能によって支配されており、延性と破壊靱性の間には相関関係がある。したがって、〈111〉すべりによる変形が可能なFeAlは、本質的には高い破壊靱性を示す能力を持っているはずである。ところが、Fe-40原子%Alの強度試験を大気中で実施した場合には、それほど大きな延性や破壊靱性は発現しない。この脆性の主な原因は大気中に存在する水分によって誘起される環境脆化⁽⁸⁾である。この環境脆化現象は、(1)水分子の表面吸着、(2)表面反応による原子状水素(H)の発生、(3)Hの拡散、(4)H

との反応による粒界あるいは格子内の結合力の低下という一連の過程によって発現する水素脆化であると考えられている。この現象のためにFeAlの延性と破壊靱性は、特徴的な負荷速度依存性を示す⁽⁹⁾。図1は、反応焼結法により作製したFe-40原子%AlおよびFe-40原子%Al-0.1原子%Bの破壊靱性をシェブロンノッチ導入試験片を用いて測定した結果を示す。図1中の破線は、300 Kの油浴中で測定したデータである。油浴中での測定では、試料が大気中の水分から遮断されるので環境脆化を防止できる。Fe-40原子%Alの破壊靱性は、応力付加速度の低下とともに低下し、特に1 MPa・m^{1/2}・sec⁻¹以下の速度では靱性の低下が著しい。また、Fe-40原子%Al-0.1原子%Bでも環境脆化が確認できるが、靱性の低下はB無添加の試料に比べ明らかに抑制されていることがわかる。靱性測定後の試料の破面観察の結果、B無添加材の破壊モードは粒界破壊であるが、B添加材では粒内破壊が観察されている。このような実験事実から、粒界に偏析したBによって粒界の結合力が強化されることやHとの反応性が低下することが、環境脆化抑制の原因であると考えられる。なお、環境脆化現象は、FeAlだけでなくNi₃Alなど他の多くの金属間化合物の延性や靱性に影響を及ぼしていることが明らかとなっているが、NiAlのような本質的に脆性の化合物では顕在化しない。

3. セラミックス繊維の複合化

(1) FeAl基複合材料

繊維強化複合材料では粒子分散型複合材料とは異なり、強化繊維に荷重を負担させることによって高強度化を図ることができる。したがって、高性能複合材料を実現するためには、繊維が持っている荷重負担能力をマトリックス中で十分発揮させることが必要である。繊維の能力を最大限利用できるか否かは、複合材料の破壊過程に大きく依存している。繊維強化複合材料の場合、マトリックスの破断ひずみ(ϵ_{mu})と繊維の破断ひずみ(ϵ_{fu})の大小関係によって破壊挙動を分類

図1 Fe-40原子%AlおよびFe-40原子%Al-0.1原子%Bの破壊靱性の荷重付加速度依存性。

することができる⁽²⁾。金属系マトリックスにセラミックス繊維を複合化する場合には常に $\varepsilon_{fu} < \varepsilon_{mu}$ の関係となる。この条件が満たされるときには、マトリックス破壊に先立ち繊維の破断が始まる。繊維破断が起こると繊維が負担していた荷重はマトリックスに伝達されることになるが、その際にマトリックスが荷重を負担する能力を有していれば、さらに負荷荷重が増加しても繊維は荷重を負担することができ、繊維の多重破断が起こる(図2)。逆に、マトリックスに十分な荷重負担能力がない場合には、繊維破断とマトリックス破壊は同時に起こり、複合材料は即時に破壊する。複合材料が即時破壊を起こす場合には、繊維の複合効果を十分生かしきる前に材料が破壊するため、高い破壊強度を実現できない。アルミナイド基複合材料がどちらの破壊様式をとるかは、多くの場合、マトリックスの延性によって決まると言っても良い。すなわち、繊維の破断により生じた欠陥への応力集中を塑性変形により緩和する能力の高いマトリックスの場合には、容易に繊維の多重破断を導ける。

図3(a)に10体積%の Al_2O_3 連続繊維を複合化したFe-40原子%Al複合材料の4点曲げ試験の結果を示す。この場合、降伏が始まった後で図2に示したような繊維の多重破断が起こる。繊維破断により生じた欠陥の先端部における応力集中はマトリックスの塑性変形によって緩和されることになるが、応力拡大係数が環境脆化が開始される臨界値を越えると瞬時に脆化が起こり、き裂進展から最終的な破壊に至ると考えられる。実際に油浴中で同一の複合材料の強度を測定したところ、大気中に比べて破壊強度は15%程度高い値となったことから、この複合材料の強度特性を決定する因子として環境脆化の効果を無視できないことは明らかである。したがって、Fe-40原子%Al基複合材料の破壊強度を増加させる方法のひとつとして、環境脆化を抑制することが有効であると考えられる。そこで、マトリックス中に0.1原子%のBを添加して環境脆化抑制による破壊強度の改善を試みた。その結果、図3(a)に示したように破壊強度を向上させることができた。

一方、複合則によれば、複合材料の強度はマトリックスの強度を高くすることによっても改善できると考えられる。例えば、Fe-40原子%Alでは、数原子%のSiを固溶させると強度が増加する。図3(b)は Al_2O_3 連続繊維強化複合材料のマトリックス中に1~5原子%のSiを添加した場合の4点曲げ試験の結果である。1~3原子%Si添加の複合材料では、降伏強さがSiの添加量の増加にしたがって高くなると同時にB添加した試料と同程度の破壊強度を示した。しかし、5原子%Si添加の複合材料は脆性的に破壊し、逆に破壊強度が低下した。この結果は、Siの固溶によってマトリックスの破壊靱性値が7~6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度まで低下したことに起因している。つまり、高強度マトリックスを用いても、その靱性が著しく低い場合には複合材料は即時破壊を起こしてしまい、逆に破壊強度が低下してしまうことがある。

図2 アルミナ連続繊維強化Fe-40原子%Al基複合材料における強化繊維の多重破断。

図3 アルミナ連続繊維強化Fe-40原子%Al基複合材料の4点曲げ試験結果。

(2) NiAl基複合材料

それでは、低靱性化合物をマトリックスとして用いる場合にはどのような注意が必要なのであろうか。前述のように、NiAlは本質的に転位の運動が制限されている脆い化合物であり、室温で5~6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度の破壊靱性値を示す。落合のメゾメカニクスに基づくモンテカルロシミュレーションの結果によると、延性の乏しい化合物にセラミックス繊維を複合化する際には、マトリックス/繊維界面の接着強さの最適化が重要な問題となってくる⁽¹⁾。き裂が繊維軸に垂直な方向に進行する場合、界面接着強さが十分大きいなら、マト

図4 チラノ繊維強化 Ni-45 原子%Al 基複合材料の破面。

リックスと強化繊維は同時に破壊してしまい、強度特性を有効に改善することはできない。反対に界面接着強さが弱く、き裂進展に前に界面剥離が見られる場合には、界面剥離によって応力集中を低下させることができるが、このような界面状態では繊維への応力伝達能力が低くなるため、複合材料の高強度化を目指すためには不利となる。したがって、界面剥離と応力伝達能力の問題をバランス良く解決できるように界面接着強さを最適化することが必要である。また、マトリックスとの反応による繊維の損傷は機械的特性の低下につながる重大な問題であるので、界面反応も制御する必要がある。

図4に、NiAl基複合材料の一例としてNi-45原子%Al/チラノ繊維複合材料の破面のSEM写真を示す。Ni-45原子%Al母相は室温で脆性破壊するが、その複合材料も同様に脆性破壊を起こす。繊維体積率10~15体積%の複合材料は、母相と同程度の約650MPaの曲げ強度を示した。また、繊維の引き抜き長さは数μm程度で、界面の結合力は比較的強いことが示唆される。Ni-45原子%Alマトリックス中にセラミックス繊維を複合化した場合、適切な界面制御によって室温での強度特性をさらに改善できる可能性は否定しない

が、むしろ繊維の役割としてはマトリックスが軟化して延性破壊挙動を示す673K以上の温度域における複合強化の方が重要であろう。高強度NiAl基複合材料を開発するためには、マトリックス化合物自体の特性を改善することが必要である。

4. おわりに

本稿では、セラミックス連続繊維強化FeAlおよびNiAl基複合材料の強度特性に及ぼすマトリックス特性の影響について考察した。これらの複合材料の強度特性はマトリックスの破壊特性と密接に関係しているが、同様の関係はTiアルミナイドなどの他の化合物をマトリックスとした場合にも見られる。しかし、現状ではアルミナイド基複合材料の様々な力学特性の発現機構について十分解析されているとは言い難いので、複合材料の破壊挙動を詳細に解析し、各々のマトリックス化合物の個性に合わせた材料設計の指針を確立する必要がある。もちろん、高温域での強度や耐クリープ性、耐環境性、耐熱疲労特性なども含めて、材料設計の考え方を包括的に議論する必要があることは言うまでもない。

文 献

- (1) 落合庄治郎, 北條正樹: まてりあ, **33**(1994), 1397.
- (2) 香川 豊: 材料システム学, 共立出版, (1997), 345.
- (3) D. J. Singh: *Intermetallic Compounds*, Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., (1994), 127.
- (4) C. L. Fu and M. H. Yoo: *Acta Metall. Mater.*, **40**(1992), 703.
- (5) 譚 毅, 篠田哲守, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 220.
- (6) M. Kogachi and T. Haraguchi: *Mater. Sci. and Eng.*, **A230**(1997), 124.
- (7) 三田尾真司: 金属間化合物—新高温構造材料としての可能性—, 金属間化合物共同研究会, (1996), 138.
- (8) 高杉隆幸: 文献(7), 161.
- (9) P. Nagpal and I. Baker: *Scripta Metall. Mater.*, **25**(1991), 2577.