

## 材料複合化の動向

The Present and Future of Materials Composition

大 蔵 明 光\*

Akimitsu OKURA

金属系材料の複合化と性質の関係に視点を置いているが、とくに繊維強化複合材料の製造法が性質を左右するので、目的製品によって製造法も考える必要がある点を強調し、具体的にいくつかのFRMについて解説した。C/Al, SiC/Al, テラノ繊維/Alそしてウイスキー/金属基複合材料の製造法と性質の関係についてそれぞれ述べた。宇宙・航空そして自動車等への構造用複合材料の応用についても概説した。

## 1. は じ め に

複合材料と言う言葉も市場に氾濫してきて、30年前に耳にした時ほどの感激はなくなってきた。ある意味でそれほど一般化された構造、機能材料になったのかもしれない。しかしいまだ金属系複合材料はその段階に至っていない。一方ではナノレベルの複合構造が論議され、原子レベルでの複合膜の研究が提案されているかと思えば、他方では異種材料の組み合わせ方法、製造法が論議されている。

このように広範囲にわたって期待されている材料であることは間違いないさそうである。

古くは、よく例に出される壁土とわらによる土壁などのように一つの目的の実現のために二種以上の異物質を混合して一つの材料を作り上げる、この技術が複合化であり、作り上げたものは複合材料である。最近では一歩踏み込んで、目的とする性能を得るために、その組み合わせ素材の性質を知って、設計出来る“Tailor Made”的な材料を複合材料と言っている。

このような考えから金属系複合材料を分類すると種々な分け方がある。多くの複合材料に関する記述でもそうであるように軽くて強い材料を目的とする分け方、少々重くても機能を考慮した分け方、等があり著者の専門によって異なっている。

ここでは構成素材の肉眼観察レベルで分けてみることにする。すなわち比較的大型で組み合わせによる材料、微粒子分散や繊維強化型のように顕微鏡レベルでないことと構成が明確でないような材料とである。前者をマクロ的複合材料、後者をミクロ的複合材料と呼ぶこととする。前者はすでに材料の中で市民権を確立している。クラッド材等で、靱性と耐蝕性を組み合わせたもの、防振積層

\*東京大学生産技術研究所元教授 (現宇宙科学研究所)

材等多くの構造材料がある。

後者は従来の転位のネットワーク形成による、強化法では実現できなかった強度の発現を目的としたもので、ウイスキー強化型、微粒子分散型、繊維強化型などをあげることが出来る。

ここでは紙面の関係で有望視されている繊維強化型についてのべる。

2. 繊維強化複合材料<sup>1)2)3)4)5)6)7)8)9)10)11)</sup>

プラスチック系複合材料の場合もそうであるが、金属系繊維複合材料を製造する場合の重要な点は、

- (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

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得られない。

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的ポテンシャルのこう配が存在し、外的条件たとえば製造時の温度、材料使用時等温度が高いと両物質間で相互拡散や、反応をおこす。

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、ボロン繊維やシリコンカーバイト繊維(CVD法による)のように100 $\mu\text{m}$ 以上の太さを持っていると取り扱いやすいので配向性、均一分布も容易であるが、10 $\mu\text{m}$ 以下の繊維を持つ炭

素繊維, SiC繊維, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系繊維は特殊な場合を除き3000—12000本の束で供給される。したがってこの束を開繊して一本一本が交錯しないようにする手段はきわめて難しい。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。

(3)の問題は(1)や(2)と深い関係にある。たとえば濡れ性改善, 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ったりすると機械的損傷を繊維が受けて破断することがあるし, また配向性が悪く, 交錯状態で加圧形成すると繊維は破断し, 補強効果が少なくなり, 理論値の値を下回ることになる。

(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除去するかである。

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くことができる。

固相法の場合には溶湯法に比べて吸着成分の残率が大きく, これらは成形時に複合材料中に封じ込まれた形で残留する。繊維とマトリックス界面, またマトリックス内で微小空孔を形成するのはこの残留湿分に起因する場合が多い。現在まで種々の製造法が考案されているが大別すると長繊維強化複合材料の場合は溶湯浸透法と固相拡散法になる。また短繊維強化複合材料には粉末冶金法, コンポキャスト法, 熔融鍛造法および半熔融加工法が使用される。(図1. 2. 3参照)

### 3. 繊維強化金属系複合材料の性質

#### 3.1 炭素繊維—アルミニウム複合材料<sup>12)13)</sup>

炭素繊維のすぐれた性質を生かした金属系複合材料の研究が盛んに行われ, 特にアルミニウムマトリックス

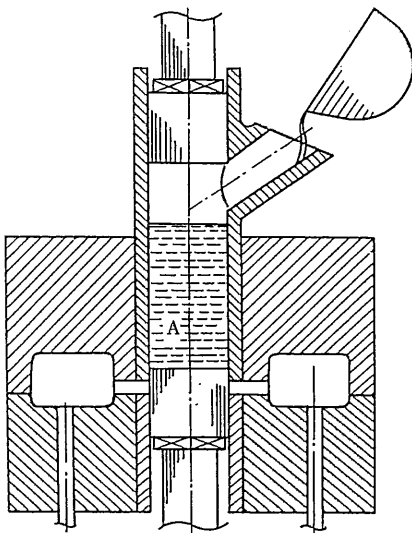


図1 溶湯鍛造法の概要

に関するものが多い。従来の炭素繊維は溶湯アルミニウムに濡れにくい。これは多くの場合炭素繊維の表面処理がされているからである。この表面を還元処理して溶湯アルミニウムに浸すと濡れ性も異なってくる。

実際に炭素繊維表面をArエッチングしてアルミニウムを被覆した複合材料界面では濡れ性も改善されるが反応も早く, 550°C 4hでアルミニウムカーバイド(Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)を生成する。

この生成速度は放物線則に従う。

このような反応防止と濡れ性改善に炭素繊維の表面被覆が行われている。たとえば塩化チタニウム, 塩化ホウ素をZnで還元し, TiBを被覆するFMI (Fiber Materials In Co) の方法がある。

FMIではこのような前処理後, 溶湯アルミニウム中を通しプリホームワイヤを製造している。このプリホーム材を素材として高温プレスか, 溶湯鑄造で複合材料を製造する。

高温強度はマトリックス合金の種類によって異なる。純アルミニウムの場合450°C10minで室温強度の

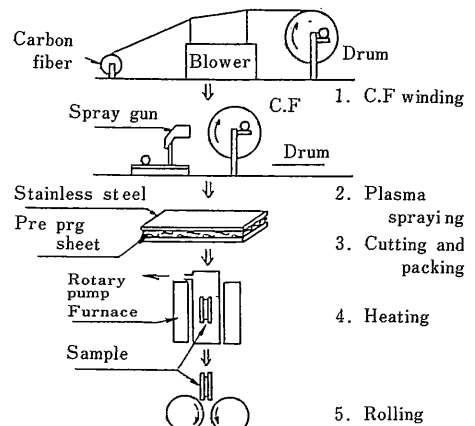


図2 ロール拡散接合法の概要

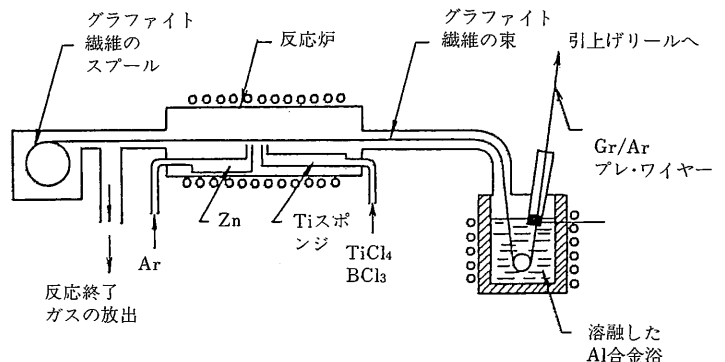


図3 Ti/Bコーティング法

90%程度となり、ほかの6061系, 5052系, AC4Cではそれぞれ1360MPa, 1500MPa, 1360MPaで、室温強度の95%程度でこれらの合金による差はほとんど認められない。また450°C100h真空中で処理した後の室温強度を調べてみると約1500MPaでやはり強度変化がないことがわかり、高温における耐久性についてもかなり期待がもてることが明らかとなった。

M40 (6000フィラメント) の繊維とアルミニウムはくからグリーン・プリホームを作製し、液相域でホットプレス法により複合化された高Vf板状FRMの引っ張り特性を調べている。この場合の加熱方式は赤外線による急速加熱でそのため繊維とマトリックス界面で反応も少なく、Vf=67%のものは最大強度約1530MPaを示し、最適製造条件によってはCFRP (炭素繊維強化プラスチック) 並の引張強度を示すことが示唆されている。

### 3.2 SiC繊維-アルミニウム複合材料<sup>14)15)</sup>

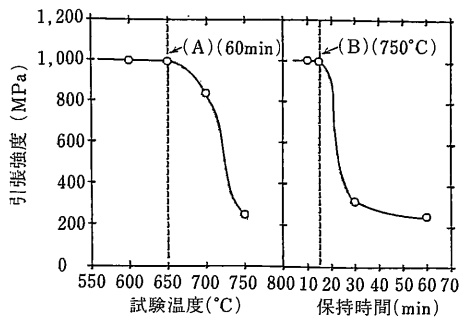
日本カーボン株式会社製ニカロンと1050AI (純アルミニウム) によるプリホームワイヤーについての結果を次に示す。

Vf; 40% (断面積0.20mm<sup>2</sup>), Vf; 45% (断面積0.175mm<sup>2</sup>) の結果によると450°C処理後では室温に比較して明らかに強度低下を示している。この原因については界面の問題で、マトリックスの応力伝播能力の低下に起因するといわれている。このような素材を使って複合材料を作る方法には種々の方法が試みられている。たとえばホットプレス、ロール拡散法、HIP等である。

同系のSiC繊維でも化学蒸着法によって作られた繊維がある。

この繊維はACVO (米国) のもので、AIをマトリックスとし、固相域または低圧成形が可能な固液共存域でプレス成形を行い引張特性を評価しているものである。

また同繊維によるAIはく、Tiはくのハイブリッドの成形も検討されている。たとえばAI (6061) では650°C×1h, また750°C×15minまでは界面反応による劣化を示さず熱安定性を持っており、マトリックスの固液共存域での



(A) 60min 保持 (B) 750°C 保持

図4 SiC6061の熱処理による強度劣化

低圧成形の可能性を示唆したものとされている。

このようにCVD系繊維、特にSiCはFRMの最大の問題点である繊維/マトリックス間の界面反応に対して安定しており、複合材料もきわめて高い強度特性を示すことが明らかにされている。(図4参照)

### 3.3 チラノ繊維-AI複合材料<sup>16)</sup>

FRMの開発で最も注意を必要とする点は、熔融金属による反応、固相拡散による繊維の劣化、金属と繊維の濡れ性であることは前述した。最近注目されているチラノ繊維強化複合材について紹介する。

チラノ繊維はSi-Ti-C-Oで構成されている。この構成成分中のTi量の変化と溶湯法で作製したチラノ繊維強化アルミニウム合金複合材料の相対強度の関係を調べた例がある。これによると、チラノ繊維中のTiの量が増加するに従い、繊維強度の低下率が減少してくる。これはTiの増加により界面に生成するAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が抑制され、しかもSi-Ti-C-Oの構成元素の結合力が増大した結果と推定されている。

チラノ繊維、SiC繊維で強化した6061アルミニウム合金複合材料を空气中400°C、100-400h熱処理した後、複合材料から繊維を抽出しその強度変化を調べた結果、SiC繊維は100h以上経過すると繊維強度が徐々に低下するが、チラノ繊維の場合にはSiCと同様に初期に低下が見られるが400°C、400hを経過しても強度はほとんど変化しない。この結果からチラノ繊維を用いたアルミニウム合金複合材料では、従来の無機繊維で強化したアルミニウム系複合材料に比べ耐熱性の向上が期待出来る。

### 3.4 ウィスカー-金属基複合材料<sup>17)</sup>

ウィスカー強化金属基複合材料は連続繊維と異なり、ウィスカーを均一に分散させることによりほぼ等方向の強化が得られるとともに、加工も従来の技術が適用出来るという利点がある。

マトリックス金属として考えられる金属に、アルミニウム、マグネシウム、ニッケルなどが挙げられるが、実際に多く試みられているのはアルミニウム系である。

製造法はたとえばアルミニウム合金粉末とウィスカーを混合して、ホットプレスで成形した後熱間押しや圧延で加工する方法、あるいはウィスカーをあらかじめ成形してそれを予熱後、マトリックス溶湯を圧入する高圧鑄造法などが使われている。

## 4. 金属基複合材料はどこに使用されようとしているか

### 4.1 宇宙・航空<sup>18)19)</sup>

かつて米ソが先陣を争った宇宙開発も、宇宙船からスペースシャトルへ、そしてついに宇宙基地建設にまで発展した。日本でも1975年以来科学衛星の打ち上げに始まり、最近では放送、気象、通信等実用衛星を打ち上げる力量を備えてきた。現在国際プロジェクトの形で開発が

進められているNASAを中心とした宇宙基地建設のための諸実験にも、日本も名を連ねている。FRMの開発はこの宇宙基地建設にとってどうしても必要なのである。その大きな理由は、耐宇宙環境であり、特に長寿命化の点ではFRPをしのぐ特性をFRMは発現する可能性があることで、それは(1)熱劣化、(2)紫外線劣化、(3)耐熱サイクル、(4)吸湿性の点で優れているからである。

特に宇宙構造物が大形化するに伴い、その耐久性が問題となる。すなわち次に示すような宇宙環境に耐える材料として期待される。

(1)無重力、(2)高真空( $10^{-5}$ — $10^{-10}$ Torr)、(3)温度差(-160—160°C)、(4)強い紫外線、(5)放射線、(6)原子状酸素の存在である。航空機関係では具体的に使用箇所は公表されていないがFRP、FRMを含めた複合材の使用予想がされている。たとえば1984年においては複合材料適用量は機体における重量比で、軍用機では3%、民間機では2%であったが、1995年には軍用機で40%、民間機で20%に増加することが予測されている。

このように航空機設計者は複合材料に対して大きな期待を寄せている。従来の金属材料が均質等方性材料であるのに対して、複合材料は非均質異方性材料であって、しかも部品の製造過程において繊維の配列が任意に選択可能で、強度特性に対する方向性を自由に選ぶことが出来る利点が設計者にとって魅力なわけである。

#### 4.2 自動車<sup>20)21)</sup>

自動車を軽量化すると燃費、加速性、操縦性、乗り心地などの車両の基本的性能が向上するため、複合材料の使用が拡大している。中でもFRMは軽合金のアルミニウムやマグネシウムを繊維で強化することにより、強度、剛性、耐摩耗性、低熱膨張性などの特性が向上するのでエンジン部品への用途開発が研究されている。

現在実用化されているのは、トヨタ自工の耐摩環ピストンである。これには $Al_2O_3$ -SiC繊維が使用され、熱負荷の大きなピストントップの外周部に上記繊維を鑄ぐるんだもので、リング溝部の耐摩耗性、耐焼き付き性を高めて、エンジンの高出力化を果たしている。

セラノ繊維の高温特性を生かした、ピストンヘッドも試作製造されている。

本田技研ではコネクティングロッドに、ステンレス繊維を鑄ぐるんだものを使用し従来ものより約30%の軽量化を実現したと言われている。またSiCウイスキーで強化したコネクティングロッド、 $\alpha-Al_2O_3$ 繊維で複合化したコネクティングロッド等の研究、開発も試みられている。

#### 7. おわりに

以上、強化繊維、MMCの製造、そして使用ターゲット

のいくつかについて述べてきたが、実際にはFRMを作ってみると設計どおりに作製できない。たとえば金属とC、B、SiC等の繊維は高温において拡散、反応を起こし、相間化合物を生成する。これは両物質間の界面は熱力学的に非平衡にあるため起こる現象で当然の結果である。なんとか付加価値の高い材料を低価格で製造しようとするため、もし、高価格でもよくなれば繊維の表面処理を十分に実施した後、複合化すれば設計に近い材料を作成出来る。

FRMについても約10数年の研究経験から、問題点はほぼ明らかになってきていると思われる。それは1)複合両物質間の界面挙動である。2)1)との関連において目的とする部品に適した製造技術を選ぶこと、具体的に挙げるならば、1)に関してはある程度の界面反応を容認した上で、理論強度の70%—80%をよしとするか、しないかである。2)に関しては小形部品であれば溶湯鍛造法などの使用は有効であるし、また長大製品であれば、ロール拡散法なども有効な製造手段であるといえる。

(1990年5月31日受理)

#### 参考文献

- 1) A.P. Vevitt : Whisker technology (1970) 279
- 2) J.A. Alexander et al : 15th National Sympo. SAMPE (1967) May. 127
- 3) A.L. Cunningham et al : 14th National Sympo. SAMPE (1968) Nov. 11-1 B-2
- 4) A.S. Gulec et al : Composites 6 (1975) 3, 129
- 5) J.A. Alexander et al : 15th National Sympo. SAMPE (1969) May. 125
- 6) A.V. Dean : J. of the Inst. of Metals 95 (1967) 3, 79
- 7) J.G. Banker : SAMPE Quarterly 5 (1974) 2
- 8) R.T. Pepper et al : J. Composite Mater 8 (1974) 1, 29
- 9) M.F. Miller et al : 16th National Sympo. SAMPE (1971) Apr. 20
- 10) 大蔵ほか : 生産研究 34 (1982) 9 31
- 11) 大西征一郎 : 第4回次世代産業基盤技術シンポジウム。金属。複合材料技術一予稿集 (1986) 338
- 12) 大西征一郎 : 同上 339
- 13) 大西征一郎 : 同上 340
- 14) 榊原俊夫 : 同上 358
- 15) 正木彰樹 : 同上 343
- 16) 山村武民 : 第3回先端材料セミナー (1986) 13
- 17) 坂本 昭 : 第3回次世代産業基盤技術シンポジウム。金属。複合材料技術一予稿集 (1985) 100
- 18) 中村敏則 : 材料フォーラム(関西複合材料研究会資料) (1986)
- 19) 中村敏則他 : 鉄と鋼 37 (1987) S 662
- 20) 堂ノ本忠 : 材料フォーラム(関西複合材料研究会資料) (1986)
- 21) 山村武民 : 宇部興産(株)資料