

複合材料の高温における組織安定性と力学的性質

後藤, 正治
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17705>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 10 (1), pp.1-9, 1988-06-30. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

複合材料の高温における組織安定性と力学的性質

後 藤 正 治*

(昭和63年2月29日受理)

Structure stability and mechanical property of composite materials at high temperature

Shoji GOTO*

The high-temperature strengths of artificial metal-matrix and unidirectionally solidified eutectic composites are reviewed, emphasis being placed on the structure stability during high-temperature applications.

Coating of the surface of reinforce components with chemically stable materials is effective to constitute a diffusion barrier and diminish the undesirable interaction of the reinforce components with matrix. Many voids form at the reinforcement/matrix interface during application due to the difference in thermal expansion between the component phases, which leads to a decrease in effective bounding area at the interface. The void formation strongly depends on the intermediate heat treatment during application. It is also important for unidirectionally solidified composites to produce a uniformly aligned structure without any faults such as terminations and fault lines of the reinforce components, because the structure degradation occurs preferentially at the faults.

1. はじめに

各種熱機関の発達にともない、最近の高温用構造材料には著しい進歩がみられる¹⁾²⁾。特にタービン翼用材料では、わずか30年の間に1173Kの耐熱温度しか有しない真空溶解鑄造材から、1373Kの高温にも耐えうる超合金単結晶材、一方凝固超合金または酸化物粒子分散強化合金へと発展してきた³⁾。したがって、このような高い耐熱強度を維持するには金属基の複合材料が特に重要であることがわかる。

複合材料の機械的性質は、いわゆる複合則で評価される場合が多い⁴⁾。すなわち、それぞれ σ_A , σ_B の変形強度を有するA, Bの構成相を V_A , V_B の体積割合で複合させた材料の強度 σ_c は

$$\sigma_c = \sigma_A V_A + \sigma_B V_B \quad (1)$$

で与えられる。したがって、複合材料の強度は組織、すなわち強化相の形状、分布などには依存せず、体積率のみで一義的にきまってしまうことになる。しかし、このことは以下にのべる理由で正しくない。

Fig. 1 (a) は、複合材料に引張応力をかけた際、軟

*材料開発工学専攻

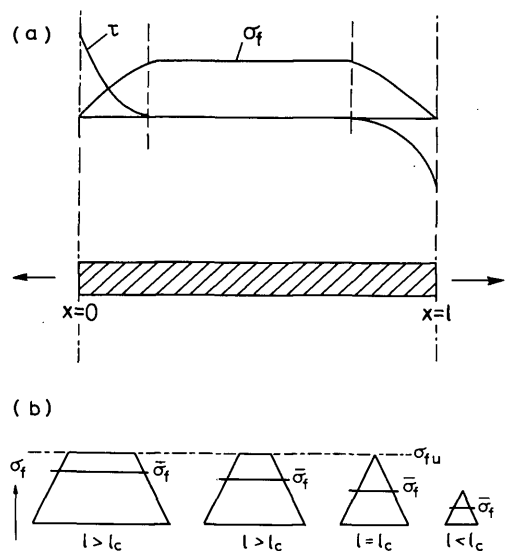


Fig. 1 Schematic illustrations of (a) the variation in tensile stress carried by a fiber, σ_f , and shear stress acting on the fiber surface from the adjacent matrix, τ , for a composite containing reinforcement fibers of finite length, and (b) the critical length of the fiber.

らかい母相内に埋め込まれた強化相にかかる応力分布を示す。複合材料に引張応力がかかると、強化相の表面にせん断応力 τ が作用することによって強化相には引張応力 σ_r が負荷される。この引張応力 σ_r は複合材料全体の強度に寄与するので重要であるが、元来 τ によって発生したものであるために、 τ の分布に強く依存する。すなわち、**Fig. 1 (b)**に示すように、強化相の長さが短くなると、複合材料全体の強度に寄与する強化相の効果も減少してしまう。すなわち、強化相のアスペクト比が大きくなると強化相の効果的な寄与は望めない。

もし母相と強化相間の接着性が悪ければ、それらの

間で応力伝達が十分に行われず、すなわち、十分大きな τ が発生せず、所望の強度は期待できないことになる。

一方接着強さが十分であれば、応力伝達が十分行われるばかりでなく、複合材料中の強化相の変形は母相の変形拘束を受ける結果、強化相単独の場合よりも破断のびを増すという効果も生ずる⁵⁾。また、軟らかい母相金属の変形抵抗は強化相の間隔が狭いほど大きくなり、強度向上に役立つことが知られている⁶⁾。したがって式(1)に示した強度 σ_c は、複合材料の組織変化に非常に敏感であり、実用の際に組織変化がおけると、たとえそれが強化相の消失のような極端なもの

Table 1 Reaction layers formed between W-wires and various matrix alloys. Chemical analysis of layers by electron probe microanalysis.⁽¹⁾

Matrix (mass%)	Layer composition Atom ratio* and mass ratio excluding W	Layer growth	
		Thickness (μm) (3.6×10^5 s, 1373 K)	Activation energy (kJ/mol)
<u>Stainless steel</u> Fe/18Cr/10Ni/1.5Mn	(W ₂₇ Cr ₁₆)(Fe ₅₂ Ni ₅) 71Fe/27Cr/7Ni	30	190
<u>Kovar</u> Fe/29.5Ni/17Co	(W ₄₃)(Fe ₃₅ Co ₁₃ Ni ₉) 61Fe/23Co/16Ni	12	135
<u>Hastelloy X</u> Ni/21Cr/18Fe/9Mo 2Co/0.7Mn/0.5W	(W ₂₁ Mo ₁₆ Cr ₉)(Ni ₂₇ Fe ₁₀ Cr ₁₆ Co ₁) 31Ni/30Mo/26Cr/11Fe	8	111
<u>Inconel 718</u> Ni/19Fe/18Cr/5Nb 3Mo/1Ti/0.6Al/0.4Co	(W ₂₂ Cr ₁₀ Mo ₉ Nb ₅)(Ni ₂₆ Fe ₁₈ Cr ₁₀) 31Ni/22Cr/20Fe/18Mo/9Nb	no significant growth after HIP. Layer dissolved at 1473 K	
<u>Mar M322 (+W)</u> Co/25W/21Cr/10Ni 3.5Ta/0.75Ti	not given	12	—
<u>Mar M200</u> Ni/12.5W/10Co/9Cr 5Al/2Ti	(W, Cr) ₃ (Ni, Co) ₃ C	—	—
<u>Hastelloy X</u>	not given	8**	—
<u>Haynes 188</u> Co/23Cr/20Ni/15W	not given	12**	—
<u>FeCrAlY</u> Fe/20Cr/6Al/2Y	not given	12 and 4** (doublelayer)	—

*arranged to correspond to W₆Fe₇ i. e. M₆M₅₄

**estimated from single values for 3.6×10^5 s, 1423 K

でなくとも、強化相の形状、分布、異相界面の性質等のおおきな変化によっても大きく左右されることになる。

一般に複合材料はその用途に応じていろいろな特性が要求される。例えば高温用構造材料としては、高温加熱、熱サイクル、温度勾配下、一定負荷応力下、応力サイクル下等、またはそれらのいくつかの組合さった条件に耐え得るものでなければならない。したがって、これらの使用環境においても十分安定な組織を有する複合材料の開発が望まれる。

従来開発されて来た主な高温用金属基複合材料は、金属母相中に耐熱性の良い強化相を機械的に混合した、いわゆる金属基人工複合材料 (Artificial Metal Matrix Composites; 以後 AMMC 材と略記する) と一方向凝固法により共晶相の金属間化合物や炭化物等を一方向に整列した、いわゆる一方向凝固共晶複合材料 (Unidirectionally Solidified Eutectic Composites; 以後 UDES と略記する) 等のような天然型複合材料 (NMMC 材) に大別される。

本稿では現在高温用複合材料として発展の著しい、AMMC 材と天然型 MMC 材について、それらの実用環境下における組織安定性と力学的性質の関係について述べるとともに、実用上の問題点および将来の発展性について検討する。

2. 人工複合材料 (AMMC 材)

粉末冶金法等によって強化相と母相を機械的に複合させてできる AMMC 材は強化相と母相の組合せを任意に選択できる点で有利である²⁾。この複合材料は、強化相と母相に反応相が形成されやすいものと、互いに反応しないものとに大別される。組織安定性に関してはそれぞれ異なる点で問題となるのでここではそれぞれについて述べることにする。

2-1. 強化相と母相間に反応相を形成する場合

W繊維は融点が3660Kと高い上に、冷間線引きによって作られた0.1mm径の線材は室温で約3000MPaの高い破断強度を示すことから、複合材料の強化材として用いられている。しかし、ほとんどの場合、複合材料の製造過程でW繊維と母相の間に反応相が形成され、母相金属との適合性が悪いことが報告されている¹⁾。Table 1 は主な実用耐熱材料をW繊維で複合強化を計った場合にW繊維相間に形成された反応相について示したものである¹⁾。すべての場合、脆弱な金属間

化合物相が形成されることが知られる。これらの化合物相が形成されると、上述のように母相と強化相間の接着強度を増加することが考えられる反面、強化相の体積率減少による複合材料全体の強度低下や、脆弱な反応相の部分でのクラック発生などが実用上大きな問題となる。これらの界面反応の問題を解決するために、CVD や PVD 等によって強化相表面に熱力学的に安定な物質 (例えば超合金/W繊維の場合は TiC, HfC, TiN 等) をコーティングして界面に拡散障壁を作る試みが行われている⁸⁾。Fig. 2 は TiC または TiN をコー

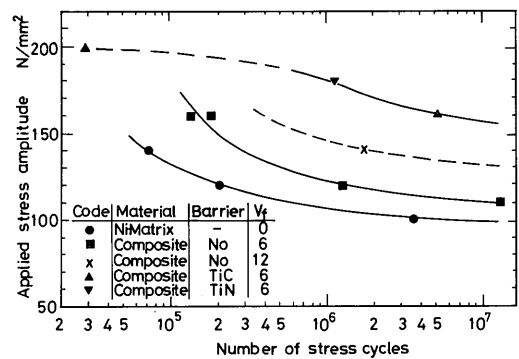


Fig. 2 S-N curves of Ni base composites containing W fibers at 923 K, showing fatigue strengths of the composites with coated fibers and with uncoated fibers.⁸⁾

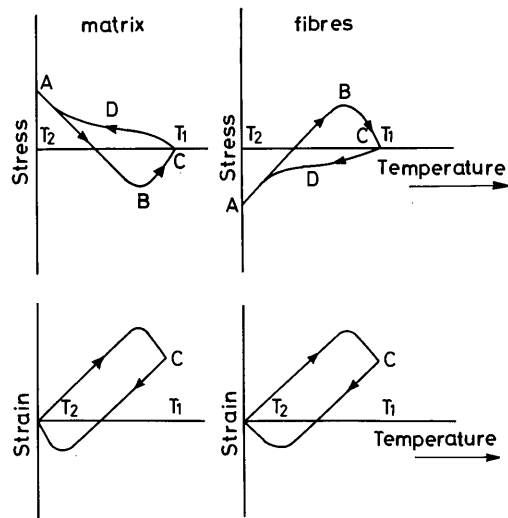


Fig. 3 Schematic illustrations of the variation in stress and strain in fiber and matrix during a reversible temperature cycle applied to a composite.³⁾

テングしたW繊維，またはコーティングなしのW繊維で強化した Ni の923 Kにおける疲労強度を示したものである⁸⁾．コーティングしたW繊維を含むものはコーティングなしのW繊維を含むものにくらべてはるかに疲労強度が高いことがわかる．すなわち，母相と強化相間に反応相を生ずる場合は拡散障壁を作ることによって防止できることを示すものである．今後さらにすぐれた材料を得るためには，得られた拡散障壁の化学的安定性や機械的な強さのほかに障壁の構造および結合状態に関する知識も必要になってくるものと思われる．

2-2. 強化相と母相間に反応相を形成しない場合

複合材料を高温材料として実用する場合，材料は一定温度に保持されることはまれであって，室温から使用温度の高温までを上下したり，多数の熱サイクル環境にさらされることが多い．複合材料は性質の異なる構成相から成り立っているので，それらの中で熱膨張係数差にもとづく内部応力が各相に発生する³⁾．

Fig. 3 はより熱膨張係数が大きく，かつ塑性変形する母相と小さな熱膨張係数を有しかつ弾性変形しかしない強化相から構成される複合材に $T_1 - T_2 = \Delta T$ の熱サイクルを施したときに各構成相に生ずる内部応力とひずみの変化を示したものである．すなわち T_2 の温度で引張応力のかかっている母相と圧縮応力のかかっている強化相は温度の上昇とともに応力は $A \rightarrow B$ と変化し，Bで母相が塑性変形することにより $B \rightarrow C$ とそれぞれの内部応力は減少する．その後温度の降下とともに $C \rightarrow D \rightarrow A$ と変化する．一方両相に生ずるひずみは温度上昇のB点および温度降下のD点で母相の塑性変形のために図のようなヒステリシスを生ずることが予想される．母相の塑性変形は1サイクルごとに母相内に蓄積されるので母相金属は疲労し複合材全体の劣化に連がることが予想される．ただし，このモデルでは異相界面でのすべりがなく，両相のひずみは常に等しいと仮定されている．しかし実際には以下に示すようにこの仮定は厳密には成立しないことが多い．

Fig. 4 は熱膨張係数 $\alpha = 6 \times 10^{-6} / K$ のW板（厚さ0.1mm）を熱膨張係数 $\alpha = 16.7 \times 10^{-6} / K$ のCuの母相内に積層状に複合した材料を473 Kから1073 Kの間で600回の熱サイクルを施したときの試料表面の組織 (Fig. 4 (a)) と試料側面の組織 (Fig. 4 (b)) を示したものである⁹⁾．Fig. 4 (a) より Cu 相とW相の境界に多数のポイドが発生しているのがわかる．またこれらのポイドはたがいに連結して界面剝離を生じていると

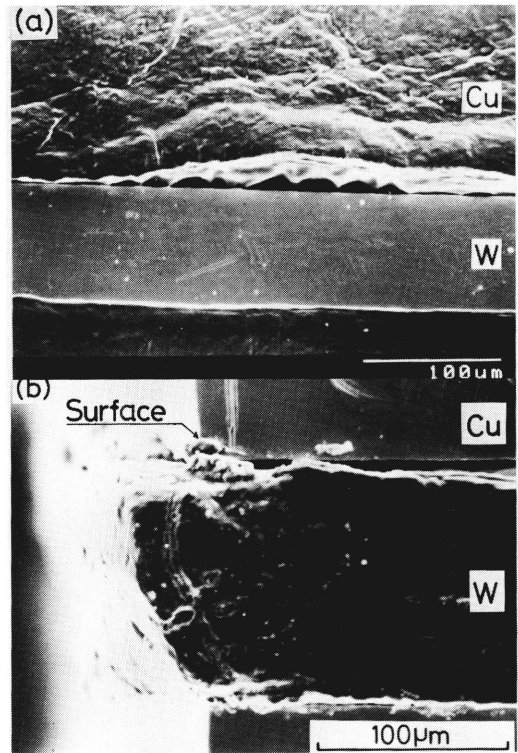


Fig. 4 Scanning electron micrographs of Cu-W lamellar composite thermally cycled 600 times between 473 K and 1073 K; (a) top view and (b) side view.⁹⁾

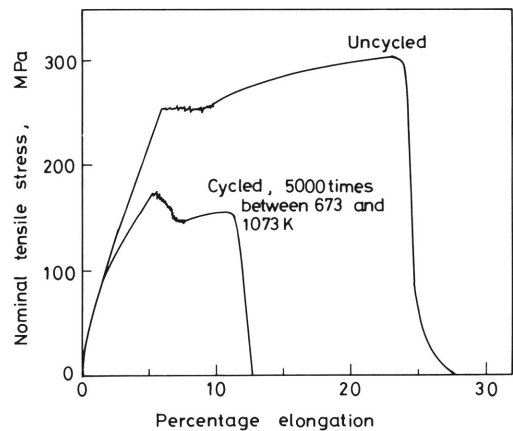


Fig. 5 Nominal tensile stress-strain curves of thermally cycled and uncycled Cu-W composites obtained at room-temperature.¹¹⁾

ころも観察される。ポイドの発生原因については現在不明であるが、おそらくCu相の変形によるすべり帯と界面の交差や、変形によって生じた過剰空孔が界面に拡散して凝集したことなどが考えられる¹⁰⁾。このようなポイド形成や界面剥離は異相界面での応力伝達を減少させる。Fig. 4 (b) でCu相がW相と一緒に変形できずに表面につき出してしまうことも界面での応力伝達が十分でないことを示している。したがってこのような界面におけるポイド形成は複合材料の機械的性質を著しく劣化させるものと思われる。同様の現象は繊維強化型複合材料においても観察されている¹¹⁾。

Fig. 5 は強化相のW繊維を含む銅基複合材に673 Kから1073 Kの間で5000回の熱サイクルを与えたものと、熱サイクルを与えないものの試料についての応力-ひずみ曲線である¹¹⁾。熱サイクルを与えた試料の変形応力レベルおよび破断のびは熱サイクルを与えない試料のものにくらべて極めて低く、ポイド形成が機械的性質の劣化をきたすことが明瞭にあらわれている。

Fig. 4 に示した Cu-W 積層材の組織劣化の過程をよ

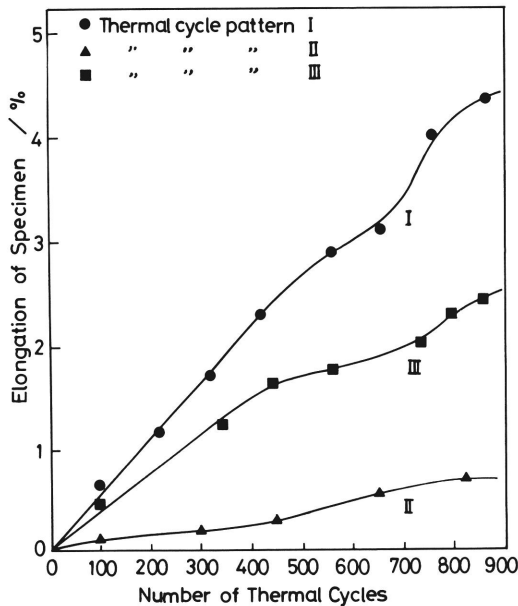


Fig. 6 Relation between elongation and number of thermal cycles in a Cu-W lamellar composite.⁹⁾ I: 473 K→1073 K (holding for 600 s)→473 K. II: 773 K→1073 K (holding for 600 s)→773 K. III: 473 K→1073 K (not holding)→473 K.

り定量的に調べるために、応力無負荷で種々の熱サイクルを与えたときの試験片全長の伸びひずみ量を熱サイクル数に対してプロットした結果が Fig. 6 である⁹⁾。曲線 I, II, III, はそれぞれ、473 Kから1073 Kまで加熱後1073 Kで600s 保持後冷却, 773 Kから1073 Kまで加熱後1073 Kで600s 保持後冷却, 473 Kから1073 Kまで加熱後ただちに冷却の熱サイクルを施した際の試験片の伸びひずみ量の変化を示す。熱サイクル条件の違いにより伸びひずみ量の変化に大きな違いがあることが判る。従って、熱膨張係数差の大きい構成相からなる複合材料でも使用中の熱処理を適正に行えば、熱サイクルによる損傷もかなり防止されるものと推測さ

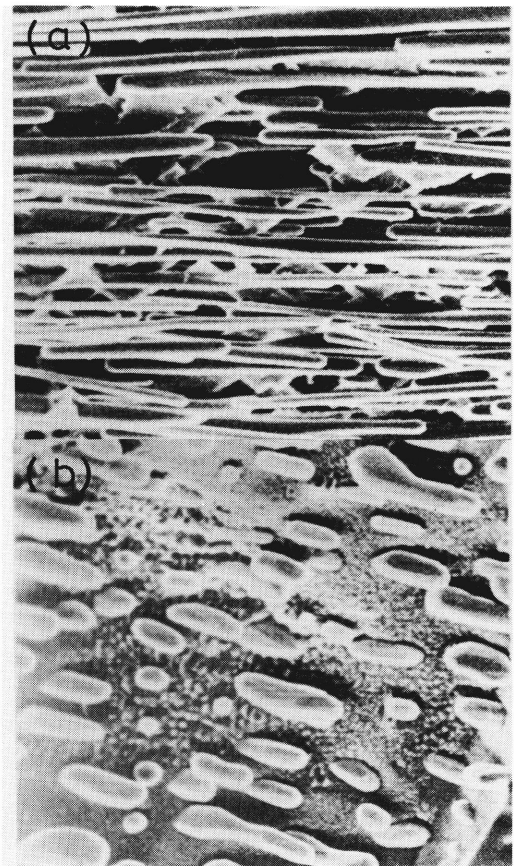


Fig. 7 Scanning electron micrographs of deeply etched longitudinal sections of Al-Ni₃Al eutectic composites; (a) as-grown and (b) 50% cold worked and held at 833 K for 3.6×10^5 s.¹⁴⁾

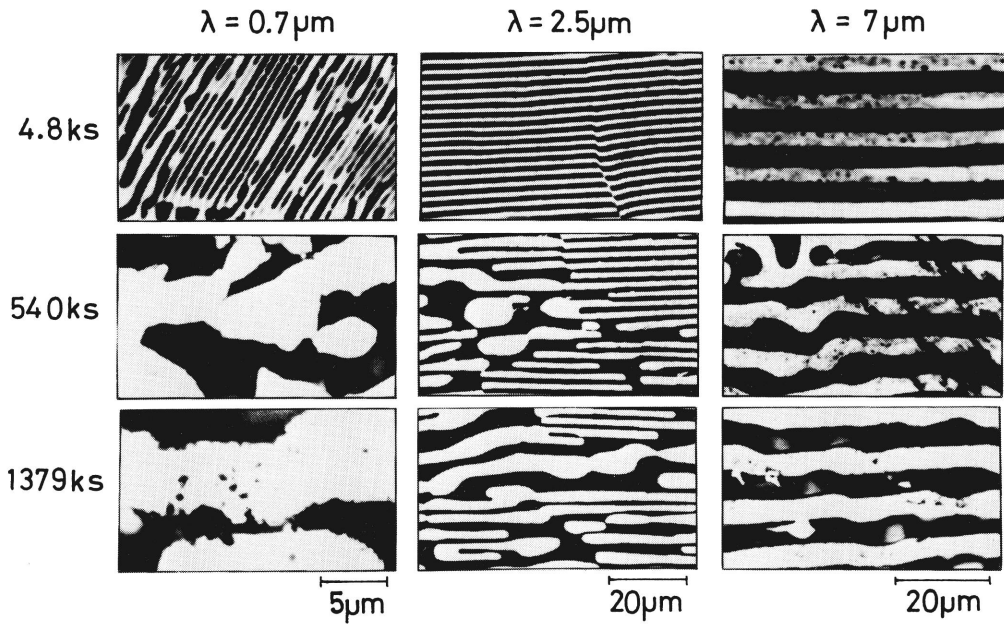


Fig. 8 Structure change in Al-CuAl₂ eutectic composites with various lamellar spacings during holding at 803 K.¹⁷⁾

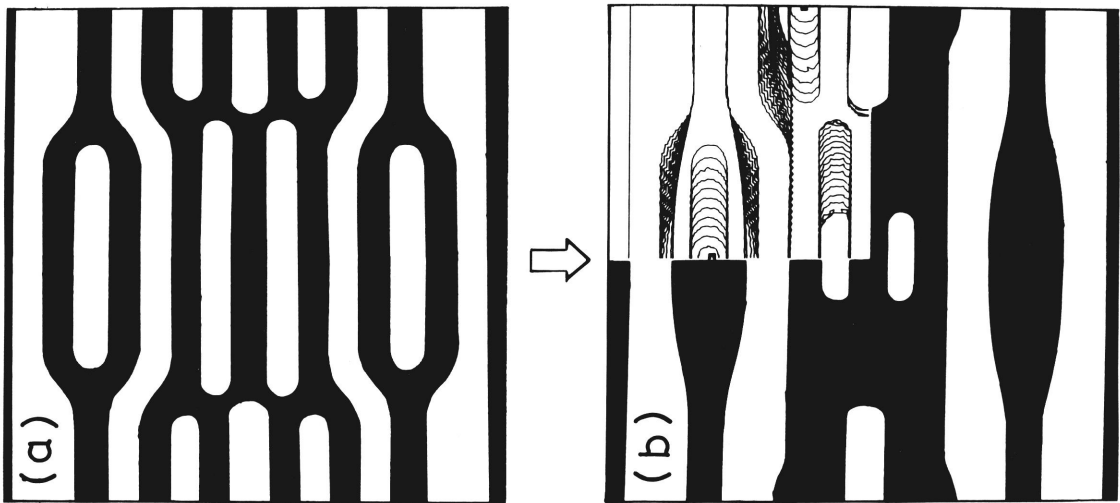


Fig. 9 Simulation of the coarsening of CuAl₂ lamellas in an Al-CuAl₂ eutectic composite by holding at 803 K for $0 \sim 4 \times 10^2$ s.¹⁷⁾

れる。

3. 天然型複合材料 (NMMC 材)

共晶組成の合金液体を一方向凝固して、構成相を一方向に整列させた UDES 材で代表される NMMC 材は、熱力学的に安定な相で構成されていることや、形成された各構成相間の熱膨張係数差が比較的小さいものが多いなどの点から、前章でのべた AMMC 材にみられたような組織安定性の問題は少ないものと思われる。また、得られた材料では構成相間の界面の結合状態が良く、かつ構成相間の間隔がせまいことから、高温強度確保に有利な点が多く、特に高温用複合材料として発展して来た¹²⁾。しかし、得られた組織は共晶系の種

類によってはかならずしも安定ではなく、最近高温での熱処理によって強化相の再配列や、他の新相の析出を生じて組織が大きく変わることが見出されている¹³⁾。

Fig. 7 は一方向凝固法で得られた Ni-Ni₃Al 繊維強化合金を冷間加工後高温保持したときの組織変化を示したものである¹⁴⁾。加熱前に何も加工を加えない試料の組織 (Fig. 7 (a)) にくらべて加熱前に約50%の冷間加工を加えたのを883Kで3.6×10⁵s(100h)保持したものの組織 (Fig. 7 (b)) では Ni₃Al 繊維相が粗大化と球状化を起こしていることがわかる。この挙動は一般の析出型合金において析出粒子が高温で粗大化する、いわゆるオストワルド成長に似ている¹⁵⁾¹⁶⁾。オストワルド成長では、半径 r 、界面エネルギー ρ の粒子が母

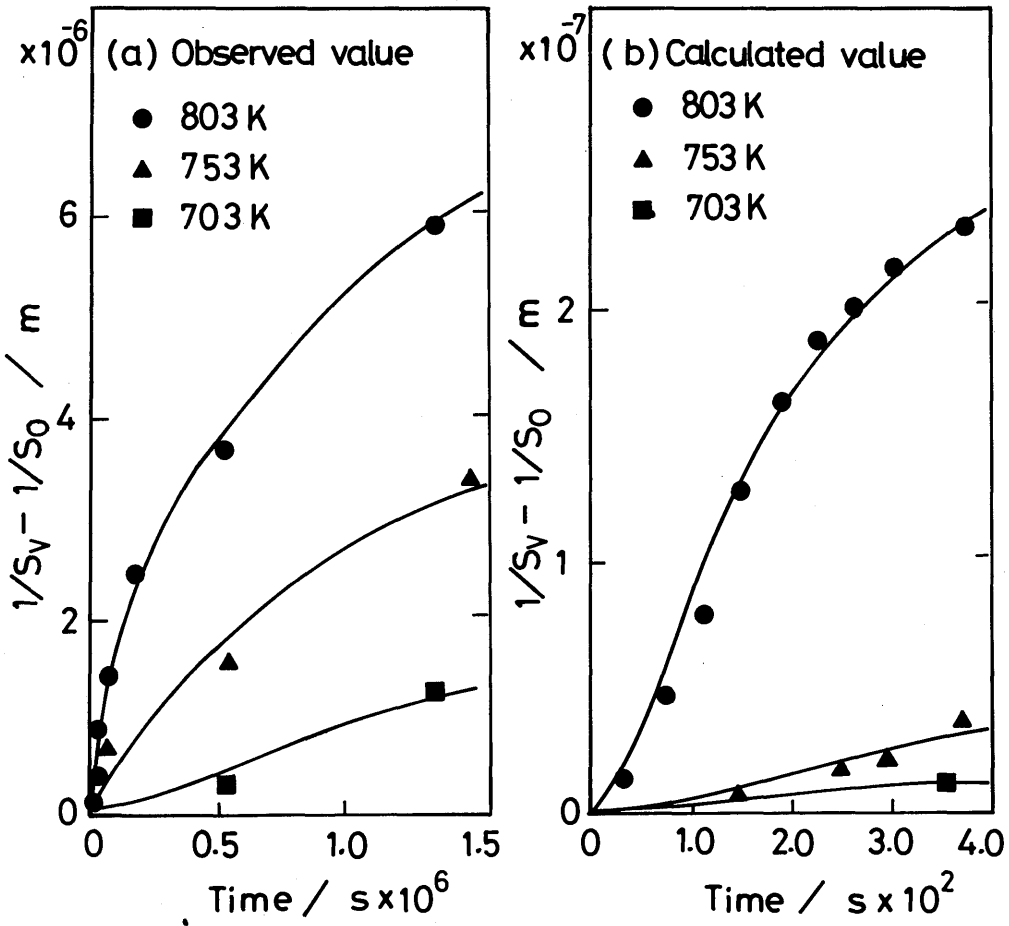


Fig. 10 Change in the interphase area per unit volume, $(1/S_V - 1/S_0)$, plotted against the isothermal annealing time for an Al-CuAl₂ eutectic composite: (a) observed and (b) calculated.¹⁷⁾

相中に存在するとその粒子のまわりの母相における熱平衡溶質濃度 C_r は

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\rho V}{rRT}\right) \quad (2)$$

で与えられ、小粒子のまわりの溶質濃度は大粒子のまわりの溶質濃度より高くなる結果、粒子間に生じた濃度勾配によって拡散が起こり大粒子はさらに粗大化する。ただし C_∞ は半径 ∞ の粒子のまわりの溶質濃度、すなわち母相内における熱平衡溶質濃度、 V は1原子あたりの体積、 R はガス定数、 T は絶対温度である。

Fig. 8 は一方向凝固法で得た、種々のラメラ間隔を有する Al-CuAl₂ ラメラ積層強化材を 803 K で 4.8ks から 1378.9ks まで等温加熱したときの組織変化を示したものである¹⁷⁾。Fig. 7 に示したような加熱前に加工を施さなくとも等温加熱のみで各試料ともラメラ組織がくずれて粗大化することがわかる。この組織変化はラメラ間隔がせまいほど顕著で、かつラメラ欠陥のところから優先的に起こる。ラメラ欠陥部分は異相界面の曲率が大きいために、上述のオストワルド成長がおこったものと思われる。もし、Fig. 8 の組織変化がオストワルド成長機構でおこるものとするれば、Al-CuAl₂ 材の一方向凝固時に形成されるラメラ欠陥の形状や分布から組織変化を計算することができる。Fig. 9 (b) は、Fig. 9 (a) に示したモデル組織がどのように変化するかを計算機によってシミュレートした結果である。また Fig. 10 (b) は Fig. 9 の組織変化の過程において複合材料単位体積当りの異相界面の面積の変化、(積層複合材料を想定しているので、Fig. 9 における単位面積当りの相境界線の長さの変化に等しい) を高温保持時間に対してプロットし、実験によって得られた結果 Fig. 10 (a) と比較したものである。計算によって求めた組織変化は実際の組織変化の傾向を非常によく再現している。したがってこの Al-CuAl₂ 共晶ラメラ積層材はオストワルド成長と同様の機構によって組織の粗大化がおこるものと結論される。

以上のように、組織変化はラメラ組織に欠陥が存在している部分から優先的に起こることが知られた。したがって、UDES 材では強化相の配列にできるだけ欠陥の少ない組織を作ることが大切である。

オストワルド成長では全粒子の体積率に変化はない。すなわち複合材料では全強化相の体積率は変化しない。

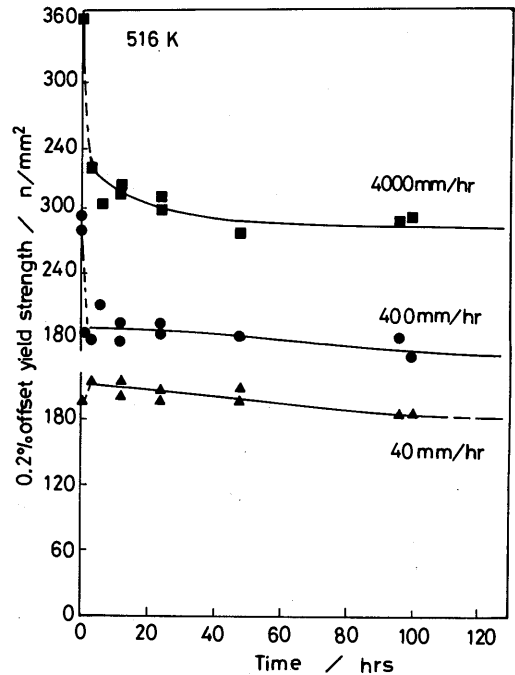


Fig. 11 Variation of 0.2% yield strength versus holding time at 516 K for Cd-Zn eutectic composites directionally solidified at various growth rates.¹⁸⁾

しかし Fig. 8 にみられたように、たとえ強化相に変化がなくとも強化相のアスペクト比が変化するので、第1章でのべたように、複合材料全体の強度は劣化する。

Fig. 11 は種々の速度で一方向凝固して得た Cd-Zn 繊維強化合金を 516 K の温度で種々の時間等温保持したものの降伏応力 $\sigma_{0.2}$ の変化を示したものである¹⁸⁾。高温保持中の組織粗大化によって $\sigma_{0.2}$ はいずれの試料でも減少している。とくに積層間隔の小さいものは粗大化率が高いので $\sigma_{0.2}$ の減少が著しい。

UDES 材は一方向凝固という熱力学的には完全に熱平衡状態ではなく準平衡の状態で作製されるために、等温長時間加熱などの条件のもとでは得られた組織がより安定な組織に近づく。最近 γ/γ' -Mo 等の多元系実用 UDES 材では使用中に強化相以外に新しい析出相が出現し、組織が大きく変化することが報告されている¹³⁾。これらの事柄は材料の高温強度の維持や向

上には致命的であり、今後一層熱的に安定な組織を有する複合材料の開発が望まれる。

4. む す び

複合材料の機械的性質を保持するための組織安定性の重要性を示すとともに、種々の高温用複合材について、いろいろな使用環境下における組織安定性と力学的性質の関係について述べた。

人工複合材料では、強化相と母相間に反応相が形成される場合は化学的に安定な物質を強化相表面にコーティングして拡散障壁を作ることによって機械的性質の劣化を防止できること、また反応相が形成されなくとも強化相と母相の熱膨張係数差が大きいものでは熱サイクルによって界面ポイドや界面剥離を発生し機械的性質の劣化をひきおこすことがあるが、その劣化は熱履歴に著しく依存することを示した。また天然型複合材料の一方凝固材では、高温保持中にオストワルド成長と同様の機構による組織変化を生じやすいが、この現象は複合材料の製造過程において強化相の配列形態に可能なかぎり欠陥の少ないものを作ることが大切であることを示した。

AMMC 材、NMMC 材とも実用化には組織安定性が最大の問題であるように思われる。今後の一層の研究と発展が期待される。

謝 辞

最後に、本報告の一部は本学大学院学生土師 宏 (現・九州松下電器)、村上浩章の諸氏の協力と文部省科学研究補助金の援助により行われたものである。ここに特記して感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) R. Warren; Sintered Metal-Ceramic Composites, Ed. by G. S. Upadhyaya, Elsevier Science Publishers, B. V., Amsterdam (1984), 215.
- 2) 梅川 莊吉: 複合材料の現状, 問題, 展望, 日本金属学会セミナーテキスト (1983), 9.
- 3) M. McLean; Directionally Solidified Materials for High Temperature Service, The Metals Society, (1983), 323.
- 4) 幸田成康: 日本金属学会会報, **13** (1974), 557.
- 5) 後藤正治: 日本金属学会会報, **25** (1986), 988.
- 6) M. F. Ashby; Phil. Mag. **21** (1970), 399.
- 7) 柳沢 平: 複合材料の現状, 問題, 展望; 日本金属学会セミナーテキスト (1983), 49.
- 8) R. Ahlroth and P. Kettunen; Mechanical Behaviour of Materials-IV, Ed. J. Carlsson, N. G. Ohlson, Pergamon Press, (1984), 401.
- 9) 村上浩章, 土師 宏, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会日本鉄鋼協会九州支部, 第62回合同学術講演会, 講演概要 (1987), 41.
- 10) K. K. Chawla; Phil. Mag. **28** (1973), 401.
- 11) S. Yoda, R. Takahashi, K. Wakashima and S. Umekawa; Met. Trans. **A 10A** (1979), 1796.
- 12) M. McLean; Proc. Conf. on In-Situ Composites IV, Ed. by F. D. Lemkey, et al., Elsevier Science Publishers, B. V., (1982), 1.
- 13) Y. G. Nakagawa and M. Nemoto; *ibid.* 143.
- 14) D. R. H. Jones, I. R. Sare, W. J. Mogan and D. S. O. Tinn; J. Mat. Sci. **11** (1976), 855.
- 15) C. Wagner; Z. Elektrochem., **65** (1961), 581.
- 16) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov; J. Phys. Chem. Solids., **19** (1961), 35.
- 17) 土師 宏, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会, 昭和61年度秋大会講演概要, 344.
- 18) R. H. Van de Merwe and R. W. Smith; Proc. Conf. on In-Situ Composites IV, Ed. by F. D. Lemkey, et al., Elsevier Science Publishers, B. V., (1982), 291.