

複合材料成形技術調査報告書

平成4年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託
「複合材料新成形技術の研究開発（高効率発電用部材創製技術開発）」
総 合 調 査 研 究

平成5年3月

財団法人
中部科学技術センター

NEDO 図書・資料室



010015478-0

複合材料成形技術調査報告書
平成4年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託
「複合材料新成形技術の研究開発（高効率発電用部材創製技術開発）」
総合調査研究
平成5年3月
財団法人
中部科学技術センター

この報告書は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託による平成4年度「複合材料新成形技術の研究開発（高効率発電用部材創製技術開発）」を実施する過程で財団法人中部科学技術センターと再委託機関により行われた調査研究の結果を内部の検討と利用のために編集したものである。

は じ め に

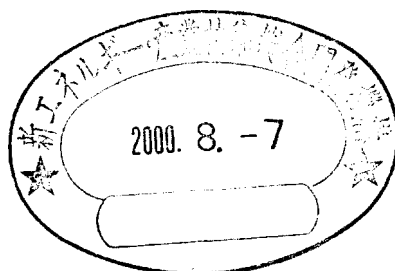
この報告書は、新素材とその加工技術の研究開発に対する中部地域の要請と期待を背景に、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受けた「複合材料新成形技術の研究開発（高効率発電用部材創製技術開発）」の平成4年度研究開発の推進の中で「総合調査研究」の一環として実施した「複合材料成形技術調査」の成果をまとめたものである。

「複合材料新成形技術の研究開発」は、セラミックス系・金属系複合材料の超塑性現象発現を目指して複合化技術を研究し、更に超塑性加工技術にチャレンジする先端複合材料のプロセッシング技術の開発プロジェクトである。先端複合材料は可能性を期待されつつも、その多くはなお開発の段階にある。それ故、斯界の研究動向に注目し、その最新情報を本プロジェクトの研究に反映させることがプロジェクトの効率的推進に必要不可欠である。一方、当プロジェクトの重要課題の一つである超塑性加工技術、特にセラミックス系材料の超塑性加工技術は、セラミックスの超塑性現象の発見から僅かな年月を経過したに過ぎず、これを技術の領域に昇華、発展させるにはセラミックスの超塑性に対する理解を一層深める必要がある。

この様な認識から、平成4年度「複合材料成形技術調査」では、まずセラミックス系・金属系複合材料の現状と課題とセラミックス系材料の超塑性研究の最前線を展望して、本プロジェクトがチャレンジする技術をマクロ的視点でとらえた。更に関連する国際会議などに報告された論文を調査し、最近の研究動向を捉えるミクロの視点を加えることとした。

この報告書は、本プロジェクトの総合技術委員会委員ならびにセラミックス系分科会・金属系分科会委員としてご指導をいただいている名古屋大学 工学部 平野教授、長 教授、セラミックスの超塑性についてご講演いただいた東京大学 工学部 佐久間教授に加えて工業技術院名古屋工業試験所「複合材料新成形技術の研究開発」研究者、そして再委託先10研究機関の研究者のご指導、ご尽力の賜物である。お名前を後記して深甚な謝意を表する次第である。

財団法人 中部科学技術センター
会 長 太 田 宏 次



目 次

1. 調査の目的・方法および執筆者	1
2. 複合材料の現状と課題	
セラミックス系複合材料の現状と課題 名古屋大学 工学部 応用化学科 教授 平野真一	3
金属系、特にアルミニウム基複合材料の現状と課題 — SAMPE Toront会議から眺めて — 名古屋大学 工学部 材料加工工学科 教授 長 隆郎	7
3. 研 究 の 展 望	
セラミックスにおける微細結晶粒超塑性 東京大学 工学部 材料学科 教授 佐久間健人	11
4. 複 合 材 料 関 連 文 献 抄 録	
A. セラミックス系複合材料	19
A-1. 概 要	19
A-2. 文 献 抄 録	
[A-2-1] キャラクターゼーション、強度／力学的特性	
抄録番号	
1. Fiber Debonding and Pullout Processes in Ceramic Composites. (セラミックス複合材料における強化繊維の界面剥離と引き抜けプロセス)	21
2. Damage Development in a Ceramic Matrix Composite under Mechanical Loading. (荷重負荷時におけるセラミックマトリックスコンポジット 中での損傷の進展)	23
3. Microtextures of Interfaces Related to Mechanical Properties in Ceramic Fiber Reinforced Cerami Matrix Composites (セラミックス繊維強化セラミックマトリックス 複合材料の機械的特性に影響する界面の微組織)	25
4. Short-crack T -Curves and Damage Tolerance in Alumina-based Composites (アルミナ基複合材料のショートクラック- T 曲線と破壊限界)	27
5. Matrix Cracking during Deformation and Fatigue of Glass Matrix Composites Composites (変形中のマトリックスのひび割れとガラスセラミックマトリックス 複合材の疲労)	29

6. Experimental Observation of Progressive Damage in SiC/Glass-Ceramic Composites (SiC/ガラスセラミックス 複合材の傷の進行)	31
7. Micromechanics of Compressive Fracture in Particulate Reinforced Ceramics. (粒子強化セラミックス複合材料における圧縮応力破壊の微視的機構)	33
8. Micromechanisms of Toughening in a Particulate Reinforced Ceramic Matrix Composite (粒子強化セラミックス複合材のタフニング 機構)	35
9. Mechanical Behavior of Silicon Carbide Particulate Reinforced Reaction Bonded Nitride Matrix Composites. (SiC粒子で強化した反応焼結 Si_3N_4 の機械的挙動)	37
10. Indentation Residual Stress in RBSN and RBSN Composites. (RBSNとRBSN複合材のインデントレーション 残留応力)	39

[A-2-2] 複合化プロセスと性質

1. Whisker Growth and Composite Fabrication in the Si_3N_4 -C System. (Si_3N_4 -C 系下のウイスカ成長と複合体作成)	41
2. Surface Modification and Slip Casting of SiC Platelets in Al_2O_3 Composites (板状SiC粒子/ Al_2O_3 複合材料における表面改質と鑄込成形)	43
3. Densification and Fracture Toughness Enhancement of Pressureless Sintered Aluminum Oxide-Titanium Diboride Composites. (常圧焼結 Al_2O_3 - TiB_2 の緻密化と破壊靱性)	45
4. Silicon Carbide Whisker Reinforced Alumina. (炭化ケイ素ウイスカー強化アルミナ)	47
5. Boron Carbide Whisker and Platelet Reinforced Ceramic Matrix Composites. (炭化ホウ素のウイスカーと プレートレット複合強化セラミックスマトリックスコンポジット)	49

[A-2-3] 複合化プロセス

1. Green Body Processing Effects on SiC Whisker Textures in Alumina Matrix Composites. (成形プロセスがアルミナマトリックス複合材料の SiC ウイスカー構造に及ぼす影響)	51
2. Fabrication of SiC Whisker-Reinforced SiC Ceramics. (SiC ウイスカー 複合強化 SiCセラミックスの作成)	53
3. Slip Casting under Pressure. (加圧鑄込成形)	55
4. Tape Cast $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composite Laminates. (テープキャスト 法による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 層状複合材)	57

[A-2-4] 超 塑 性

1. Superplastic Flow in Nanograin Ceramics. (ナノ結晶粒セラミックスの超塑性挙動)	59
2. Deformation of Alumina/Titanium Carbide Composites at Elevated Temperatures (高温での $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 複合材料の変形)	61

[A-2-5] プロセスと超塑性

1. Superplastic Alumina Ceramics with Grain Growth Inhibitors.
(粒成長を抑制したアルミナセラミックス) 63
2. Shear Thickening Creep in Superplastic Silicon Nitride.
(超塑性窒化けい素におけるずり変形粘稠化クリープ) 65
3. Superplasticity of Mullite/Zirconia Composite.
(ムライト-ジルコニア複合材の超塑性) 67
4. Fabrication of Mullite Body using Transient Phase.
(超塑性遷移相を用いたムライトの製造) 69
5. Superplastic Bulging of Fine-Grained Zirconia.
(微細粒ジルコニアの超塑性バルジ加工) 71

[A-2-6] その他

1. Assessment of the Status of Ceramic Matrix Composites Technology in the United States and Abroad.
(米国内外におけるセラミックマトリックス 複合材の状況のアセスメント) 73

B 金属系複合材料 82

B-1. 概 要 82

B-2. 文 献 抄 録

[B-2-1] キャラクターゼーション、強度／力学的特性

1. Low Cycle Fatigue of Discontinuously Reinforced Metal Matrix Composite
(不連続的に強化された金属基複合材料低サイクル疲労) 84
2. Corrosion Behavior of Metal Matrix Composites.
(金属基複合材料の腐食挙動) 86
3. Environmental Influence to the Fatigue Behavior and Damage in SiC-Fibre Reinforced Aluminum Alloys.
(SiC繊維強化アルミニウム合金の疲労強度と損傷に対する環境の影響) 88

[B-2-2] 複合化プロセスと性質

1. Heat Treatment Optimization and Improvement of Tensile Properties of Fibre-Reinforced Aluminum Alloys.
(繊維強化アルミニウム合金の最適熱処理と引張特性の向上) 90
2. An Overview of the Damage Effects Related to the Processing of Aluminum Matrix Composites by Liquid Infiltration.
(溶湯含浸法によるアルミニウム合金の製造における材料損傷) 92

[B-2-3] 複合化プロセス

1. Forging of Short Alumina Fibre Reinforced Aluminum Alloys.
(アルミナ短繊維強化アルミニウム合金の鍛造) 94

2. Manufacturing of Al-Si Matrix Composites Preforms Reinforced by C-Fibres. (炭素繊維で強化した Al-Siマトリクス複合材のプロフォームの製造)	96
3. Forming of Magnesium Matrix Composites by Forging . (鍛造によるマグネシウム基複合材料の製造)	98
4. Theoretical and Experimental Analysis of Al ₂ O ₃ /Al-Si Composites Processed from Al-Si-Zn and Al-Si-Mg by Direct Metal Oxidation. (直接金属酸化法によるAl ₂ O ₃ /Al-Si基複合材料に関する理論的・実験的解析)	100
5. Directed Metal Oxidation Analysis of Al-Si-Mg, Al-Ni-Mg and Al-Si-Mg Alloy Composites. (Al-Si-Mg, Al-Ni-Mg および Al-Si-Mg 合金コンポジットの直接金属酸化)	102
6. Diffusion Bonding of Fibre Reinforced Aluminum. (繊維強化アルミニウムの拡散接合)	104
7. Development of Aluminum Matrix Composites Connecting Rods. (アルミニウム合金MMC製のエンジン部品—コネクティングロッドの開発)	106

[B-2-4] 超 塑 性

1. On Superplasticity in Silicon Carbide Reinforced Aluminum. (炭化ケイ素アルミニウム複合材料の超塑性について)	108
2. A Rheological View of High-Strain Rate Superplasticity in Alloys and Metal Matrix Composites. (合金と金属基複合材料における高速超塑性と視座)	110
3. Superplastic Behaviour in As-Extruded Al-Cu-Mg Alloy Matrix Composite Reinforced with 20 vol% Si ₃ N ₄ Particulate. (体積含有率20%の窒化ケイ素粒子強化Al-Cu-Mg複合材料の押出し材の超塑性挙動)	112

[B-2-5] プロセスと超塑性

1. Effect of Hot Working on the Microstructure and Properties of a Cast 5083 Al-SiCp Metal Matrix Composite. (5083Al-SiCp, 鋳造複合材料の組織と性質に及ぼす熱間加工の影響)	114
2. Superplastic Behavior in a Mechanically Alloyed Aluminum Composite Reinforced with SiC Particulate. (メカニカルロイヤリングにより作製した SiC粒子強化アルミニウム複合材料の超塑性挙動)	116
3. Microstructural Refinement by Thermomechanical Treatment of a Cast and Extruded 6061 Al-Al ₂ O ₃ Composite. (鋳造および押出し加工された6061Al-Al ₂ O ₃ コンポジットのサーモメカニカル処理による 組織の微細化)	118
4. Effect of Cold Work on the Recrystallized Grain Size in a Particle Reinforced Aluminum Alloy. (粒子強化アルミニウム合金の再結晶粒径サイズに関する冷間加工の効果)	120
5. The Effect of Thermomechanical Processing on the Structure and Mechanical Properties of an Aluminum Based Metal Matrix Composite. (アルミニウムをベースにした金属基複合材料の組織および機械的特性に及ぼす 加工熱処理の影響)	122

1. 調査の目的・方法および執筆者

1. 調査の目的・方法および執筆者

1.1. 目 的

より実部材に近い成形を可能とする成形技術の開発は、難加工材料である複合材料の重要な課題であり、超塑性加工はチャレンジングなターゲットである。勸中部科学技術センターが新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けた「複合材料新成形技術の研究開発」(本研究開発)はこの課題に向かう研究開発プロジェクトである。平成3年度より3カ年計画で、超塑性発現を目指すセラミックス系・金属系複合材料の複合化技術と超塑性加工技術の研究開発が進められている。

この調査はセラミックス系・金属系複合材料の複合化と超塑性に係わる技術の動向を把握し、本研究開発の推進に資することを目的に、セラミックス系・金属系分科会の審議を経て、次の二つの側面から行われた。

- (1)『セラミックス系・金属系複合材料の現状と課題』および本研究開発の重要課題である『セラミックスの超塑性』の動向をマクロな視点で捉える(動向調査)。
- (2)文献調査により研究の最近の動向を捉える(文献調査)。

1.2. 方 法

1)動向調査

『セラミックス系・金属系複合材料の現状と課題』については、本研究開発の総合技術委員会委員である名古屋大学 平野・長 両教授からそれぞれセラミックス系複合材料・金属系複合材料について寄稿をいただいた。また、『セラミックスの超塑性』の動向については、東京大学 佐久間教授に「研究の展望」として総説を述べていただいた。

2)文献調査

本研究開発のセラミックス系分科会(委員長・名工試セラミックス基礎部 中野主任研究官)および金属系分科会(委員長・名工試 金属部 西田材料工学課長)の両分科会の審議を経て表Aの論文集ないし Journalから調査すべき論文を選択し、表B記載の名工試および再委託先研究者各位に依頼して調査と抄録作成を行った。また調査結果はセラミックス系・金属系分科会にて報告と検討が行われた。

表A. 調 査 論 文 掲 載 誌 等

* Proceedings of 5th European Conference on Composite Materials (1992):セラミックス系および金属系	
* 16th Annual Conference on Composites and Advanced Materials (1992)	:セラミックス系
* Journal of the American Ceramic Society (1990 ~1992)	:セラミックス系
* J.Mat.Sci.(1992)	:セラミックス系
* Scripta Metallurgica et Materialia (1990 ~1992)	:金属系
* Acta Metall.Mater.(1991)	:金属系

表B. 執 筆 者 等 名 簿 (* はセラミックス系または金属系分科会委員)

(1) 複合材料の現状と課題

平野 真一 名古屋大学工学部応用化学科教授セラミックス系複合材料の現状と課題
長 隆郎 名古屋大学工学部材料プロセス工学科教授金属系、特にAl/ニッケル複合材料の現状と課題
— SAMPE Toront 会議に出席して—

(2) 研 究 の 展 望

佐久間健人 東京大学工学部材料学科教授セラミックスにおける微細結晶粒超塑性

(3) 論 文 抄 録

(3)-1 セラミックス系複合材料

		抄録番号
中野喜久男*	名古屋工業技術試験所セラミックス基礎部 主任研究官	[A-2-1]-3
若井 史博*	名古屋工業技術試験所セラミックス基礎部 主任研究官	[A-2-4]-1, [A-2-5]-4
神谷 晶	名古屋工業技術試験所セラミックス基礎部 研究員	[A-2-1]-2, [A-2-2]-4 [A-2-2]-5, [A-2-3]-2

表B 執筆 者 等 名 簿 (続) (* はセラミックス系または金属系分科会委員)

島田 忠*	岐阜県陶磁器試験場	専門研究員	[A-2-2]-1
横山 久範	岐阜県陶磁器試験場	主任技師	[A-2-5]-2
倉知 一正	岐阜県陶磁器試験場	技師	[A-2-3]-1
佐藤 仁俊*	東海高熱工業(株)名古屋工場技術課開発係		[A-2-1]-4, [A-2-1]-7 [A-2-1]-8, [A-2-1]-9 [A-2-1]-10, [A-2-2]-2 [A-2-2]-3, [A-2-5]-1 [A-2-5]-1
桜井 定人	名古屋市工業研究所金属・無機材料部	総括研究員	[A-2-1]-5
望月 英世*	名古屋市工業研究所金属・無機材料部	無機材料課長	[A-2-1]-6
三宅 卓志	名古屋市工業研究所電子部	機電技術課 技師	[A-2-5]-3
後藤 淳	川崎重工業(株)岐阜技術研究所航空機研究部構造材料研究課係員		[A-2-1]-1, [A-2-4]-2
大橋 昭造*	中部科学技術センター事業部	担当部長	[A-2-6]-1

(3)-2. 金属系系複合材料

今井 恒道*	名古屋工業技術試験所機械部	主任研究官	[B-2-4]-1, [B-2-4]-2
馬淵 守	名古屋工業技術試験所機械部材料加工課	研究員	[B-2-1]-2, [B-2-4]-3
斉藤 尚文	名古屋工業技術試験所金属部材料工学課	研究員	[B-2-1]-1
中西 勝	名古屋工業技術試験所金属部材料工学課	研究員	[B-2-1]-3
彦坂 武夫*	愛知県工業技術センター加工技術部	主任研究員	[B-2-2]-1, [B-2-3]-3 [B-2-5]-1
河合 真*	三重県金属試験場研究部門	主任研究員	[B-2-3]-1, [B-2-3]-2
土肥 義治*	富山県工業技術センター中央研究所	主任研究員	[B-2-3]-6, [B-2-5]-2
唐木 道雄*	(株)不二越技術開発部材料開発部	主事	[B-2-3]-4, [B-2-3]-5 [B-2-5]-3, [B-2-5]-4
都筑 隆之	三菱重工業(株)名古屋航空宇宙システム製作所研究部加工研究課主任		[B-2-2]-2
堀田 彰彦	川崎重工業(株)航空宇宙技術本部材料技術課	係員	[B-2-3]-7
二宮 崇	川崎重工業(株)航空宇宙技術本部	材料技術課 係員	[B-2-5]-5

(表記以外の分科会委員は次の通り=調査・抄訳の検討に参加)

西田 義則	名古屋工業技術試験所金属部	材料工学課長
中山 裕敏	川崎重工業(株)岐阜技術研究所航空機研究部構造・材料研究課長	
平 博仁	川崎重工業(株)航空宇宙技術本部技術材料技術課部員	
佐藤 広明	三菱重工業(株)名古屋航空宇宙システム製作所研究部加工研究課	

抄録番号について

A : セラミックス系複合材料	B : 金属系複合材料
A-1-n キャラクタリゼーション, 強度/力学的特性	B-1-n : キャラクタリゼーション, 強度/力学的特性
" 2 " 複合化プロセスと性質	" 2 " : 複合化プロセスと性質
" 3 " 複合化プロセス	" 3 " : 複合化プロセス
" 4 " 超塑性	" 4 " : 超塑性
" 5 " プロセスと超塑性	" 5 " : プロセスと超塑性
" 6 " その他	

番号の最終桁(n)は通し番号である

2. 複合材料の現状と課題

セラミックス系複合材料の現状と課題

名古屋大学工学部応用化学科 教授 平野 真一

先端的なセラミックスは、高強度・高性能材料および高機能材料として高いポテンシャルを有している。しかし、たとえば、通常のセラミックスのぜい性が問題になっているように、モノリシックセラミックスの高性能化には限度があり、複合系あるいは多相系への展開が必要になっている。「複合材料新成形技術の研究開発」プロジェクトもこの一環であり、高じん性化とより実部材に近い成形法の開発を目指している。

セラミックスの機能発現因子

図1にセラミックスの機能発現因子を示す。これらの因子のうち、組成と構造の因子は、物質そのものを規定するものである。しかしながら、多結晶セラミックスの機能を制御するには、粒径とその分布、粒子の配向、気孔径とその分布、気孔の配向、粒界、表面などの微構造の制御が必須となる。さらに、使用するに際しては、用途にあった材料の形態（形状）が重要な因子となる。

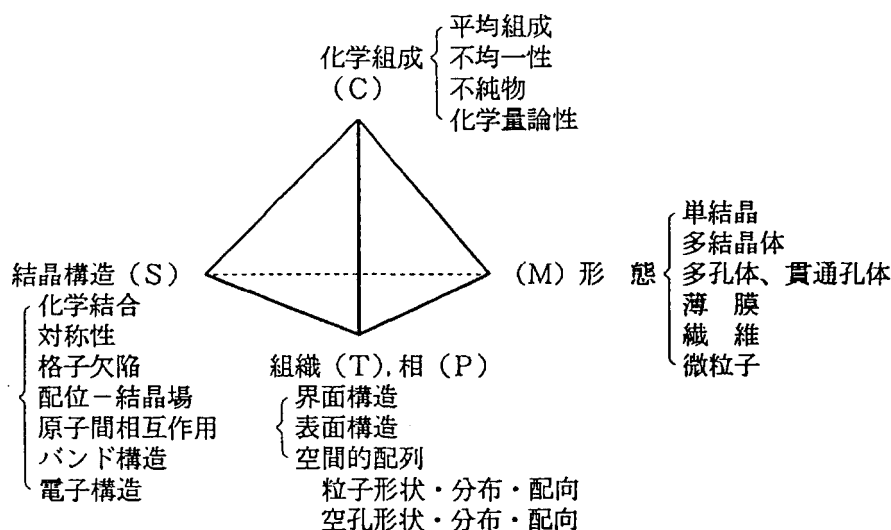


図1 セラミックスの機能発現因子

相が互いに分布する様式に基づいて複合材料を分類すると表1のようになる。セラミックスにおける組織の複合化や機能の複合化は、機械的・熱的特性の向上や電磁氣的・光学的機能の向上を目指し

表1 複合構造の種類

相の分布状態	構造	例
0次元	分散構造	粒子分散複合材料
1次元	繊維構造	繊維配向複合材料
2次元	層状構造	積層複合材料、相間複合材料
3次元	網目構造、モザイク構造 多結晶体構造	多結晶焼結体、ウイスカ分散複合材料 三次元網組織複合材料

た新材料開発において重要な課題になってきている。原子・分子レベルでの無機質材料を複合化し、既存無機材料のそれとは異なる結合状態にすることによって、性能をより高度化するか、または全く新しい機能を発現させるナノメートルレベルの複合（ナノコンポジット）化は、近い将来、新素材の重要な位置を占めるであろう。

材 料 プ ロ セ ン シ ング

望むような材料の機能を発現させるには、材料のプロセシングの重要性をよく認識することが必要となる。セラミックスの高じん化法の一つであるセラミック長繊維またはウイスカのセラミック基への複合化効果は、まさにプロセシングの成否に強く依存しており、性能の改善とともにコストパフォーマンスが要求されている。

セラミックス粒子またはセラミック基材料の微構造を制御したセラミック基複合材料を創製するための方法を表2に示す。従来からよく行われている方法に、調整したセラミック粉末どうし、またはセラミック粉末とセラミック繊維あるいはウイスカの混合物を成形・焼結して複合材料を製造する方法がある。表における固相間の焼結による複合化である。

表2 セラミック複合材料のプロセシング

相	プ ロ セ ス
液 相 (溶液、融液)	ゾルゲル法、水熱法、共沈法 含侵法、溶射法 Lanxide法
気 相	分相法 表面コーティング法 インターカレーション法 CVD法、CVI法 含侵法、積層法 スパッタリング法、MAE法、イオンビーム法 イオン注入法
固 相	混合焼結法 積層法 部分結晶化法 粒界拡散法 メカノケミカル法 分相法

第二相となるべき固体粒子あるいはフィラーをゾル系中に分散させれば、ゲル化の際に、第二相が高分散化した、または三次元的に気孔が分布したセラミック基複合材料を合成することができる。このような材料としては、結晶性セラミック粒子分散非晶質（ガラス）セラミック複合材料、金属分散セラミック基複合材料、セラミックスセラミック複合材料や、三次元連続気孔中に有機モノマーを含侵し、そのモノマーを重合することによって得られる有機高分子-セラミック複合材料がある。

金属溶湯を酸化して、金属分散セラミック基複合材料が商品名 Lanxideとして開発されているが、これは大型の高じん性材料として注目されている。

水熱処理法を用いると、層間化合物やイオン交換化合物のように、固体内でイオンを分子レベルで効果的に置換したり析出させたりするホスト・ゲストのセラミック基複合材料を合成することができる。液相からセラミック粒子を共沈させる方法は、異質な無機物質相の複合化に有効であり、適切な触媒作用を発現させたり、粒子中または共晶内で性質を組み合わせることによって、新しい物質を創製する場合にも利用されている。

多相系セラミック複合材料の微構造の制御には、不混和液相中における微視的レベルでの分相を利用することができる。

表面処理を含むコーティングは、機械的・光学的・電気的・磁氣的・化学的諸機能を複合化するために重要な手段である。コーティング膜の合成法としては、化学的ゾル・ゲル法、熱分解法、化学気相析出（VD）法、スパッタリング法、分子線エビタキシー（MBE）法などがある。これらの方法は、現在では、材料の正面修飾のみではなく、ハイブリッドICのマイクロエンジニアリングに不可欠となっている。

構造用セラミック複合材料

セラミックスは優れた機械的・熱的特性、耐食性を有しているために、構造用材料として重要な位置を占めている。しかし、優れた性質を有するセラミックスも、一方では、改善されなければならない課題が残されている。セラミックスは、自由電子が関与する金属結合とは異なり、イオン結合あるいは方向性の強い共有結合から構成されている。セラミックスが高硬度、高融点、高い高温強度、大きい弾性率、高い化学的安定性などの特徴を示すのは、この化学結合に由来している。しかし、一方この結合と結晶構造ゆえに、転位の移動度が低く、すべり系が少なく、かつ、き裂の生成・成長エネルギーが小さいことによるもろさが問題となっている。

高信頼性構造用セラミックスの開発過程は、まさに、欠陥や傷を最小にするプロセスの改善とセラミックスの特性を失うこと、もろさを克服すること、すなわち、じん性を改善することの歴史であるといつてよい。セラミックスの耐破壊じん性の基準となる臨界応力拡大係数(K_{Ic})は、次式で示される。

$$K_{Ic} = \sqrt{2E\gamma} = \sigma_f \cdot Y\sqrt{c}$$

ここで、 E はヤング率、 γ は破壊エネルギー、 σ_f は破壊強度、 Y はき裂形状因子、 c はき裂の長さ。

従って、高強度で高い信頼性の有するセラミックスを開発するためには、 K_{Ic} を大きく、き裂の長さ c と分布を小さくすることが必要である。ヤング率 E は物理定数であり、一般に構造に敏感な因子ではない。き裂の長さ c は、製造プロセスに強く依存する。 γ は種々な型のエネルギー吸収機構によって改善することが可能であり、高強度・高じん性化には、破壊源となるき裂の長さを小さくすることなく、破壊エネルギー γ をいかに増大させるかにかかっている。

破壊エネルギー γ の増大、すなわち高じん性化のための複合法には次の方法がある。

- ① き裂先端における応力誘起相転移を利用する方法 (ZrO_2 の正方晶 $\rightarrow$ 単斜晶への相転移)
- ② き裂先端と分散相との相互作用によって、き裂のピンニングやき裂のわん曲・偏向を起こさせる方法 (板状粒子やウイスカの分散)
- ③ き裂先端近傍のプロセスゾーンでの圧縮応力や微小き裂の発生、ウイスカや繊維の引抜きによるき裂先端の応力集中を緩和させる方法 (ウイスカ、連続繊維分散強化)
- ④ 展延性を有する第二相との複合によるき裂の成長抑止法 (金属分散、サーメット)
- ⑤ 微構造の改質と第二相の分散制御法

粒子分散型複合材料は、Garvie や Claussens らによって、正法晶系 ZrO_2 を室温で準安定に保持した部分安定化ジルコニアが高いじん性を持つことが発表されて以来、 ZrO_2 粒子分散セラミック基複合材

料の開発が盛んに行われている。 Y_2O_3 を2~4 mol%固溶した正法晶系 ZrO_2 を分散させた ZrO_2/ZrO_2 複合材料では、破壊強度(σ_f)が1,000MPa以上で、破壊じん性値(K_{Ic})も10 MPa $\cdot m^{1/2}$ 以上の高強度・高じん性が図られるようになっている。この ZrO_2 分散複合化はムライト基、 Si_3N_4 基複合材料にも適用され、ムライトでは K_{Ic} 約5MPa $\cdot m^{1/2}$ 、 σ_f 約500MPaと単体焼結体の約2倍の特性向上となっている。 Si_3N_4 基複合材料では、 K_{Ic} 約7MPa $\cdot m^{1/2}$ 、 σ_f 約900MPaと単体に比べて約4割程度の特性向上が見られている。

このような複合材料には、 ZrO_2 相転移を利用しているために、高じん性化は ZrO_2 の正方晶と単斜晶の相転移温度以下においてのみ有効であること、また200~300℃付近で、特に水分が存在する条件下での劣化が問題になっている。セラミックマトリックス中に異質粒子または同質異方性粒子を分散させることによって、高強度・高じん性が図られている。

セラミックス間を結合する金属を複合化した材料は、サーメット(Cermet)と呼ばれ、WC基、TiC基サーメットなどの複合材料が実用化されている。また、セラミック粒子分散型としては、約2 μm のSiC粒子を10mol%複合したSiC/ Al_2O_3 複合材料で、 K_{Ic} は約4.5MPa $\cdot m^{1/2}$ 、 σ_f は約500MPaまでに改善されている。この破壊じん性値の向上はSiC分散粒子による微小き裂の偏向とSiCと Al_2O_3 の熱膨張差による微小き裂によるものと考えられている。同様の結果が、 Al_2O_3 を分散した Al_2O_3/Si_3N_4 複合材料、SiC/ TiB_2 複合材料においても得られている。

最近、焼結体中の微構造の制御によって高じん性化を達成しようとする試みも多くなされている。板状の Al_2O_3 粒子が分散した Al_2O_3/Al_2O_3 複合材料では、均質な Al_2O_3 焼結体に比べて K_{Ic} が50%以上も改善されること、また柱状に成長した Si_3N_4 粒子からなる焼結体では K_{Ic} が約2倍にも向上することが知られている。

セラミック繊維やウイスカによる高じん性化は、亀裂の偏向や引抜きによる破壊エネルギーの増加が重要な因子となる。それゆえ、複合材料の特性はマトリックスとの界面の性質に強く依存する。すなわち、繊維やウイスカ表面のコーティングによる界面における結合と摩擦力の制御が重要となる。以前からよく知られている炭素繊維/炭素複合材料に加えて、最近、炭素長繊維で強化した、炭素繊維/窒化ケイ素、炭素繊維/ムライト複合材料において、単体のじん性値のそれぞれ4.7倍、6.9倍までに破壊じん性値が向上し、また同時に、破壊エネルギーも向上した複合材料が開発されている。この材料の破面では、繊維の引抜きと、ブリッジングの効果が観察されている*。

将 来 の 展 望

材料の使用環境はますます厳しくなっており、さらに、単に省エネルギーからのみではなく環境保全の観点からも、信頼性の高い高強度・高じん性材料の開発が望まれている。 ZrO_2 の相転移を利用した高じん性化は、転移温度以下の温度領域で特に有効であり、粒子分散、ウイスカや長繊維による高温領域での機械的性質の向上に関する研究が盛んになっている。特に、ウイスカや長繊維との複合系では、定法による焼結では緻密化が困難であり、ホットプレスやHIP(熱間水圧焼結)法を適用する場が多い。適切な強化材料とマトリックスの組合せの選択とともに、所望の特性を出すためのプロセスの開発が今後の実用化の鍵となろう。より実部材に近い成形を可能とする成形技術の開発も重要な課題である。また、このような複合材料の評価法および強化機構についてのより進んだ研究が期待されている。

*岩田美左男：粉体粉末冶金協会講演概要集，p.171(1990)

金属系、特にアルミニウム複合材料の 現状と課題

— SAMPE Toronto会議に出席して —

名古屋大学工学部材料プロセス工学科 教授 長 隆郎

金属基複合材料、なかでもアルミニウム複合材料は軽量化という観点において重要視されているにもかかわらず、工業材料としての需要において伸び悩んでいる。これは製造コストあるいは材料特性などにいくつか課題を抱えていることによると思われる。

ここにおいて、一つの国際会議、しかも複合材料を中心としない一般的な金属関係の国際会議に出席したからといって、直ちにそれらの課題に対処できるような情報が得られるとは思われないが、少しでも何かのお役に立てば幸いと考え、本稿を記すことにした。

現 状 と 展 望

金属基複合材料の現状と課題について正しく評価してまとめることなど到底できることなく、また間違った判断をくだす恐れもあるが、これまでの印象を含めて述べてみたい。

金属基複合材料の研究が盛んになった発端としては、改めて言うまでもなく、分析用試薬作成中に偶然見いだされた粒子分散強化型アルミニウム複合材料SAPの発見であり、また、その後の発展は強度特性に優れたアルミナ、炭素、炭化珪素あるいはホウ素などの長繊維、短繊維、ウイスカの開発に負うところが大きい。

一般に、セラミック／アルミニウム間においては濡れ性が悪く、単純なプロセスによってアルミニウム複合材料を作成することは難しく、また、濡れが開始されるや、界面反応によって強化材が劣化するやっかいな問題がある。そのため、長繊維の場合には、そのような界面反応を抑制し、かつ濡れ性を改善するために強化繊維表面の改質がいくつか試みられ、一応の成果があげられている。

また、悪い濡れ性を克服するために、半凝固金属を攪拌して、セラミックス粒子あるいはウイスカを強制的・物理的に混合させるコンポ・キャスト法、粉末どうしを攪拌後、成形・圧縮・焼結する粉末冶金法、さらには最も多く採用されている方法としてプリフォーム中に熔融金属を圧入するスクイズ・キャスト法などが用いられてきた。また、これらの方法によって作成された複合材料については、優れた特性、結果が多く報告されている。しかしながら、金属基複合材料をコスト面から見ると、他の競合材料に勝つことが難しく、プラスチック系複合材料に押され、使用するとしても、部品のごく一部に限られている。

一方、コストあるいは簡便さを考えたとき、溶湯攪拌法が最適であるが、ここでは分散粒子直径あるいは配合率に制約を受ける。

また、材料特性については、理想的条件下で作成された複合材料について強度特性を測定し、これに基づいて強度モデルを構築する研究、あるいは電気的特性、熱膨張や熱伝導など物理的特性の評価もなされている。このほか、複合材料の破壊過程についても破面観察をとおした解析、あるいは最近では複合化による超塑性発現が注目されている。

ここで、いくつかの課題を見いだすとすれば、以下のようになると考えられる。

- ① コスト低減のための新しい強化材および製造プロセスの開発 — 特に、ウイスカ強化型あるいは粒子分散強化複合材料について
- ② 界面強度の定量化方法の確立 — 材料特性に対する界面強度の影響を明確化するため。
- ③ 優れた特性発現に必要な強化材／マトリックス界面強度の制御 — 各種複合材料のそれぞれについて最適な界面を作成するため
- ④ 複合材料の変形プロセスあるいは荷重負荷時のマトリックス、強化材および界面の役割およびそれらの挙動解析

- ⑤ 各種複合材料の諸環境下における特性および界面現象の変化の測定と解析 — 高温下、極低温下、各種溶液内、各種雰囲気下、高圧力下など
- ⑥ 各種複合材料設計のための最適強度モデルの構築
- ⑦ 複合材料からの強化材分離技術の確立 — リサイクルのため

SAMPE Toronto 会議に出席して

1992年10月20～22日、カナダのトロント市、オンタリオ湖畔に聳え立つ36階建（最上階はレストラン）のホテル、Westin Harbour Castle Hotel の会議場において 3rd International SAMPE Metals and Metals Processing Conference および 24th International SAMPE Technical Conference が開催された。10月19日に成田を出発し、途中デトロイトにて乗り換えた後、トロント・パールソン空港に着いた。トロントへの機内放送から、ただ今の現地（夏時間の午後6時頃）の気温1℃と聞いて日本との温度差に驚きながらの到着であった。

翌日の20日、8:00から総会があり、これに続いて Plenary Sessionが開始された。幾つかの講演のなかで、Prof. Ignas Verpoest (Katholieke Univ., ベルギー) の講演が興味深く、ヨーロッパにおける大学での研究状況が紹介された。それによれば、工業材料としての需給状況を反映してか、複合材料の研究はプラスチック系のものが圧倒的に多く、金属基は少ない。また、この金属基においても材料特性あるいはマイクロ・メカニクスに関するものが大部分を占め、プロセスに関するものはさらに少なくなる。また、ヨーロッパとはいえ、研究の大部分をイギリスでなされ、フランスあるいはドイツでの研究は極く僅かとのことであった。この他、最近では会社における研究が増加傾向にあることも述べられた。

20日午後からは 3rd International SAMPE Metals and Metals Processing Conferenceに出席した。会議は3会場に分かれて開かれ、全講演数59件のうち、複合材料関係は9件であり、日本からは私どもの2件と浅沼助教授（千葉大）による1件とさびしいものであった。

これらの講演から将来への展望あるいは課題に対する適切なヒントなど得られるものではないが、複合材料の摩擦圧接に関するものを除いて、講演順に内容に触れてみたい。

21日午後、Advances in Forming and Thermomechanical Processing - II の Sessionが開かれ、そこにおいて金武ら[1]（名大）が、SiC粒子/6061 アルミニウム複合材料の加工前後における機械的特性と熱処理の関係について講演した。それによれば、マトリックス材の強度は300℃での加工によってほとんど変わらないが、複合材料の強度は加工によって低下した。ただし、この加工後の複合材料に更に室温加工を加えると加工以前の強度に回復した。また、T6処理の影響を見ると、マトリックス材に関しては、加工の有無、加工方法による強度の差異は見られないが、複合材料では、T6処理が加工前ならば強度は上昇するが、加工後は強度が低下した。これは加工に伴う粒子／マトリックス界面の剝離によるものである。この講演に対して、複合材料の強度・破壊関係の専門家である王教授（トロント大）が幾つか質問された。これが縁となり、私ども3名は23日にトロント大の研究室を見学することができた。また、ついでにセラミックス／メタル界面現象の専門家であり、日本におけるこの分野の研究者が多数訪問する同大学のToguri教授に挨拶することができた。

22日午後から、Synthesis of Metal Matrix Composites for Cost-Effective Use の Session が開始された。まず最初に、Y.H. Tengら[2] (Queen's Univ., カナダ) は Al/SiC 粒子分散粒子複合材料の破壊挙動に及ぼす界面の影響について報告した。この研究では、粒子直径 5～15μm の SiC および

20~100 μm のアルミニウム粒子を混合してプリフォームを作製し、溶湯浸透法によって体積配合率 $V_f=10\sim55\%$ の複合材料を作製した。但し、一部の SiC 粒子にはゾル・ゲル法によって厚さ 50~100 μm のアルミナ被覆を行っている。これらの試料について引張試験を行うとともに、破面を観察し、合計1000個の粒子についてそれぞれ破壊粒子あるいは界面剝離粒子の判別を行った。それによれば、アルミナ被覆のない SiC 粒子の場合には、破面はディンプル状であり、多くの破壊粒子が観察され、またマトリックスには界面反応に伴う Si および Al_4C_3 が認められた。また、この場合には、反応に伴って界面強度が上昇し、これによって引張強度も向上する結果を得ている。一方、アルミナ被覆の SiC を用いた場合には、界面反応が抑制されて界面強度が低下し、多数の界面剝離粒子が見られ、低い引張強度となった。このほか、硬度測定結果を用いたモデル計算を行い、界面強度を推算した。

次いで、T.F. Stephenson ら[3] (Inco:カナダ) は、ニッケル被覆した炭素繊維を用い、溶湯鍛造法によって複合材料を作製した。 $V_f=3\sim5\%$ のこの複合材料はマトリックス材あるいは SiC 粒子/A356 複合材料($V_f=20\%$)よりも耐磨耗性において優れていることを示した。これは、被覆ニッケル/アルミニウム間反応によって形成された Ni-Al 系金属間化合物粒子がマトリックス中に分散していることによると述べた。

また、G. Huard ら[4] (Laval Univ., カナダ) は、メカニカルアロイング法によって SiC 粒子/Mg 系複合材料(MA材)を作製し、降伏強度、引張強度さらには伸びにおいて、いずれも MA 材が優れていることを示した。ただし、衝撃値は両者間に差がなく、SiC の配合率上昇とともに低下した。

さらに、浅沼ら[5] (千葉大) は、アルミニウム溶湯内において初期チタン濃度を 1mass% 以下とし、また冷却速度を 0.3° K/s と低下させた条件下において、繊維状 Al, Ti を in situ 生成させ、これらをステンレス網によって坩堝下に濃縮して V_f を高め、in situ Al, Ti/アルミニウム複合材料を作製した。その結果、この複合材料の耐磨耗性は同じ体積配合率の SiC Whisker/アルミニウム複合材料よりも優れていることを明らかにした。

W.F. Caley ら[6] (Nova Scotia Technical Univ., カナダ) は、人工的な SiC は高価であるということから、天然の Wollastonite (CaSiO_3 , 50% が粒子であり、残る 50% が繊維状) を用い、Reocast 法によって Al-Zn 合金 (8~20% Zn) への複合化を試み、界面反応あるいは強化材混入挙動を測定した。

また、小橋ら[7] (名大) は、 Al_2O_3 よりも酸化物標準生成自由エネルギーの大きい酸化物、CuO, ZnO, SnO_2 , Cr_2O_3 粒子を溶融アルミニウム中に添加・攪拌し、微細 Al_2O_3 粒子を in situ 生成させることを試みた。それによれば、CuO を用いた場合には、純 Al 系では 1 μm 以下の Al_2O_3 、また Al-3% Mg 系では Al_2O_3 , MgO なる酸化物粒子の生成を確認できた。さらに、ZnO および SnO_2 粒子を Al-3% Mg 系に添加した場合にも酸化物生成を確認できた。ただし、 Cr_2O_3 粒子添加では in situ 生成粒子を見いだすことができなかった。また in situ 生成粒子の大きさは温度上昇によって大きくなり、粒子形態にも影響することを示した。

最終日、22日午後から Advances in Powder Metallurgy Processing - Intermetallics, MMC's and Net Shape Processing の session が開かれた。そこにおいて、Y. Wu ら[8] (California Univ., アメリカ) は窒素によってアトマイズし Al-Si 合金 (4, 12% Si) 中に TiB_2 (5 μm) あるいは SiC 粒子 (7.4 μm) を噴射する Spray 法により複合材料を作製した結果を報告した。Al-4% Si/ TiB_2 系 ($V_f=13.2\%$) では、降伏点および引張強度は複合化によって低下し、僅かな変形によっても界面剝離が生ずることを確認している。一方 Al-12% Si/ TiB_2 系 ($V_f=17.3\%$) では、降伏点および引張強度はともに複合化によって上昇し、破面においては界面剝離ではなく、多くの SiC 粒子の破壊を観測している。

以上の内容を前述の課題に対応してみよう。

まず、コストを念頭に置くとともに、さらに高強度あるいは高耐磨耗性を有する複合材料を製造す

るために、新しい研究に取り組んだ研究がある。それは、浅沼らのように in situ 生成物を繊維状に成長させるプロセスであり、また小橋らのように粒子添加法では困難な微細粒子を in situ 反応によって生成して分散するものである。また、ニッケル被覆した炭素繊維によって複合材料をし作製した場合にも、マトリックスは Ni-Al 系金属間化合物が分散して、耐摩耗性を向上しているが、これは、菅沼ら（鉄と鋼、75(1989), 1790）によって開発された（ALSILON 繊維+in situ NiAlO₃）で強化した複合材料に通ずるものである。また、コスト低減という観点に立ち、天然鉱石を使用する発想も重要であり、Near Net Shape ということでは、Spray 法も有望である。いずれも、プロセスの簡素化あるいはコストの低減に向かっていると思われ、前述の課題①に対応するものであろうか。

また、複合材料の利用にとって、材料の加工性が重要であることは言うまでもない。この観点からすれば、複合材料加工に伴う特性変化、さらには熱処理の効果を示した金武らの研究は、課題④に対応するものである。

破面観察結果に基づいて、アルミナ被覆 SiC あるいは TiB₂ 粒子を分散した複合材料では、界面強度が弱いため、これに起因して引張強度が低下する結果を示した Teng ら、あるいは Wu らの研究は、課題②、③さらには④にまで迫ろうとするものである。これらの研究はいずれも注目される。

カナダからの帰路、アメリカに立ち寄り、MIT の J.A.Cornie 教授および Drexel 大学の M.J.Kockzak 教授の研究室を訪問し、多くの知見をうることができた。このなかで、研究目的の一部において Kockzak 教授の考え方と一致したことが印象的であった。そこでの議論とは、「高強度を得るためには、いかにして微細粒子をマトリックスに分散するか、それには in situ 生成粒子分散法に可能性を秘められているが、その粒子の成長を如何にして微細なまま抑止するかが問題である」であった。

なお、複合材料に関係ないが、会議終了翌日 23 日早朝（午前 4 時頃と思う。）ホテルの火災報知機が鳴り、停電はしないが、防火扉が閉じ、エレベーターは停止した。そのため、宿泊していた 35 階から地上まで非常階段を使って時間をかけて降りる羽目になった。梯子車も届きそうない 35 階に宿泊していたことが裏目かと一瞬思ったが、本格的な火災でなく胸をなでおろした。

このとき、35 階からの眺めよりも、低い階での安全性をとることが良いのか、複合材料においても高配合率／高機能性を追求するよりも、低配合率において高機能の発揮させることが、コスト低減への狙いを含めて肝腎なことかと考えさせられた。

引用文献

Proceeding of 3rd International SAMPE Metals and Metals Processing Conference/Advances in Synthesis and Processes (October 20-22, 1992, Toronto, Canada)

- [1] N.Kanehara and T.Choh : Mechanical Properties of Forged SiC/6061 Aluminum Metal Matrix Composite, PP.M414~M423.
- [2] T.H.Teng, et al : Interface Effects in Fracture of Al-SiC Particulate Composites, PP.M546~M554.
- [3] T.F.Stephenson, et al : Nickel-Coated Carbon Fiber Preforms for Metal Matrix Composites, PP.M560~M568.
- [4] G.Hurd, et al : Tensile and Impact Properties of Mechanically Alloyed SiC/Mg Composites, PP.M569~M580.
- [5] Hiroshi Asanuma, et al : Fabrication of In Situ Ti₃Al/Al Composite, PP.M581~M587.
- [6] W.F.Caley, et al : Natural Minerals as Secondary Reinforcing Agents in Metal Matrix Composites, PP. M588~M599.
- [7] M.Kobashi and T.Choh : In-Situ Formation of Oxide Particles in Metal Matrix Composite, PP. M600~M610.
- [8] Yue Wu, et al : Synthesis of Al-Si Metal Matrix Composites Using Spray Atomization and Co-deposition, M692~M704.

3. 研究の展望

セラミックスにおける微細結晶粒超塑性

東京大学工学部材料学科 教授 佐久間 健人

セラミックスにおける微細結晶粒超塑性の特徴を簡明にレビューする。超塑性変形は結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のセラミックスで実現する。高温変形中の結晶粒径の安定性は超塑性の最も重要な因子の一つである。微細結晶粒超塑性に関する金属とセラミックスと相違点を代表的データを基に述べる。

セラミックスの微細結晶粒超塑性の発見

『超塑性』という用語は引張応力によって大きな伸び—セラミックス材料の場合には100%以上—を示す材料に対して用いられる。セラミックスの超塑性は二つのタイプに大別される。その一つは転移超塑性であり、材料の相転移温度を上下する温度サイクルによって起こる。他の一つは、ある一定温度において起こる構造超塑性である。

若井とその共同研究者(1)は、粒径 $0.3\mu\text{m}$ のTZPにおいて、一定温度で100%以上の伸びが生ずることを最初に報告した。それ以来、様々なセラミックスの超塑性および超塑性変形について広範な研究が進められている。セラミックスの超塑性は、多くは粒径約 $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒試料についての報告であり、このタイプの超塑性はしばしば微細結晶粒超塑性と呼ばれる。研究の進歩については既刊レビューに纏められている(2-6)。本論文は超塑性変形中の微構造の安定性を重点を置き、セラミックスの微細結晶粒超塑性について述べる。

微細結晶粒超塑性の特性上の特徴

セラミックスの微細結晶粒超塑性の特性は、表1に示すように、金属とは異なる。最も興味ある事実の一つは、今まで報告されている伸びの最大値である。金属材料の場合、アルミブロンズで5500%(7)であるが、セラミックスの場合の最大値はY-TZPの800%である(8)。セラミックスの最大値は金属に比べて一桁小さい。然しながら800%という値はセラミックスのような脆性材料では極めて大きい値である。セラミックスの微細結晶粒超塑性を生ずる臨界結晶粒径は約 $1\mu\text{m}$ であり、金属の場合より約一桁小さい。種々の結晶粒径のTZPの応力・歪曲線を示す図1を見れば超塑性変形挙動に及ぼす結晶粒径の影響がよくわかる(9)。結晶粒が大きくなると変形応力は増加する。結晶粒が大きくなればなるほど空洞やクラックがTZPに生じ易くなり、結晶粒径 $1.83\mu\text{m}$ のTZPでは、圧縮試験においてすら、10%以下の歪みで破壊した。このように、結晶粒径は、高温においてセラミックス材料の空洞生成と破壊を支配する最も重要な要素の一つである。

金属材料は、高温引張試験中に、しばしば、応力集中によってネック部分に生ずる局部的変形により破壊する。引張応力下での延性はネックの成長により制約される。ネック部分が十分に歪み硬化しネックの成長が抑制されれば、大きな伸びを期待できる。このような局部的歪硬化は、歪速度感受性指数 m の高い材料に生ずる(10)。金属材料では $m \approx 0.5$ であることが超塑性発現の条件である。セラミックスの場合も $m \approx 0.5$ またはそれ以上が超塑性の必要条件ではあるが、そのみでは不十分である。この点については後述する。

超塑性金属の高温変形について、応力・歪み速度の関係を両対数プロットすると、三つの領域に分かれる(6)。超塑性は歪み速度が中間の領域でおこる、この領域では、 m 値は約0.5の最大値を取る。応力の対数値と歪速度の対数値の関係は、超塑性セラミックスにおいては通常、直線で表わされる。図2はTZPの例である(11)。 $\log \sigma$ と $\log \dot{\epsilon}$ の関係は、 1200°C から 1500°C の範囲の全ての温度で直線関係となる。直線の勾配は温度によって若干異なる。全ての超塑性セラミックスで、歪速度感受

性 — $\log \sigma$ vs $\log \dot{\epsilon}$ 関係図の勾配に対応 — は凡そ 0.5の値をとる。金属に比べ、セラミックスでは歪み速度の中間領域が広くなることが判る。

変形のパラメーター

粒界迂りがセラミック材料の超塑性変形の中心的な役割を担うことは一般的に認められている。何故ならば、変形中に結晶粒形は殆ど変化しない(2)。然しながら、信頼できる拡散データが不足しているため、様々な微細結晶粒セラミックスの超塑性変形の律速機構を、実験により得られた変形パラメーターを基に論理的に演繹することは容易ではない。

通常、次の速度式が、歪速度 $\dot{\epsilon}$ が一定の場合の高温応力 σ の解析に適用されている。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

A: Proportional constant, d: Grain size
n: Stress exponent p: Grain size exponent
Q: Activation energy

歪速度感受性

超塑性を示すTZPの歪速度感受性 m 値は殆どが 0.33~0.50の範囲に入る。これは $n=2\sim3$ に相当する。TZPの m 値の違いを説明するため様々な試みがなされている。LangdonはTZPの純度のせいだと主張している(4)。彼の $\log \sigma$ vs $\log \dot{\epsilon}$ プロットによると、低純度TZPでは n 値は2、高純度では3となる。低純度~高純度間に存在するこのような n 値の差は結晶粒界のガラス相の存在により生じている可能性がある(4)。とは言え、材料の純度は与えられておらず、どのようなタイプの不純物が n 値の変化の原因になるかを示すことはできていない。

超塑性変形を解析する場合、粒界のガラス相存在の有無はしばしば議論されてきた。不純物の影響を検討するには、高純度TZPと結晶粒界にガラス相を含むTZP —— 高純度TZPとは高分解能電顕観察によっても粒界ガラス相が検出されないものを指す —— のデータを比較することが有効である。2つのグループの m 値データが図3にプロットされている。その一つはCuO添加TZPについてHwang, Chenが得たデータ、他の一つは高純度TZPおよび異なる3種の粒界ガラス相を含むTZPについて著者のグループが確認したデータである(11)。CuO添加TZPについてHwang, Chenが得たデータは1130°C — ZrO_2 -CuO系の共晶温度 — 近傍で急変している。この急変は m 値ばかりでなく、活性化エネルギーと粒径指数の場合にも見られる。彼らは、この急変は変形律速機構の変化に起因すること、即ち、超塑性変形は融点以下の温度で拡散に支配され、融点以上では界面反応に支配される、と主張している。このデータは超塑性変形に与える粒界ガラス相の重要性を直接的に差し示す証拠であると想像することもできる。しかしながら、結論に先立ち次の諸点を明らかにしておかなければならない。

粘度の低い粒界ガラス相が存在しないTZPは、約1200°C以下で超塑性変形を起こさない。TZPの変形挙動は、この温度の上下で非常に異なる。TZPでは僅かな歪硬化を伴う安定的変形は1200°C以上において生じ、1200°C以下では、応力・歪曲線に、初期の歪硬化が大きく、且つ僅かの歪みで破壊するという特徴がある(11)。歪硬化が生ずると m 値は常に大となる。著者は、この効果はHwang及びChenの研究結果に含まれているものと考えている。

図3に示した結果は高純度TZPおよび珪酸アルミニウムガラス(ガラス1)、珪酸リチウム・アルミニウムガラス(ガラス2)、珪酸リチウムガラス(ガラス3)に関する著者のデータである(11)。高分解能電顕観察によると、高純度TZPには粒界ガラスは存在せず、ガラス添加のTZPの粒界

には厚さ1 nmのガラス相が観察された。全ての温度で、高純度TZPのm値はガラスを添加したTZPよりも小さい。この事実は、Langdonの解析結果と定性的に一致している。然し、高純度TZPのm値は平均0.45であり、かなり(0.33以上)大きい。これは、歪速度を変化させた試験により得たm値は、 $\log \sigma$ vs $\log \dot{\epsilon}$ プロットから得られた値より若干大きいからである。ガラス相を含むTZPのm値は、m値 0.50 ~ 0.65の高純度TZPより大きい。これらの値は2よりも僅かに小さいn値に対応している。

活性化エネルギー

TZPの超塑性変形の活性化エネルギーは480~560kJ/molである(4)。今まで、この活性化エネルギーは粒界拡散の活性化エネルギーよりかなり大きく、格子拡散の活性化エネルギーに比べれば若干大きい、と論議されてきた。これまで、この論議は超塑性変形の活性化エネルギーを立方晶 ZrO_2 ($C-ZrO_2$)の陽イオン格子拡散あるいは粒界拡散の活性化エネルギー~それぞれ337kJ/mol, 255kJ/molと報告されている~との比較を基に行われてきたが、最近正方晶 $CeO_2-ZrO_2-HfO_2$ 多結晶固溶体の拡散データは活性化エネルギー623kJ/molを与えている。この最新データから判断すると、TZPの超塑性変形の律速機構は粒界通りのみか若しくは粒界通りの緩和過程を考えることにより無理なく説明される。

ここで、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 複合体の超塑性変形の活性化エネルギーについて述べたい。この材料の活性化エネルギーは図4に示したように ZrO_2 含有量により変わる(15-17)。図4には ZrO_2 含有量の関数としてm値もプロットしてある。著者等の図4の結果は、初期結晶粒径約 $0.75\mu m$ と殆ど同一粒径の試料から得たものである(16,17)。若井は Al_2O_3 -richと ZrO_2 -richの複合体では活性化エネルギーが異なり、50vol%近傍に数居が存在すると主張している(15)。彼の結果は球形の分散物を含む複合体に対するレオロジーモデルにより説明されている(18)。その解析によれば、活性化エネルギー値は硬質相、マトリックス相あるいは分散相の何れが硬質相であるかによって決まる。著者のグループは、最近この複合体では50vol%近傍で活性化エネルギー値は急変せず、 ZrO_2 含有量の増加とともに徐々に低下すると報告している(16,17)。結晶粒径の変化を無視することができ、(1)式のパラメーターAは温度と独立的ならば、結果として活性化エネルギーは一定歪速度における変形応力の温度依存性を示すことになる、即ち、活性化エネルギーの値が大きいほど温度による変形応力の変化が大きくなることに注目しなくてはならない。この状況は、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合材料の10%変形応力と温度との関係をプロットされた図5のように、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合材料において満足されていると考えられる(16,17)。何れの温度においても、 ZrO_2 含有量の減少に伴い変形応力は減少している。 ZrO_2 含有量の低い材料ほど、変形応力の温度依存性はより大きくなり、対応する活性化エネルギーは増大に向かう。この複合材料での ZrO_2 含有量の増加にともなう活性化エネルギーの変化は、粒界通り抵抗の相違から生ずる。活性化エネルギー値は、他の複合材料の焼結の活性化エネルギー700kJ/molとかなり良く一致していることは興味深い。焼結プロセスが粒界拡散に支配されること(19)を考えると超塑性変形において観測された活性化エネルギー値は粒界通りから期待される活性化エネルギー値と矛盾しない。

結晶粒径指数

粒径指数pは、時として高温塑性変形の律速機構の識別に用いられる。定常クリープに対する体積拡散支配モデルは $p=2$ (20)、粒界拡散支配モデルは、 $p=3$ (21)としている。p値の実験データは単純なTZPにおいてすら1.5から3.0の範囲にばらついている。Langdonは、p値が様々である理由は推定方法が不適当なためと主張し、活性化エネルギーとn値が一定のTZPについてデータを再プロットし、3.0を得ている。この結果も律速機構としての粒界拡散に基づく値である。p値の解析

には適切な方法が取られるべきである。更に、高温変形中の結晶粒径変化も考慮すべきである。変形中の粒径変化は通常無視されているが、高温変形応力は粒径に大きく依存するので、粒成長を無視すれば不正確な結論に到るであろう。高温変形中の粒成長の加速については後述する。

引張り延性に影響する因子

前にも述べたように、粒径約 $1\ \mu\text{m}$ 以下のセラミックスにおいて微細結晶粒超塑性が実現する。粒径が大きくなると変形応力は際立って増加し、そのため延性が制約される。図1はTZPの応力・歪み挙動に及ぼす粒径の影響の典型的な例である。粒界の交わる部分での空洞の発生が変形応力の増加により加速されて、セラミックスの粒界に空洞が発生する。微細粒径のセラミックスにおいても、空洞は優先的に粗粒の結晶粒界に発生することが認められている(22,23)。超塑性セラミックスはしばしば空洞が引張応力方向に対し直角方向に結合して破壊する(24)ので、粗粒のセラミックスの伸びは限られる。

セラミックスの引張り伸びは、初期粒径と直接むすびついていないことを指摘しておかねばならない。即ち、高温変形中の粒晶粒成長により制約を受ける。結晶粒成長は変形により加速され、時には歪誘起粒成長(strain-enhanced grain growth)と呼ばれる(9,25)。この粒成長が高温における微細結晶粒セラミックスの歪み硬化の主要な発生源である(9,23)。図6(a)は三種類の材料 — 純 Al_2O_3 、 MgO 添加 Al_2O_3 、TZP — の 1400°C における引張応力・歪み曲線である。この三種類の材料の歪み硬化速度の順序はTZP < MgO 添加 Al_2O_3 < 純 Al_2O_3 となっている。この3種の材料のうち、TZPが歪み硬化が最も少なく、伸びは最大である。純 Al_2O_3 は初期降伏後の大きな歪み硬化が特徴であり、僅かな歪みによる甚だしい空洞生成のため伸びが制約される(23)。図6(a)に見られる通り、 Al_2O_3 の延性は MgO の添加により改良される。これは歪み硬化速度の抑制に関係する。図6(b)の何れの材料も、歪み硬化速度は粒成長速度とよく一致している。高温変形中の粒成長は純 Al_2O_3 で非常に顕著だが MgO の添加により効果的に遅くなる(25)。TZPの微細粒は極めて安定で、それ故、TZPは大きな引張り伸びを発現するには非常に適当な材料である。次のセクションでTZPの粒径安定性を更に詳細に述べる。

微細粒が十分に安定ならば、高温で超塑性変形を達成できる。微細粒超塑性セラミックスの引張延性に影響する因子がKimら(26)により解析されている。彼らによれば、引張延性を制約する因子は超塑性金属と超塑性セラミックスとは異なっている。超塑性金属では、歪み速度感受性指数が延性に影響する支配的因子である。全伸びは m 値と良い相互関係にある(27,28)。0.5近傍の大きな m 値を持つ材料では200%以上の巨大伸びが得られている。 m 値は、歪み硬化指数と同様に、組成の不安定性とネック成長に対する抵抗に関連している(10)。ネック領域における歪み硬化のため、 m 値の大きい金属でネック成長が抑制される。ネック成長抑制は大きな引張伸びを得るための一つの条件である。

他方、超塑性セラミックスでは、試験片ゲージ全長にわたり均一に変形が進行し、ネックの生成は起こらない。歪速度感受性の高いことは必要であるが、セラミックスにおいて大きな引張延性を起こさせる条件として、これのみでは不十分である。Kimらは超塑性セラミックスがZener-Hollomonパラメーター、 $\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$ の増加とともに延性が急激に低下することを見出している。

引張伸びは次式で記述される。

$$\epsilon_f = K' [\dot{\epsilon} \exp(Q/RT)/A]^f \quad (2)$$

K' :定数 A :材料パラメーター

様々な微細結晶粒セラミックスのデータについて、指数 f を -0.33 と取ると、(2)式によく適合する。この関係は、低い歪速度と高い変形温度の場合に大きな伸びが得られること、を意味している。これは、TZPで報告された最大伸び800%は、 1550°C という高温、 $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (8) という低歪速度で得られたという事実と関連するものであろう。

結 晶 粒 径 安 定 性

前のセクションで述べたように、結晶粒の安定性は、微細粒超塑性が生ずるか否かを決定する主要な因子である。粒成長は本来変形によって加速されるにも係わらず、TZP、 Al_2O_3 - ZrO_2 、 Si_3N_4 - SiC 等々の超塑性セラミックスでは、粒成長は実際は極めて緩慢である。

超塑性金属の高温変形中の粒成長加速は、しばしば、Wilkinson and Caceresの解析(19)を基に、歪み速度に対する初期粒径で normalizeした粒成長速度の $\log - \log$ プロットから解析されている。Wilkinson and Caceresの解析に依れば、この $\log - \log$ プロットは、種々の超塑性金属に対するS字型関係で表わされ、三つの領域に分かれる。中間的な歪速度領域では、殆どの超塑性金属の粒成長速度 d は歪み速度 $\dot{\epsilon}$ に比例し、狭い帯状の領域に収まる。ある種の微細結晶粒セラミックスについて同様なプロットを行うと、超塑性金属の中間歪速度の場合と同様な傾きの、単純な直線関係となる(9,15)。

図7は金属とセラミックスの場合のこのようなプロットである(25)。TZPと Al_2O_3 とでは歪誘起粒成長速度は大いに異なる。 Al_2O_3 の粒成長速度は金属よりも大きく、 MgO 添加により超塑性金属と同レベルに達する。これと対比的に、TZPの粒成長速度は、 Al_2O_3 や超塑性金属より小さい。図7に示したTZPのデータは別の研究者のデータ(8,12)に比べ若干低い。著者は、彼らのデータは静的粒成長を過小評価し、歪誘起粒成長を過大視したものと思う。何故ならば、試料ゲージ部より低温度の試料掴み部分で静的粒成長を評価しているからである(30)。現在の所、各種セラミックス間の粒成長の相違を解釈することは不可能である。静的粒成長速度は、歪誘起粒成長速度と同様に、TZP < MgO 添加 Al_2O_3 < 純 Al_2O_3 の順序、と言い得るにすぎない。歪誘起粒成長は静的粒成長と比例関係にある。

次に、若干の超塑性セラミックスの結晶粒安定性について簡単に述べる。多くのセラミックス複合体で、微細粒は安定である。例えば、 Al_2O_3 に ZrO_2 を添加すると粒成長は効果的に抑制されまた焼結中の異常粒成長の発生も抑制される(31,32)。 Al_2O_3 中の ZrO_2 粒子—通常は Al_2O_3 の結晶粒界のコーナ一部分に存在する—のこのような抑制効果を説明するべく多くの試みが行われている。最近、我々は Al_2O_3 - ZrO_2 複合材料中の ZrO_2 、 Al_2O_3 結晶粒寸法の比は焼きなまし温度を高めるとほぼ一定値となり、 ZrO_2 粒子の体積率の関数であることを報告した(33-35)。図7は Al_2O_3 の粒径に対する ZrO_2 粒子の半径の比率を ZrO_2 の体積率に対してプロットしたものである(33)。結果は Zenerの予測と定性的に一致している。Zener の pinning効果は ZrO_2 粒子による Al_2O_3 の粒成長抑止の理解に重要と思われる(33-35)。

TZPは単相セラミックスであるため、その粒径安定性は pinning効果では説明できない。TZPの粒径安定性は、ある特別なケースとして重視されるべきである。代表的なTZPは3 mol%の Y_2O_3 を含み、立方晶/正方晶の2相領域で焼結または焼鈍される。2相領域で焼鈍すると正方晶領域、立方晶領域の何れの単相領域で行う場合より、結晶粒成長は更に緩慢となる(36)。この緩慢な粒成長は、 Y^{3+} その他陽イオンによる粒子間分配作用に関係する(36-40)。平衡分配到達後の後期においても粒成長速度はなお緩慢であり、焼鈍あるいは変形中において微細粒径は安定している。

図9は 1700°C —2相領域温度のほぼ中央の温度で10時間焼鈍した Y_2O_3 4mol%- ZrO_2 の微細組織であ

り、図中の数値はTEM-EDS分析による各結晶粒中の Y_2O_3 含有量を示している。 Y_2O_3 含有量は2つのグループに分かれる。その一つは2.0~2.7 mol % Y_2O_3 を含み、他の一つは5.6~6.1 mol % Y_2O_3 を含有する。 Y_2O_3 含有量は焼鈍温度における Y_2O_3 の平衡量に近似している(36,38)。この事実は、焼鈍により、平衡量に近い Y_2O_3 を含有する t-ZrO₂ 結晶粒および c-ZrO₂ 結晶粒により構成される混合組織が出来上がったことを意味している。この微細組織は金属材料に見られる混合組織に他ならない。混合組織では結晶粒成長は極めて緩慢である。陽イオン分配作用と混合組織の発生は、ZrO₂の微細結晶粒の安定性の基であるに相違ない。

混合組織は、然しながら、常温には残留しない(36,38)。高温でのt-ZrO₂は常温においても残留するが、c-ZrO₂は冷却によって完全にt-ZrO₂ 転移してしまう(36,38)。著者らのグループは、ZrO₂の立方晶→正方晶転移の特異性のために、この組織が生ずると主張している(41-44)。我々は、この相転移は2次相転移と見なしている。この転移の性質に関心を寄せる向きは別の代表的文献(41-46)を参照されたい。

結 論

1 μm 以下の微細結晶粒セラミックスは、高温で、高度に変形可能であり、適切な条件の下で超塑性変形する。微細結晶粒セラミックスの超塑性の特徴について議論した。セラミックスの引張伸びを支配する様々な因子の中で、セラミックスの超塑性を実現させる最も重要な因子は結晶粒安定性である。

表1. 金属とセラミックスの
微細結晶粒超塑性の比較

	METALS	CERAMICS
Maximum Elongation	5500% (Al-Dronze, 1985)	800% (TZP, 1990)
Grain Size	<10 μm	<1 μm
Necking	Yes	No
$\dot{\epsilon}$ vs σ	3 Regions	Single Region
m	-0.5	-0.5
Q	Grain Boundary Diffusion	Grain Boundary Diffusion
p	2-3	3 (7)

nomenclature;

$\dot{\epsilon}$ strain rate
 σ stress
m strain rate sensitivity

Q activation energy
p grain size exponent

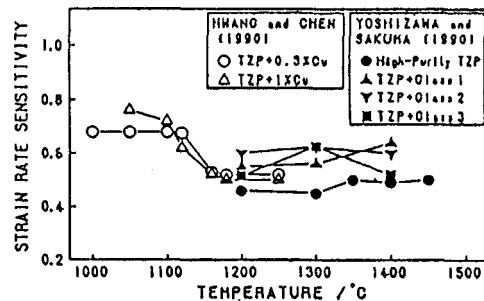


図2. YZPの成形応力と歪速度(11)

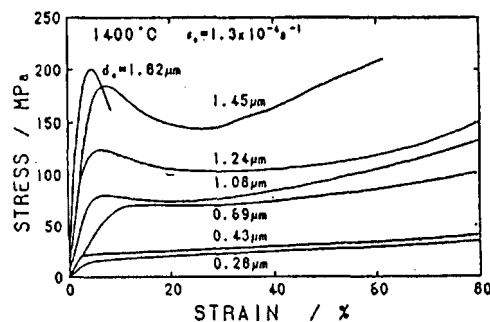


図2. 結晶粒度の異なるTZPの1400°Cにおける応力-歪曲線(9)
(歪速度: $1.3 \times 10^{-4} s^{-1}$)

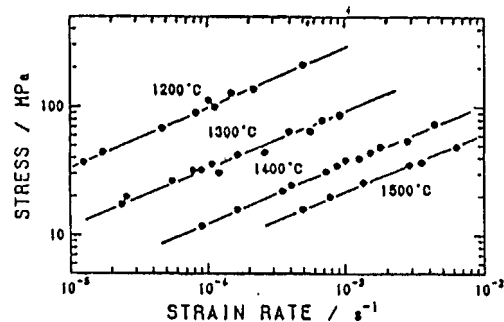


図3. 高純度TZPおよび粒界ガラス相を有するTZPの歪速度感受性の温度依存(11,12)

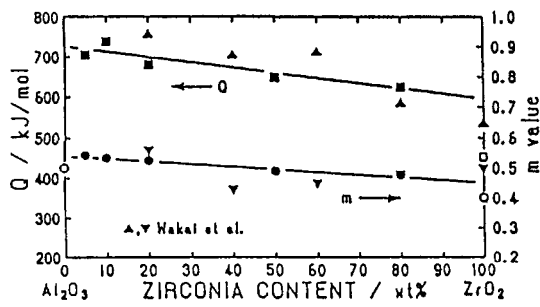


図4. Al_2O_3 - ZrO_2 中のジルコニア含有量と活性化エネルギーおよび歪速度(16,17)

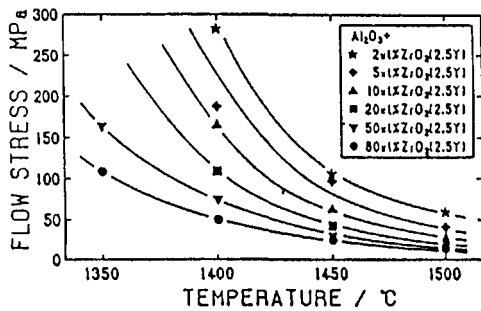


図5. Al_2O_3 - ZrO_2 (2.5Y)の10% 変形応力の温度依存性 (16,17)

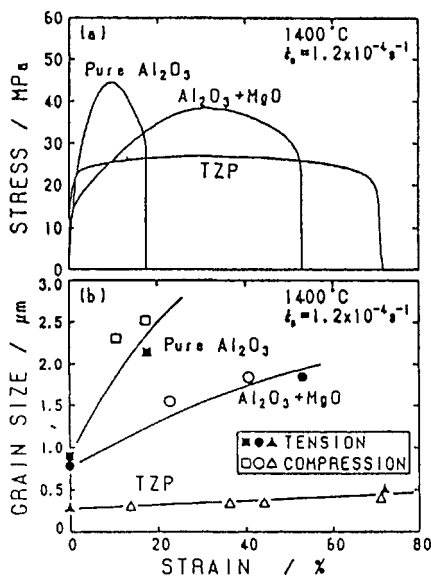


図6. 3種類の材料の1400°Cにおける応力-歪曲線(a)と粒成長(b)(23)

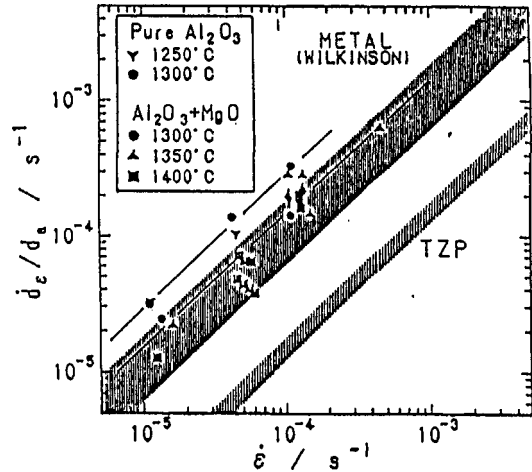


図7. 超塑性金属と数種のセラムの応力誘起粒成長の正規化値と歪速度のlog-logプロット(25)

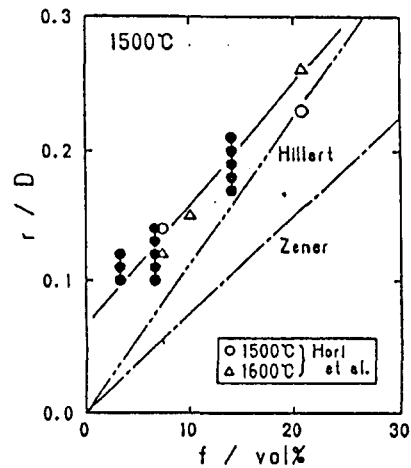


図8. Al_2O_3 - ZrO_2 のジルコニア体積率とジルコニア粒半径/アルミナ粒径比の関係(33)

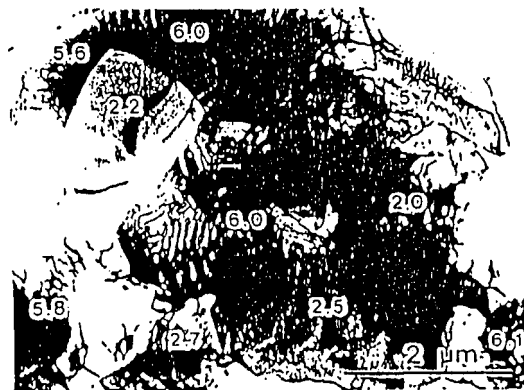


図9. 1700°Cで10時間アニールした ZrO_2 -4mol% Y_2O_3 の微細組織。図中の数字は各粒子中のイットリウム含有量を Y_2O_3 mol%で示したもの。この結果はTEM-EDS分析による(38)

参考文献

1. F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, "Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO_2 Polycrystals", *Adv. Ceram. Mater.*, 1(1986)259-263.
2. F. Wakai, Y. Kodama and T. Nagano, "Superplasticity in ZrO_2 Polycrystals", *Jpn. J. Appl. Phys., Series 2, Lattice Defects in Ceramics*, (1989) p.57-67.
3. Y. Machara and T. G. Langdon, "Superplasticity in Ceramics", *J. Mater. Sci.*, 25(1990)2275-2286.
4. T. G. Langdon, "Superplastic Ceramics - A Review", *Superplasticity in Aerospace*, II, Ed. by T. R. McNelley and H. C. Heikkinen, *The Min. Met. Mater. Soc.*, (1990) p.3-18.
5. I. W. Chen and L. A. Xue, "Development of Superplastic Structural Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1990)2585-2609.
6. A. K. Mukherjee, *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, Ed. by H. Mughrabi, in press.
7. K. Higashi, T. Ohnishi and Y. Nakatani, "Superplastic Behavior of Commercial Aluminum Bronze", *Scripta Metall.*, 19(1985)821-828.
8. T. G. Nieh and J. Wadsworth, *Acta Metall. Mater.*, "Superplastic Behavior of a Fine-Grained, Yttria-Stabilized, Tetragonal Zirconia Polycrystal (Y-TZP)", *Acta Metall. Mater.*, 38(1990)1221-1233.
9. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "High-Temperature Deformation and Grain Growth in Fine-Grained Zirconia", *Eng. Fract. Mech.*, 40(1991)847-854.
10. W. A. Buckofen, I. R. Turner and D. H. Avery, "Superplasticity in an Al-Zn Alloy", *Trans. ASM*, 57(1964)980-998.
11. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "Role of Grain-Boundary Glass Phase on the Superplastic Deformation of Tetragonal Zirconia Polycrystal", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1990)3069-3073.
12. C. M. J. Hwang and I. W. Chen, "Effect of Liquid Phase on Superplasticity of 2mol% Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1990)1626-1632.
13. Y. Oishi, Y. Sakka and K. Ando, "Cation Interdiffusion in Polycrystalline Fluorite-Cubic Solid Solutions", *J. Nucl. Mater.*, 96(1981)23-28.
14. Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando and S. Morita, "Cation Interdiffusion and Phase Stability in Polycrystalline Tetragonal Ceria-Zirconia-Hafnia Solid Solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991)2610-2614.
15. F. Wakai, "Superplasticity of Zirconia Toughened Ceramics", (Ph.D. thesis, Kyoto University, 1988)109-150.
16. K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "High-Temperature Deformation in Alumina-Rich Al_2O_3 ", *Proc. 1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics*, Ed. by S. Kimura and K. Niihara, *The Ceram. Soc. Jpn.*, (1991) p.251-256.
17. K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "High-Temperature Deformation in Al_2O_3 - ZrO_2 ", *Superplasticity in Advanced Materials*, Ed. by S. Hori et al., *The Jpn. Soc. for Research on Superplasticity*, (1991) p.227-232.
18. F. Wakai and H. Kato, "Superplasticity of TZP/ Al_2O_3 Composite", *Adv. Ceram. Mater.*, 3(1988)71-76.
19. J. Wang and R. Raj, "Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991)1959-1963.
20. C. Herring, "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid", *J. Appl. Phys.*, 21(1950)437-445.
21. R. L. Coble, "A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials", *J. Appl. Phys.*, 34(1963)1679-1682.
22. A. H. Chokshi and J. R. Porter, "Analysis of Concurrent Grain Growth during Creep of Polycrystalline Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(1986)c37-c39.
23. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "Improvement of Tensile Ductility in High-Purity Alumina due to Magnesia Addition", submitted to *Acta Metall. Mater.*
24. D. J. Schlessler, A. H. Chokshi, T. G. Nieh and J. Wadsworth, "Microstructural Aspects of Superplastic Tensile Deformation and Cavitation Failure in a Fine Grained Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia", *Acta Metall. Mater.*, 38(1991)3227-3236.
25. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "Grain Growth Acceleration during High-Temperature Deformation in High-Purity Alumina", *Mater. Sci. Eng.*, A149(1991)59-64.
26. W. J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby, "Tensile Ductility of Superplastic Ceramics and Metallic Alloys", *Acta Metall. Mater.*, 39(1991)199-208.
27. D. A. Woodford, "Strain Rate Sensitivity as a Measure of Ductility", *Trans. ASM*, 62(1969)291-293.
28. C. H. Hamilton, "Superplasticity", *Strength of Metals and Alloys*, Ed. by H. J. McQueen and J. P. Bailon, Pergamon Press (1986) p.1831.
29. D. S. Wilkinson and C. H. Caceres, "On the Mechanism of Strain-Enhanced Grain Growth during Superplastic Deformation", *Acta Metall.*, 32(1984)1335-1345.
30. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "The Strain-Enhanced Grain Growth in Tetragonal Zirconia Polycrystal during Superplastic Deformation", *Superplasticity in Advanced Materials*, Ed. by S. Hori et al., *The Jpn. Soc. for Research on Superplasticity*, (1991)251-256.
31. D. J. Green, "Critical Microstructures for Microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(1982)610-614.
32. F. F. Lange and M. M. Herlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 by ZrO_2 Inclusions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(1984)164-168.
33. K. Okada, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "Grain-Size Distribution in Al_2O_3 - ZrO_2 Generated by Annealing at High Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991)2820-2823.
34. K. Okada and T. Sakuma, "The Role of Zener's Pinning Effect on the Grain Growth in Al_2O_3 - ZrO_2 ", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100(1992)382-386.
35. I. W. Chen and L. A. Xue, "Development of Superplastic Structural Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1990)2585-2609.
36. T. Sakuma and Y. Yoshizawa, "Grain Growth of Zirconia during Annealing in the Cubic/Tetragonal Two-Phase Region", *Grain Growth Conference*, Rome, 1991.
37. F. F. Lange, D. B. Marshall and J. R. Porter, "Controlling Microstructures through Phase Partitioning from Metastable Precursors", *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, (1988)519-532.
38. Y. Yoshizawa and T. Sakuma, "Evolution of Microstructure and Grain Growth in ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys", *ISIJ International*, 29(1989)746-752.
39. D. K. Leung, C. J. Chan, M. Rühle and F. F. Lange, "Metastable Crystallization, Phase Partitioning, and Grain Growth of ZrO_2 - Gd_2O_3 Materials Processed from Liquid Precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991)2786-2792.
40. T. Stoto, M. Nauer and C. Carry, "Influence of Residual Impurities on Phase Partitioning and Grain Growth Processes of Y-TZP Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991)2615-2621.
41. T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto, "Metastable Two-Phase Region in the Zirconia-Rich Part of ZrO_2 - Y_2O_3 System", *J. Mater. Sci.*, 21(1986)1436-1440.
42. T. Sakuma and H. Iata, "The Domain Structure of Tetragonal Zirconia in ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys", *Advances in Zirconia Science and Technology*, Ed. by S. Meriani and C. Palmonari, Elsevier, (1989)283-292.
43. T. Sakuma, "Development of the Domain Structure Associated with the Diffusionless Cubic-to-Tetragonal Transition in ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys", *J. Mater. Sci.*, 22(1987)4470-4475.
44. M. Hillert and T. Sakuma, "Thermodynamic Modeling of the c-t Transformation in ZrO_2 Alloys", *Acta Metall. Mater.*, 39(1991)1111-1115.
45. A. H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri, "Phase Transformations and Microstructural Characterization of Alloys in the System ZrO_2 - Y_2O_3 ", *Advances in Ceramics*, Vol. 24A Science and Technology of Zirconia III, Ed. by S. Somiya et al., *The Am. Ceram. Soc.*, (1988)3-20.
46. R. Chaim, V. Lanteri and A. H. Heuer, "The Displacive Cubic-Tetragonal Transformation in ZrO_2 Alloys", *Acta Metall.*, 35(1987)661-666.

4 . 複合材料関連文献抄録

4. 複合材料関連文献抄録

A. セラミックス系複合材料

A-1. 概 要

(1) 調 査 論 文

セラミックス系複合材料の複合化技術および成形技術の最近の動向を調査するため下記の論文集(①, ②)および Journal論文(③, ④)を調査して、27論を選択し、その抄録を作成した。調査と抄録は、名古屋工業技術試験所並びに本研究開発を再委託したセラミックス系4研究機関に所属する研究者により行われた(抄録者の氏名等は第1章既出)。

セラミックス系調査論文の出典

-
- ① European Association for Composite Materials : 5th European Conference on Composite Materials, Apr. 7-10, 1992, "Developments on the Science and Technology of Composite Materials.
 - ② The American Ceramic Society : 16th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Jan. 7-10, 1992
 - ④ J. of American Ceramic Society, 1990~1992
 - ④ J.Mat.Sci., 1992
-

調査した27論文を主題別に分類すると次のとおりである。

セラミックス系調査論文の主題別分類

キャラクターゼーション、強度/力学的特性	10論文
複合化プロセスと性質	5
複合化プロセス	4
超塑性	2
プロセスと超塑性	5
その他(セラミックス系複合材料の技術アセスメント)	1

(2) 結 果 の 概 要

i. 複合材料の性質および複合化技術

Si_3N_4 中のSiを炭素と反応させて SiC ウィスカーを生成させ、 SiC ウィスカーを強化材とする Si_3N_4 基複合材料を作製する方法[1] が報告されている。これは人体に有害とされるセラミックウィスカーをマトリックス材料と混合する操作を経ないで複合化させる方法であり、セラミックス系複合材料の複合化プロセスの安全性と製造コスト低減の両面より注目される。また、ウィスカー入り複合材料の鋳込成形[2],強化材をマトリックス中でコートする強化材の表面改質法[3],

SiC 強化 Si_3N_4 の機械的挙動[5] および、粒子強化セラミックス複合材料のタフニング機構[4] に関する報告などはセラミックス系複合材料の最近の研究動向を示すものである。

ii. 超塑性、超塑性加工技術.

添加材により超塑性変形中の結晶粒成長を抑制し、超塑性加工を容易にした研究(Al_2O_3 基複合材料)[6]および Mulliteの超塑性加工を行うとき、先ず比較的高速かつ低応力で超塑性変形する前駆材料 (pre-mullite)を超塑性加工し、その後熱処理して所定の材料を生成させる研究[7] の2報はセラミックスの超塑性加工分野の新しい試みである。セラミックスの加工法に超塑性加工法を適用する上での最大の課題は、その厳しい加工条件(高温、低速、高応力)である。この加工条件を緩く(低温、高速、低応力)することである。そのためには、超塑性加工に適した材料開発が重要な要素になり、粒界へのガラス相の積極的な導入、変形中の粒成長を抑制する添加材の導入などが考えられる。その意味で [6],[7]は 超塑性加工が「現象の研究」から「プロセスの研究」に脱皮を始める兆しでもあろうか。

この他セラミックス系複合材料についての米国内外の状況アセスメントが行われている[8]。それによると、セラミックス系複合材料原料(粉末、強化繊維)の領域で日本に一步を譲るものの、米国では、具体的なターゲット(特に軍事分野)に対する研究開発を強力に進めており、今後、成形方法、特性評価・解析法などの総合的研究を推進すればこの分野のリーダー的存在であり続けることが可能としている。セラミックス系複合材料の両国の環境は著しく異なる。

[1] [2-2-2]-1	[3]:[A-2-2]-2	[5]:[A-2-1]-9	[7]:[A-2-5]-4
[2]:[A-2-3]-1	[4]:[A-2-1]-8	[6]:[A-2-5]-1	[8]:[A-2-6]-1

- ・文献タイトルは目次を参照
- ・所載誌は抄録の「出典」に記載してある。

A-2. 文 献 抄 録

[A-2-1] キャラクタリゼーション、強度／力学的特性

[A-2-1]-1a

タイトル	セラミックス複合材料における強化繊維の界面剥離と引き抜けのプロセス Fiber debonding and pullout process in ceramic composites
出 典	Proc.of 16th Annual Conf.on Composites and Advanced Ceramics,70-77
著 者 (所属機関)	D.R.Mumm ,K.T.Faber (Northwestern University, Department of Materials Science and Engineering ,Evanston,IL 60208-3108)
キ ー ワ ー ド	ceramic composites, fiber debonding, fiber pullout, interface single-fiber, crack opening displacement, fiber surface morphology
図、表、写真、参考文献の数	図： 4，表： 2，写真： 0，参考文献： 10
抄訳者	後藤 淳
【概要】 1. 要約 (1) セラミックス複合材料のモデルにおける強化繊維の界面剥離と引き抜けを単繊維引き抜き法により調査した。 (2) 繊維の破壊や摩擦を伴う引き抜けの前に、進行的な界面剥離が観察された。 (3) 最近の解析法を使用して荷重－変位曲線より求めた界面状態のパラメータは、他の文献値と一致した。 (4) 繊維の表面形態が界面剥離や滑りの挙動に大きな影響を与える。 2. 前書き (1) 繊維強化セラミックス (FRC) の機械的特性を制御している界面特性を評価するために、多くの手法が開発されている。 (2) 今回の研究に用いたKeransらのモデルは、繊維とマトリックスの熱的なミスマッチによる進行的な界面剥離に基づいており、繊維表面の形態の影響も組み込んでいる。 (3) 本研究の意向は、セラミックス複合材料の進行的な界面剥離を実験的に調べるために単繊維引き抜き試験を使うことにある。 (4) 界面摩擦、界面剥離エネルギー、残留応力状態、繊維の表面形態が説明される。 3. 実験方法 (1) 供試体 単繊維強化ガラスマトリックス 複合材料 ①マトリックス ホウケイ酸塩ガラス ②強化繊維 CVD-SiC 繊維 (33μm 径) ③成形方法 ホットプレス法 (750 $^{\circ}$C, 15min, Ar) ④T/P 形状 図 1 (中央部にノッチ加工) (2) 試験方法 ①T/P セッティング 図 2 (試験機治具に接着) ②負荷方法 引張 (C.H.S=10μm/min) ③測定項目 荷重変化に対応するマトリックスクラック	の開口変位 (COD) を実測 4. 結果と討論 (1) 荷重－COD曲線 (図 3： 2 実験分) ①繊維破断まで荷重はCODと共に増加する。 ②データ初期部の非線形部分は進行的な界面剥離に伴うもの予測できる。 ③劇的な荷重減少 (繊維破断) 後も荷重は徐々に減少するが、これは、摩擦を伴い引き抜けるマトリックス中の繊維長さが短くなることに起因する。 ④両実験とも最終的な繊維の引き抜け長さは等しい。 ⑤ピーク荷重や劇的な荷重減少の大きさが、界面剥離クラックが最終破断点よりもかなり前進していることを示している。 (2) モデル解析の荷重－COD曲線 (図 4) ①図中の P^* は、ボアソン効果により残留応力と表面形態効果が打ち消され、繊維の滑りに摩擦抵抗を伴わない臨界荷重である。 ②図中の P_a は、界面剥離クラックの先端が進展を続けるのに必要な臨界荷重である。 ③繊維破断は P^* よりも十分低い荷重で起こる。 (3) 実験適合の解析パラメータ (表 1) ・ μ 摩擦係数 ・ P_a , P^* 上記の通り ・ σ_n^{*eff} 界面摩擦に有効な垂直応力 ・ G_i 歪エネルギー解放率 ① G_i はとても低く、本材料の界面が弱いことと一致する。 ② μ は他者測定のものとは良く一致する。 ③これらのパラメータから求めた繊維表面の振幅は0.25μm であり、他者の表面粗さ実測値と良く一致する。 ④繊維の引き抜け長さは約750 μm である。

Table 1: Fitted parameters

Data Set	μ	P_d (N)	P^* (N)	σ_n^{eff} (MPa)	$G_i (\frac{J}{m^2})$
1	0.144	1.17	104.9	201.0	0.24
2	0.138	0.89	100.4	192.4	0.14

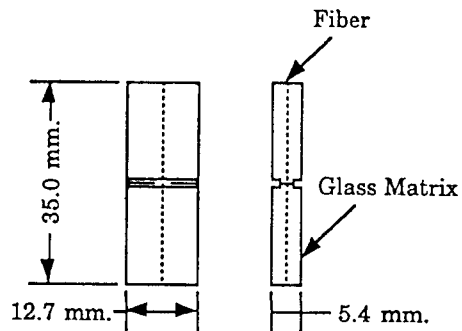


Figure 1: Modified single-fiber pullout specimen geometry.

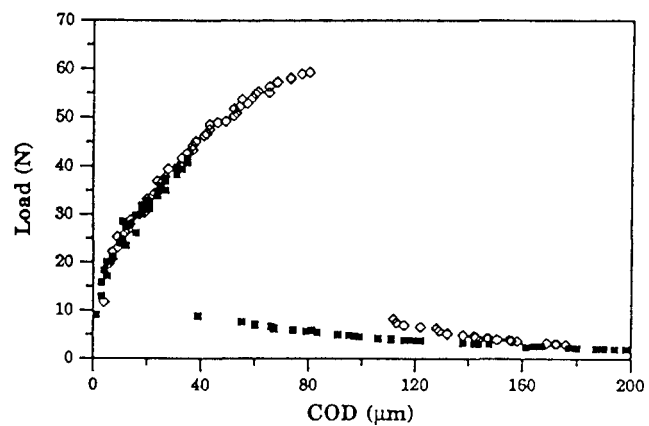


Figure 3: Load-displacement data for the modified single fiber pullout test.

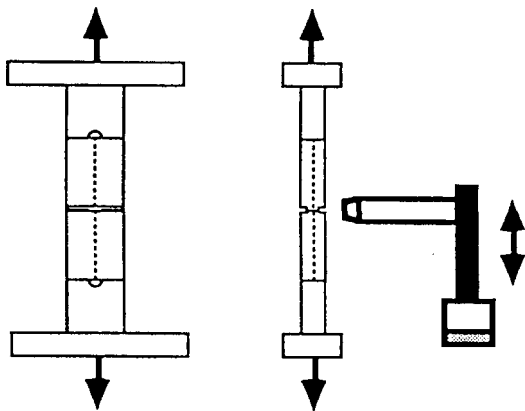
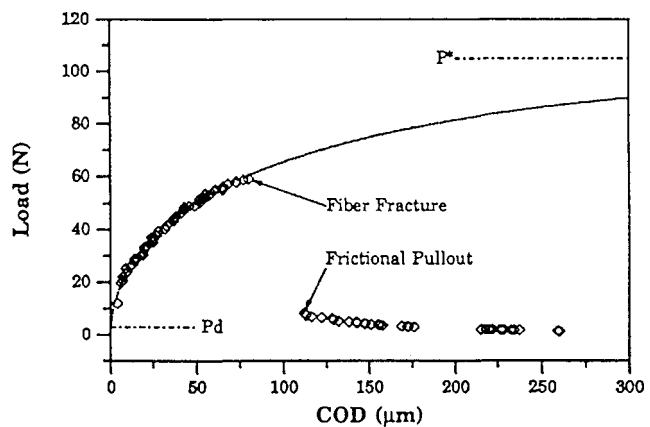


Figure 2: Modified single-fiber pullout test setup.

Figure 4: Application of the Kerans and Parthasarathy model² to the experimental load-displacement data.

《所見》 実際にはボアを多く含み、多軸の強化繊維を含むFRCの破壊挙動や最適な界面条件の設計等に、このような単繊維引き抜きの解析方法の応用を進める今後の研究が待たれる。

タイトル (和文) (英文)	荷重負荷時におけるセラミックマトリックスコンポジット中での損傷の進展		
	Damage Development in a Ceramic Matrix Composite under Mechanical Loading		
著者 (所属機関)	B. F. Sorensen, R. Talreja*, O. T. Sorensen Materials Department Riso National Laboratory PO Box 49 4000 Roskilde Denmark *Georgia Inst. of Tech. Atlanta Georgia 30332 150 USA		
キーワード	Continuous SiC fiber reinforced calciumaluminosilicate glass ceramic matrix composite, tensile loading, development of damage, acoustic emission, elastic modulus, Poisson's ratio, permanent offset strain, thermal expansion coefficient		
図・表・写真・参考文献の数	図:6 表:1 写真:1 参考文献:6	抄訳者	神谷 晶
【概要】ニロン連続繊維強化カルシウムアルミノシリケートガラスセラックスコンポジットを、繊維軸に平行に引張り試験した。このときのコンポジット中での損傷の進展を微視的スケールで観察し、同時にアコースティックエミッション(AE信号)の積算数の記録によってモニターした。全体的な応力-歪挙動は弾性率とポアソン比の変化によって表せる損傷に関連付けられる。残留歪が測定され、それは損傷の程度を反映するよい指標であることが分かった。損傷が蓄積される過程におけるコンポジット全体の熱膨張係数を繊維軸に平行および垂直方向に対して測定した。 繊維軸方向に引張り応力σをかけたとき軸方向の歪はϵ_L、垂直方向はϵ_T、損傷を受ける前のヤング率はE_0^L、ポアソン比はν_{LT}^0とする。マトリックスにクラックが生じるときの軸方向の歪をϵ_{L0}^{ini}、マトリックスクラッキング(ACKクラッキング)が完了するときをϵ_{L0}^{ACK}とする。歪がϵ_{L0}^{ACK}以上だと垂直方向の歪ϵ_Tは一定値ϵ_{T0}を保つ。損傷を受けたコンポジットは接線弾性率E_Lを持つ。除荷時の弾性率とポアソン比はE_L^{unl}、ϵ_T^{unl}、完全に除荷したとき残留する永久的な歪をϵ_L^*、ϵ_T^*とする。最終的な歪はϵ_uとする(fig.1)。試験片は長さ150mm、幅12.5mm、厚さ3mmで、ほとんどのものはレバリカがとれるように表面を研磨した。歪ゲージを両面に取り付けてわずかでも曲げの要素が生じたら検出できるようにした。引張り試験はクロスヘッド速度0.1または0.2mm/minで行った。AE変換子を取り付けてクラックの発生と成長を検出した。研磨面からレバリカをとってクラックを観察し、クラック密度(単位長さ当たりのクラックの数)を与えられた表面中の全てのクラックの長さの合計をその面積で割って求め、またコンポジットの軸方向と垂直方向の熱膨張係数α_L、α_Tを20-200°Cの範囲で求めた。 測定結果をTable1とFig.2に示す。応力-歪曲線は始めは直線的である。マトリックスのクラック発生は$\epsilon_{L0}^{ini} \approx 0.10-0.14\%$で始まった。レバリカの観察からクラックはマトリックスの多い部分で始まっていることが分かった。繊維がマトリックス界面でデボンディングによってマトリックスのクラックを遮蔽するらしい。荷重が大きくなるにつれクラックは繊維にブリッジングされながら成長してゆく。歪が0.4-0.5%になったときマトリックスクラッキングは完結する。それ以上の歪レベルになると応力-歪曲線は再び線型になり($E_L \approx 64\text{GPa}$)、AE信号はこの領域では増			
加せず、損傷の進展がストップする。歪が0.7%になるとAE信号が大量に発生し始め、繊維の破壊が起こっているものと思われる。破壊は急激に起こりアルファによるエネルギーの消費は少ないことを示しており、曲げ試験と対照的である。破壊歪エネルギー(応力-歪曲線の面積)は3.1MJ/m^3と、マトリックスのおよそ40倍であった。クロスヘッド位置を固定している間、荷重は減少するにもかかわらずAE信号は増加したことからマトリックスクラッキングは時間に依存していると思われる。クラック密度をFig.4に示す。クラック発生は非常に低い応力で始まるが殆どのクラックは歪0.2-0.5%で発生した。その後AE信号の増加はわずかとなり、クラック密度増加はゆるやかになる。垂直方向の歪に対してもマトリックスクラッキングが認められた。ACKクラッキング歪以上でϵ_Tは一定値ϵ_{T0}になる。Fig.5に除荷時の弾性率とポアソン比を示す。この弾性率がマトリックスクラッキングの起きる歪レベルで急減すること、その後、破壊歪に近づくまでその値を保持することからϵ_Lが0.50から0.7%の間で損傷が進展しないということが分かる。最終的破壊に至るまでに($\epsilon_L > 0.7\%$)コンポジットの軟化をもたらす繊維の破壊が始まるようである。ポアソン比は歪に対してより緩やかな関数になっている。ϵ_Tが荷重をかける間、一定値(ϵ_{T0})であるのに対して除荷の間、普通のポアソン効果のようにϵ_Tは線型的に増加する。除荷後の永久的な残留歪の測定結果をFig.6に示す。残留量は加えた歪(損傷)に比例して増加する。最大クラッキングにあたる$\epsilon_L = 0.5\%$になったあたりで一定量に達する。ゆえに残留歪もまた損傷の良い指標である。Fig.7に熱膨張係数を最大歪に対してプロットした。マトリックスにクラックが発生すると($\epsilon_L = 0.2-0.5\%$)減少し、破壊歪に達するまで一定である。これは歪は0.5-0.7%でマトリックスのクラック発生がないと考えたことを支持する。α_Lは繊維の値($3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)の近くまで急減する。$\alpha_T$はマトリックスの値($5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)に近づくことが予想されたが実際はマトリックスのクラック進展につれて減少した。			

タイトル (英文)

Damage Development in a Ceramic Matrix Composite under Mechanical Loading

【図、表、写真】

TABLE 1. Measured mechanical properties of a unidirectional SiC/CAS composite.

E_L^0 (GPa)	ν_{LT}^0	ϵ_{mc}^{inj} (%)	ϵ_{mc}^{ACK} (%)	ϵ_u (%)	α_L^0 ($10^{-4}/C$)	α_T^0
133.3	0.244	0.13	0.45	0.95	3.4	3.8
± 4.9	± 0.016	± 0.02	± 0.05	± 0.02	± 0.1	± 0.1

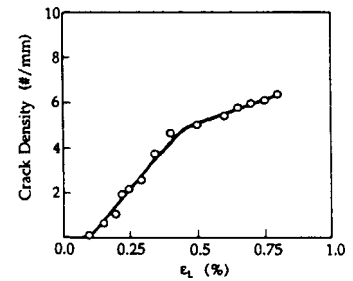
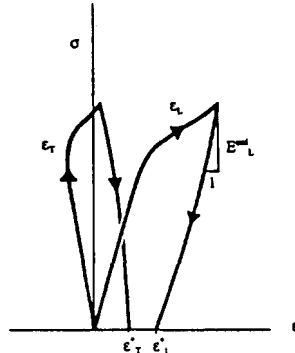
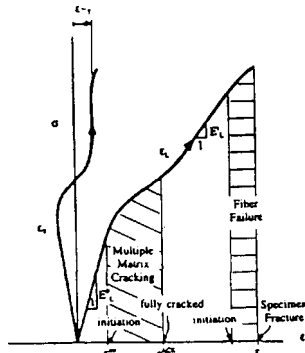


Figure 4. Crack density as function of applied strain (from replicas).

Figure 1. Principle of stress-strain curve for unidirectional CMC's.

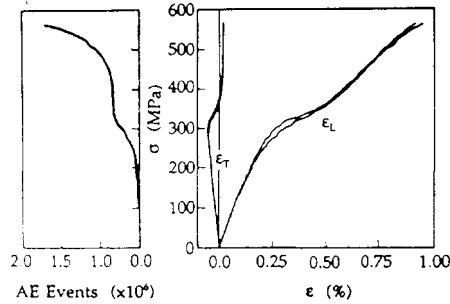


Figure 2. Stress-strain curve for SiC/CAS, and accumulated AE signals.



Figure 3. Development of crack pattern (replicas from a polished surface).

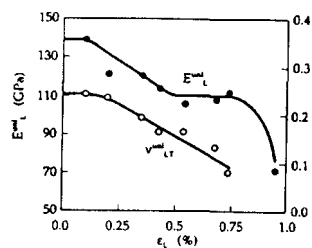
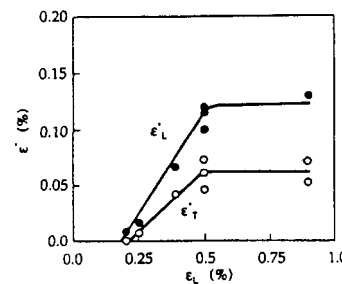
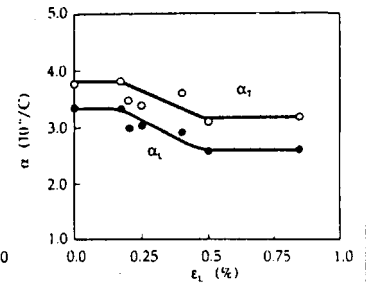


Figure 5. Unloading modulus and Poisson ratio as function of applied strain.

Figure 6. ϵ_L^* and ϵ_T^* as function of applied strain (various specimens).Figure 7. α_L and α_T as function of applied strain (various specimens).

所見

ニロン連続繊維強化カルシウムアルミノシリケートガラスマトリックスの引張り試験から、その破壊挙動を詳しく観察している。定量的な歪量の変化と破壊の様子の関係が報告されている。

タイトル	(和文)	セラミック繊維強化セラミックマトリックス複合材料の機械的特性に影響する界面の微組織
	(英文)	Microtextures of Interfaces Related to Mechanical Properties in Ceramic Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites
著者 (所属機関)	M. Mothioux and D. Cojean Lab. Marcel Mathieu	
キーワード	Silicon Carbide Composite, Chemical vapor infiltration, Interface microstructure	
図・表・写真・参考文献の数	図:2 表:1 写真:0 参考文献:6	抄訳者 中野 喜久男

【概要】SiC繊維強化SiC複合材料をCVI法で作製し、その繊維/マトリックス界面組織の観察及び界面組織と強度特性との関連について追求している。

強化材としてNicalon NL-200繊維で作製された二次元繊維物を用い、その繊維表面に、芳香族炭化水素を熱分解することによって得られた炭素を被覆した後、CVI法でこの繊維織成物間隙にSiCマトリックスを充填して複合材料を作製した。

繊維/マトリックス界面の微組織は透過電子顕微鏡、EELSと格子縞をつくる光学顕微鏡等で観察されている。界面組織と、複合材料は表1のようなタイプに分類される。タイプ1の界面は、SiC繊維の上に芳香族分解富炭素層(BSUs)/無定形シリカ層/±8°のミソリエンテーションをもった芳香族分解主炭素層/SiCマトリックスの構造となっている。この界面構造をとっているのはAタイプの複合材である。タイプ2の界面は、SiC繊維/無定形シリカ+BSUs炭素混合層/±10°のミソリエンテーションをもった芳香族分解主炭素層/SiCマトリックスとなっている。この界面構造をとっているのは主にAタイプの複合材であるが、C₁、C₄複合材の場合も僅かながらある。タイプ3の界面は、SiC繊維/無定形シリカ+BSUs炭素混合層/±10°ミソリエンテーションをもっていて内部に繊維軸に沿って連続配列した微気孔を含んだ芳香族分解主炭素層/SiCマトリックスの構造をなしている。この界面構造は複合材Cのみに観察される。タイプ4界面は、SiC繊維/スムーズでない芳香族分解主炭素層/SiCマトリックスより成り立っている構造をもっている。この界面はC₂、C₃複合材に観察される。タイプ5界面は、SiC繊維/いくつかの酸素を含んだ炭素層/±25°のミソリエンテーションをもった異方性炭素層/芳香族分解主炭素層/SiCマトリックスより成り立っている。この界面構造は、B₁、及びB₂複合材中に観察される。タイプ6界面は、SiC繊維/BSUs+シリカ層/SiC+硬い芳香族分解炭素層/SiCマトリックスの構造となっている。この界面構造は複合材D中に観察される。以上の界面構造の模式図は図1に示される。

これらの界面構造をもった複合材の引張り強度試験における応力-歪曲線は図2に示される。複合材Dは最も破壊歪が小さく、その応力-歪挙動は脆性的である。これ

は図1からも推察されるように繊維/マトリックス界面が最もリジッドである。複合材A及びBは最も破壊歪が大きく、かつ非線型領域が長い。これは界面中の芳香族分解炭素層間の結合が弱く、繊維のデボンドイングが容易なことに起因している。そして、複合材Cはこれらの中間の挙動を示す。

【図、表、写真】

Sample code	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2	C3	C4	D
	Conditions I			Conditions II						No
Pyro-carbon										
ϵ_f	0.87	0.70	0.67	0.75	0.60	0.25	0.23	0.16	?	0.07
Interface type	1 2 (3)			5		3 (2)	3 4	4	3 (2)	6

n : abundant ; n : present ; (n) : rare (related to Fig. 1)

Table 1 : characteristics of samples

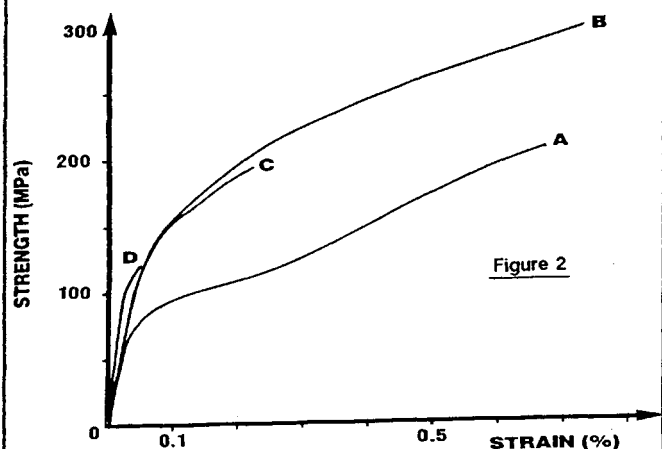
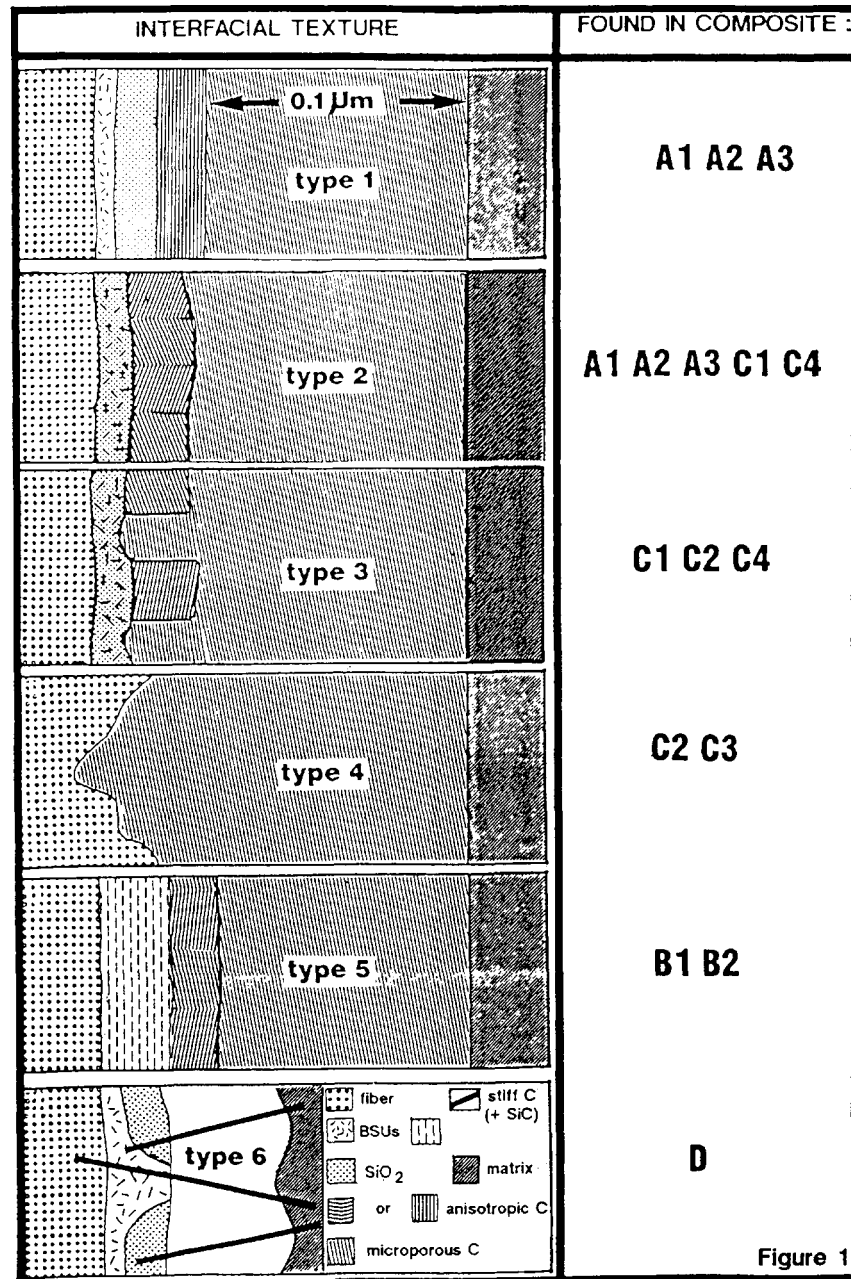


Figure 2

タイトル (英文)

Microtextures of Interfaces Related to Mechanical Properties in Ceramic Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites



所見

本論文は、高温複合材料の代表であるCVI作製SiC/SiCの繊維/マトリックス界面組織についてはよく観察している。しかし、この界面構造と強度特性の関係についてはややspeculativeである。

タイトル (和文) (英文)	アルミナ基複合材料のショートクラック-タフネス曲線 (T 曲線) と耐損傷許容性
	Short Crack T -Curves and Damage Tolerance in Alumina-based Composites
出典	Proc.of 16th Annu.Conf.on Composite Mater.and Adv.Ceramics. P.156
著者 (所属機関)	Linda M. Braun, Stephan J. Bennisson, Brian. R. Lawn (Materials Science and Engineering Lab., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA)
キーワード	T-curve, damage tolerance, alumina based composites, R-curve, toughness, Al ₂ O ₃ , Al ₂ TiO ₅ , short crack

図・表・写真・参考文献の数 図:2 表:0 写真:3 参考文献:18 抄訳者 佐藤仁俊

亀裂の進展を伴う靱性向上(T-curve or R-curve)は多くのセラミクス材料の機械的特性の重要事項である。構造用セラミクスの T-curve 特性の最適化に対する重要事項は二つある。その一つは T-curveを支配する微構造パラメータを明確にし、かつそれを制御することであり他の一つは "short crack" domain 即ち微構造規模で T-curveを評価することである。

本論文は、第2相として β -Al₂TiO₅を加えたアルミナ基複合材料について、第2相とマトリクスとの熱膨張差により誘起される残留熱応力により T-curve特性を改良する一つの手段に関するもので、荷重負荷中に圧痕から発生する亀裂長さをその場測定し、更に加傷強度データ(in-dentation-strength data)と関連させて short crack T-curve を評価した結果を述べている。

【実験方法】

《試料調整》

高純度粉末 (Al₂O₃:住友 AKPHP, 純度99.9%, 95%, 粒径 0.5 μ . β -Al₂TiO₅: Trans-tech, 純度99.9%, 粒径 1~5 μ) の混合懸濁液(pH 3)を乾燥後、一軸加圧(63MPa)成形してでグリーンディスクとし、更に wet bag I.P.(350 MPa)した。これを大気中仮焼(1050 °C, 12hr)後常圧焼結(1,600°C, 1 hr)した。粒径はサマルニッチ面を linear intercept 法により求めた。

《Short crack T-curve 特性の測定》

本実験用として作製した二軸応力負荷治具を使用し、荷重負荷中のビッカース圧痕からの亀裂成長をin-situ 観察した。

【実験結果および考察】

Al₂O₃-Al₂TiO₅(20vol%) 複合材料の微構造はFig.1の通りであった。密度>99%。粒径 6 μ の等軸晶マトリクスの主に粒界に Al₂TiO₅が分布している。

T-curve は、微細組織の closure forceに従い圧痕亀裂の成長を支配する応力場から求めた。Fig.4はこの複合材料の short crack T-curve を定量的に評価した結果である。靱

性(T) は、亀裂サイズ, $C \approx 100 \mu$ の場合の靱性, $T \approx 1.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ から $C \approx 2\text{mm}$ 場合の靱性, $T \approx 5 \text{ MPa m}^{1/2}$ まで単調に増加した。

最大靱性は長い亀裂の測定から推定した値 $T \approx 9 \text{ MPa m}^{1/2}$ に達していない。靱性の初期値が粒径を微細に制御したAl₂O₃のベースライン靱性($T_0=2.75 \text{ MPa m}^{1/2}$)を下回ることに注意すべきである。亀裂サイズが極めて小さい場合には熱膨張差に基づく局部的残留引張応力が亀裂の成長を促し、亀裂サイズが大きい場合はブリッジによる閉鎖応力が亀裂成長を抑制する。

Al₂O₃-Al₂TiO₅複合材で、強い T-curveにより亀裂安定性が著しく増加することは、Fig.5に示すように、加傷強度との対応から明らかである。この複合材料の強度は、圧痕荷重に対して余り敏感ではなく、対照材料のAl₂O₃とは際立った対照を示している。この複合材料と異なり、Al₂O₃は欠陥に対し極めて敏感であり、また、その強度は中程度の亀裂(高圧痕荷重)領域で比較的低い。

本研究により、Al₂O₃の結晶粒に局在する亀裂のブリッジの最適制御が Al₂TiO₅第2相を添加して熱応力を局部的に誘起させることにより可能なが示された。この手法により得られる亀裂安定性により、高度な破壊抵抗性を持ち(Fig.3), T-曲線特性が強く(Fig.4), 欠陥許容性に優れた複合材料の開発が可能となる。

T-curve における in-situデータのバラツキ(Fig 4)は、亀裂サイズ測定の確度が低いこと、および亀裂の大きさ、圧痕係数 ψ と χ の変動のためである。

本研究によるin-situ手法は、構造用セラミクスの強度その他(例えば磨耗)の特性を左右する臨界 short crack領域の T-curve特性を評価する強力な手段でありばかりでなく、T-curve に対して基本的関係を有する亀裂と微構造の相互作用について有用な情報を提供するものである。

タイトル

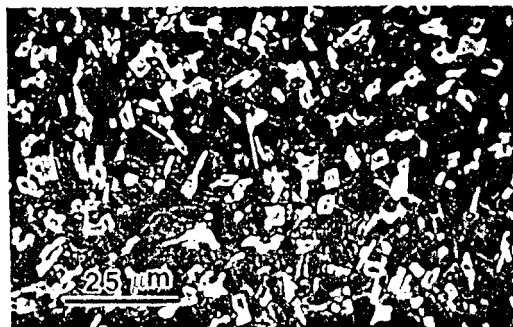
Short Crack T -Curves and Damage Tolerance in Alumina-based Composites

Figure 1 SEM micrograph (backscattered) of the Al_2O_3 - Al_2TiO_5 (20 vol.%) composite. White phase Al_2TiO_5 ; grey phase Al_2O_3 ; black phase porosity.

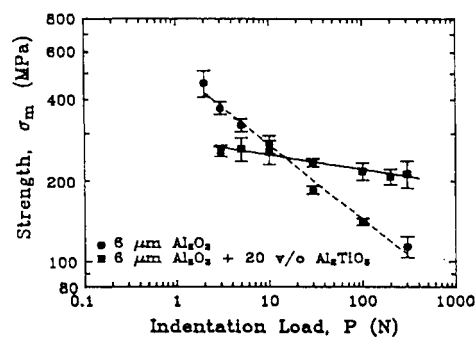


Figure 5 Plot of $\sigma_M(P)$ for Al_2O_3 - Al_2TiO_5 composite and control Al_2O_3 . The composite shows superior flaw tolerance.

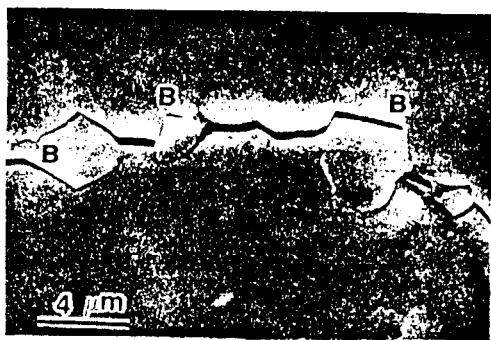


Figure 2 SEM micrograph (backscattered electrons) of a loaded indentation crack showing bridging in Al_2O_3 - Al_2TiO_5 composite. B marks grain-grain bridge sites.

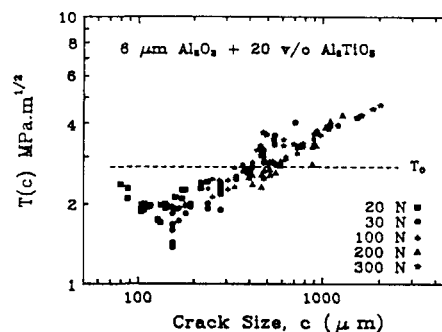


Figure 4 T -curve of Al_2O_3 - Al_2TiO_5 composite as evaluated by *in situ* observations of Vickers indentation cracks ($P = 20, 30, 100, 200, 300\text{N}$) during loading. The baseline toughness $T_0 = 2.75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ is for fine-grain control Al_2O_3 .

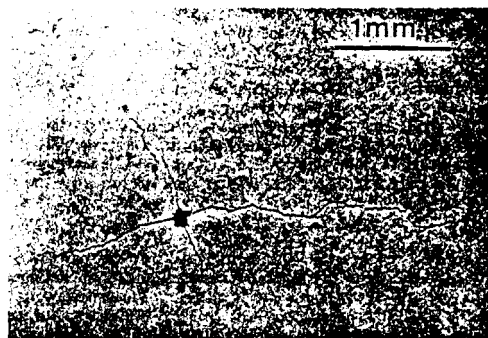


Figure 3 Optical micrograph (bright field) of damage in Al_2O_3 - Al_2TiO_5 composite. Multiple cracks are present and stable during loading. The image is deliberately overfocused to enhance contrast.

所感 熱膨張異方性を持つ Al_2TiO_5 を強化材とした複合材料の T -curve を残留熱応力により制御できることを示し研究である。高い破壊抵抗性を持つ複合材料を開発する方向を示したものであると思われる。

(和文)	変形中のマトリックスのひび割れとガラスセラミックスマトリックス複合材料の疲労		
タイトル	Matrix Cracking during Deformation and Fatigue of Glass Ceramic Matrix Composites		
(英文)			
著者(所属機関)	B.Harris,R.G.Cooke,F.Habib (School of Materials Science-University of Bath)		
キーワード	Cracking,Glass ceramic matrix, Composites,Laminates, Incremental loading,Repeated loading		
図・表・写真・参考文献の数	図:6 表:1 参考文献:4	抄訳者	桜井定人
【概要】 一方向性とニカロン(0,90)_{3S}ラミネートに単調、増加、周期的に引張りを印加した。変形は、アコースティックエミッション法と端面観察法によりモニターした。ひび割れは確立された理論によって予測されたレベルより下で起る。ひび割れパターンと挙動について、硬さと割れ密度の間の関係は、三つのすべての負荷の仕方について同じである。 カーボンとSiC 繊維で強化されたパイレックスガラスについての以前の研究で、我々はアコースティックエミッションによるひび割れが小さな歪で起ることを示した。CMCの挙動についても現状のモデルにより予測されたよりも小さい歪で起る可能性がある。そのため金属あるいは高分子複合材料で通常観測されるよりも多少厳しい品質の低下を招くかどうかを知るために、繰り返し負荷を試みることは、興味がある。従ってホットプレスを使用して作製されたCMCの単調、増加、繰り返し負荷に対する応答の研究を行った。 カルシウムアルミノシリケート(CAS)マトリックス中にニカロンSiC繊維を分散した複合材料がコーニング社により、製造された。製造の詳細は分らないが、スラリー、押出し、ホットプレスにより、作製されたと思われる。試料は12層一方向性(0)₁₂、(0,90)_{3S}ラミネートの形に作製した。種々の板の繊維の体積率は、0.34から0.41まで変化させた。実験材料の平均Vfは0.37である。複合材料の強度特性は表1に示した。二つの複合材料に対する引張り、圧縮の応力-歪曲線を図1に示す。図の右側の部分は、通常の応力-歪の関係であり、左側の部分は、試験中に同時に測定した横歪測定結果を示す。一方向性と(0,90)_{3S}ラミネートに対する応力-歪の関係は、同様で最初の部分は主としてリニアで、明瞭な膝を示す。その後傾きが小さくなった第二の段階があり、さらに平均の傾きが増加する第三のリニアでない領域が存在する。膝は通常マトリックスのひび割れが始まる歪を			
示すものと思われる。応力-歪の関係を調るとセラミックス複合材料について、確立されたモデルから予測されるより、かなり小さい応力でひび割れが起ることが分かる。これはほとんどの理論モデルが臨界の大きさのひび割れを扱っているためと思われる。現実のCMCでは複合材料の機械的応答を損なわずに、残った歪を除去することのできる相互作用しないミクロなひび割れの組合せが有りそうである。 機械的応答に対するマトリックスひび割れの効果を知るために、一方向性と(0,90)_{3S}複合材料の試料に、いくつかの増加する歪レベルを階段状に負荷する。図2は引張り負荷の間にひび割れが起るにつれ、二つの複合材料の弾性係数が減少することを示す。一方向物質の硬さは応力-歪曲線の膝の下では、変形に影響されない。その後約0.45%の初期歪に対して、最初のレベルの約72%に減少する。0.4%の歪においてひび割れは0.2mmの大きさになる。(0,90)_{3S}ラミネートの硬さは、歪レベルが応力-歪曲線の膝より下にある時でさえ、最初の値の約44%に減少する。 一方向性複合材料の硬さは、100回繰返し負荷により、最初の値の約75%に減少した。(0,90)_{3S}の硬さは最初の繰返し負荷で、40%減少した。その後図3に示す様に一方向性複合材料と同じ速度で最初の値の50%に向けてゆっくり、減少する。 図4から分かる様に、アコースティックエミッションの信号は、ひび割れの大きさの挙動の変化と非常に良く似ている。 一方向性複合材料の弾性係数とひび割れ密度(ひび割れの大きさの逆数)との関係は、図5に示した様に、増加および繰返し負荷した試料で同じである。			

タイトル(英文) Matrix Cracking during Deformation and Fatigue of Glass Ceramic Matrix Composites

【図、表、写真】

Table 1. Strength properties of SIC/CAS composites.

Layer	Tensile strength MPa	Failure strain %	Modulus GPa	Flexural strength MPa	Shear strength (estimated) MPa	Work of fracture $\gamma_f = W/A$ kJ/m ²	Fracture toughness K_{IC} MPa $\sqrt{cm}$
ud E11	351	0.7	256	793	98*	51	—
(0,90) _{2s}	210	0.9	130	532	105	—	13.68

* at short beam shear S.B.S. = 115MPa

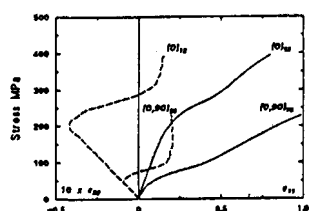
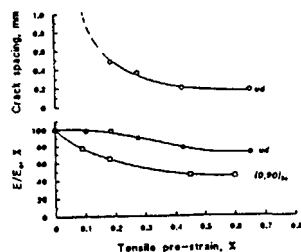
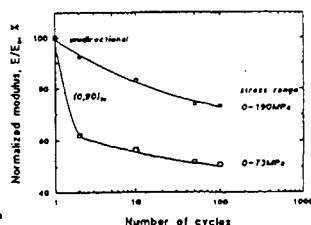
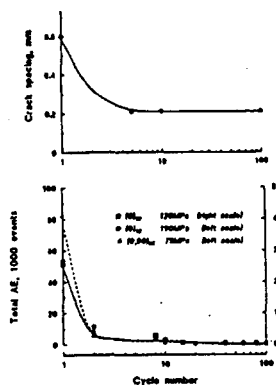
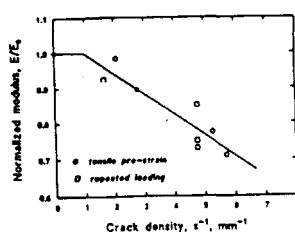
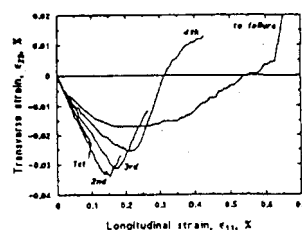
Figure 1. Tensile stress/strain curves for ud and (0,90)_{2s} SIC/CAS composites, showing both the longitudinal strain, ϵ_{11} , and the transverse strain, ϵ_{22} .Fig 2. Variation of stiffness (% change) with pre-strain in ud and (0,90)_{2s} SIC/CAS composites. The figure also shows the change in matrix crack spacing with strain for the ud composite.Figure 3. Change in normalized stiffness on tensile cycling of ud and (0,90)_{2s} SIC/CAS composites.Figure 4. Cumulative AE events during cycling of ud and (0,90)_{2s} SIC/CAS composites. The figure also shows the change in matrix crack spacing.

Figure 5. Relationship between the change in stiffness and the reciprocal crack spacing in ud SIC/CAS composites during incremental and repeated loading.

Figure 6. Family of curves of transverse strain, ϵ_{22} , versus longitudinal strain, ϵ_{11} , for incremental loading tests on the ud SIC/CAS composite.

所見 繰返し負荷に対するマトリックスのひび割れ挙動は、繰返し数が少ない場合には、単調および増加する負荷に対するものと似ている。

タイトル	(和文)	SiC/ガラスセラミック複合材の傷の進行の観測
	(英文)	Experimental observation of progressive damage in SiC/glass-ceramic composites
著者(所属機関)		R.Y.Kim(University of Dayton Research Institute Dayton, Ohio 45469)
キーワード		fiber-reinforced glass-ceramic composite, unidirectional laminate, multidirectional laminate, NDSANDS model, brittle matrix composite, acoustic emission
図・表・写真・参考文献の数		図:10 表:5 写真:6 参考文献:10
		抄訳者 望月英世
【概要】		ガラスセラミックス、炭素のような脆性マトリックス複合材は、高分子マトリックスに比べて小さな歪量で破壊する。この研究は引張り荷重下で脆性マトリックス複合材の機械的挙動と多軸方向薄板の破壊過程を調べるために行った。実験材料はニカロン繊維強化ガラスセラミック複合材 (SiC/CASおよびSiC/LASIII) である。板の配向性は一軸性 ([0]と[90])、十字型プライ ([0/90]_{2s}) および疑等方性 ([0/45/-45/90]_s-CASのみ) の薄板である。一軸方向プライの繊維体積率は顕微鏡写真で調べ、SiC/CASが40%、SiC/LASIIIが39%であった。板の平均厚さは2.5mmである。試料の大きさは幅8mm、長さ25~50mmである。傷の検出には音響放射と顕微鏡写真を用いた。 結果と検討 一軸方向プライの弾性的性質はPaganoとTandon[8]により開発されたNDSANDSモデルにより計算された。図1から4は縦方向試料[0]と横方向試料[90]の代表的 応力-歪曲線である。図5、6は[0/90]_{2s}と[0/45/-45/90]_s薄板の応力-歪曲線を示す。これら多軸方向薄板は小さな初期直線部分を示し、[0]試料に比べて直線部を越えると弾性率の激しい劣化が見られる。一連の実験は音響放射法により第一プライ破壊応力を決定するために行われた。図7は音響放射エネルギー対[0/90]_s薄板の応力の関係を示す。音響作用はSiC/CASでは1000N、SiC/LASIIIでは2160Nで始まった。音響放射で検出された第一プライ破壊の始まりは応力-歪曲線中に矢印で示されている (図1、3、5、6)。多軸方向薄板の場合は応力-歪曲線は第一プライ破壊直後に直線からのずれが始まった。図9はマトリックス亀裂の始まりにおけるSiC/CASの[0/90]_sの顕微鏡写真である。図に示されるようにマイクロクラックは90° と0° プライで同時に起っている。このように第一プライ破壊の考え方は、脆性マトリックス複合材には適用されないと思われる。言い替えば、マトリックス亀裂は配向性に無関係にどんなプライに
		も起るが、高分子基複合材のように最も弱いプライにおいて起るものではない。荷重負荷中の傷の進行は応力-歪曲線により表わされる。多軸方向薄板は一軸方向薄板よりも最終破壊の前にはるかに激しい傷の進入を受けていることが応力-歪曲線からわかる。表4にもとの物性ととも劣化した物性を示す。マトリックス弾性率は初期の88GPa から1GPaに劣化したと仮定して、劣化弾性率をNDSANDS[8]により計算した。残留応力状態が破壊に及ぼす影響をCASおよびLASIIIマトリックスを用いて調べた。Nicalon繊維の熱膨張係数はCASより小さくLASIIIより大きい。SiC/CAS薄板は製造時に界面では圧縮円形応力、マトリックスは軸応力を受ける。LASIII薄板では応力の符号は反対となる。表5はこれら2つの材料の比較である。図14は[0/90]薄板についての196MPa (最終強度の93%) における繊維の破断と界面の分離を示す。図15はマトリックス亀裂が繊維-マトリックス界面に達すると亀裂は、多くの場合、界面に沿って延びる。これらマトリックス亀裂、繊維破断、界面分離は非線型 応力-歪曲線となって現れ、複合材の性質の連続的な劣化をきたす。

タイトル(英文) Experimental observation of progressive damage in SiC/glass-ceramic composites

【図、表、写真】

Table 4. Ply properties of SiC/CAS

Property	E(L) GPa	E(T) GPa	G GPa	ν	X MPa	Y MPa	S MPa	ΔT °C
Intact	133	119	49	0.24	424	35	42	-600
Degraded	81	1.7	1.1	0.24	424	3.5	4.2	-

E(L): Longitudinal modulus

E(T): Transverse modulus

G: Shear modulus

 ν : Poisson's ratio

X: Longitudinal tensile strength

Y: Transverse tensile strength

S: Shear strength

 ΔT : Temperature difference between room temperature and residual stress free temperature

Table 5. Comparison of SiC/CAS and SiC/LASIII

Material	Laminate	Modulus GPa	First-ply failure Strain, %	Ultimate	
				Stress, MPa	Strain, %
SiC/CAS	[0]	134	0.1	420	-
	[90]	124	-	35	0.029
	[0/90]	127	0.032	205	-
SiC/LASIII	[0]	130	0.15	810	-
	[90]	20	-	5.8	0.04
	[0/90]	7.7	0.08	218	-

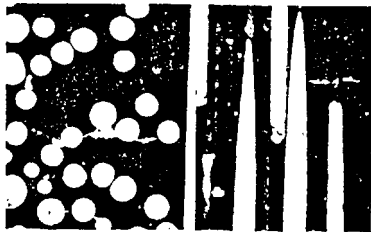
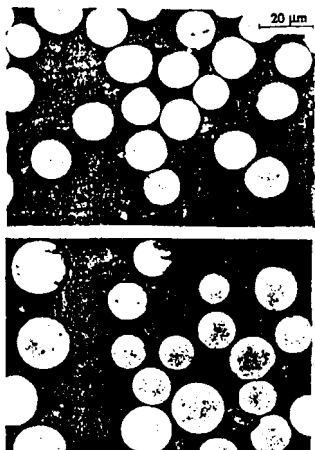
Figure 9. Photomicrographs showing onset of matrix cracks occurred in [90] and [0] layers of the $[0/90]_{2s}$ laminate at 50 MPa.

Figure 15. Photomicrograph showing matrix crack at fiber-matrix interface.

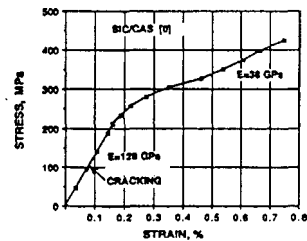


Figure 1. Stress-strain curve for the [0] laminate of SiC/CAS.

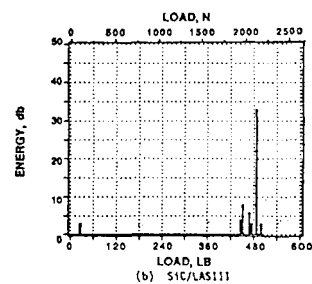


Figure 7. Applied load versus acoustic energy for specimens of the [0/90] laminate: (a) CAS and (b) LASIII.



Figure 14. Photomicrographs showing fiber fracture in a specimen of SiC/CAS [0/90] laminate.

所見 理論と実際との一致は応力-歪曲線の直線部分のみで、さらに荷重、亀裂が増加すると理論的解析が難しくなる。

(和文) タイトル (英文)	粒子強化セラミック複合材料における圧縮応力破壊の微視的機構 Micromechanisms of Compressive Fracture in Praticulate Reinforced Ceramics
出典	Proc.of 16th Annu.Conf.on Composite Mater.and Adv.Ceramics. P.107
著者 (所属機関)	George Lird II (US Buerau of Mines, Albany, OR. USA) K. C. Kennedy (Oregon State Univ., Corvallis, OR. USA)
キーワード	praticulate reinforcement, SiC/TiB ₂ , Si ₃ N ₄ /SiC, M-Glass/Ni, friction coefficient, stress intensity factor, toughening, elastic moduli mismatch, pull-out, finite element analysis
図・表・写真・参考文献の数	図:6 表:1 写真:0 参考文献:17
抄訳者	佐藤仁俊
$[\text{SiC}]_M / [\text{TiB}_2]_P, [\text{Si}_3\text{N}_4]_M / [\text{SiC}]_P$ 及び $[\text{M-Glass}]_M / [\text{Ni}]_P$ (M:Matrix, P:Particle) の3種の複合材料をモデルに、有限要素法によりマトリクスと粒子の引き抜けを計算した。摩擦係数 (μ) を0.0, 0.2, 0.2, 0.25とし、Tab.1の物性値等を用いて、圧縮荷重に並行な環状亀裂の応力拡大係数 K_I を求めた。その結果、$\mu = 0$ の場合、変形しない粒子は open crack 形成傾向を示し、$\mu = 0.1$ および 0.2 では亀裂側面が粒子を拘束し、K_I は亀裂先端で低下する。弾性率のミスマッチが増大するとこの靱性向上効果は一層著しくなる。 《 計算方法 》 靱性強化機構を応力拡大係数 K_I と臨界応力拡大係数 K_{Ic} との比で検討した。 Fig.1は、亀裂長さ, a 粒子径, R の比率 (a/R) を0.1に固定した場合の、環状亀裂を生ずるマトリクス/粒子複合材料の軸対称模式図である。K_I は displacement correlation 法を用いて次式により評価した。 $K_I = \frac{E_m V_{appm}}{4(1-\nu_m^2)} (2\pi/r)^{1/2}$ E_m / ν_m: セラミックマトリクスの弾性率/ポアソン比 V_{appm}: 1/4 結節点における垂直距離 r: 亀裂先端と1/4 結節点との距離 有限要素法モデルによる二つの方法で確認した。その一つは、有限要素法モデルを大きな無限のマトリクス内の球状キャビティを反映するようにモデル化することであり、他の一つは球状キャビティの周囲に環状亀裂を考えることである。前者の方法では、次式により子午線応力 σ_ϕ を求めた。 $\sigma_\phi = \frac{3\sigma_{compressive}}{2(7-5\nu)} (3(R/x)^3 - (R/x)^3)$ ν: ポアソン比、 R: 粒子直径 x: 粒子中心から放射状に沿った赤道面への距離 Fig.2はこの方法による計算と測定値を比較したもので、両者はかなり一致している。	《 結果および考察 》 Fig.3, Fig.4, Fig.5 に、3種の複合材料のモデル計算から得た負荷荷重対応力拡大係数の関係を示した。横軸は、球状キャビティ周囲の環状亀裂により初期破壊を始めるに必要な圧縮荷重 σ^* (Fig.1A 参照) で標準化し、縦軸はマトリクスの K_{Ic} で標準化して図示した。 未強化の SiCマトリックスでは、K_I/K_{Ic}、σ/σ^* 値共に1.00の場合に破壊が始まる。マトリクスと強化材が同一材の場合は、弾性率のミスマッチは起こらないのでマトリクス弾性率と界面摩擦の相互作用の検討が必要である。両材間の摩擦計数が0、即ち $\mu = 0.0$ の場合は K_I/K_{Ic} は未強化の場合より大きく、今回検討した全てのセラムックスでは、界面に摩擦が作用すると K_I が目立って低下した(例えばFig.3 参照)。 界面を横断する方向に摩擦が作用する場合は、弾性率のミスマッチが重要である。分散粒子の剛性(stiffness)が大きいほどマトリクス/粒子界面周りの圧縮応力場が増大し、界面の摩擦力が増加する。従って粒子の剛性が高ければ高いほど亀裂側面の移動が抑制され、クラック先端の K_I が低下する。 この影響は摩擦係数が0.1 から0.2 に増加すると更に顕著になる。従って弾性率ミスマッチが増加すると(Tab1)、Fig.3 ~ Fig.5 に見られる如くグラフの開きは大きくなる。 このように、摩擦が存在する場合、弾性係数のミスマッチが大きいほど靱性の向上効果は大きい。 《 結 論 》 - マトリクスとの摩擦がない粒子は、圧縮荷重の下で亀裂側面を開き、粒子強化セラミックス複合材料の靱性を低下させる。 - マトリクスとの摩擦がない粒子はマトリクス・粒子間に弾性率ミスマッチが存在しても粒子強化セラミックス複合材料の靱性を低下させる。 - マトリクス・粒子間の摩擦 ($0.1 < \mu < 0.25$) が発生する場合は靱性が向上する。 - 摩擦係数が0.25のとき、球状キャビティにより生成した引張応力場は圧縮応力場に代わり亀裂が閉鎖する。 - 摩擦一定の場合、マトリクス・粒子間の弾性率ミスマッチが大きいほど靱性は増大する。

Micromechanics of Compressive Fracture in Particulate Reinforced Ceramics

タイトル (英文)

【図・表・写真】

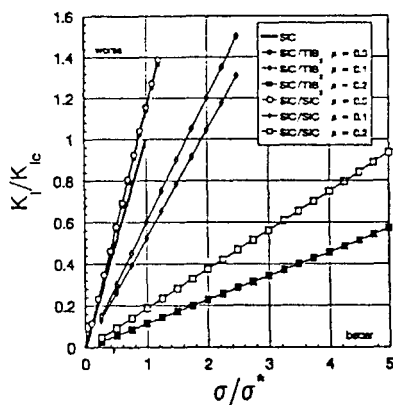
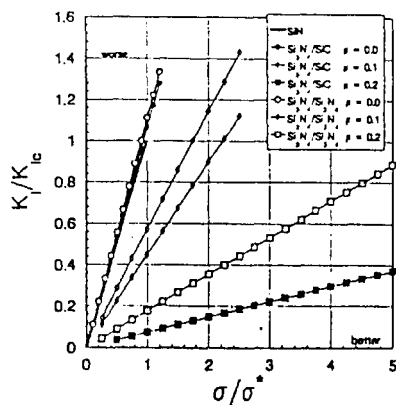
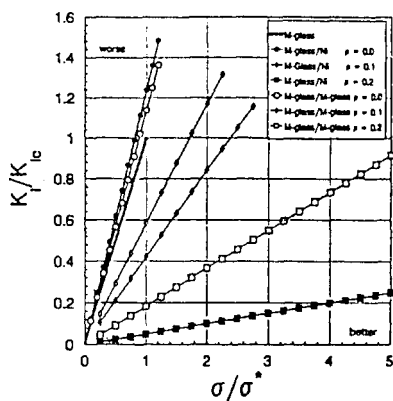
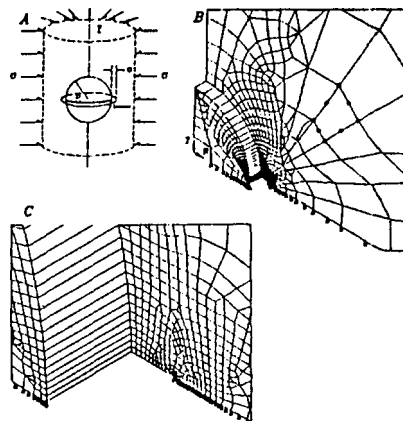
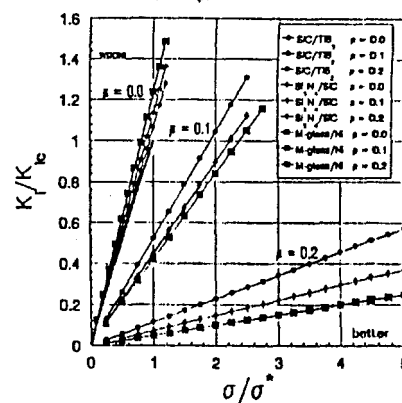
Fig. 3. Normalized stress intensity factor versus normalized applied stress for the $(SiC)_m/(TiB_2)_p$ ceramic composite system.Fig. 4. Normalized stress intensity factor versus normalized applied stress for the $(Si_3N_4)_m/(SiC)_p$ ceramic composite system.Fig. 5. Normalized stress intensity factor versus normalized applied stress for the $(M-glass)_m/(Ni)_p$ ceramic composite system.Fig. 1. (A) Schematic of matrix/particle composite under circumferential compressive loading. (B) Axisymmetric finite element model of a spherical particle in an infinite matrix. Non-linear friction elements are shown as the connecting lines between the matrix and particle. The particle radius to crack length ratio (a/r) is equal to 0.1. (C) Expanded view of crack region. Collapsed eight node elements giving a $r^{-1/2}$ singularity surround the crack tip.

Fig. 6. Normalized stress intensity factor versus normalized applied stress for all three composite systems.

Table 1. Elastic Properties and Critical Stress Intensity Factors

System	Matrix E_m (GPa)	μ_m	Particle E_p (GPa)	μ_p	Elastic Mismatch E_p/E_m	$(K_{Ic})_c$ (MPa $\sqrt{m}$)
$(SiC)_m/(TiB_2)_p$	400	0.19	637	0.15	1.54	4.0
$(Si_3N_4)_m/(SiC)_p$	300	0.24	470	0.19	1.57	4.0
$(M-glass)_m/(Ni)_p$	68.9	0.20	206.8	0.34	3.00	1.0

† Data from Ceramic Source, Am. Ceram. Soc. p.313 & p.360 (1990).

‡ M-glass is nomenclature from ref. 11 and refers to a glass composition of 60 wt pct (%) SiO_2 , 37% Na_2O , 8% Al_2O_3 , and 5% Li_2O .

所感 SiC/TiB_2 、 Si_3N_4/SiC 、H-Glass/Ni を例とした
粒子分散型複合セラミックスに関し、ヤング率ミスマ
ッチの他、界面の摩擦係数が重要な因子である事を述
べた論文

(和文) タイトル (英文)	粒子強化セラミックス複合材料のタフニング機構		
	Micromechanisms of Toughening in Particulate Reinforced Ceramic Composites		
出典	Proc.of 16th Ann. Conf. on Composite Mater. and Adv. Ceram. P.99		
著者 (所属機関)	R. I. Brett, P. Bowen (School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston. Birmingham, UK)		
キーワード	SiC, SiC-TiB ₂ , vacuum, fracture toughness		
図・表・写真・参考文献の数		図:3, 表:0, 写真:2, 参考文献:11	抄訳者 佐藤仁俊
本研究の目的はTiB₂粒子を添加したSiC におけるタフニングを定義することである。 これまでの研究で、マトリックスより大きな熱膨張係数を持つ強化材との熱的な残留応力がこの材料のタフニングの主要因であるとされた。室温に冷却される時、マトリックス中に残留圧縮応力となる。その他に、次のようなタフニング機構が提案されている。 ・クラック偏向 ・クラック枝分かれ ・クラックの曲がり引き止め ・マイクロクラック ・焼結中のTiB₂粒子によるマトリックス粒子の抑制 この研究では、SiC/TiB₂のタフニング機構を明らかにするため、広いテスト範囲で調べ更に組織観察と表面粗さ測定を行った。 α-SiC焼結体とSiC/TiB₂複合焼結体はCarborundum社から提供を受けた。 Chevron Notch試験片を図1 に示す。 $\theta = 60^\circ$, $a_0/W = \alpha_0 = 0.3$ で破壊靱性値 K_{IcV} を評価するのに用いた。SiC/TiB₂は、長さ25mm (25mm) W=8mm, B=4mm, SiC は長さ25mm (25mm) W=10mm, B=5mm とし短い試験片は 3点曲げ、長い試験片は 4点曲げとした。 P.A.Withe らの研究(Mat.Sci.Tech., Vol21, 1991) によりこれらの因子はK_{IcV}に影響を与えないことが示されている。測定は室温、大気中 1200 °C, 真空中 ($\leq 10^{-6}$ mbar) 1200°C および1600°C、負荷速度10mm/min, で行い、試料数は各10個とした。 K_{IcV}は次式により求めた。 $K_{IcV} = P_{max} Y_{min} / B^{1/2}$ 表面粗さは 250 μ の距離から測定した。 焼結体の粒子の大きさは、研磨し、SiCは 200 粒子、TiB₂は 250粒子をサンプリングした。さらに、研磨した試験片にプレクラックを入れてクラックの相互作用を直接観察した。 破壊靱性値の測定結果を図2 に示し、表1 に要約した。 SiCの1200°Cの破壊靱性値は室温の場合より大きく、SiC/TiB₂の場合は小さい。		い。1600°Cの破壊靱性値は両材料とも1200°Cの値より大きい。 図3 に表面粗さを示し、表1 に平均値を示した。 SiC/TiB₂複合焼結体は SiCより室温でより粗い破壊表面を持つ。温度を上げると、この相違はなくなる。 monolithic SiC の SiC粒サイズは $4.6 \pm 2.3 \mu$、複合材の SiC粒サイズは $3.7 \pm 1.8 \mu$、TiB₂の粒子サイズは $2.5 \pm 1.0 \mu$であった。 図4 は真空中、1600°C試験で破壊したSiC/TiB₂の半分づつを示した。TiB₂粒子が引き抜かれ、粒子のまわりにクラックの偏向があった。図5 にSiC/TiB₂の室温におけるプレクラックによる経路を示した。粒子のまわりのクラック偏向、粒子のクラッキング・枝分かれが見られた。 SiCに比べ、SiC/TiB₂の K_{IcV} の増加を促進させる重要な因子は効果的なヤング率、熱膨張係数のミスマッチから引き出される残留応力であると提案されてきた。この残留応力によるタフニング機構は温度を上げると有力ではない。 本研究では、室温においてこの機構によりタフニングの改良が見られた。1200°C、1600°Cと温度を上げると SiCの靱性はSiC/TiB₂のそれに相当した。両者とも破壊はマトリックスに支配された。 これは、SiC マトリックスとTiB₂粒子の間に相対的に弱い界面結合が存在するためと思われる。他の要因には、マトリックス粒子の大きさの抑制、クラックの歯止め、曲がり引き止め、マイクロクラックがある。これは温度に依存しないと仮定すると、温度を上げたときSiC 材ほどに、SiC/TiB₂の靱性を高くしているようには見えないので、小さいものである筈である。	

タイトル

Micromechanisms of Toghning in Particulate Rainforced Ceramic Composite

Material	Test Temperature	Test Environment	K_{ICV} (MPa $\sqrt{m}$)	$R_{A(0.25)}$ (μm)
SiC	25°C	Air	2.7 ± 0.6	0.88
	1200°C	Air	3.7 ± 1.0	N/A
	1200°C	Vacuum	3.7 ± 0.8	0.85
	1600°C	Vacuum	4.6 ± 0.7	0.80
SiC/TiB ₂	25°C	Air	4.1 ± 0.6	1.37
	1200°C	Air	3.6 ± 0.6	N/A
	1200°C	Vacuum	3.6 ± 0.6	0.86
	1600°C	Vacuum	4.5 ± 1.0	0.85

Table 1 Summary of fracture toughness, K_{ICV} , results for chevron notched specimens tested in bending and surface roughness, $R_{A(0.25)}$ of the resulting fracture surfaces.

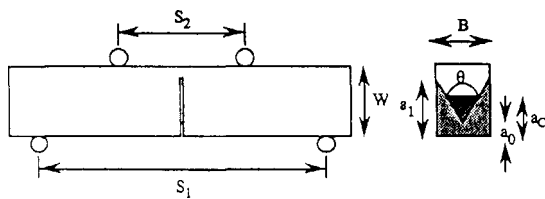


Figure 1 Geometry of Chevron Notched Four Point Bend Testpiece

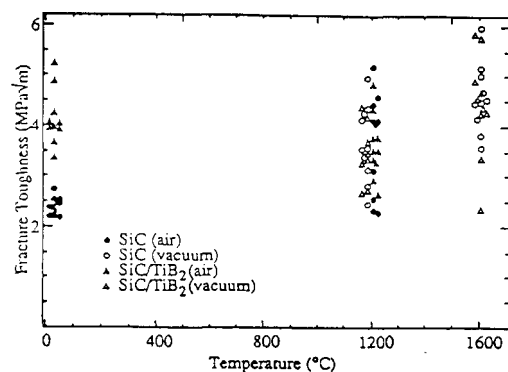


Figure 2 Effect of Test Temperature and Environment on the Fracture Toughness, K_{ICV} , of SiC and SiC/TiB₂.

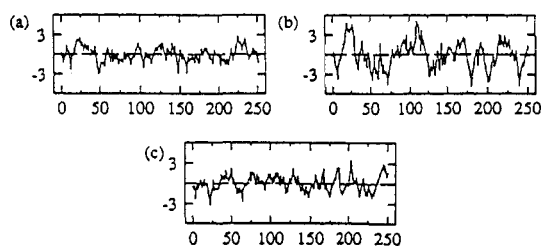


Figure 3 Fracture Surface Profiles of (a) SiC and (b) SiC/TiB₂ tested at ambient temperature and (c) SiC/TiB₂ tested at 1600°C under vacuum. All axes are in units of μm .

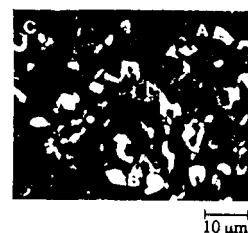
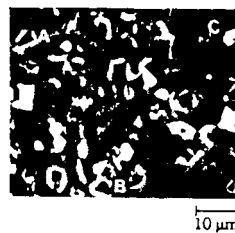


Figure 4 Matching Fracture Surfaces of SiC/TiB₂ tested at 1600°C in vacuum. Equivalent positions of notch are labelled.

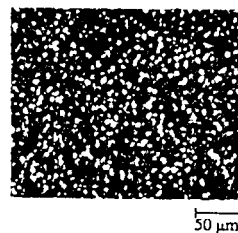


Figure 5 Optical Micrograph of Pre-crack in SiC/TiB₂.

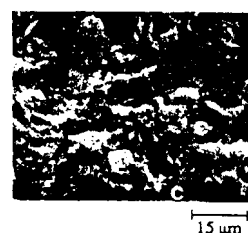


Figure 6 Fracture Surface of SiC Tested at 1200°C under Vacuum. Free Carbon, C, is labelled.

所感 粒子分散強化複合材のタフニング機構について、高温度でテストされた。高温度では複合効果が小さくなるとのこと。

(和文) タイトル (英文)	SiC粒子で強化した反応焼結Si ₃ N ₄ の機械的挙動 Mechanical Behavior of Silicon Carbide Particulate Reinforced Reaction Bonded Silicon Nitride Matrix Composite
出典	Proc. of 16th Ann. Conf. on Composite Mater. and Adv. Ceram. P.81
著者 (所属機関)	S. V. Nair, Peter Z. Q, Cai, J. E. Ritter (Mechanical Engineering Dept. Univ. of Massachusetts, Amherst, MA), A. Lightfoot, J. S. Haggerty (Materials Processing Center, Massachusetts Inst. Technology, Cambridge, MA, USA)
キーワード	SiC, SiC-Si ₃ N ₄ , particulate composite, toughening mechanism indentation method
図・表・写真・参考文献の数	図:1 表:1 写真:3 参考文献:13
抄訳者	佐藤仁俊
粒子分散強化が効果を発揮するには次の二つの条件が必要である。 ①強化材粒子はマトリックスとよく結合しなければならない。界面にキズがあると劣化し、強い結合は残留応力を保持するためである。 ②強化材粒子はマトリックスより熱膨張係数を大きくする必要がある。 この条件を満たすと、放射状の引張応力と垂直状の圧縮応力が残留応力となり、粒子の周りで偏向し、また、クラックの歯止めとなり、靱性が増加する。 さらに実験的に、より大きな SiC粒子が高靱化に必要とされている。先に著者らは、粒径50μ, 2μの SiC粒子が充分な高靱化効果がなかったことを示した。本研究では、高強度ポーラスRBSNの靱性に対する、より粒径の大きい SiC粒子の役割を検討した。 実験に用いた試料は表1の通りである。粒径15μのSiC(P)で強化したもの(ﾀｲﾌﾟ9)は monolithic RBSN(ﾀｲﾌﾟ8)より強度の劣化が少なく、硬度は増加した。monolithic RBSN(ﾀｲﾌﾟ8)のキズはほとんど孤立したボイドで、普通のキズの大きさより大きいので、強度が小さかった。ﾀｲﾌﾟ9の試料調整の際、コロイダルプレス中に SiC粒子が沈降し、層状に分離したため、試料の一方に SiC粒子が少なくなった。一つは ﾀｲﾌﾟ9aと呼び SiC(P) が均一に22 vol%分布し、他の一つは ﾀｲﾌﾟ9bで SiC(P) が38vol%分布しているものである。 キズの小さいmonolithic RBSN (ﾀｲﾌﾟ10) は高強度で、その曲げ強度は 457$\pm$111 MPa であった。しかし、キズが小さい割に低強度であるのは、靱性が低い(1.57 MPa m^{0.5}) ためである。50μ SiC(P) で強化したRBSN(ﾀｲﾌﾟ11) はキズの大きさが極端に大きく、最低の強度を示した。これは、SiC粒子の凝集のためと	考えた。ﾀｲﾌﾟ9の複合材では、SiC(P)は均一に分布し $\ln P$ に対する $\ln \sigma$ プロットの勾配は 1/3 であり、R曲線を示さないことを示した(式(1)～式(5)参照)。m値は 0.206$\pm$0.016 であった。 ﾀｲﾌﾟ11の複合材は最も高い荷重(100N)でさえもインデンテーションは欠陥を発生させず、元々インデンテーションクラックより大きなキズがあったためと考えられる。著者らはRBSNとRBSN複合材は、破壊による靱性とインデンテーション後の強度測定による靱性とはよく一致したことを既に報告した。式(1)と式(4)から計算したタイプ10の複合材について、キズの大きさと破壊靱性を図1に示した。 ﾀｲﾌﾟ9bの破壊靱性値は、クラック長さの範囲で 3.0$\sim$3.8 MPa$\cdot$m^{0.5} に増加した。そしてR曲線を示した。monolithic RBSN に比べ、粒径15μ, 50μのSiC(P)を加えた物は、何れも靱性が増加した。添加量一定の場合、強化材の粒径を増すと破壊靱性は増加した(ﾀｲﾌﾟ9aと9bの比較)。 また、SEMにより複合材の破断面を調べたところ SiC粒子とRBSNマトリックスの間には強い結合があった。クラックと微構造の相互作用を直接観察したが、残留応力タフニングモデルもクラックデフレクションも見られなかった。図2は、クラックが SiC粒子の周りに偏向しておらず、粒子を通過していることを示している。SiC粒子の破壊が有効に弾性率をゼロにし、部分的に残留応力を解放している。クラックは粒子で偏向はしていないが、その経路は比較的ねじれ、粒子から粒子へと局在して進展している。 この知見から高靱化は SiC粒子のマикроクラッキングによるものと考えられた。

タイトル

Mechanical Behavior Silicon Carbide Particulate Reinforced
Reaction Bonded Silicon Nitride Matrix Composite

Table 1: Mechanical properties of the materials investigated in this study

Material Type	Ball-on-ring Strength (MPa)	Toughness (Indentation) (MPa-m ^{0.5})	Toughness (fractography) (MPa-m ^{0.5})	Hardness (GPa)	Modulus (GPa)	Flaw size (μm)
8 RBSN	295 (138)	1.63 (0.08)	1.76 (0.04)	9.2 (0.8)	147	53
9a RBSN (22%SiC(p))	273 (32)	2.46 (0.14)	—	10.2 (1.1)	163	—
9b RBSN (38%SiC(p))	—	3.0-3.8	—	11.0 (1.3)	178	—
10 RBSN	457 (111)	1.57 (0.12)	1.81 (0.22)	8.9 (1.0)	142	19
11 RBSN (21%SiC(p))	171 (8)	—	3.11 (0.42)	11.4 (1.3)	182	302

al. [10]. Fracture toughness was also determined by the fractography method by relating the stress at the flaw site to the size and shape of the strength-controlling flaw as determined by fractography [6,7].

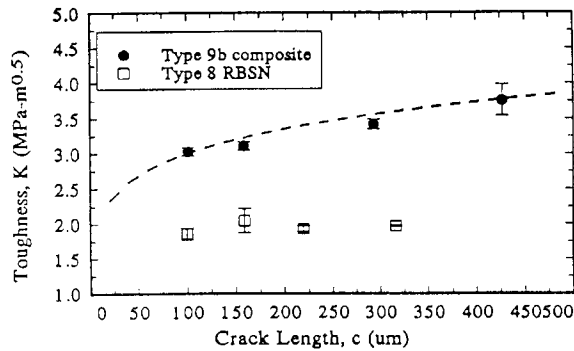


Figure 1: Fracture toughness as a function of crack size for Type 9b composite and its baseline.



Figure 2: Micrograph of an indentation crack path on the polished surface of Type 9b composite.



Figure 3: Micrograph showing an SiC particle which fractured in advance of the matrix crack in Type 9b composite

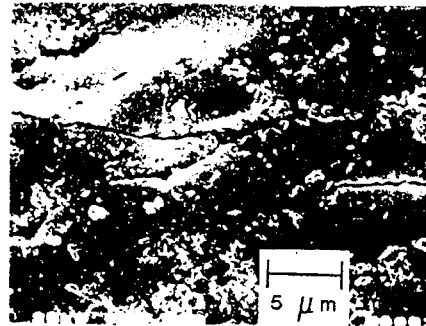


Figure 4: SEM micrograph of an indentation crack path on the polished surface of Type 9b composite, showing uncracked ligaments along the crack path.

aligning bend fixture. K_R was obtained from a measurement of the post-indentation strength alone using the equation [9]

$$K_R(c_f) = \eta_o \sigma_f^{3/4} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} P^{1/4} \Phi_1(m) \quad (1)$$

Here η_o is a calibrated constant having the value of 0.59, σ_f is the post-indentation strength, E the Young's Modulus, H the hardness, P the indentation load and $\Phi_1(m)$ is given by

$$\Phi_1(m) = \left(\frac{3}{2m+3} \right)^{3/4} \frac{1}{(1-2m)^{1/4}} \quad (2)$$

m in Eq.(2) is the power-law exponent of the crack size when the R-curve is defined by the equation

$$K_R(c) = kc^m \quad (3)$$

Eq.(1) provides the value of K_R at the critical failure crack size value, c_f , which is related to the measured as-indented crack size, c_i , by

$$\frac{c_f}{c_i} = \left(\frac{4}{1-2m} \right)^{1/(2m)} \quad (4)$$

Experimentally, m is obtained from the slope, β , of a log-log plot of σ_f versus P using

$$m = \frac{1-3\beta}{2+2\beta} \quad (5)$$

When $m = 0$, that is, when $\beta = 1/3$, no R-curve behavior is present, and $K_R = K_c$. Eq.(1) then reduces to the previous derived equation by Anstis et

所感 ポーラスな複合材料についてインデネーション法で破壊靱性等機械的特性をR曲線に着目して検討し、興味深かった。

(和文) タイトル (英文)	RBSNとRBSN複合材のインデンテーション残留応力 Indentation Residual stress in RBSN and RBSN Composite		
出典	Proc.of 16th Ann. Conf. on Composite Mater. and Adv. Ceram. P.90		
著者 (所属機関)	S. V. Nair, Peter Z. Q, Cai, J. E. Ritter (Mechanical Engineering Dept. Univ. of Massachusetts, Amherst, MA), A. Lightfoot, J. S. Haggerty (Materials Processing Center, Massachusetts Inst, Technolo gy, Cambridge, MA, UAS)		
キーワード	SiC, SiC-Si ₃ N ₄ , particulate composite, toughening mechanism indentation method, residual stress		
図・表・写真・参考文献の数	図:2 表:3 写真:0 参考文献:9	抄訳者	佐藤仁俊
強度／重量比が高いポーラスセラミックスが重要な構造材料として注目を浴びている。ポーラスセラミックスには気孔率の高いものから、反応結合した低気孔率(15%)のものまである。これらの材料には、機械的挙動の見地からインデンテーション法を用いて破壊靱性の測定が可能であるかという重要な問題がある。 充分な密度の材料については圧子の下に理想的な塑性変形をする大きな残留応力があると予想される。しかしポーラス材料は、圧子下の残留応力を消滅し得る。このような状態のもとでは、標準のインデンテーション式を使った破壊靱性の大きさには問題がある。前の研究では、破壊法で求めた気孔率約25%の高強度でポーラスな反応焼結 Si₃N₄(RBSN)の破壊靱性値は1.7～2.7 MPa^{1/2}であったが、インデンテーションクラック長さ法から求めた結果とは傾向が異なっていた。 そこで、この論文では、インデンテーションによる残留応力がポーラスRBSNに存在しているかどうか、インデンテーション強度法が信頼できる靱性値測定法として使用できるかを検討した。 使用したRBSNとRBSN-SiC粒子複合材を表1に要約した。破壊靱性値は次式を用いて求めた。 $K_{IC} = Y \sigma a^{1/2} \quad \dots(1)$ インデンテーションによる破壊靱性を決定するため、10.4×2.5×1.5mmの棒が9.8～100Nの範囲の荷重でテストされ、し、インデンテーション強度と大きさを測定した。さらに、インデンテーションによるクラックを中央におき、3点曲げで破壊し求めた。 強度を決めるキズはボイドであり、ボイド周りの残留応力は無視できるので、(1)式を用いて伝統的な破壊法で計算した靱性値は、材料固有の値を提供する。表2は、キズの大きさ、a,c、と応力σから求めた破壊靱性値である。表3にインデンテーション荷重、クラック			
ク長さ、インデンテーション後の強度を示した。表2、表3の結果から、インデンテーションによる残留応力が、これらのポーラス材料に緻密材と同じであるかに着目した。表1に示す材料はσ_rとPのlog-Logプロットが1/3の傾きを示し、R曲線挙動を示さなかった。R曲線挙動がネグレクトできるため破壊靱性に相当する一定の靱性値K_cによって特徴づけられ、真の靱性値に対する見掛けの靱性K_{APP}の比率を計算できる。 見掛けの靱性は、圧子の下で在留応力が無視できる場合に計算した靱性と定義される。(式(2)参照)。 $K_{APP} = Y_1 \sigma_r C_1^{1/2} \quad \dots(2)$ インデンテーション機構に関する理論的に予期した値は0.47である。 図1に表3のσ_rとc₁の実験データから計算したA値をK_cの関数としてplotした。その値は、全ての材料で、0.47より小さく、平均値は0.43であった。インデンテーション残留応力を減少させる圧縮応力が圧子下に存在し、A値を増加させた。 A. Marshallは、緻密な材料のA値は、自由表面を持つラテラルクラックにより、圧子の周りにチップングが起きることによって約0.6の値となることを示している。このチップングは、残留応力を減少させ、A値を増大するものである。 ポーラスRBSNのA値は理論値に近く、緻密な材料より小さく、ラテラルクラックを示さなかった。図2からインデンテーション強度法はポーラスRBSNの靱性を良く表わしたが、インデンテーションクラック長さ法は靱性の傾向を満足には示さなかった。クラック長さ法の不正確さは、クラック長さが正確に測定できない、クラックが圧子の下で消滅する影響のためと結論づけた。			

タイトル

Indentation Residual Stresses In RBSN And RBSN Composite

$$K_c = Y\sigma_f\sqrt{a} \quad (1)$$

where Y is a crack geometry constant.

$$K_{app} = Y_i\sigma_f\sqrt{c_i} \quad (2)$$

where, Y_i is the indentation flaw shape factor, σ_f the post-indentation strength and c_i the as-indentation flaw size. The indentation flaw shape factor Y_i in Eq.(2) is 1.06 [8]. If no indentation residual stresses are actually present, A would be

$$K_c = \eta_e \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} \sigma_f^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

where σ_f is the post-indentation strength, P is the indentation load, E/H is the elastic modulus to hardness ratio, and η_e is a constant with a value of

$$K_c = \chi_R \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (4)$$

where c is the indentation crack size (measured as half of the total surface trace length), and the value of χ_R is 0.016. In Fig.2, the fracture toughness by

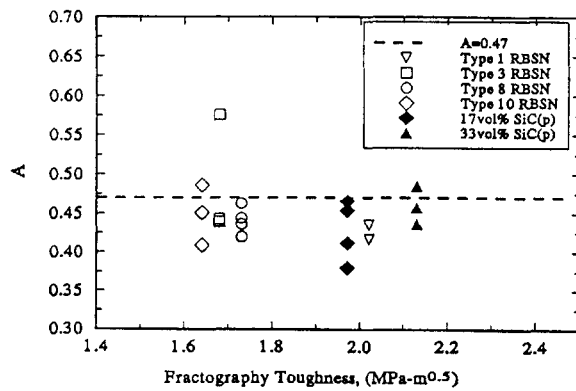


Figure 1: Constant A versus fractography toughness for various materials

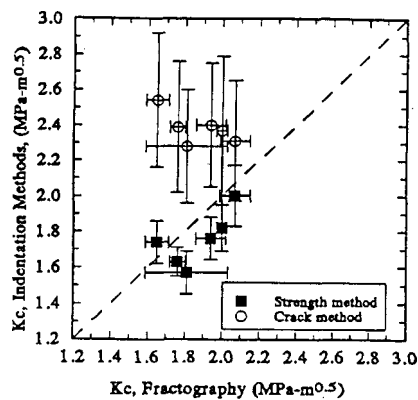


Figure 2: Indentation toughness results versus fractography toughness

Table 1: Materials included in this study

Material Type	Description	SiC type & bulk volume fraction
Type 1	RBSN	-
Type 3	RBSN	-
Type 8	RBSN	-
Type 10	RBSN	-
Type 6	RBSN/SiC(p)	2 μ m SiC(p), 17vol%
Type 7	RBSN/SiC(p)	2 μ m SiC(p), 33vol%

Table 2: Strength-controlling flaw sizes, stresses at failure site and fractography toughness of the materials included in this study

Material Type	Stress at Failure site σ_f (MPa)	Ave. flaw depth a (μ m)	Ave. flaw half width c (μ m)	Fractography toughness K_c (MPa·m ^{0.5})
Type 1 RBSN	205.3	72	93	2.00±0.03 [4]*
Type 3 RBSN	391.3	10	21	1.65±0.06 [7]
Type 8 RBSN	185.0	53	98	1.76±0.04 [4]
Type 10 RBSN	280.4	19	53	1.81±0.22 [3]
Type 6 RBSN/SiC(p)	302.7	25	31	1.94±0.08 [4]
Type 7 RBSN/SiC(p)	231.7	61	51	2.07±0.08 [3]

*: Numbers in bracket indicate numbers of samples.

Table 3: As-indentation crack lengths and post-indentation strengths for the materials involved in this study

Sample Type	Indentation load, P (N)	Crack length, c (μ m)	Strength, σ_f (MPa)
Type 1 RBSN	9.8	38.6±6.6 [16]	133.24±8.62 [3]
	49.0	124.2±13.5 [16]	78.81±9.96 [3]
Type 3 RBSN	9.8	39.3±3.6 [16]	113.53±7.57 [3]
	19.6	61.7±4.3 [16]	89.91±4.59 [3]
	49.0	117.3±13.2 [16]	85.41±3.66 [2]
Type 8 RBSN	9.8	39.6	110.84±5.76 [4]
	19.6	63.1	96.81±9.18 [4]
	29.4	87.2	77.57±1.64 [4]
	49.0	125.5	65.82±0.58 [4]
Type 10 RBSN	19.6	63.4	80.30±11.20 [3]
	49.0	130.9	66.38±5.75 [3]
Type 6 RBSN/SiC(p)	9.8	38.1±4.2 [16]	118.5±9.3 [4]
	19.6	66.9±6.2 [16]	107.0±3.6 [4]
	29.4	90.1±8.8 [16]	83.6±7.4 [4]
	49.0	126.3±11.7 [16]	79.8±4.7 [3]
Type 7 RBSN/SiC(p)	9.8	38.9±4.0 [16]	147.7±13.0 [3]
	19.6	69.8±6.0 [16]	115.6±13.9 [3]
	29.4	99.9±10.4 [16]	102.4±3.21 [3]
	49.0	128.6±13.9 [16]	

Numbers in bracket indicate numbers of samples.

所感 ポーラスな複合材料についてインデントーション法で破壊特性等機械的特性をR曲線に着目して検討し、興味深かった。

[A-2-2]複合化プロセスと性質

[A-2-2]-1a

タイトル	(和文)	Si ₃ N ₄ -C系下のウイスカ成長と複合体作製		
	(英文)	Whisker Growth and Composite Fabrication in the Si ₃ N ₄ -C System		
著者 (所属機関)		Hongyu Wang and Gary S. Fischman (New York State College of Ceramics at Alfred University)		
キーワード		whisker, composite, whisker growth, SiC whisker, Si ₃ N ₄ , chemical mixing, VLS mechanism, root growth, carbothermal reduction, liquid alloy droplet,		
図・表・写真・参考文献の数		図: 3	表: 0	写真: 5 参考文献: 22 抄訳者 島田 忠
【概要】		VLS機構と違って、ウイスカ成長のための物質移動がウイスカ先端の液滴の表面に沿った拡散でまず生じ、ついで、液相と固相の界面を中心部にむかって拡散することで起こり、到達したところでウイスカの格子に組み込まれるという、新しいVLSウイスカ成長機構を提案している。 さらに、新提案中の表面拡散物質移動経路の存在を確認できれば、実験的観察結果の説明や、ウイスカ合成過程の改善に新しい展望が開けるだろうとしている。		
		マトリックスに窒化珪素を、強化材に炭化珪素ウイスカ（以下ウイスカと記す。）を用いた複合体を作製するとき、出発原料に窒化珪素とグラファイトを使用し、炭素熱還元（carbothermal reduction）処理によって、窒化珪素中の珪素とグラファイトの炭素を反応させて、窒化珪素マトリックス中にウイスカを生成させる方法をとっている。この手法を化学混合プロセスと呼び、従来からの物理混合より有益であるとしている。 まず、窒化珪素とグラファイトをモル比で1:1の割合で混ぜ、アルゴンガス下、1580℃で熱処理し、これにAl₂O₃ (3 wt %)、Y₂O₃ (6 wt %)を焼結助剤として添加し、21MPa、1700℃、100分間保持のホットプレス（HP）処理をして試料を作っている。最初の試料でビッカース硬度15、2GPa、破壊靱性5、4MPa^{1/2}の値を得ている。これらの特性は、HP処理条件などの検討が進めば、更に向上するとしている。 触媒の有無について検討し、それらの有無に関係なく窒化珪素の炭素熱還元によってウイスカは合成されることが、合成されたウイスカは<111>面方向に成長していることを確認している。 触媒のない場合、合成されたウイスカの先端に液滴（liquid alloy droplet）が見られないことから、従来からのVLS機構が、ウイスカ成長の原因ではないこと、この場合は、ウイスカコアがまず伸長し、引続いて、コア表面上への凝着によってウイスカが太くなるという2段階でウイスカが成長すること、またウイスカコアの成長についてRoot Growthが否定し得ないことを見いだしている。合成されたウイスカは、平面欠陥とV型欠陥の2タイプの欠陥をもっている。 触媒にCoCl₂を用いた系の検討をしている。この時、生成したウイスカの先端には、ウイスカの径より大きな液滴が見られ、この部分はSiやCoに富んでいることが確認された。このことから、この場合のウイスカ成長はVLS機構によるとしている。しかし、従来型の		

出典 Proc. of 16th Annual Conf. on Composites and Adv. Ceram., P.723

タイトル (英文)

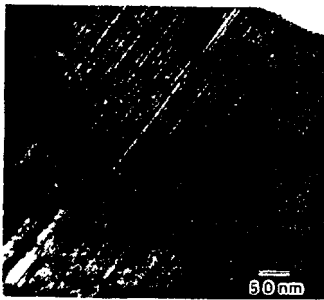
Whisker Growth and Composite Fabrication
in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ System

Fig. 1. TEM bright-field image of a SiC whisker, showing the core and outer regions.

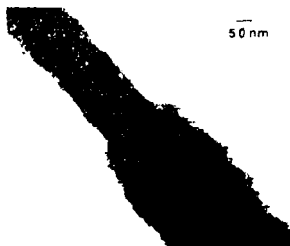


Fig. 2. A SiC whisker grew in two stages, core lengthening first followed by vapor deposition thickening.

Fig. b

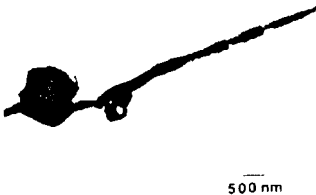
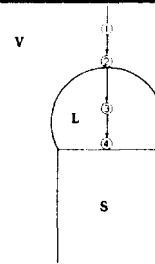
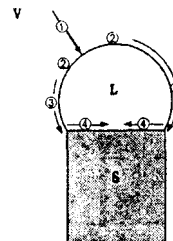


Fig. 3. A SiC whisker curled over the attached particles.

Fig. 4. A SiC whisker synthesized with CoCl_2 as catalyst grew via the VLS mechanism.

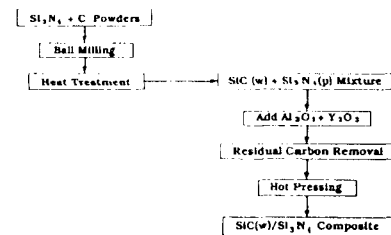
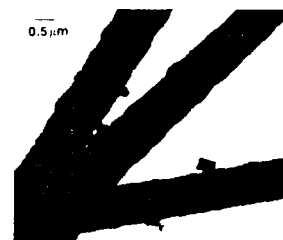
1. Mass transport in the vapor phase;
2. deposition and chemical reaction on the vapor-liquid interface;
3. dissolution into and diffusion through the liquid phase; and
4. precipitation on the liquid-solid interface.

Fig. 5. A schematic diagram of the VLS whisker growth mechanism



1. Mass transport in the vapor phase;
2. deposition and chemical reaction on the vapor-liquid interface;
3. diffusion along the surface of the liquid alloy droplet; and
4. liquid-solid interfacial diffusion and incorporation of growth species in the whisker lattice.

Fig. 6. A new model of the VLS whisker growth mechanism

Fig. 7. Flow chart of the chemical mixing process for making Si_3N_4 matrix/SiC whisker compositesFig. 8. SiC whiskers synthesized under an Ar 90% + H_2 10% atmosphere.

所見 粉末-粉末の調合物を熱処理することで、内部にウイスカを生成させ複合体を具体化しているところが興味深い。更に、触媒存在下のウイスカ成長が、従来型のVLS機構に因るのではなく、液滴表面、液相-固相界面を経由する拡散による物質移動に因ると、提案しているのが新しい。

(和文) タイトル (英文)	板状SiC粒子/Al ₂ O ₃ 複合材料における表面改質と鋳込成形 Surface Modification and Slip Casting of SiC Platelets in Al ₂ O ₃ Composites
出典	Proc. of 16th Ann. Conf. on Composite Mater. and Adv. Ceram., pp.121
著者 所属機関	P. T. Pei, J. F. Kelly, S. G. Malgham (Ceramics Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA)
キーワード	surface modification, SiC, SiC-Al ₂ O ₃ composite, slip casting
図・表・写真・参考文献の数	図:3 表:2 写真:4 参考文献:7
抄訳者	佐藤仁俊
板状 SiC粒子(SiCp)がタフネスを上げるため Al₂O₃複合材の強化材として既に検討された。SiCp/Al₂O₃ は、切削工具、低温度、低価格セラミックスとして応用が見出されている。SiCp/Al₂O₃ には、表面特性の分析、コントロール、測定方法の検討が必要である。 この研究で、コロイド化学に基づきプロセス中で影響するSiCpと Al₂O₃粒子の特性を調べた。特に、SiCp上にAl₂O₃ をコートする方法を見出すため、Al₂O₃ の粒度分布、電気的メカニズムによる Al₂O₃ の分散、Al₂O₃ サスペンション中の粒子濃度、Al₂O₃ スリップ中へのSiCp導入について研究した。SiCpの上に Al₂O₃ をコートしたものを SEMとESA で調べた。また、鋳込成形したSiCp/Al₂O₃ 複合材料グリーンボデーを SEMで調べた。 SiCp は C-Axis Technology Ltd. Canada製を、Al₂O₃ は異なる物理的・化学的特性を持つ AKP15, 50 (住友化学製) と Dispal-80 (Vista Chemical Co. 製) の3種類を用いた。これら原料の特性を表1に示した。pH調整と表面クリーニングには硝酸(0.01N), アンモニア(0.1N), トリクロロエタンを用いた。 SiCpにAl₂O₃ 粒子をコートする方法は次の通りである : SiCpと Al₂O₃ の凝集を別々に超音波でほぐす → pH=5.8の水中に分散させる → 両分散液を pH=5.8 で機械的に混合する → 混合液をSiCpスラリーに添加する。 図1に示すように、納入の儘の SiCp は一定の表面特性を持っていないため、表面クリーニングは重要である。その方法は別の報告(J. Am. Ceram. Soc., Vol9-10 pp.2115-2123)を参照。図2は、Al₂O₃ 粉末と表面クリーニングした SiCp のESA 測定結果である。pH=3.3を超えるとSiCpは大きな負のESAを示し、pH=5~8でAl₂O₃ 粉末と正となる。AKP15, AKP50 Al₂O₃ の ESA₁₀₀ (等電点) は各々 8.2±0.1, 8.7±0.1 である。Dispal80 Al₂O₃ は 8.8±0.1 で、AKP50に近い。これは、	ベイマイトのような水酸基が存在するためと思われる。 pH=5.8で Al₂O₃ 粉末と SiCp は逆の電荷を持つ。つまり、SiCpに Al₂O₃ 粉末が吸着し析出する。図3は、Al₂O₃ スラリー添加量を増した場合の SiCp/Al₂O₃ スラリーに於ける ESA 値の増加を示したものであり、AKP15が増加するとESA値が増加する。 SiCp に Al₂O₃ 粒子がコートされた形態学と表面分布範囲を SEMで調べた。Al₂O₃ スラリーの濃度を増すと、表面分布範囲は増した。SiCp に対し、ほぼ同量のAl₂O₃ 粒子を添加すると約40%表面分布範囲を得た。Al₂O₃ 粒子添加量を更に増しても、SiCp表面にゆっくり吸着し続ける。Al₂O₃ の異なった濃度でSiCpへの平均分布範囲を表2に示した。図4に見られるように Al₂O₃ の濃度が低いと均質なコートが得られる。Al₂O₃ の濃度が高くなるとコートの強度が低下する。図5は AKP50 Al₂O₃ の1 wt% スリップを SiCp スリップに添加すると十分にコートされることを示した。 この結果に基づき、Al₂O₃ 粒子をコートしたSiCpスラリーを Al₂O₃ スラリー中に導入した。Al₂O₃ から SiCp が分離しないよう、スラリーの pH は 7.7に増加させた。その結果粘度が増し SiCp の沈降が少なくなった。 グリーンボデーの SEM観察により、SiCpの Al₂O₃ コートが完全であることを確認した。表面コートした Al₂O₃ とマトリックス間のコントラストを分かりやすくするため、AKP50 (d₅₀ =0.25 μ) でコートしたSiCpのスラリーを AKP15 (d₅₀ =0.7 μ) の50wt% スリップに導入して SiCp 10wt% を含んだ SiCp/Al₂O₃ 複合材を得た (図7参照)。0.25 μの Al₂O₃ のコートが完全であり、スラリープロセッシングでコートが安定であったことを確認した。

タイトル

Surface Modification And Slip Casting of Sic Platelets In Al_2O_3 Composites

Table 1- Physical Properties of Powders Used in this Study

	AKP 15	AKP 50	Dispal 180	SiC _p
Specific Surface Area, m ² /g	3.6	10.9	144	0.54
Mean Diameter, μ m	0.7	0.25	0.04	15.0
Thickness, μ m	-	-	-	1.2

Table 2- Comparison of SiC_p surface coverage as determined by SEM. The concentration of Al_2O_3 added is in terms of ratio of surface area of Al_2O_3 to that of SiC_p in the dispersion.

AKP 50 Data		AKP 15 Data	
Ratio of Surface Area, %	Surface Coverage, %	Ratio of Surface Area, %	Surface Coverage, %
37	17	41	4
74	24	82	28
185	58	123	41
222	66	164	51
250	-	205	57
300	-	246	63

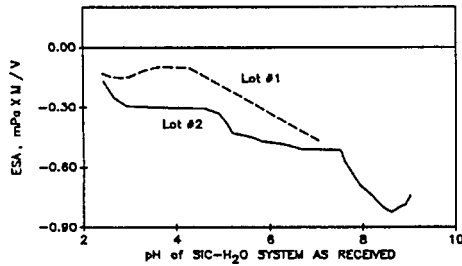
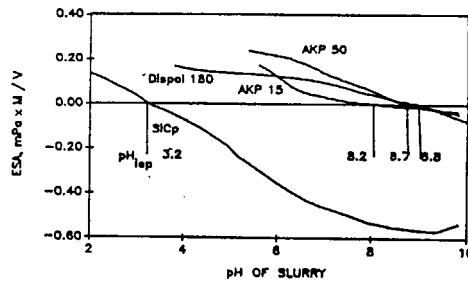
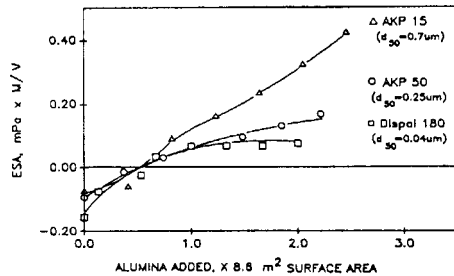
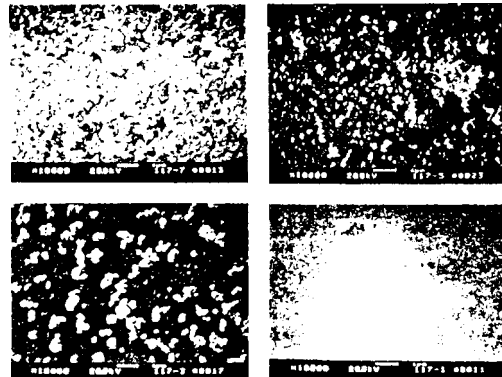
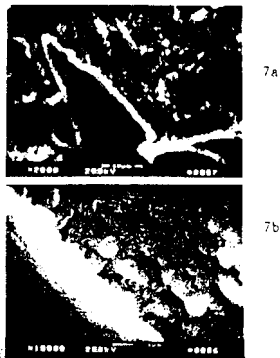
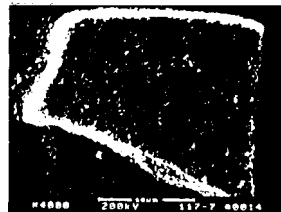
Figure 1. The ESA of two lots of SiC_p showing large differences but also unpredictable variation of surface properties.Figure 2. ESA and pH_{iep} of: (a) 0.1% volume Dispal 180, (b) 0.1% volume AKP 15, (c) 0.1% volume AKP 50, (d) 5% volume SiC_p.Figure 3. ESA of SiC_p in the presence of increasing concentration of three different sizes of Al_2O_3 . Each unit of Al_2O_3 added has a surface area of 8.2 m² which is the total surface area of SiC_p in the slurry.Figure 4. Micrographs of SiC_p surface coverage by AKP 50 Al_2O_3 as a function of Al_2O_3 concentration in the slip. (a) 1% wt. Al_2O_3 , (b) 5% wt. Al_2O_3 , (c) 25% wt. Al_2O_3 and (d) 50% wt. Al_2O_3 .Figure 7. SEM micrographs showing AKP 50-coated surface of SiC_p in a green body made by incorporating 10 wt. of SiC_p in a matrix of AKP 15 (0.7 μ m) as a 50% wt. slip: (a) AKP 50 (0.25 μ m) coating on SiC_p, (b) Morphology of coating of (a) at higher magnification.

Figure 5. SEM micrograph of AKP 50-alumina coated platelet using a 1% wt. slip. Shows uniformity of coverage along edges and the face of platelet.

所感 非酸化物と酸化物の粒子分散型複合材の鑄込成形方法を示す文献。粒子の表面調整の方法などプロセス技術として参考になった。

タイトル (和文) (英文)	常圧焼結 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ の緻密化と破壊靱性		
	Densification and Fracture Toughness Enhancement of Pressureless Sintered Aluminum Oxide - Titanium Diboride composite.		
出典	Proc. of 16th Ann. Conf. on Composite Mater. and Adv. Ceram., pp.132		
著者 (所属機関)	Timothy V. Lin, P. Darrel Ownby (Dept. of Ceramic QEngineering, Univ. of Missouri, Ro;;a, MIS, USA)		
キーワード	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$, Composite, Densification, Frecture toughness Preesureless sintering		
図・表・写真・参考文献の数		図:6 表:0 写真:0 参考文献:22	抄訳者 佐藤仁俊
Al_2O_3の破壊靱性はAl_2O_3と反応しない強化材(SiC, TiC, TiB_2, ZrO_2, B_4C, ダイヤモンド)との複合化により増大させることができる。中でもTiB_2は製造中または使用中の化学的安定性、硬さ(15 ~36 GPa), 高いヤング率(514~574 GPa)から魅力のある強化材である。 強化材の要因に、粒子、板状、ワイパー、繊維などの力学的要因がある。連続繊維には配向、価格に問題がある。$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$のホットプレス成形により、マトリックスに比べ高密度、高靱性になることが判っている。ホットプレスでは、板状、繊維、ワイパー、のように大きなアスペクト比の強化材には配向があり、また単純形状にしか適さず、製造コストの点から問題がある。 常圧焼結の可能性を述べた研究はあるが、高い相対密度を達成するには、高温が必要であった。本研究では、強化材の大きさや形の相対密度と破壊靱性に対する影響を調べたものである。マトリックス相として平均粒径$0.2\mu\text{m}$の高純度Al_2O_3(住友化学 APK 509), 強化材として二つのタイプの平均粒径$5.2\mu\text{m}$のTiB_2粉末(H,C,Stark A), 平均粒径$10\mu\text{m}$の六角板状TiB_2粉末(Union Crbide HCT-30)を用いた。1~15μmのTiB_2粉末は、5つの異なったの大きさ(1~3, 3~6, 6~10, 10~15μm および未分類品)に分類した。六角板状品は分類しなかった。 複合粉末は超音波分散し、メタノール中で混合、オープンで乾燥し、一軸加圧でペレットと長方形の棒に成形し、さらに CIP成形した。圧粉体は水素雰囲気中で1600°C, 1hr, 管状炉で焼結した。 破壊靱性は Direct Crack Measurement (DCM) と Chevron Notch Short Bar(CNSB)法で測定した。ノッチは0.75mm厚さのダイヤモンド砥石でカットした。焼結体はX線回折でAl_2O_3とTiB_2の反応がないことを確認した。			
図2にTiB_2含有量と粒径の焼結密度に与える影響を示した。TiB_2含有量が増加すると相対密度は低下する。また、整粒品(例:1 ~3 μm)は幅広い粒度分布品に比べ高密度になる。粒径が増すと相対密度は増加する。小さな粒子は、大きな粒子に比べ比表面積が大きくなり、強化材とマトリックス間の界面領域が増しマトリックスの緻密化に関する駆動力を減じ、その結果、複合材の緻密化を妨害する。板状粒子より球状粒子のほうが相対密度は大きい。 図3にTiB_2の体積%の関数として DCM法による K_{Ic}をプロットした。10vol%まではTiB_2含有量を増すと K_{Ic}は増加する。これはホットプレス品と同じである。3~6 μm品まで粒子径を小さくすると,K_{Ic}は低下する。これは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$の研究結果と同じである。これはマトリックス粒子より小さな強化材とクラック先端間の相互作用を減らしたためでありまた 3~6 μmより粒子径が大きくなるとクラック先端と強化材の接合率が増加するためである。 K_{Ic}を大きくする板状粒子の効果は 25vol % 迄である。アスペクト比が大きい粒子はクラックデフレクションにより曲がる角度が大きくなるため、K_{Ic}が大きくなる。図4は1 ~15μm TiB_2粒子で強化したホットプレス$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$複合材の DCM法による$K_{Ic}$である。常圧焼結品はホットプレス品と同等またはそれ以上である。 さらに、整粒品の効果を示した。CNSB法で測定した K_{Ic}は、DCM 法による値より僅かに大きかった。図6は、1 ~15μm TiB_2強化材の、常圧焼結品とホットプレス品の二種類について、CNSB法による K_{Ic}を示した。ホットプレス品の K_{Ic}は、急激に上がるが、5 %を超えると減少する。一方、常圧焼結品の K_{Ic}は、徐々に上昇する。3 ~6 μm TiB_2粒子で造った常圧焼結品とホットプレス品を比較すると、常圧焼結品の方が大きな K_{Ic}を示した。			

タイトル

Densification and Fracture Toughness Enhancement of Pressureless Sintered Aluminium Oxide-Titanium Diboride Composite

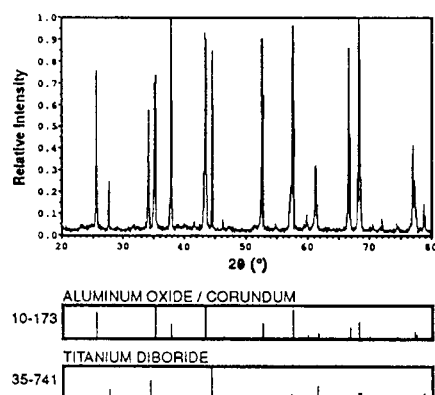


Figure 1 X-ray diffraction pattern of an Al_2O_3 - TiB_2 composite with 25 volume% inclusions.

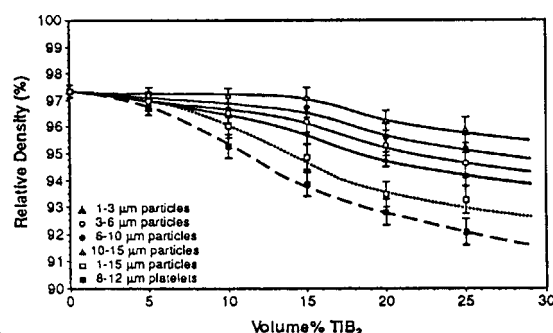


Figure 2 Variation of relative density with volume% TiB_2 for sintered Al_2O_3 - TiB_2 composites.

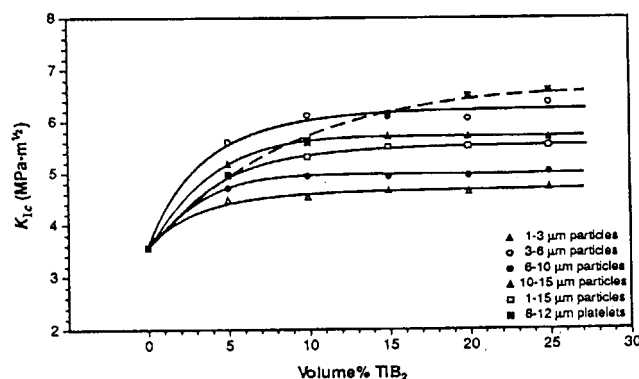


Figure 3 Variation of DCM fracture toughness with volume% TiB_2 for sintered Al_2O_3 - TiB_2 composites.

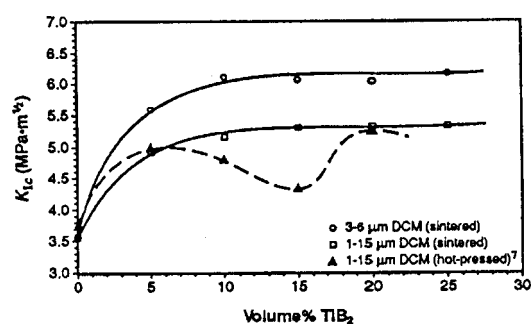


Figure 4 Comparison of DCM fracture toughness measurements for sintered and hot-pressed Al_2O_3 - TiB_2 composites.

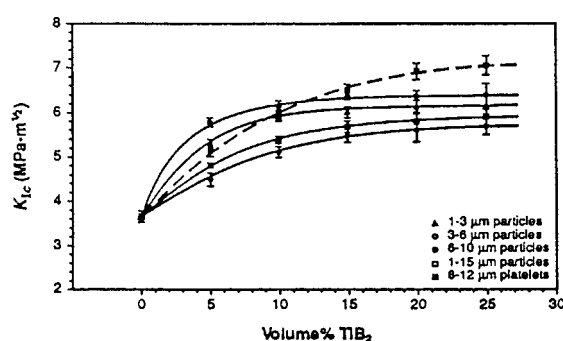


Figure 5 Variation of CNSB fracture toughness with volume% TiB_2 for sintered Al_2O_3 - TiB_2 composites.

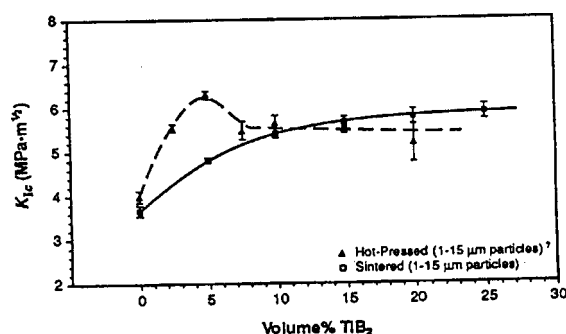


Figure 6 Comparison of CNSB fracture toughness measurements for hot-pressed and sintered Al_2O_3 - TiB_2 composites.

所感 粒子分散強化複合セラミックスに関し、強化材の大きさ、粒子径分布を調べたもので有益な文献であった。

タイトル	(和文)	炭化ケイ素ウイスキー強化アルミナ		
	(英文)	Silicon Carbide Whisker Reinforced Alumina		
著者 (所属機関)		Bernard J. Wrona, James F. Rhodes and William M. Rogers Advanced Composite Materials Corporation 1525 S. Buncombe Road Greer, SC 29651		
キーワード	SiC whisker, alumina composite, rice full, toughening mechanism, fracture toughness, high temperature strength, hardness, commercial application			
図・表・写真・参考文献の数		図:0 表:1 写真:2 参考文献:9		抄訳者 神谷 晶
【概要】炭化ケイ素ウイスキーの商業的な生産は1970年代初期に遡る。それ以来、SiCウイスキーによってアルミナ複合材料を作製すると、機械的性質が大幅に向上することが示されてきた。破壊靱性値は従来のアルミナの2.7MPa√mからSiCウイスキー強化アルミナの6.6MPa√mへと向上した。このような複合材料は欠陥寸法に対する敏感さが小さくなりクラック成長に対する抵抗性が増加している。破壊靱性値や高温強度、硬度の増加から切削工具や飲料水用の缶の成形機、耐摩耗材に実用化されている。		て増加する。クラックデフレーションはマトリックス/ウイスキー界面のデボンディングが伴うことによって起こる。またブルアウトとブリッジングも界面のデボンディングによって促進される。もうひとつ、アルミナマトリックス粒子自身によるクラックブリッジングが考えられるが、ウイスキーがマトリックスの粒成長を抑制するために限られたものとなる。		
アドバンストコンポジットマテリアルズ社 (ACMC) は1979年に、もみからからSiCウイスキーを作る技術の開発のために設立された。1982年のパイロットプラント建設ののち、大規模なウイスキー製造工場の開設、エンジニアリングコンポジットの製造工場の建設へと事業は発展した。セラミックマトリックスコンポジットの研究開発の初期にウイスキー強化法の可能性を探るためにオクリッジ研究所において、金属部門とセラミックス部門の間で交流が始まった。ここから最初のアルミナマトリックス/ウイスキー複合材料の研究結果が1982年に得られた。ACMC社によるその後の成果は機械部品用の金属の切削工具用セラミックスの発展を導いた。1985年以来生産性の高いウイスキー強化切削材がグリーンリーフ社によって合衆国内で販売されている。スウェーデンのサンドビックAB社は西側世界全体に販売網を展開し、強化セラミックス切削工具を販売している。さらに最近ではイギリスのグーズセラミックス社、ゲルマニウムコーポレーション社、そしてかけ外/メタルックス社が飲料水用缶の高速製造機の金属を成形する部材にアルミナ/ウイスキーコンポジットを用いる計画をたてた。		四種類のSiCウイスキー強化アルミナ複合材料の破壊靱性値、強度、硬度を単味のアルミナと比較した。ウイスキーの量が30wt%を越えると多くの特性値が減少した。このほか耐熱衝撃性もウイスキー添加によって大幅に向上する。たとえば200℃から水中急冷したアルミナは300MPa程度の強度を示すのに対し、25%SiCウイスキー/75%アルミナを1000℃以上から水中急冷しても583MPaの強度を示し、強度低下が起ころなかった。また10%以下のウイスキー添加で1500℃におけるクリープ速度が単味のものより一桁小さくなった。		
ACMC社はCutlerらによって示された方法でSiCウイスキーを製造している。黒鉛抵抗炉でもみからを加熱し、浮遊選鉱法で不純物を除去して直径0.6μm、アスペクト比は15から150のウイスキーが得られる。その強度は炭化ケイ素の理論強度(引っ張りで6.9GPa)に達している。		アルミナに対するウイスキーの割合が大きくなるほど粉体の充填は妨げられる。ウイスキーの強度と形のために粒子の再配列が妨げられるからである。圧粉体の密度は常圧焼結の際の収縮を少なくするためにできるだけ大きくする必要がある。典型的な圧粉体は焼結によって17から20%収縮する。ウイスキーが7.5wt%含まれるアルミナは常圧焼結で普通95%以上に緻密化する。ウイスキーの凝集が起こると、密度が低くなり不均一な微構造をもたらす。ウイスキー分散を確実にすることが非常に重要であるとともに、しばしば見落とされることである。		
SiCウイスキーをセラミックマトリックスに加えると破壊靱性値は2から3倍になる。その機構として、クラックブリッジング、ウイスキーブルアウト、クラックデフレーションの三つがある。クラックブリッジングはクラックウェイクにクラックを閉じる応力が働いてクラックの開口と進展を妨害する機構であり、マトリックスからのウイスキーのブルアウトによ		ウイスキーのアスペクト比については、特性を向上させるには大きいほうがよいと思われるが、一方で、長いウイスキーは緻密化を妨害するので、ある最適値が存在すると思われる。		
		ウイスキーのアスペクト比を最適化するのに加え、焼結助剤を用いて緻密な複合材を得ることが行われる。アルミナマトリックスでは一般にマグネシアや稀土類酸化物が使われる。		
		ウイスキーが10%以下の場合、常圧焼結は不活性雰囲気中で1400から1800℃で行われる。ウイスキーが10%を越えると焼結助剤や焼結方法がより複雑になる。もし求められる性能が高いときはHIP焼結によって作られることもある。ウイスキーが15%以上になるとホットプレス法がよく用いられる。		

タイトル (英文)

Silicon Carbide Whisker Reinforced Alumina

ニッケル基合金のための切削工具が、SiC whisker 強化アルミナを使った最初の商品化であった。このような応用を可能にしたのは、whisker 分散による破壊靱性値の向上と高温での強度および硬度が大きいことがあげられる。普通の切削工程では工具と材料の界面では温度が1000℃を越えることがある。従来のタングステンカーバイド切削工具と比べて、SiC whisker 強化アルミナ切削工具は切削速度を速くでき、工具の寿命も長くなった。一例として、ある大手のガスタービンメーカーはかつて Inconel 718 の切削にサファイア工具を、仕上げ

にタングステンカーバイド工具を使っていたが、これらをSiC whisker 強化アルミナ工具に変えたことによって作業時間を5時間から20分に短縮することができた。そして年間で250000ドルの節約になり、300073時間を他の作業に振り向けることができ、代替機の購入を延期できた。

この他に、アルミ缶製造機の部品にSiC whisker 強化アルミナが利用され、品質の改善とコスト削減に役だっている。さらに耐摩耗性ポンプ部品、ボールおよびローラーリング、サトブラストノズルそして線引きダイスなどにも応用されている。

【 図、表、写真】

Table 1. Properties of Alumina and Whisker Reinforced Ceramics

MATERIAL	Sintered		Sintered/HIP		Hot Pressed	
	100% Al ₂ O ₃	7.5% SiCw 92.5% Al ₂ O ₃	7.5% SiCw 92.5% Al ₂ O ₃	15% SiCw 85% Al ₂ O ₃	25% SiCw 75% Al ₂ O ₃	25% SiCw 75% Al ₂ O ₃
THEORETICAL DENSITY	3.96	3.92	3.92	3.86	3.78	3.72
ACTUAL, g/cm ³	3.96	3.73	3.86	3.80	3.72	3.72
FLEXURAL STRENGTH, MPa	345	414	538	566	635	635
FRACTURE TOUGHNESS MPa·m ^{1/2}	2.7	4.3	4.5	5.1	6.6	6.6
WEAR RATE (10 ⁻⁵ g)	180		1		0.9	0.9
VICKERS HARDNESS, GPa	17.0	17.5	18.5	19.5	20.7	20.7
YOUNG'S MODULUS, GPa	380	390	390	391	392	392
MAXIMUM USE TEMP, °C	1100	1100	1100	1100	1100	1100
ELECTRICAL RESISTIVITY Ohm-cm ² /cm	10 ⁶	3X10 ⁴	3X10 ⁴	1.5X10 ³	7X10 ²	7X10 ²
THERMAL EXPANSION 10 ⁻⁶ /°C	8.0	7.7	7.7	7.4	7.0	7.0
THERMAL CONDUCTIVITY W/m °K	27			30	32	32

所見

もみがらを原料としたSiC whisker の製造からアルミナマトリックス複合材の実用化の例までを具体的な記述によって概説している。

タイトル	(和文)	炭化ホウ素のウイスキーとプレートレット複合強化セラミックマトリックスコンポジット		
	(英文)	Boron Carbide Whisker and Platelet Reinforced Ceramic Matrix Composites		
著者 (所属機関)	Jenq Liu, P. Darrell Ownby and *Sam C. Weaver (Ceramic Engineering Department University of Missouri-Rolla Rolla, Missouri 65401. *Third Millennium Technologies Inc. 120 Sherlake Drive P.O.box 23556 Knoxville, TN7933-1556)			
キーワード	Boron carbide whisker and platelet, alumina matrix, silicon carbide matrix, hot-pressing, fracture toughness			
図・表・写真・参考文献の数		図:4 表:0 写真:2 参考文献:12		抄訳者 神谷 晶
【概要】炭化ホウ素のウイスキーおよびプレートレットを複合化したアルミナ、それに炭化ホウ素ウイスキー複合炭化ケイ素を、ホットプレス法によって作製した。これらの複合材料の機械的性質は単体のものよりも優れていた。破壊靱性値の最大値は、アルミナ/炭化ホウ素ウイスキーで9.5MPa $\sqrt{m}$ 、アルミナ/炭化ホウ素プレートレットで8.6MPa $\sqrt{m}$ 、そして炭化ケイ素/炭化ホウ素ウイスキーで3.8MPa $\sqrt{m}$ であった。破壊靱性値は、プレートレットやウイスキーのVfに依存した。		作製した試料はすべて理論密度の98.0%以上の焼結密度が得られた。また粉末X線回折とSEM観察からは炭化ホウ素とマトリックスの間にはいかなる化学反応も起きてはいなかった。炭化ホウ素プレートレットおよび炭化ホウ素ウイスキーを複合化したアルミナは大幅な破壊靱性値の向上が得られた。この場合、プレートレットよりもウイスキーの方が同一のVfでの改善効果大きい。ウイスキーの方がよりASP $\sqrt{m}$ 外比が高いためであろう。CNSB試験片の破面をSEMで観察すると、プレートレットがみられた。曲げ強度もプレートレットやウイスキーの添加によって向上した。MORはプレートレット添加の方がウイスキーの場合よりも大きくなった。		
セラミックマトリックスに第二相を粒子、プレートレットあるいはウイスキーとして加えることによって強化できることがよく知られている。プレートレットやウイスキーは、それら微細な単結晶に固有の完全性のために強度が粒子よりも大きい。したがって十分に均一に分散したプレートレットやウイスキーはセラミックマトリックスの強度や靱性、さらに高温での機械的性質の向上に有効である。本研究では、最近開発された炭化ホウ素のプレートレットおよびウイスキーをアルミナと炭化ケイ素マトリックスに対する強化材として選択した。炭化ケイ素は、共有結合性の強い物質であるため、高温における機械的用途に対して大いに有望である。しかし、それは比較的低い破壊靱性値しか示さず、応力下での破壊は瞬間的である。したがってその固有の特性を犠牲にすることなく靱性を向上させることが望まれる。炭化ホウ素は、炭化ケイ素同様、共有結合性の高い物質であって理想的な高温硬度、高温強度、高温ヤング率と化学的耐性、熱力学的安定性に優れている。またこれは超硬物質のなかで最も密度の小さい物質である。このようなユニークな性質から炭化ホウ素を複合化した材料は、軽量で機械的性質の優れた構造用セラミックスになると思われる。		炭化ケイ素マトリックスの場合は炭化ホウ素ウイスキーの添加量にほぼ比例して破壊靱性値は高くなっている。アルミナマトリックスのときよりも破壊靱性値の向上は小さいが、それでも複合材のほうが単体の場合よりも靱性が高い。さらに炭化ホウ素のショットを減らし、ASP $\sqrt{m}$ 外比を増し、ウイスキーの均質性を増せばもっと破壊靱性値は高くなると思われる。		
アルミナマトリックスの系は1600℃1時間のホットプレスで作製した。炭化ケイ素マトリックスの場合は2050℃アルゴン中でホットプレスした。作製した複合材料は密度、結晶相の組成および微構造のキャラクタリゼーションを行った。破壊靱性値はシェパード・ロン・ノッチ・ショートバー法(CNSB法)で測定した。試験片は0.95cm×0.828cm×1.43cmの大きさで、ホットプレス軸に対して垂直および平行両方向で試験した。MOR(modulus-of-rupture)と四点曲げ強度は0.635cm×0.635cm×3.810cmの試験片で行った。破面のSEMによる観察も行った。				

タイトル (英文)

Boron Carbide Whisker and Platelet Reinforced Ceramic Matrix Composites

【図、表、写真】

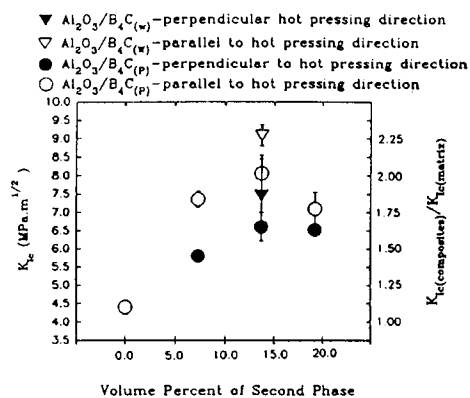


Fig. 1. Fracture toughness of alumina versus volume percent boron carbide platelet and boron carbide whiskers.

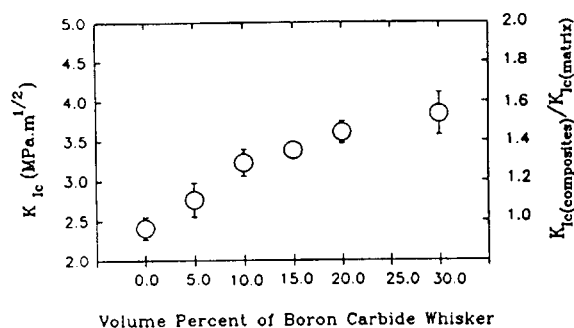


Fig. 4. Fracture toughness of silicon carbide versus volume percent boron carbide whiskers.

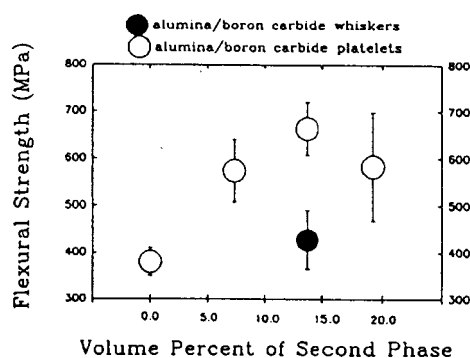


Fig. 3. Flexural strength of alumina versus volume percent boron carbide platelet and boron carbide whiskers.

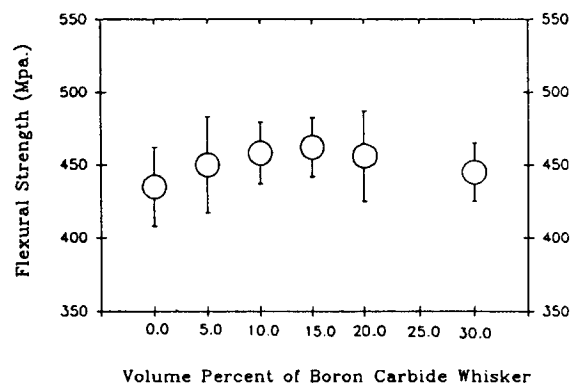


Fig. 6. Flexural strength of silicon carbide versus volume percent boron carbide whiskers.

所見

炭化ホウ素の whisker やプレートレットを強化材とした複合材料の研究はいままで例がない。アルミをマトリックスとしたものの破壊靱性値と曲げ強度が優れている。

[A-2-3]複合化プロセス

[A-2-3]-1a

タイトル	(和文)	成形プロセスがアルミナマトリックス複合材料のSiC whisker構造に及ぼす影響
	(英文)	Green Body Processing Effects on SiC Whisker Textures in Alumina Matrix Composites
著者(所属機関)		Michael S.Sandlin, Keith J.Bowman (School of Materials Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907)
キーワード		x-ray pole figure analysis, alumina matrix-SiC whisker composite material, whisker orientation distribution, whisker texture, whisker orientation, green body consolidation, solids loadings,
図・表・写真・参考文献の数		図: 2 表: 1 写真: 1 参考文献: 6
		抄訳者 倉 知 一 正
【概 要】 アルミナマトリックス-SiC whisker複合材料で、SiC whiskerは、成形プロセスや、スラリープロセス、pH、充填状態などに関係して特定の方向や、構造をとる。この研究では、X線ポールフィギュア法を使い、乾式プレス法、泥漿鑄込法、圧力ろ過法毎に評価した。その結果、成形プロセスが複合材料のwhisker構造に影響していることがわかった。複合材料のwhisker構造は、破壊に対する特性に直接影響するため、whisker構造を考察することは重要なことである。 【実験方法】 (1)泥漿調整 20vol%~50vol%のアルミナ泥漿を作り、pHを硝酸で4に調整した。その泥漿に25vol%にあたるSiC whiskerを加え、硝酸かアンモニウム溶液でpHを3~8に調整した。pH<4では、SiC whiskerは分散しているのに、アルミナは再凝集する傾向にある。pH5~8ではSiC whiskerやアルミナは凝集する。 (2)圧力ろ過法 図1(a)に圧力ろ過法の図を示す。圧力は、10MPaである。 (3)泥漿鑄込法 石膏の上にガラスまたは、ステンレスのリングをのせ、その中に泥漿をいれて、鑄込成形を行った。サンプルの端における固化状況を比較するために、ガラスとメタルのリングを使った。 (4)乾式プレス法 圧力ろ過した成形体を粉砕し、その粉体を10MPaの圧力で乾式プレスした。 (5)X線分析 whiskerの方向分布が変化するのを避けるために成形体を1550°C10分常圧焼成して強度を上げた。この時収縮は起こらなかったでwhiskerのローテーションは生じていない。成形軸に対して平行(side)と垂直(top)面で面間隔2.51Åのピークのポールフィギュア		
(極点図)をシュルツ反射法で測定した。 【結果及び考察】 (1)データの説明 横座標は、サンプル表面からの角度、縦座標は強度を現す(図2)。このポールフィギュアの特徴は、横軸の角度内で傾いているwhiskerの体積比を、カーブ下の面積をトータル面積で割ることにより概算できることである。 (2)成形法の効果 この研究の目的は、whiskerの構造変化を成形方法とpH、泥漿濃度の関数として表すことである。2(a)~2(d)から、2つの特徴がわかる。第1に、90°でのピークが、圧力ろ過法より鑄込法の方が大きいことである。2(a)では、強度がほぼ一定であるから、whiskerは、ランダムに分散している。2(c)では、泥漿流動による局部変化が見られる。これらのことから、whisker配向の違いは、プロセスの違いに関係している。第2に、鑄込法で、凝固方向に対しwhiskerの長軸が垂直平面に分散したことを示すピークがある。乾式プレスにもこのピークがみられるが鑄込法ほどでない。圧力ろ過法では、非対称的なwhisker配向を示すピークがある。 (3)泥漿濃度とpHの効果 2(c)と2(f)のデータから、高濃度での圧力ろ過法に小さなピーク変動がみられる。これは、泥漿流動により起こる局所的なwhiskerの方向変化で、pHには関係していない。図3にその写真を示す。低濃度では、2(h)2(i)に示すように、whiskerの構造は、pHに関係するようである。これは、ろ過中のピストンの変位増加が、whiskerの軸配置に影響していると考えられるが、その証拠はない。ガラスリングを使った泥漿鑄込法では、pHの影響はなかった。 (3)泥漿鑄込中の不自然な流動 2(b)2(d)と2(j)2(k)を比較してみると、2(j)2(k)のピークがシフトしていることがわかる。これは、メタルリング付近でおこる泥漿の不自然な流動によるもの		

タイトル
(英文)

Green Body Processing Effects on SiC Whisker Textures
In Alumina Matrix Composites

である。図1(b)は、リング付近の付着を表している。

【結 論】

1. ウィスカー配向の違いは、成形法による。
2. 鋳込成形のサンプルは、同じ条件での圧力ろ過のサンプルより、強くて対称的な構造であった。
3. 50vol%泥漿を圧力ろ過したサンプルは、低濃度泥漿

をろ過したサンプルより均質性に乏しい構造であった。

4. 圧力ろ過法で作られたサンプルの構造は、低濃度ではpHに依存する。
5. サンプルエッジ付近の不自然な流動は、構造の不均一の原因となる。

Sample	Consolidation Method	pH	Vol% solids	Viscosity (Pa-s) at 0.3 Hz	Relative Density
a	P. F.	3	50	0.71	0.68
b	S. C. glass	3	50	0.71	-
c	P. F.	4	50	0.06	0.69
d	S. C. glass	4	50	0.06	-
e	Dry Pressed	NA	NA	NA	0.50
f	P. F.	7	50	-	0.57
g	P. F.	4	40	-	0.67
h	P. F.	4	20	-	0.67
i	P. F.	8	20	-	0.58
j	S. C. metal	5	50	0.08	-
k	S. C. metal	8	50	>8	-

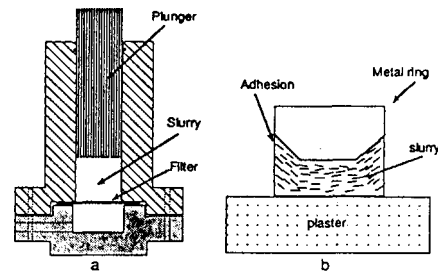


Figure 1. (a) Pressure filtration device; (b) schematic of edge adhesion during slurry consolidation via slip casting.

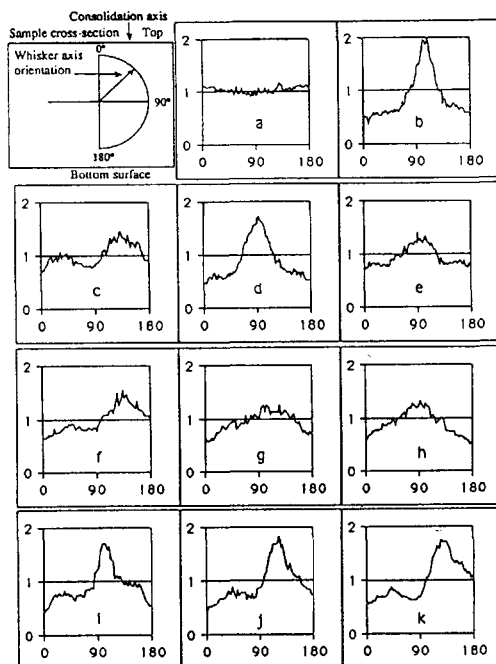


Figure 2. Green body pole figures a-k (see Table 1.)

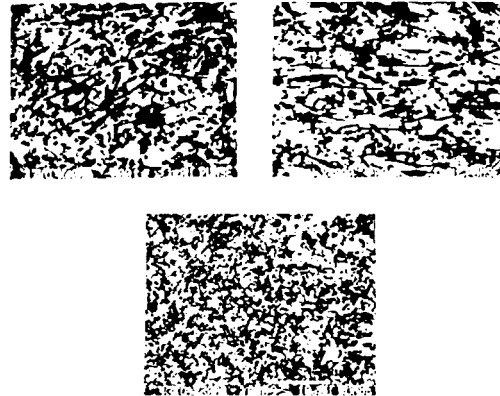


Figure 3. SEM micrographs of a hot pressed alumina matrix-25 vol% SiC whisker composite with local variations in whisker orientation which arise during green body processing via pressure filtration.

タイトル	(和文)	SiC whisker-複合強化SiCセラミックスの作製		
	(英文)	Fabrication of SiC Whisker-Reinforced SiC Ceramics		
著者 (所属機関)		Kaoru Miyahara, Takashi Watanabe, Shin Koga and Tadashi Sasa Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. 1-15, 3-Chome, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135 Japan		
キーワード		SiC Whisker-reinforced SiC, whisker CVD-coating, interfacial bonding, slurry-pressing, HIP, whisker bridging, pull-out, fracture toughness, whisker diameter		
図・表・写真・参考文献の数		図:5 表:2 写真:3 参考文献:12	抄訳者	神谷 晶
【概要】界面の結合強度を調節するためにSiC whiskerにCVD法でカーボンコーティングを行い、スラリーの加圧成形とHIPによってSiC whisker-強化SiCセラミックスを作製する研究を行った。Whiskerにカーボンコートを行うことによって、Whiskerの主要な高靱化機構であるブリッジングとプルアウトが大幅に増加することが確かめられた。コーティングの際のCVD温度や、コーティング厚さが破壊靱性値にどのように影響するか、また、Whisker径の影響や、試料の組織の異方性による破壊靱性値の違いについても研究した。 Whiskerのカーボンコーティングはメタンを原料ガス、水素をキャリアガスとして、1523Kから1773Kに加熱したCVD法によって行った。コーティング厚さは反応時間を加減して調節した。SEM観察により非常に均質なコーティングができたことを確認した。 スラリーはカーボンコートしたWhiskerとSiC粉末(α-SiC平均粒径0.4μm)を、分散剤と有機バインダーを含む水に超音波分散して作製した。これを50MPaの圧力で加圧濾過して円盤状の試料を作った。加圧濾過軸に垂直面にWhiskerは配向した。これを200MPaのガラスカプセルHIPで焼結した。 カーボンコーティングのCVD条件を変化させて破壊靱性値のための最適化を行った。CVD温度を1523, 1673, 1773K、メタン濃度は一定(5%メタン/水素)とし、反応時間を変化させて厚みを調節した。HIP温度2273K, 200MPa, 1時間で、Whisker-30%を含む緻密な試料を得た。SiCにはBおよびCを焼結助剤として使った。1523Kでコートした場合カーボンの(002)X線回折ピークはみられないが、温度を高くするとピークがはっきりしてくる。SENB法で測定した破壊靱性値を比較するとコーティング厚さが増すにつれて増大する。しかしある値になるとそれ以上では減少に転ずる。SiC連続繊維SiC複合材料では繊維/マトリックス界面の剪断強度が、界面のカーボン膜厚に反比例することが報告されているので、コーティング厚さが増すにつれて破壊靱性値が増したのには界面の強度が減少してWhiskerブリッジングの効果が増加したためと思われる。プルアウトはコーティング厚さが増すほど増加していた。 破壊靱性値の最大を与えるカーボン厚さは、平均直径2.2μm, 平均長さ17.9μmのWhiskerに対しておよそ0.1μmであると予測できる。TEMで観察した結果、これと一致した。				

出典

Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.704

タイトル (英文)

Fabrication of SiC Whisker-Reinforced SiC Ceramics

【図、表、写真】

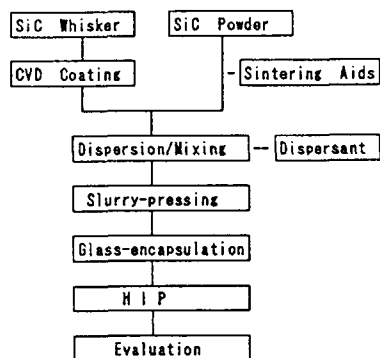


Fig.1 Fabrication process of SiC whisker-reinforced SiC ceramics.

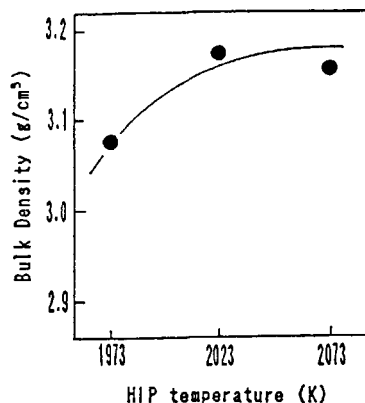
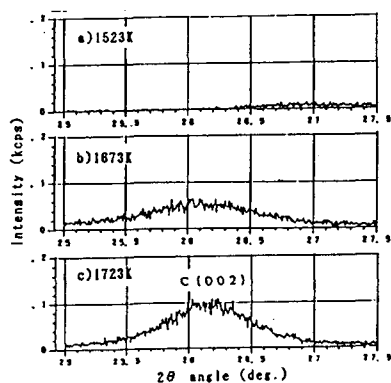
Fig.4 Bulk density of SiCw/SiC composites doped with 5% Al₂O₃ as a function of HIP temperature.

Fig.5 X-ray pattern of carbon coated at several temperature on whiskers.

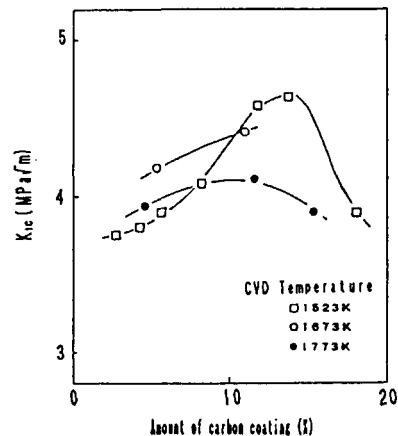


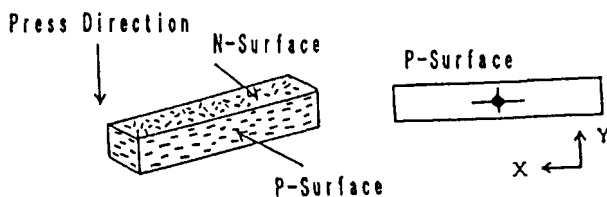
Fig.6 Fracture toughness of SiCw/SiC Composites doped with B and C as a function of amount of carbon-coating on whiskers.

Table 1 Fracture toughness of matrix and composite materials containing whiskers of different dimension.

Material	Average Diam., μm	Average Length, μm	K _{IC} (MPa√m)
0 vol% Whisker	—	—	3.4
30 vol% Whisker A	2.2	17.9	4.8
30 vol% Whisker B	3.8	23.1	5.2

Table 2 Anisotropy in fracture toughness of SiCw/SiC composite measured by indentation method.

Plane	Crack Direction	K _{IC} (MPa√m)
N-Surface		7.4
P-Surface	X	4.5 (0.61)
	Y	7.4 (1.0)



所見

SiC whisker/SiCマトリックス複合セラミックスについて、破壊靱性値に対する whisker へのカーボンコートの効果、whisker 径の効果、そして whisker の配向の効果詳しく研究されている。

(和文) タイトル (英文)	加 圧 鋳 込 成 形			
	Slip Casting under Pressure			
出 典	Proc. of 5th European Conferene on Composite Materials, pp.704			
著 者 所属機関	H. H. Grazzini, d. s. Wilkinson (Dept. of Material Science and Engineering, Macmaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada)			
キーワード	Slip casting, Pressure, Al_2O_3 , Al_2O_3 -SiC composite			
図・表・写真・参考文献の数		図:3 表:1 写真:2 参考文献:18	抄訳者	佐藤仁俊
鋳込成形には、肉厚品を造るのに時間を要したり密度勾配ができたりする欠点がある。そのため、加圧鋳込成形が用いられてきた。本研究の目的は、粒子サイズ勾配がなく、高密度品を造ることで、Al_2O_3 と Al_2O_3-27vol% SiC 複合材について検討した。 粒径 $2.55\ \mu$ の SiC 粉末と $0.41\ \mu$ の Al_2O_3 粉末を原料とし、pH=9、分散材 (Darvanc C) 添加量 0.75wt% の条件で固形分 20vol% を別々に分散させた。それぞれ超音波で凝集をほぐした後、遠心分離 (10000rpm) して固形分 55~60 vol% のスリップ密度とした。 Al_2O_3-SiC 複合材は両スラリーを混合して造った。NaNO₃ を添加して coagulated slip (凝固したスラリー) とした。図1 に示すように分散したスラリーのほうが coagulated slip より最小粘度が小さいが、最小値に近い pH 範囲は、coagulated slip のほうが広い。双方のスラリーを 0.1 および 0.17MPa の圧力を加えて、焼石膏製の型に加圧鋳込成形した。650℃ で石膏型を燃やし、成形品 (シリンダー、板、球) を取り出した。 < Al_2O_3 > 分散したスラリーで造った成形品の外表面は滑らかではなく、$20\ \mu$m の大きなポアがあった。生密度は圧力に依存せず、凝固したスラリーを用いたものより低密度であった。これは、図1 から、pH の変化による粘度の敏感性によるものと推察した。 分散したスラリーで造った非対称形状の成形品には、乾燥中に縦方向のクラックが入った。この現象は、凝固したスラリーでは見られず生密度は約 65% であった。 加圧力と生密度には相関がある (図1)。図3 示すように、焼結体には粒子サイズの勾		配はなかった。加圧力と焼結挙動を図5 に示したが、加圧力が高いと焼結密度は高い。加圧力と総収縮量の依存性は認められない。 焼結体の密度は高く ($1,500^\circ\text{C}$ 3時間 で生密度 66.5% が 96% に達する), 均質性に優れた $1\ \mu$m の粒子径と微細な組織の焼結体であった。 < Al_2O_3-SiC 複合材 > 異なったサイズ、形状の SiC 粒子を Al_2O_3 に添加すると、μitx はさらに難しくなる。 しかし、図4 に示されたように、Al_2O_3 マトリックス中の SiC の分布は均質で、SiC 粒子の配向はあるが、粒子径も均一であった。		

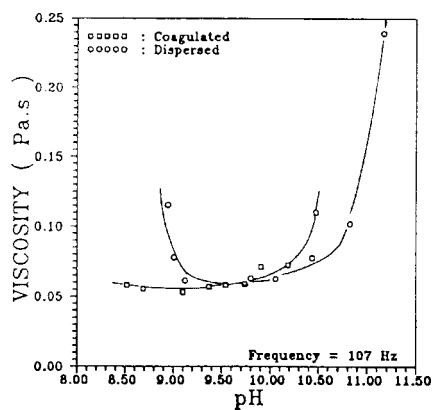


Figure 1 : Viscosity versus pH for dispersed and coagulated slurries containing 57vol% of Al_2O_3 .

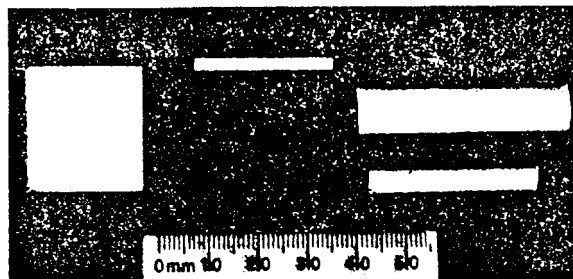


Figure 2 : Different shapes of samples made with slip casting under pressure.

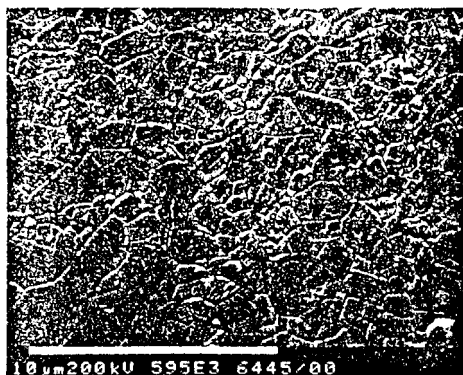


Figure 3 : Al_2O_3 sample sintered at 1375 °C for 12 hours.

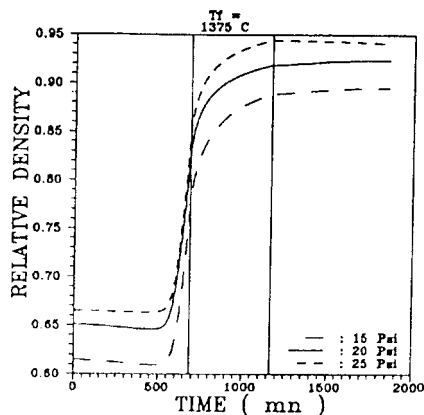


Figure 5 : Effect of the value of the pressure applied during the slip casting on the sintering behaviour.

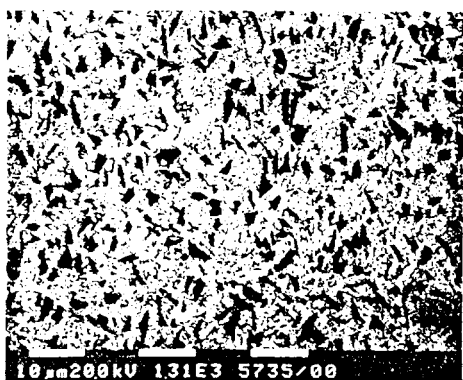


Figure 4 : Composite sample made with a green density of 67 vol%, sintered for 1 hour at 1600 °C. Final density = 88 vol%.

Table 1 : Green density of Al_2O_3 cylinders made with a coagulated slurry containing 60vol% of solid under different pressures.

Pressure (MPa)	Green relative density
0.1	61.5
0.14	65.1
0.17	66.5

所見 複合材料の鋳込み成形に関し、完全分散でなく、少しはずしてスリップを造る等参考になった。

タイトル	(和文)	テープキャスト法による Al_2O_3/ZrO_2 層状複合材
	(英文)	Tape Cast Al_2O_3/ZrO_2 Composite Laminates
著者 (所属機関)	Kevin P. Plucknett, Carlos H. Caceres, Fabienne Fremont and David S. Wilkinson Department of Materials Science and Engineering McMaster University Hamilton, Ontario, L8S 4L7, Canada	
キーワード	Al_2O_3 , ZrO_2 , flexible ceramic sheet, tape-casting process, laminate, hot-pressing, pressureless-sintering, superplastic deformation	
図・表・写真・参考文献の数		図:3 表:2 写真:4 参考文献:11
抄訳者		神谷 晶
【概要】高純度で微細なアルミナとジルコニア粉末をテープキャスト法によって、柔軟性のあるセラミックシートにした。これらのシートを積み重ね、加熱プレスして単純な積層体を作った。それを、バインダー除去のホットプレスして密度が理論値の98%以上でほとんど粒成長していない焼結体を得た。常圧焼結では完全に緻密にはならなかったが、積層したテープの界面により、密度の高い領域が発生し、層の間に緻密化を妨げたためである。常圧焼結で作った場合、1450°Cでひずみがおよそ100%の超塑性変形を示し、粒成長もほとんど無かった。 先端セラミックス材料の機械的特性は、その微構造の均一性に大きく依存している。それは製造プロセスの最初の段階でのセラミックス粉末の適切な分散を実現することによって可能になる。分散法のひとつにテープキャスト法(またはトウクレード)法がある。これは液状の媒体にセラミックス粉末を分散させ、有機バインダーと可塑剤を加える過程を含む。さまざまな酸化物、非酸化物そして複合材料がこの方法で作られた。さらに、テープキャスト法のユニークな特徴は作るものの構造を試料の厚み方向の層の構成を変えることによって制御できるということである。 本研究では、超微粒のアルミナとジルコニア粉末をテープキャストして、緻密で微細粒子からなる超塑性セラミックスを作ることを目的とした。 アルミナ(住友AKP-50)とジルコニア(東ソ-TZ-0およびTZ-2Y)を原料とした。これらは非常に微細なため、可塑剤とバインダーの量を多めにする必要があった。このためテープのグリーン密度は、バインダー除去後で理論値の53-55%となった。アルミナ単味とジルコニア20vol%を含むアルミナのスリップを作製した。キャスト後の乾燥したテープは非常に柔軟性があり、厚さは120-150μmであった。テープを20層重ねにして加熱加圧して積層板が得られた。バインダー除去のための加熱法は一枚のテープを熱分析(TGA)して決定した。ホットプレスを1300から1400°Cで行った。プレス圧は20-40MPaである。常圧焼結は一定温度(水平炉心管式の炉で最大1400°C)で、または熱膨張計の中で一定の昇温速度で行った。SEM観察によって微構造の観察と分析を行い、X線回折によって結		
晶相の分析を行った。超塑性変形の試験は二軸曲げ法で行われ(バルジテスト)、試験温度は1450°C、荷重は最大100MPaまでかけた。 AKP-50アルミナ単味では1300°C/20MPaのホットプレスで理論密度の98%以上になった。50分間のホットプレスによって、非常に微細な焼結組織で平均粒径は約0.3μmであった。アルミナ/ジルコニア複合材のホットプレス温度は理論密度にできるだけ近く、粒径が最小になるように決定された。ジルコニアを10または20vol%含むものでは1300°C/20MPaで2時間のホットプレスで理論密度の97%以下であったが、1310°Cのホットプレスで完全に緻密化し、しかも粒径は1300°Cの場合と同じであった。1310°C以上になると粒成長が若干起きた。ジルコニアの分散が不十分だと、ジルコニアの凝集(径2μm以上)とアルミナの異常粒成長が起きるため原料粉末の混合方法を改善した。始めにジルコニアだけを16時間ボールミルし、それにアルミナを加えて60時間ボールミルした。 常圧焼結の場合もジルコニアの量が増加するほど緻密化しにくくなる。これは粒界拡散の活性化エネルギーが増大するためであるといわれている。本研究の複合材は常圧焼結では100%の緻密化は得られなかった。焼結の際にテープ界面で粒子の再配列が起きるのと、元から生じていた不均一性によって密度の大きな層が生じ、その後は緻密化がほとんど進行しなかった。最高の密度は1450°C(単味アルミナ)と1525°C(アルミナ/30vol%ジルコニア)で得られた。 超塑性変形の試験を常圧焼結のアルミナ/10及び20vol%ジルコニア複合材料を用いて行った。これらの複合材の密度は理論値のおよそ96%であり、積層面に沿って密度の粗密が生じていた。両者ともにおよそ100%のひずみを示した。そして変形後、何ら巨視的なひび割れもなく、粒成長もほとんど起きていなかった。		

タイトル (英文) Tape Cast $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composite Laminates

【図、表、写真】

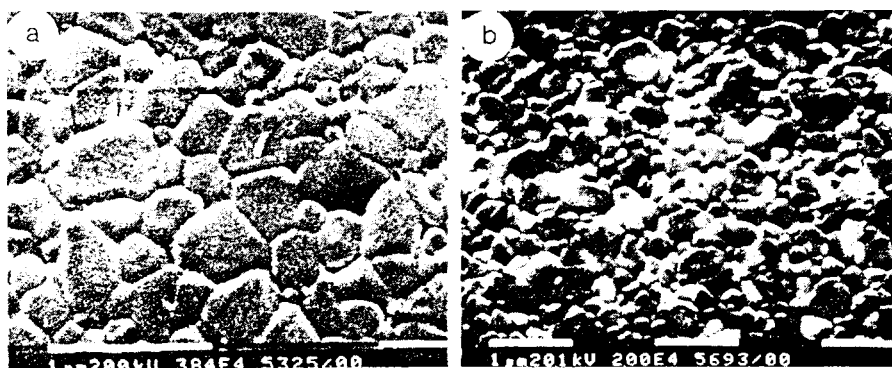


Figure 3. Microstructures of high density (>98% TD) hot-pressed ceramic laminates; a) pure Al_2O_3 and b) $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ vol.% ZrO_2 .

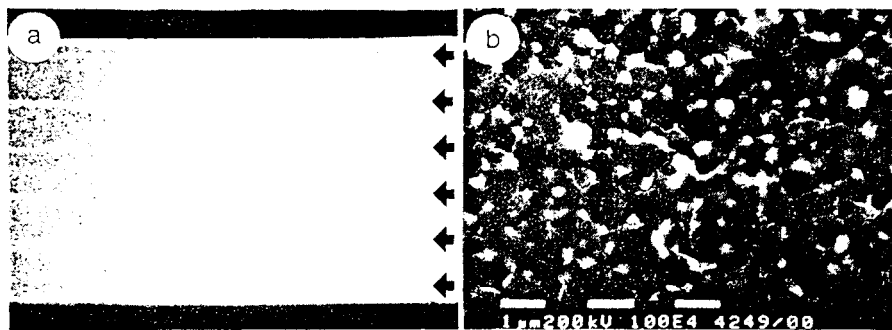


Figure 6. a) Optical micrograph showing the formation of higher density bands (arrowed) in pressureless-sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ vol.% ZrO_2 (27X). b) SEM micrograph of dense region of $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ vol.% ZrO_2 pressureless-sintered at 1480°C for 3 hours.

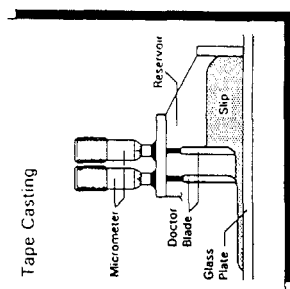
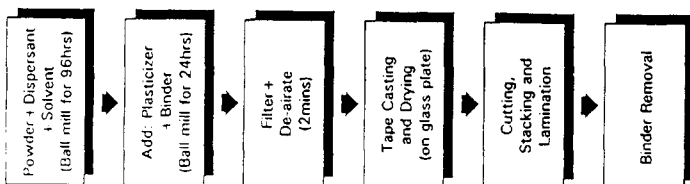


Figure 1. Flowchart representation of the tape-casting procedure.

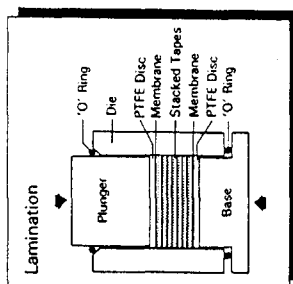


Table 2. Slip formulation for tape casting pure Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/20$ vol.% ZrO_2 .

Constituent	Amount (g)	Amount (g)	Function
Al_2O_3 (AKP-50)	100	80	Ceramic Powder
ZrO_2		30.5	Ceramic Powder
Phosphate Ester	1.8	2.5	Dispersant
Trichloroethylene	62	73.4	Solvent
Ethanol	24.2	28.6	Solvent
Polyvinyl Butyral	8.4	8.4	Binder
Polyethylene Glycol	5.9	5.9	Plasticizer
Diethyl Phthalate	5.9	5.9	Plasticizer

* Emphos PS-21X (Waco Chemicals)



Figure 7. Superplastically deformed $\text{Al}_2\text{O}_3/10$ vol.% ZrO_2 laminate. Measured strain at peak of dome is 100%.

所見

柔軟性に富むテープ状前駆体を積層してセラミックスを作るので、テープの組成や積層の仕方を変えることでいろいろな複合材料を作ることが可能と思われる。また、積層の際のプレス成形と、焼結後に超塑性変形が起きることから、複雑な形状品の作製に有利と思われる。

[A-2-4]超塑性

[A-2-4]-1a

(和文) タイトル	ナノ結晶粒セラミックスの超塑性流動
(英文)	Superplastic Flow in Nanograin Ceramics
出典	Superplasticity in Advanced Materials, ICSAM-9, Ed. S.Hori, M.Tokizane and N.Furushiro, (1991);Acta metall. mater. 39[12]3125(1991)
著者 (所属機関)	Department of Materials Science and Engineering, Bard Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853-1501, U.S.A.
キーワード	PVD, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , tension test, grain sliding, threshold stress, serration, superplasticity, stochastic model
図、表、写真、参考文献の数	図：5，表：0，写真：2，参考文献：21
抄訳者	若井史博
超塑性変形は、連続的な粒界すべりによるものではなく、多結晶体中で時間的、空間的に離散的に分布した事象として生起する。ファイバー状小型試験片の引張試験において、超塑性変形がひずみの突発的な増加として生起する証拠を実験的に捕らえるとともに、微細粒超塑性の新モデルを提案した。 実験方法及び結果は以下のとおりである。 (1) 断面積約50×1.1μm、ゲージ長さ4mmのファイバー状引張試験片をPVDで製造したセラミック薄膜のリソグラフィーにより作成した。 (2) 材料は、10vol%SiO₂/Al₂O₃(粒径90nm)、5vol%Pt/Al₂O₃(粒径50nm)、2.6mol%Y₂O₃/ZrO₂(粒径<100nm 1000℃、粒径290nm 1200~1280℃)の3種である。 (3) ZrO₂ファイバーの実験結果はバルクのデータと一致し、しきい値応力が観察された。 (4) 各材料ともに、鋸歯状の応力-ひずみ曲線(セレーション)が観察された。セレーションの程度は、試験片断面積中の結晶粒子数が少ない材料ほど顕著であった。 (5) Al₂O₃にPtを添加した場合と、SiO₂を添加した場合とでは、Pt添加の方が5倍の強度があった。これはPtが粒界の結合力と拡散に影響することを示唆した。	セレーションは、多結晶体中で時間的空間的に離散的に分布した粒界すべり事象に起因すると考えることにより、以下の新しい超塑性モデルを提案した。 (1) 古典的なAshby-Verrallモデルでは変形中に結晶粒の体積が変化しないこと仮定していたが、この制限を取り外すことにより、微細粒超塑性を粒成長や変態超塑性と関連づけることを可能にした。 (2) 超塑性変形の構成方程式は次のとおりである。 $\dot{\epsilon} = Z \frac{\sigma \Omega}{kT} \left[\frac{1}{t_{\phi}} + \frac{1}{t_s} + 14 \pi \frac{\delta D_b}{d^3} \right]$ この式は、古典的な拡散クリープ項(δD_b)、相変態項(t_φ)、粒成長項(t_s)を含む。 (3) 粒界すべり事象に関与する局所領域の粒子数は10~1000程度である。セレーションが観察されるには、試験片ゲージ部分の粒子数が10⁹個以下であることが必要である。

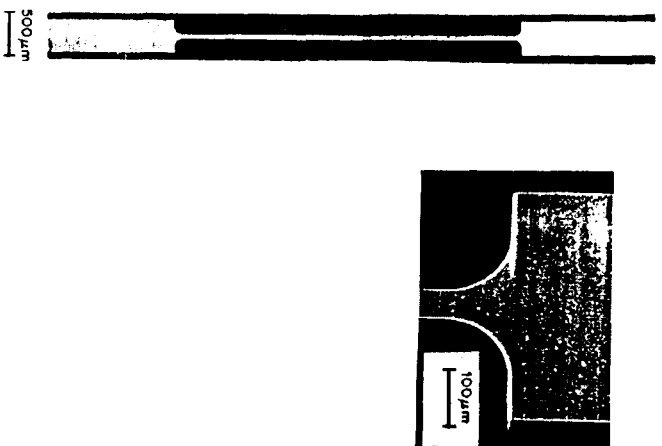


図 1 小型試験片形状

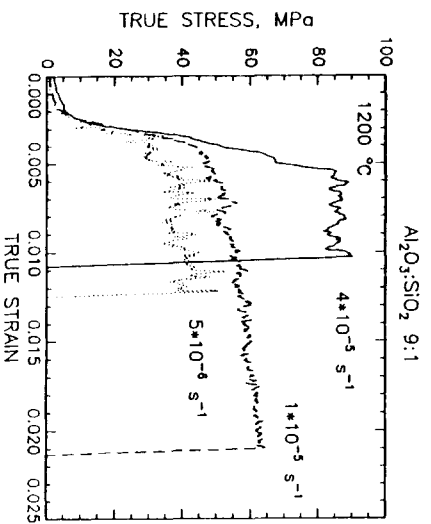


図 2 10 vol% SiO₂ / Al₂O₃ の応力-ひずみ曲線

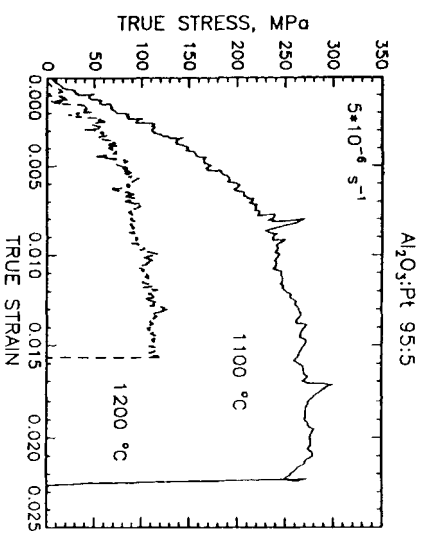


図 3 5 vol% Pt / Al₂O₃ の応力-ひずみ曲線

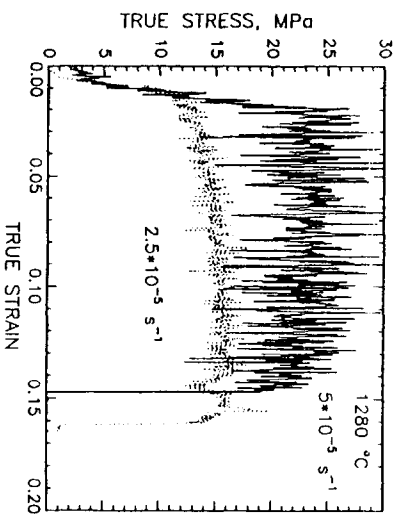


図 4 2.6 mol% Y₂O₃ / ZrO₂ の応力-ひずみ曲線



写真 1 10 vol% SiO₂ / Al₂O₃ の TEM 写真

タイトル	高温での $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 複合材料の変形		
	Deformation of Alumina/Titanium Carbide composite at elevated temperatures		
出典	J. Am. Ceram. Soc., 74 [9] 2258-62 (1991)		
著者 (所属機関)	T.Nagano, H.Kato (Reserch and Development Center, Suzuki Moter Corporation, Hamamatsu, 432-91, Japan) F.Wakai (Ceramic Science Department, Government Industrial Research Institute Nagoya, Nagoya, 462, Japan)		
キーワード	Alumina, Titanium Carbide, composite, superplastic, grain boundaries flow stress, true strain, tension, elevated temperature		
図、表、写真、参考文献の数		図: 8, 表: 1, 写真: 2, 参考文献: 21	抄訳者 後藤 淳
【概要】 1. 要約 $\text{Al}_2\text{O}_3/30\text{wt}\%\text{TiC}$ 複合材料の高温変形特性を調査した。主要な結果は以下の通りである。 (1) 66%の最大伸びを示す。 (2) 1500℃の応力指数は3.8 である。 (3) 20MPa の活性化エネルギーは853kJ/mol である。 (4) 高温変形はキャビティ発生を伴う。 2. 試験方法 (1) 供試材料 $\text{Al}_2\text{O}_3 / 30\text{wt}\% \text{TiC}$ (表1) (2) 試験方法 ①負荷方式 一軸引張 (クロスヘッド速度一定) ②試験温度 1300℃～1550℃ ③試験環境 真空中 10^{-5}torr (3) 観察・評価方法 ①SEM観察 ②X線回折 3. 試験結果 (1) 真応力-真歪関係 (図2, 図3) ①歪速度が大きいほど変形早期の歪軟化が観察されるが、これはキャビティやクリープクラックによるものと考えられる。 ②歪軟化は1450℃以下の温度で観察される。 ③温度の上昇に伴い破断伸びは大きくなるが歪軟化の程度は小さくなる。 (2) 真応力-歪速度関係 (図4, 図5) ①真応力-歪速度関係について、歪速度を段階的に変化させ取得した場合 (図4) と真応力-真歪曲線のピークから求めた場合 (図5) の1500℃におけるn値は一致する。 ②20MPa の活性化エネルギーは853kJ/mol であり、Al_2O_3 の粒界拡散エネルギーおよびTiC の転移上昇エネルギーよりも大きい。		(3) 微視的観察 ①結晶粒のアスペクト比は1.26である。 ②全歪に対する粒内歪の比率は30%である。 ③粒界すべりによる歪は70%である。 ④変形後の粒界にはキャビティ が観察された。 (4) X線回折 ①1550℃ではTi_2O_3 のピークが存在するが、それ以下の温度では存在しない。 ②Ti_2O_3 の生成の有無が図4, 図5における各温度のn値の差異を生ずる。 ③結晶粒の大きな変化は観察されない。 4. 検討 ①Heuer らの変形機構図によれば、Al_2O_3 の変形機構は粒界拡散による拡散クリープであるはずだが、本実験のn値は拡散クリープのそれ ($n=1$) よりも大きい。 ②1500℃・23MPa以上の応力では、Al_2O_3 の拡散クリープ変形 (図4点線) に対して、$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の歪速度の方が大きい。 ③Chermantらの結果から、TiC の変形機構は転移クリープであると考えられる。 ④2相複合材料の場合、粒成長は第2相の存在により抑制される。 ⑤$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の場合、ZrO_2 の添加量が多いほど破断伸びが増え、ZrO_2 体積率が Al_2O_3 体積率に近づくとn値は上昇する。 ⑥理論モデルでは母材と複合材料のn値は一致するが、$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の場合と同様、本材料 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiC}=58:42$) のn値も Al_2O_3 母材のn値に比べ大きい。 ⑦本材料の活性化エネルギーは第2相粒子の添加により増加している。	

Table 1 Some properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ composite

Al_2O_3	70 wt%
TiC	30 wt%
Grain size	1.2 μm
Density	4.3 g/cm^3
Hardness (H_v)	2000
Bending strength	780 MPa
Young's modulus	490 GPa

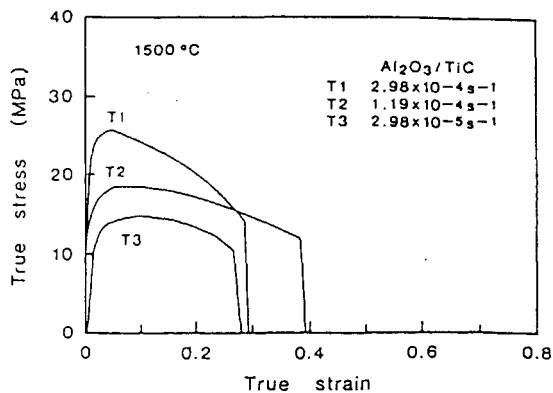


Fig.2 True stress-true strain curves for a constant crosshead speed at 1500 °C

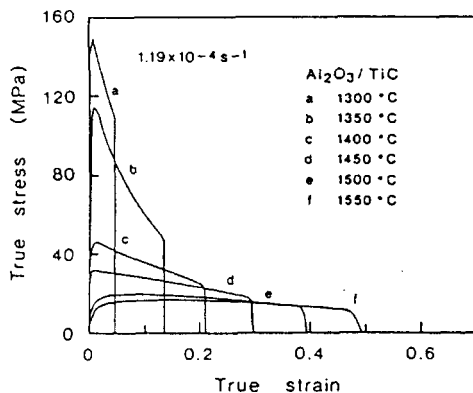
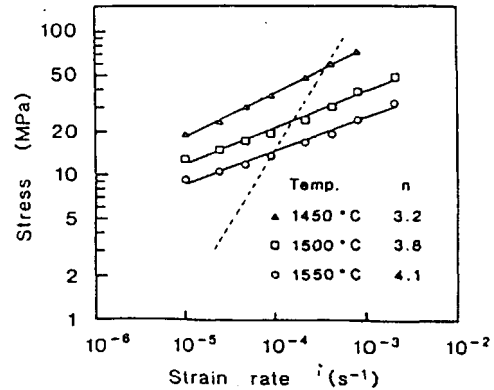
Fig.3 True stress-true strain curves for different temperatures at initial strain rate of $1.19 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 

Fig.4 Relationship between flow stress and strain rate in the method of strain rate changing

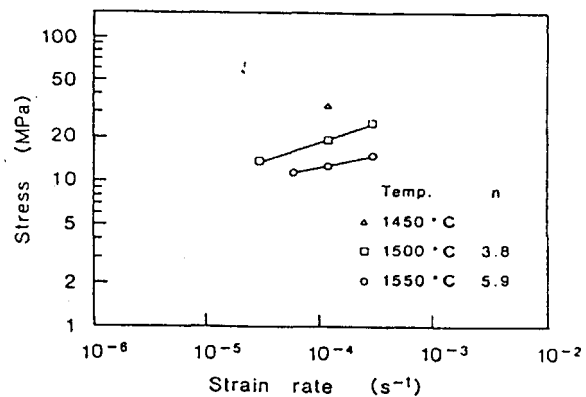


Fig.5 Relationship between flow stress and strain rate calculated from peak stress in tension tests

【所見】 従来、超塑性評価の対象となるセラミックス複合材料は主に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 系であったが、今回は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 系のデータが紹介されるとともに $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 系との比較もなされており、大変興味深い。

[A-2-5]プロセスと超塑性

[A-2-5]-1a

(和文) タイトル (英文)	粒成長を抑制した超塑性アルミナセラミックス Superplastic Alumina Ceramics with Grain Growth Inhibitors		
出典	Journal of American Ceramic Society, 74 [4], 842 ~845 (1991)		
著者 (所属機関)	Liang A. Xue, Xin Wu, I-Wei Chen (Dept. of Materials Science and Engineering, The Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA)		
キーワード	alumina ceramics, superplastic deformation, grain growth, inhibitors, additives		
図・表・写真・参考文献の数	図:4 表:0 写真:2 参考文献:17	抄訳者	佐藤仁俊
高純度Al_2O_3を低温で焼結し、粒成長を抑制した焼結体を得た。しかし、超塑性変形中に大きな粒成長が生じた。 その原因と改良策はまだ明らかではない。粒界の移動を低下させるために、Al_2O_3にMgOとZrO_2を添加して検討した。 Al_2O_3粉末のサスペンションに$\text{MgO}(\text{NO}_3)$とZrOCl_2溶液を添加した。MgOの添加量は200ppmで、ZrO_2は10vol%とした。乾燥後$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$スラリーは700℃で、$\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$スラリーは1000℃で仮焼した。 この粉末を、分散、加圧成形した。焼結温度は、$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$:1320℃、$\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$:1480℃、高純度$\text{Al}_2\text{O}_3$:1250℃とし、相対密度98%以上の焼結体を得た。 図1に3種類のAl_2O_3の微構造を示した。高純度Al_2O_3は広い粒径分布を示すが、粒径は3種類とも同じであった(高純度Al_2O_3:0.51μm, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$:0.53$\mu\text{m}$, $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$:0.5$\mu\text{m}$)。3種類の$\text{Al}_2\text{O}_3$について、温度1400℃、歪速度$10^{-4}/\text{sec}$で圧縮変形させtrue strain curveに対するtrue stressを図2に示した。 高純度Al_2O_3は、歪みが大きくなり、粒成長がその原因である。$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$は、歪みの上昇は少ないが、歪変形0.68後flow stressは約20MPaから約50MPaに増加した。ZrO_2約20%の添加により、歪の上昇は約10%抑制された 1400℃におけるflow stressと歪速度のデータを図3に要約した。高純度Al_2O_3は、大きく粒成長するため2%K歪を用いた。3種類とも約2の指数の応力に比例している。これは、変形中に同じ微構造が維持されるならば、添加物によってAl_2O_3の変形機構が変わ		っていないことを意味している。MgOにより歪速度は少し増加し、ZrO_2により低下する。 図1に変形後の材料の微構造を示した。高純度Al_2O_3は、変形後明らかに粒成長を示している。$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$の粒成長は高純度$\text{Al}_2\text{O}_3$に比べて進んでいない。$\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$は、粒子サイズの変化はないが、アスペクト比に変化があった。 図4に歪に対し$\ln(d/d_0)$をプロットした。これは、MgOとZrO_2に変形中の粒成長を抑制する効果があることを示している。1000ppmのMgOをドープし、ZrO_2を添加したAl_2O_3について、一定の歪速度とトータル歪で、flow stressと粒子の伸びを共に低下させた。同じflow stressで温度を上げると、よりアスペクト比が大きくなった。高いアスペクト比は、変形の初期段階の高いflow stressによるものと考えた。 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$について帽子状の型を用いて超塑性加工を行った。図6に示すように、両方共に変形した表面は良好であり、変形中の粒成長を抑制することにより、Al_2O_3の超塑性加工が可能であることを立証できた。	

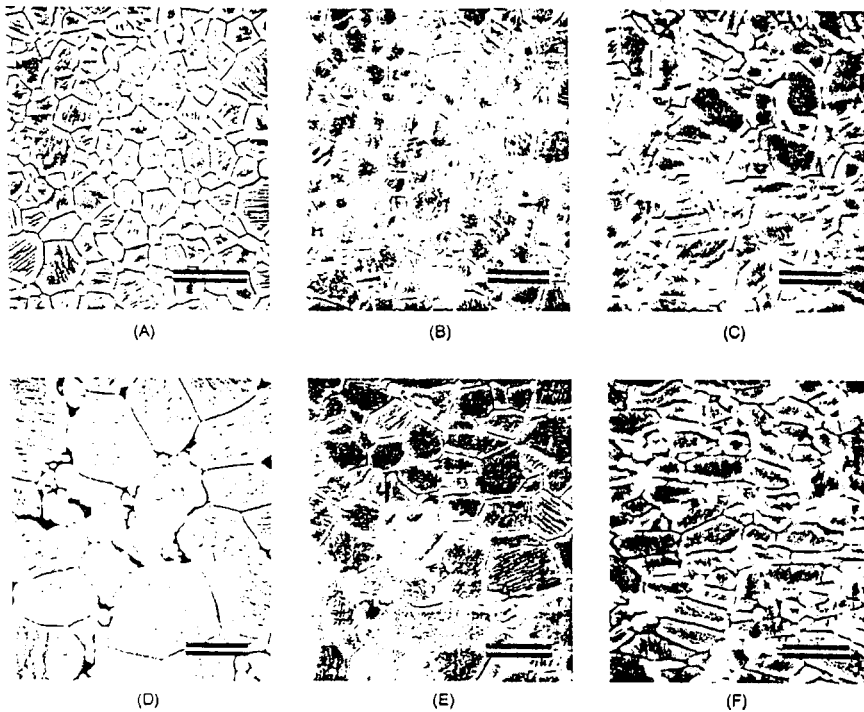


Fig. 1. Scanning electron micrographs of polished cross sections of various aluminas (bar = 1 μm). As-sintered specimens: (A) pure; (B) MgO-doped; (C) ZrO₂-added. Deformed at 1400°C, 10^{-4} /s: (D) pure, $\epsilon = 0.57$; (E) MgO-doped, $\epsilon = 0.68$; (F) ZrO₂-added, $\epsilon = 0.68$.

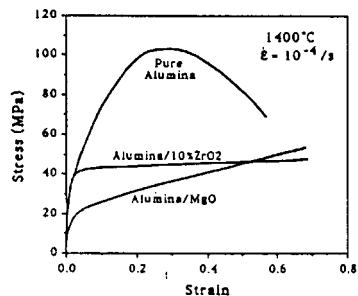


Fig. 2. Flow stress at a constant strain rate of 10^{-4} /s versus strain curves for pure, MgO-doped, and ZrO₂-added alumina.

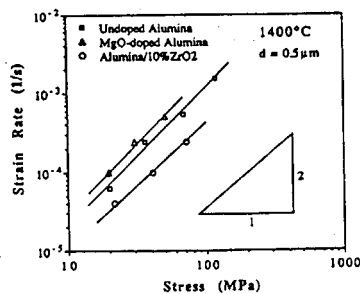


Fig. 3. Relationship between strain rate and flow stress at 2% strain at 1400°C for pure, MgO-doped, and ZrO₂-added alumina.

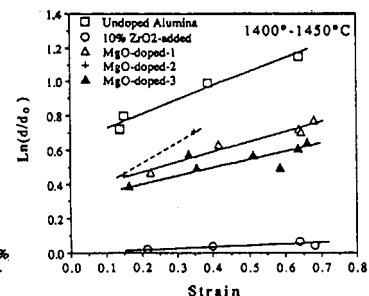


Fig. 4. Normalized grain size (see text) versus strain for various aluminas. Data of MgO-doped-1 are of this study, those of MgO-doped-2 are of Mocellin *et al.* (Ref. 5, $d_0 = 1.17 \mu\text{m}$), and those of MgO-doped-3 are of Venkatesh and Raj (Ref. 17, $d_0 = 1.6 \mu\text{m}$).

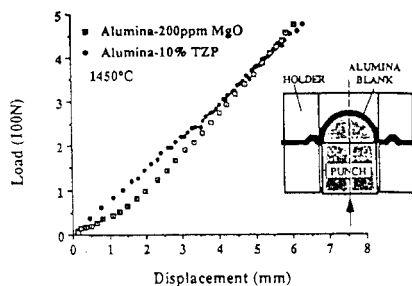


Fig. 5. Forming load versus punch displacement for MgO-doped and ZrO₂-added alumina during superplastic stretching at 1450°C. The average strain rate is 3×10^{-3} /s for the former and 1.5×10^{-3} /s for the latter.



Fig. 6. Superplastic-stretched alumina disks: (left) MgO-doped; (right) ZrO₂-added.

所見 超塑性変形中に粒成長しないことが重要であるとの内容であり、参考になった。

タイトル	(和文) 超塑性窒化けい素におけるずり速度粘稠化クリープ
	(英文) Shear Thickening Creep in Superplastic Silicon Nitride
著者(所属機関)	I-Wei Chen and Shyh-Lung Hwang (Department of Materials Science and Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-2136)
キーワード	sialon, superplastic, shear thickening, creep, transition stress, compression, model
図・表・写真・参考文献の数	図: 8 表: 1 参考文献: 40
抄訳者	横山久範
セラミックスやメタルの超塑性を含むクリープは一般に$\dot{\epsilon} = \alpha \sigma^n$の式で表される。この式はスラリーやコロイド及びポリマー液体のひずみにおいても同様に表すことができ、ニュートン流体、ずり速度粘稠性、ずり速度流動性の現象を示す。一方、数百%以上の延性を示すSIALONSの超塑性体が発見された。このSIALONSはSi₃N₄をベースにした固溶体であり、約5~20vol%ガラス相をもっている。今回、1500~1600℃での圧縮試験において新しいずり速度粘稠化現象を見出し、SIALONS超塑性体の増大した液相クリープは、約20MPaの応力でニュートン挙動からずり速度粘稠化挙動へ転移を受けることが分かった。以下、詳細を述べる。 ◎実験方法 原料を表1のように5種類の調合を行って、ホットプレス(28MPa、20分、1550℃)で焼結し、SIALONS焼結体を得た。その試料を3×3×6mmのバルク体に切断し、純N₂中にて1500~1570℃の間で速度を変えて圧縮試験を行い、ひずみと応力の関係を測定した。 ◎結果 各ひずみ速度での代表的な応力-ひずみ曲線を図2に示す。最も低いひずみ速度を除いて、大きなひずみの領域で流動応力が一定になり、たぶん安定状態に達していると思われる。また、各試料の1550℃におけるひずみ速度と安定状態での応力の関係を図3に示す。この図においてかなり急な傾き(1/n)の変化が見られる。転移応力前の小さいひずみ速度ではn=1であるのに対し、転移後ではn~0.5に対応する。また、はば広いひずみ速度の分布にもかかわらず、転移応力(σ^*)は約20MPaである。この現象は試験温度を変化させても同様な結果が得られた(図4)。さらに、ひずみ速度を徐々に増加させていった後、再度速度を減少させることによるひずみ速度と応力の関係を図5に示す。この図から転移応力(約20MPa)後、すなわちずり速度粘稠化レジン状態において左回りのヒステリシスがプロットされていることが分	かる。この現象は流体におけるレオビクシーと呼ばれるものである。なお、この転移は可逆的である。 ◎ニュートン-ずり速度粘稠化転移におけるモデル 上記の転移をモデル化するため、連続的なメカニズムを公式化することを行った。2次元上でランダムに方向づけられ、しかしお互いに120°に交差し、局地的につり合った配列を持っている粒界のモデルを考える(図6)。こうしたいくつかのモデルから得られた式を組み合わせると最終的にはクリープ速度は次式になる。 $\dot{\epsilon} = \begin{cases} \sigma / \eta & (\sigma < 2/3 \sigma_c) \\ \left(\frac{1}{4} + \frac{\sigma_c}{2\sigma} \right)^{1.25} \frac{\sigma}{\eta} & (\sigma > 2/3 \sigma_c) \end{cases}$ ここでσ_cは臨界応力である。図3と比較するため$\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$でプロットしたのが図7である。もし転移応力$\sigma^*$と$2/3 \sigma_c$が同一と見なすならば、図7で得られる$\sigma - \dot{\epsilon}$プロットの形は実験で得られたものと同じである。 ◎考察 SIALONSにおける今回の実験は粒子間の反応があることから、DLVOの理論に矛盾しない。しかし、上記のモデルでは転移応力σ^*を越えるσ_cの説明が不十分であり、スターン層の考えを取り入れることにより容易に説明ができる(図8)。$\Delta_0 \geq h \geq 2\Delta_0$において比較的低い反発力で粒子/液相/粒子の相互作用はとどまっているが、$\sigma^* = 20\text{MPa}$を越え約30MPaの応力になると$h = 2\Delta_0$になり、液相はしぼり出されて'かたい' '乾いた'粒界になる。クラークのモデルを使って臨界応力を見積った所、$h = 2\Delta_0 = 2\xi = 35\text{MPa}$となり、実験値30MPaに近い値となった。 今回得られたニュートン-ずり速度粘稠化の転移現象は可逆的であり、粒径や量、及び粒径や形の分布に敏感でない。このことは他の流動体の現象に対し矛盾している。また、他の超塑性セラミックスではずり速度粘稠化が得られてなく、SIALONS独自に現象であると思われる。

タイトル (英文)

Shear Thickening Creep in Superplastic Silicon Nitride

【図、表、写真】

Table 1. Compositions,* Heat Treatments, and Phase Assemblages of SiAlONs

Designation ¹	Composition				Phase assemblage
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
S0610	83.73	7.77	3.73	3.70	30% α' + 70% β'
H0610	83.73	7.77	3.73	3.70	100% β'
S1510	73.71	15.42	1.01	8.91	90% (α + α') + 10% β' + YAG
H1510	73.71	15.42	1.01	8.91	>95% α' + YAG
S1010	79.19	11.24	2.50	6.06	60% (α + α') + 40% β' + YAG
S1025	68.50	14.69	10.70	6.09	35% (α + α') + 65% β' + YAG
S0633	65.73	13.13	16.56	3.73	>95% β' + YAG

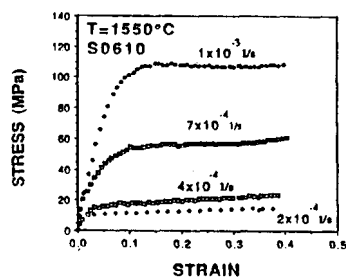
*Composition expressed in wt%. ¹S—hot-pressed at 1550°C for 20 min; H—hot-pressed at 1550°C for 20 min, followed by annealing at 1550°C for 100 min.

Fig. 2. Compressive stress-strain curves at various strain rates of SiAlON S0610 at 1550°C.

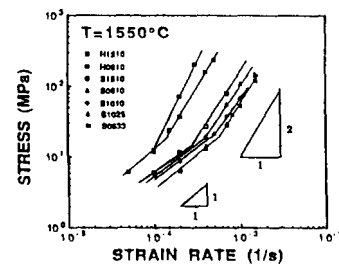
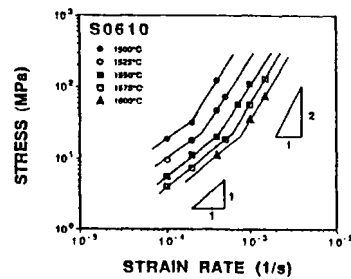
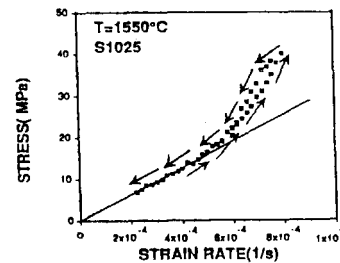
Fig. 3. Stress versus strain rate at 1550°C for several superplastic SiAlONs in compression ($m = \text{slope} = (d \ln \sigma) / (d \ln \dot{\epsilon})$).Fig. 4. Stress versus strain rate for S0610 SiAlON at various temperatures in compression ($m = \text{slope} = (d \ln \sigma) / (d \ln \dot{\epsilon})$).

Fig. 5. Transient stress-strain rate loop of S1025 SiAlON tested at 1550°C in compression.

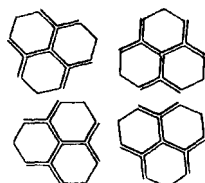


Fig. 6. Polycrystal with wetted grain boundaries at various orientations.

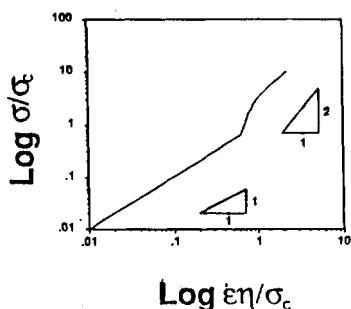
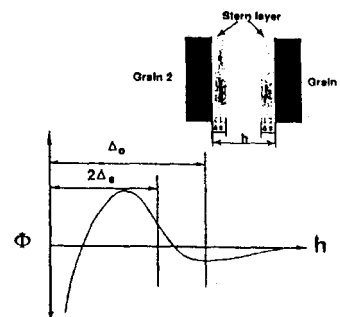


Fig. 7. Predicted stress-strain rate curve based on a two-phase model.

Fig. 8. Interaction ϕ between grains at a separation h , with two Stern layers on the grain/liquid interfaces.

タイトル	(和文)	ムライト-ジルコニア複合材の超塑性		
	(英文)	Superplasticity of mullite-zirconia composite		
著者 (所属機関)		Takuayuki Nagano ,Hidezumi Kato (Research and Development Center, Suzuki Motor) and Fumihiro Wakai (Ceramic Science Dept., Gov. Industrial Research Institute,Nagoya)		
キーワード	mullite-zirconia composite, superplasticity, tensile creep test, grain-boundary sliding, the Dorn equation			
図・表・写真・参考文献の数		図：8 表：2 写真：7 参考文献：17	抄訳者	三宅卓志
【概要】		ずみ速度の関係はFig.8のようになる。両者の比較から、粒径の小さい (Fig.1,3参照) 複合材の方がクリープ速度が増加している。セラミックスのクリープが、拡散律則過程に対する次に示すDornの式に従うとすると $\dot{\epsilon} = \frac{AGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ (ここで、Gは剛性率、bはバーガー・スベクトル、kはボルツマン定数、σは応力、D ₀ は周波数係数、Qは見かけの活性エネルギー、Rはガス定数、Aは定数、nは応力指数、pは粒径の逆数の指数。)、粒界すべりが主要な役割を果たす変形では、応力指数nは1-2、粒径の逆数の指数pは1-3の値をとる。応力指数nは、Fig.6および8の直線の傾きから求められ、複合材でn=1.7~2.1、ムライトでn=1.5~2.0となり、いずれも温度とともに大きくなる。複合材とモノリシックなムライトのクリープ速度の差が、粒径の違いのみに起因すると仮定して、複合材の平均粒径を用いて粒径の逆数の指数pを求めると約1となる。したがって、ムライト-ジルコニア複合材のクリープ試験結果は、 $\dot{\epsilon} \propto \sigma^2/d$ の関係を示す。第2相存在の影響が明確ではないが、この式は、ジルコニアの超塑性に対して提案されている界面反応に制御される粒界すべり機構に対する式に類似しており、ムライト-ジルコニア複合材の高温における変形機構に粒界すべりが大きな役割を果たしていることが明かとなった。		
材料		ムライト (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂)は高いクリープ耐性、小さい熱膨張係数や化学安定性等により高温構造材料として着目されている。ムライトをマトリックスとしジルコニアを分散させたムライト-ジルコニア複合材は、破壊靱性や強度が向上するうえ、ジルコニアが高温でのムライトの粒成長を抑制するため超塑性に対しても望ましい結果が期待できる。このムライト-ジルコニア複合材の引張りクリープおよび高温引張りによる超塑性変形について、モノリシックなムライトと比較して検討した。		
試験条件		高温引張り試験 1550℃, 歪速度1.42×10 ⁻⁴ ~2.86×10 ⁻⁵ s ⁻¹ 引張りクリープ試験 1400~1550℃, 応力10~40MPa		
試験結果		ムライト-ジルコニア複合材は、fig.5に示すように1550℃, 初期ひずみ速度2.86×10 ⁻⁵ s ⁻¹ の高温引張り試験で122%の伸びを示す。また、初期ひずみ速度の減少にともなう流動応力が低下し、破断伸びが増加する。いずれのひずみ速度においても、ひずみ硬化が明瞭に認められた。 ムライト-ジルコニア複合材の引張りクリープ試験における流動応力とひずみ速度の関係がFig.8のようになる。一方、モノリシックなムライトの引張りクリープにおける変形応力とひ		

タイトル (英文)

Superplasticity of mullite-zirconia composite

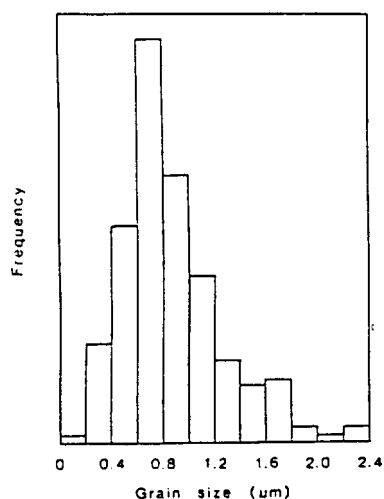


Figure 1 Particle size distribution of mullite grains in mullite-zirconia composite.

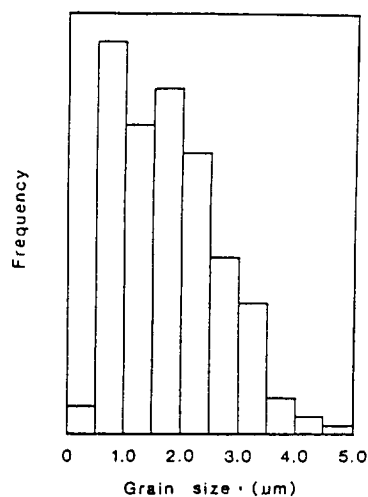


Figure 3 Particle size distribution of mullite.

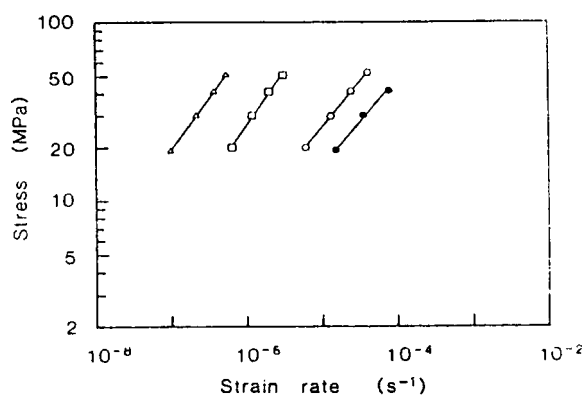


Figure 6 Relationship between flow stress and strain rate in tensile creep tests in mullite-zirconia composite. (Δ) 1400°C, $n = 1.8$; ($\square$) 1450°C, $n = 1.7$; ($\circ$) 1500°C, $n = 2.0$; ($\bullet$) 1550°C, $n = 2.1$.

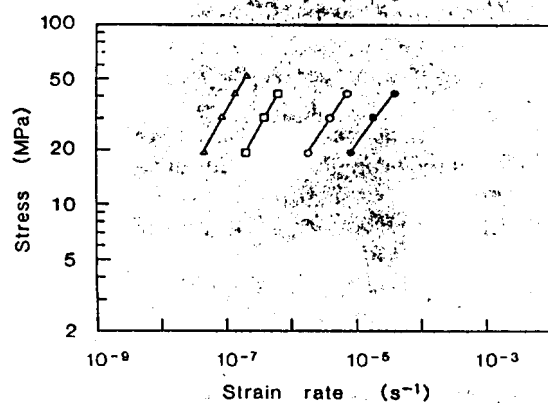


Figure 8 Relationship between flow stress and strain rate in tensile creep tests of mullite. (Δ) 1400°C, $n = 1.5$; ($\square$) 1450°C, $n = 1.5$; ($\circ$) 1500°C, $n = 1.8$; ($\bullet$) 1550°C, $n = 2.0$.

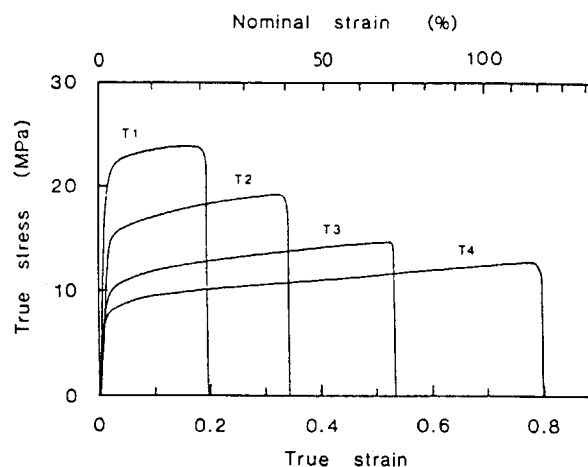


Figure 5 True stress-true strain curves of mullite-zirconia composite in tension tests at 1550°C. Strain rates (s^{-1}): T1 1.42×10^{-4} , T2 7.19×10^{-5} , T3 3.60×10^{-5} , T4 2.86×10^{-5} .

所見

ムライト-ジルコニア複合材の高温における超塑性変形特性をモノリシックなムライトと比較することにより、その差から変形機構を検討している点が興味深い。

(和文) タイトル (英文)	超塑性遷移相を用いたムライトの製造 Fabrication of Mullite Body Using Superplastic Transient Phase
出典	J. Am. Ceram. Soc., 75 [5] 1085-91 (1992)
著者 (所属機関)	Liang A. Xue and I-Wei Chen (Dept. Mater. Sci. & Engng., The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-2136)
キーワード	mullite, premullite, mullitization, superplasticity, mechanical properties, deformation
図、表、写真、参考文献の数	図：9, 表：0, 写真：6, 参考文献：29
抄訳者	若井史博
実用的な超塑性加工のためには、応力が50MPa以下、加工速度10^{-4}s^{-1}以上で成形加工できることが必要である。ムライトは極めて耐クリープ性に優れており、結晶粒微細化により、この成形条件を達成することは困難である。このため、超塑性遷移相を用いた新規なムライトの製造/成形方法を開発した。 この手法は、(1)アルミナ粒子とシリカ相を含み、容易に変形する”プリムライト”の製造、(2)プリムライトの超塑性加工、(3)成形品の熱処理によるムライト化、の3段階のプロセスから構成される。 具体的なプロセスは以下のとおりである。 (1)プリムライトの製造 0.8wt%のリチアを添加した、ムライトの理論組成に対応するアルミナ(72wt%)とシリカの混合物の圧粉体を1320℃で2時間焼結し、アルミナ粒子の間にガラス相が詰まった構造の緻密な(99%)プリムライトを製造する。アルミナ粒子は球状で、粒径は0.2~0.3μmである。 (2)プリムライトの超塑性加工 プリムライトを1350℃、$1.2 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$で超塑性加工して成形する。加工応力は10MPa以下である。100%の変形に要する時間は10分以内である。 (3)熱処理によるムライト化 成形品を1650℃で、8時間熱処理することにより、アルミナ粒子とシリカ相を反応させてムライト化する。熱処理品は透光性を有し、伸張したムライト粒子を含む。粒径5μm、硬度11.6GPa、破壊靱性2.2MPa$\cdot\text{m}^{1/2}$、室温強度は275MPaである。1200℃での強度は200MPa。1400℃では残留ガラス相のため、強度は100MPa以下に低下する。クリープ特性は微細粒高純度ムライトの文献値と同等である。	プリムライトの超塑性変形特性は以下のとおりである。 ・1325℃で低い流動応力のもとで、キャビティを形成することなく大変形する。ひずみ硬化は観察されない。 ・応力指数は1250℃から、1300℃では約1.7、1350℃から1400℃では約2.1である。 ・活性化エネルギーは、1250℃から1325℃では2086kJ/mol、1325℃から1400℃では1150kJ/molである。 ・高い活性化エネルギーは溶解-析出機構において、溶解熱とガラス相の粘性の活性化エネルギーだけでは説明できず、温度の上昇とともに粒界ガラス相の体積分率が増加することが原因である。 ・ガラス相へのアルミナ粒子の溶解は粒子成長を抑制する効果を持つ。

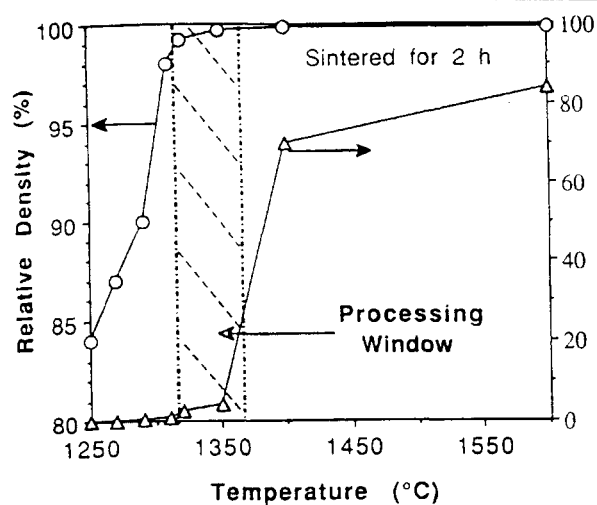


図1 プリムライトの製造温度と密度、ムライト化率の関係



写真1 プリムライト組織のSEM写真

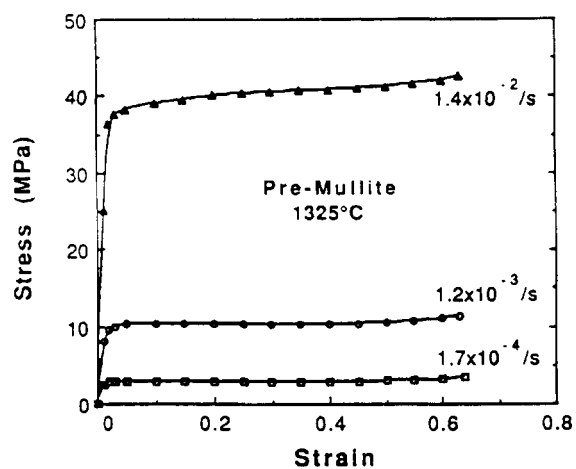


図2 プリムライトの応力-ひずみ曲線

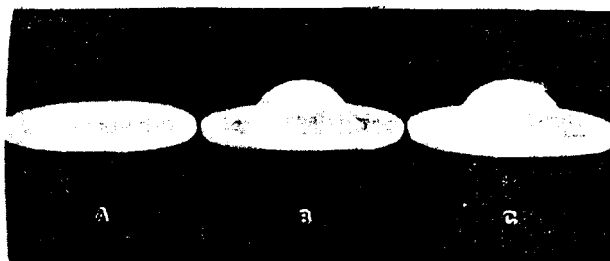


写真2 プリムライトの超塑性成形 (A) 成形前、(B) 成形後、(C) ムライト化後

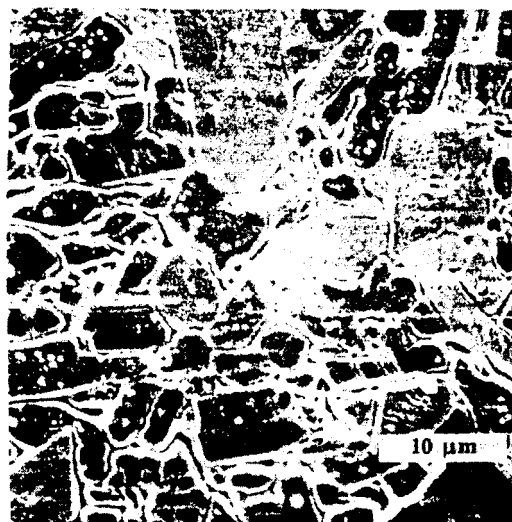


写真3 熱処理後のムライト組織

タイトル	微細粒ジルコニアの超塑性バルジ加工 Superplastic bulging of fine-grained zirconia
出典	J. Am. Ceram. Soc., 73 [3] 746-49 (1990)
著者 (所属機関)	Xin Wu, I-Wei Chen (Department of Material Science and Engineering University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-21361)
キーワード	mechanical properties, Y-TZP, grain boundaries, plasticity, bulging fine grain, biaxial tension, hemispherical shell
図、表、写真、参考文献の数	図: 7, 表: 0, 写真: 0, 参考文献: 12
抄訳者	後藤 淳
【概要】 1. 要約 (1) 材料2Y-TZPの薄板に対して、半球パンチにより超塑性ストレッチ加工を実施し、半球シェル形状の成形体を得た。 (2) 本プロセスにおける2軸の応力/歪状態を予測するため、力学的解析を実施した。 (3) この材料の臨界歪速度は$10^{-3}/s$である。 2. 試験方法 (1) 供試材料 ・ 3mol%Y₂O₃-正方晶ZrO₂ ・ 粒界相として0.3mol%のCuO ・ 結晶粒径 0.3 μm (2) 超塑性特性 m値=0.55 (1150°C, Comp.) (3) T/P 形状 1"×32ϕ mm (表面粗さ 1 μm) (4) 負荷方式 内径16mmの円筒ダイ上にT/Pを乗せ、R=6mmの半球先端を持つパンチにて負荷(ただし、T/Pはダイにクランプしない) (5) 試験条件 ・ 温度 1150, 1200 °C (大気) ・ 速度 C.H.S.またはS.R. 一定 3. 試験結果及び討論 (1) 成形体例(図1) (2) 荷重-変位曲線(図2) ・ 各条件の荷重-変位曲線の相違は、温度と歪速度の違いから説明できる。 (3) 頂点からの距離と各方向歪の関係(図3) ・ パンチとの摩擦により最大歪を受ける点は頂点より2mm程ずれる。 (4) 各方向の応力と歪との関係(図4) ①パンチとの接触部には、半径、円周、板厚方向のそれぞれに、σ_r、σ_θ、σ_tの応力が働く。 ②接触部外側にはσ_rとσ_θの応力が働く。 ③σ_θは、外側に向かうにつれ減少して行きフランジ近傍で負となる。	(5) 本加工法と他加工法との比較 ①2軸引張ストレッチ加工によりガス圧バルジ加工と同様な形状を得た。 ②得られる形状はフランジ部拘束なしの深絞り加工に似ているが、その機構はフランジ部の変形がないことからフランジ部拘束ありのパンチストレッチ加工と似ている。 ③フランジ部が変形しない理由は、超塑性変形部位が十分に加工硬化しておらず、変形に必要な応力をフランジ部に伝えることができないからである。 (6) 荷重、変位、歪速度の解析 ①数値解析から予測される荷重-変位曲線と実験結果(図2)は良く一致している。 ②10分で同じ最終形状となるS.R.=$6 \times 10^{-4}/s$およびC.H.S.=0.6mm/minの条件の時間と荷重、変位との関係を図6に示す。 ③図6においてピーク荷重はS.R.一定の方が低くなる。 ④1150°C・成形時間10分において、C.H.S.一定の時にはT/Pがある程度破壊する場合があったが、S.R.一定の場合にはT/Pは破壊せず、表面状態も良好であった。 (7) 表面状態の影響 ①表面の研削傷が、クラックの発生場所となり、T/Pの破壊を左右する。 ②T/Pにダイヤモンドによる研磨処理したところ、クラック発生をかなり抑制できた。 4. 結論 (1) 温度1150°C・歪速度$\approx 10^{-4}/s$の条件下で、微細粒TZPの2軸引張超塑性に成功した。 (2) 数値解析により、荷重・歪等が予測され、成形条件の改善がなされた。 (3) 材料に優れた形状付与性を与えられるならば、超塑性加工はフィニッシュ加工の魅力的な方法となるであろう。

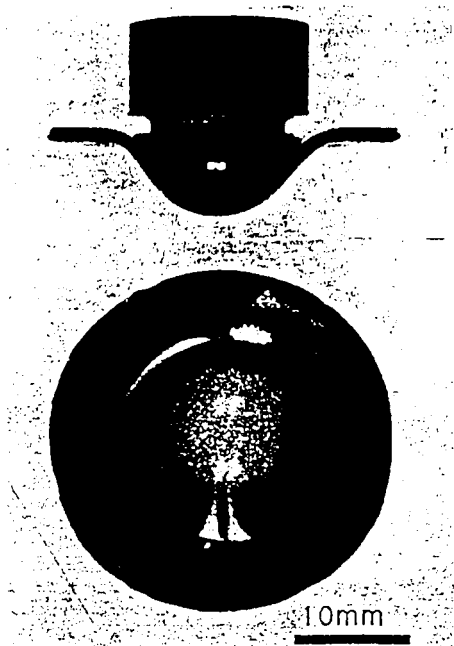


Fig. 1. ZrO₂ sample after forming at 1150°C for 10 min, with a constant punch velocity of 0.6 mm/min (shown in top and side view, with the punch).

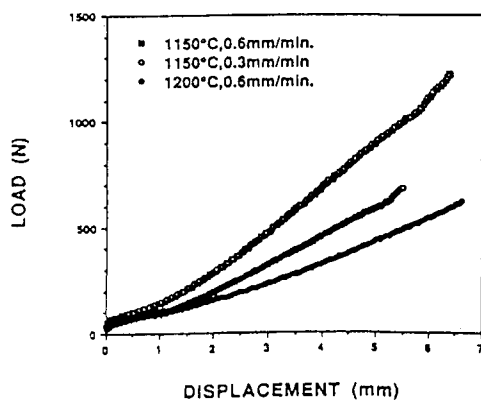


Fig. 2. Load-displacement curves for punch stretching at temperatures of 1150° and 1200°C, and at punch speeds of 0.3 and 0.6 mm/min.

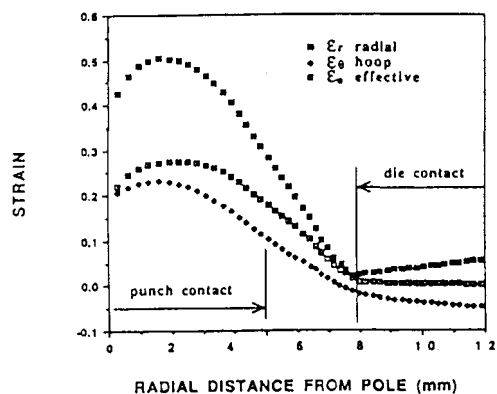


Fig. 3. Distribution of strains ϵ_r , ϵ_θ , ϵ_e over radial distance from pole.

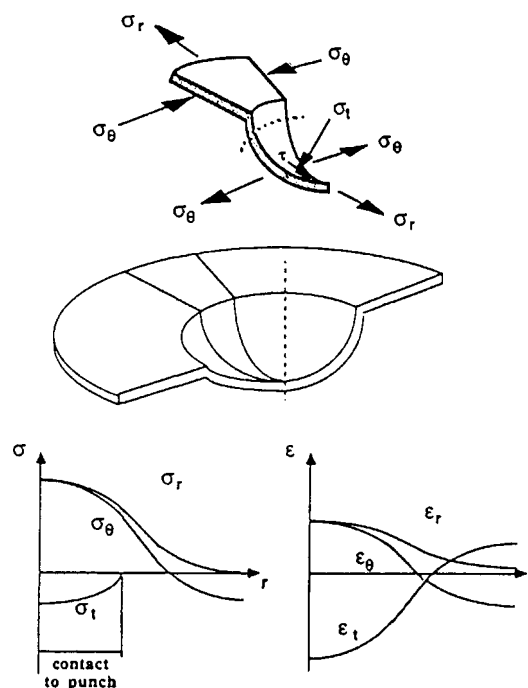


Fig. 4. Schematic of stress-strain states in punch stretching.

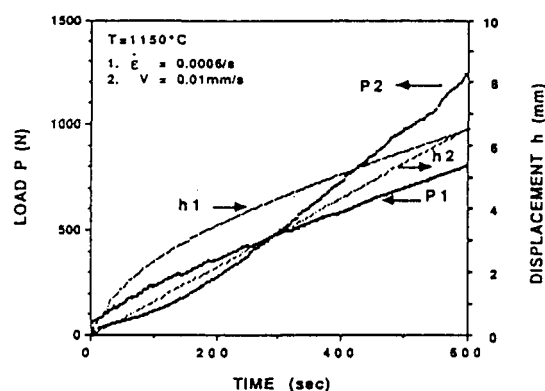


Fig. 6. Comparison of load and displacement in two forming schedules: (1) constant punch speed of 0.6 mm/min; (2) constant strain rate of 6×10^{-3} , with the same final shape at 10 min.

《所見》 パンチによるストレッチ加工によりガス圧バルジ加工と同様な形状が得られていることと、加工温度が低く、加工速度が速い（加工しやすい材料である）ことが注目に値する。

ASSESSMENT OF THE STATUS OF CERAMIC MATRIX COMPOSITES TECHNOLOGY
IN THE UNITED STATES AND ABROAD

C.Y.Ho, S.K.El-Rahaiby, DoD Ceramics Information Analysis Center, CINDAS
Purdue University, West Lafayette, Indiana 47906

The American Ceramic Society: Ceramic Engineering & Science Proceedings, Jul.-Aug. 1992
Part 1 of 2, Page 3-17. 16th Annual Conference on Composite and Advanced Ceramics

— 米国内外におけるセラミックマトリックス複合材料技術のアセスメント —

概 要

米 国防省 Ceramics Information Analysis Center が行った米国内外における Ceramic Matrix Composites (CMCs) の現状アセスメントの結果を述べ、考察した。米国の CMCs に係わる種々の重要技術を評価、判定して「CMCs に対し過去 10 年間に投じられた約 2.5 億 \$ の米国政府資金の効果如何？」の疑問に答える。

序

米国の軍需・航空宇宙・民需産業は、更に軽量で・強く・耐食性に優れ、極高温でより長時間使用できる材料を切実に求めている。

セラミックマトリックス複合材料 (CMCs) — 連続繊維、短繊維、ウイスカ、小板状物あるいは粒子でセラミックスまたはガラスマトリックスを強化したもの — は、軽量性、高温強度と耐環境性を同時に必要な場合に、最大の可能性をもたらすものである。CMCs は、殆どのモノリシックセラミックスに比べ、破壊靱性（亀裂の急速伝播に対する抵抗性）と耐熱衝撃性に優れている。更に、CMCs は被覆された C/C 複合材料よりも遙かに優れた耐酸化性を持つことも可能である。適当なコスト・有効性の下で、このような CMCs の可能性をものにできれば、高強度・高靱性で低熱膨張な CMCs は、21 世紀の画期的な構造材料になることであろう。

今のところ、CMCs を高温 (1300°C 以上) で利用にするに限界があるのは、主に高温ファイバーが得られないことと、工程／製造コストが高むためである。設計データ、設計手法、寿命予測手法、部材の信頼性、使用経験も必要である。

1979 年から 1989 年にわたり国防省 (DoD) は CMCs の基礎、応用、探索開発に対し \$ 1 億 1,900 万 (約 160 億円) を投資した (1)。NASA, DoE, NSF, NIST の米国政府機関と鉱山局の投資を加算すると総計 \$ 2 億 5000 万 (約 330 億円) に達する (1-3)。

Prude 大学情報統計センター (CINDAS) が運営する国防省セラミックス情報分析センター (CIAC) は、次の各項目を評価、判定するため、米国内外での CMCs 技術のアセスメントを行った。

- ① CMCs 技術に対する米国政府投資の有効性
- ② 政府投資の現在および将来の米国の軍事力におよぼす影響
- ③ 米国は、軍事および民間の両面で必要な複合材料とその部品を製造できる競争力のある CMCs の産業基盤を整備してきたであろうか？
- ④ 米国は CMCs の健全な技術基盤を確立してきたであろうか？ 何が弱い？ 成長の方向は？
- ⑤ CMCs 技術のための米国外の投資レベルと最も強力な外国の技術分野
- ⑥ CMCs 技術における米国の競合面での世界的な相対地位
- ⑦ 米国の科学、技術機関にとって最も重要な CMCs 分野の研究開発の方向

このため、CAICは、可能な限り、主に米国内でCAICが利用できる個人専門家を利用して調査した。従って、この技術アセスメントの結果は全米のCMCs技術の多数の指導的エキスパートのまとまった意見である。意見は次のような方法で集められた。①専門家の意見調査 ②米国のトップ専門化によるワークショップ(Purdue大学) ③15th Annual conference on composites(Cocoa Beach)と並行して行われたワークショップ ④その他

CMCs 技術に対する米国政府投資の有効性

全体的な結論として、米国政府資金は、賢明かつ効果的に投資された。1979年から1989年までの10年間、米国のCMCs科学は長足に進歩し、CMCsの変形機構の理解を深めた優れた情報が集積された。このように科学の基盤は強化されたが、CMCs部品を設計したりCMCs部品の寿命を予測する知識は依然として充分ではない。環境因子、熱・機械的疲労、エロージョン・コロージョン・磨耗、多軸応力、等々はいずれも重要事項であるが、未だ不十分である。

ファイバー強化ガラス・ガラスセラミックス複合材料のような新材料が開発され、1000℃程度の中温度領域システムに利用されている。靱性のある Si_3N_4 , SiC , アルミナマトリックス材料も開発されている。ファイバー、ウイस्カー強化についても進歩もあり、その結果、ある種の高強度フィラメント状材料(例えば SiC , Al_2O_3)やウイस्カー(例えば SiC)が入手できるようになった。

引張試験 — 設計に要する基本的な機械的性質は、殆どが引張試験で求められる — によって、材料のプロセッシング、加工、試験技術を進歩させる情報が引き続き得られている。大気中で1600℃(11)更には1927℃(12)までの温度でCMCsを試験できる装置が開発された。

CMCsは、温度とそれ以外の環境条件 — 例えば、耐酸化性、エロージョン、酸による化学的アタック、等々 — の両面で、利用の範囲は大変広く、1000℃以下を含むあらゆる温度に実用し得る可能性を持つ材料である。表1は、CMCsの利用が考えられる様々な用途である。航空宇宙、防衛、エネルギー、車両、環境分野など広範な分野で利用の可能性のあるCMCsは、将来、米国の国際競争力の局面で重要かつ不可欠な役割を演ずることになるであろう。米国政府の研究開発資金の水準が満足でき、かつ継続的であることは十分に適切である。

然し、次の事実に注意しなければならない。それは、CMCsについて、各種政府機関と産業界内で十分な全体計画を設定するには、CMCsが持つ可能性を完全に認識することが必要なことである。産業界と政府のクロスオーバーを実現するには、可能な限りチャンスの窓を開き、クロスオーバーのベストパートナーを広く探し求めなければならない。CMCsは1000℃以下の温度を含め、あらゆる温度領域での利用に発展可能なクロスオーバーの候補なのである。研究者と産業界の間のインターフェイスを強化し、また「研究」を部品設計に利用し得る設計技術者数を増すことが必要である。これらは、応用指向のシンポジウム、ワークショップ、グループミーティングと垂直に統合された計画を通じなし遂げ得るであろう。政府/産業界の部品実証プログラムが米国の競争力を生き生きと保たしめるに必要である。NASAの推進材料開発プログラムはその実例の一つである。

政府投資の現在および将来の米国の軍事力におよぼす影響

今のところ、CMCsは軍事力に対し、ある限られた影響力を持つに過ぎないが、状況は変わりつつあり、途方もなく大きく成長する機会を持っている。陸海軍を巻き込んだ DARPA装甲・対装甲プログラムの結果、重砲弾防御用として LAV-25 装甲車にハイテクCMCが採用されようとしている(5)。交換式プレート或いはセラミックタイルは鉄鋼より強力かつ軽量で、明らかに鉄鋼より優れた防弾性を有する(5)。ペルシャ湾岸戦争で使用された多数のヘリコプターには、機関銃から発射される徹甲弾を止める軽量のセラミックアーマーを装備していた(6)。

セラミックスは、例えば米陸軍のパトリオットミサイルのレーダーなど、殆どの軍用レーダー通信システムに採用されている(6)。パトリオットミサイルにはレーダー機能を損なうことなく過酷な環境条件からレーダーシステムを守るためセラミックス製レドームが使われている(6)。航空システムの推進サブシステム、スペースシャトルのメインエンジン、高性能ガスタービンエンジンを含む幅広い範囲で積層構造のCMCsが検討されている。特に、CMCsは、分割式エンジンライナー小型ミサイルのエンジンタービンローター、排気ノズルに採用の可能性がある(7)。これらの材料を採用すると、エンジン作動温度・圧力が上昇し、出力と推進力が増加し、燃料効率の向上が期待される。更に、CMCsは比信頼性が高い方向を任意に選ぶことができる材料であるためガスタービンエンジンの重量/推力を高める明らかな可能性を持つと言える(7)。出現しようとしている複合材料システム、特に Si_3N_4 マトリックス複合材料と SiC マトリックス複合材料は、多くの応用面で金属との競合が可能である。積層型セラミックマトリックス複合材料のプロトタイプのパフォーマンスは、殆どの金属材料の使用限度をはるかに上回る、 1400°C に達する温度で証明されている。

1990年陸軍技術基盤基本計画(Army Technology Base Master Plan:ATBMP)と1991年国防省緊要技術計画(DoD Critical Technology Plan)の両計画は、12世紀初期の軍事システムに先進材料および複合材料が広範囲に必要、としている。DoDプランは、2005年までには「殆どの武器システムおよび施設に先進複合材料が広範囲に使用されること」が最終目標であると述べ、陸軍プランは、2005年までに25%の軍事システムの重量軽減が必要としている(14)。技術的見地から見れば、これらの目標は達成可能である。成功のキーポイントは、研究所から軍事システムへの技術移転が成功裏に進められることで、移転が成功裏に行われれば、軍事システムにおけるCMCsの市民権が確立され、軍事用CMCsの採用を早めるに必要なCMCsの品質と性能データが、民生市場と同様に、蓄積されることになるであろう。

DoD/NASAによる集積高性能タービンエンジン計画(Integrated High Performance Turbine Engine Technology Program: IHPTET), NASAの先進高温エンジン材料計画(Advanced High Temperature Engine Material Program: HITEMP)および国家宇宙飛行体計画(National Aero-Space Plane Program: NASP)はCMCsを加えた複合材料を含む諸材料を軍用および宇宙用に開発する事業を始めている。IHPTET計画はCMCsの性能を 1650°C 以上に高めることを狙い、軍事目的に焦点を当て、HITEMPは民間輸送用エンジンを第一目標としている。IHPTET活動の一つでは 1650°C 用CMCsを目標とするものもあり、別の活動では中温度領域での利用を狙ったCMCsの研究が行われている(15)。NASAは高強度で安定性の高い様々な組成の微細径ファイバーの開発を活発化することも検討中である(16)。

アメリカは軍事用と民間の両面で必要な複合材料とその部品を製造する競争力のあるCMCs産業の基盤を整備してきたであろうか？

米国の産業基盤は限界はあるが良くなりつつある。 $\text{SiCw}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 製切削工具と熱交換器部品用が成功裏に登場している。Advanced Composite Materials, Greenleaf, Cercon, Cooresなど多くの米国の会社が必要に応じ部品を供給できるベースラインを確立している。

DuPont社とLunxide社の一子会社はセラミックス製装甲部品と自動車エンジン用バルブ部品及びセラミックス軸受用パイロット設備を増強している。NicalonTMとUTRC CompogasTMのようなカーボン強化ガラスおよびガラスセラミックス材料が 1000°C 近傍で使用される航空機部品用に最も近いものとして出現している。

CMCsの主要な用途は、今のところ切削工具チップ、耐磨耗部品、ある種の航空宇宙・軍事用途 — 主としてスペースシャトルタイルおよび装甲部品 — である。エンジン部品、超音速レドーム、航空宇宙用途はその多くが研究開発段階にある。航空宇宙、軍事関連用先進セラミックス — CMCsを含む — の市場規模は8000万\$ (約100億円)/1990年、2億(260億円)/1995年、

4億4500万\$ (約580億円)/2000年と推定された。米国の先進セラミックス産業と市場に関する分析が文献(13)に示されている。

- ① プロセッシング、製造および複合材料構成物質のハンドリングに係わる健康障害問題
- ② ファイバーおよびウイスキーコストの高さ
- ③ 高金利と税制優遇措置の不足
- ④ 米国の研究開発コストの高さ
- ⑤ コスト・生産性の良い製造力の不足
- ⑥ 研究指向のデータ取り傾向の強さ
- ⑦ CMCs部品のポテンシャルニーズが国防省向であるため、CMCs投資の正当性評価が産業界で充分行われていない、

など様々な要素のため、米国のCMCs産業基盤は制約されている。加えて米国においては、垂直統合(vertical integration)が不足していることも一因である。例えば、日本は、エレクトロニクス分野で見られるように、垂直統合が著しく、結果として米国よりも競争力が強い。今日まで、米国のこの様な傾向のため、複合材料製造者は、新材料(例えばウイスキーやファイバー)を使用しようとする、それを米国外のサプライヤーから入手することになる。この結果、国外サプライヤー依存性が続くことになる。若し、米国の部品製造業者が適切な注意を払わなかったならば、部品の製造は、米国内で行われた研究開発を利用することができる外国に追随することにもなる。別のキーポイントは、日本では会社間の共同研究が頻繁に行われていることで、米国の会社は、まさにその反対である。

米国はCMCsの健全な技術基盤を確立してきたであろうか？ 何が弱い？ 成長の方向は？

DoD傘下の研究所、国立研究所、民間企業など米国の研究開発の世界のCMCsの挙動機構に関する理解はかなり高度なものがあり、現在では日本その他の諸外国に比べ優位に立っている。CMCsの靱性機構に関する我々の理解は特に進んでおり、CMCsが単体の構造用セラミックスに比べ遙かに靱性の優れた材料であることが立証されている。CMCsの合成とプロセッシングについての進歩も少なからぬものがある。いくつかの新しい新材料システムも得られ、多くのファイバー／マトリックス システムが有用な性質を示すことが明らかにされてきた。高温特性に関する所期の研究目標は未だ達成されていないが、少なくとも1200℃までの進歩は得られている。

とは言え、CMCsは二つの重要点、即ちコスト・有効性および製品信頼性の二点について処理できるまでは、軍事、航空宇宙、民生という広範な用途に対して十分な状況にあるとは言えない。二つの重要点には次のような事項がある。

- ① ファイバーおよびウイスキーのコストが高いこと
- ② ファイバーおよびウイスキーが海の輸入に依存し米国メーカーの供給体制が不適當な状態にあると
- ③ 信頼性が高く、高温(1200℃以上)、耐環境性の良好な強化用ファイバーが入手できないこと
- ④ コスト・有効性の点で信頼できる成形法が不足していること。
- ⑥ CMCsの設計、評価、品質表示(qualification),試験法に関する包括的規格が不足していること
- ⑦ 他種材料と組付けることが必要なシステムにCMCsを組み込むことができる進歩した接合ないし固定化技術が不足していること。

セラミックス産業とその原材料メーカーは自らリスクのある冒険を行うには消極的である。逆に、軍事および航空宇宙用途は、コストドライブ型というより、性能ドライブ型である。材料およびプロセス — 少量である場合が多い — は「要求性能を満たすことができること」に基づいて選択される。他方、産業用途はコストに敏感である。安定的、長期的資金に対して政府

が関与することにより、リスクが緩和され、開発速度が早まり、軍事および航空宇宙分野のCMCsにおいて米国がリーダーシップを発揮する可能性が高まることとなるであろう。

今後、技術基盤の向かう方向は、市場の占める場所によって最終的に定められるであろう。然しCMCsの性能目標が1300℃以上の比較的狭い温度領域に限られるならば、産業界が主導的に多額の自己資金を投入することはないだろう。CMCsの産業用大規模市場は、産業用として性能は適度だか産業用としてのコスト・効果性があり、低コストのプロセッシングで製造される材料のみを基盤とすることになるであろう。産業界と政府のクロスオーバーを実現するには、出来るかぎり機会の窓を広く開き、ベストのクロスオーバー候補を探し求める必要がある。前述のとおりCMCsは、1000℃以下を含めた全ての温度で使用が期待できる「可能性を持つ材料」なのである。ということは、これ以外の複合材料およびマトリックスシステムと競合することを意味する。然し、材料は、その性質を基に選択されるべきであり、材料タイプのカテゴリーに基づいて差別されるべきではない。この機会を、いま追求することにより、将来いつか現れるCMCsの最適温度を待つよりも、はるかに早くCMCsの応用の良きチャンスが現れる。

CMCs技術への外国の投資水準と最も強い外国技術の分野

米国以外でCMCsの研究開発を行っている主要5カ国は、フランス、日本、ドイツ、英国およびスウェーデンである。これら5カ国では、合計87機関がCMCsの研究開発に取り組んでおり、研究開発資金は年額1.4～1.5億\$（120～200億円程度）であり、過去2年間の資金増加は年率10%に近い。この5カ国の連続繊維CMCs(CFCMCs)研究開発投資は年間6000万\$（800億\$程度）と推定される。この内、約55%が新種CFCMCsの製造法と応用に向けられ、25%が新種ファイバーの開発に向けられている(9)。

CMCsの応用開発をおこなっている会社の中で、海外のリーダーには Rhone-Poulenc(France) 新日鐵(Japan), Pechney(France), Hoechst Ceramtec(Germany) がある。CFCMCs応用の外国リーダーには Societe des Europeenne de Propulsion(SEP)(France), Rhone-Poulenc(France), 日本カーボン(Japan), 宇部興産(Japan), 東燃(Japan), Machienfablik Nurnberg(MAN) Technologies(Germany), Imperial Chemical Industries(ICI)(UK) がある。

フランスは、欧州諸国では最もCMCsの開発に熱心な国と考えられている。政府資金に依る機関が開発をコーディネートしており、SEP, Aerospatiale, Rhone-Poulenc, Pechiney 等の大会社が関係している。ヨーロッパシャトル計画にC-SiC, SiC-SiC, C-C 部品が利用されることからこれらの各社はCMCsの製造とその応用分野で世界の最前線に登場してきた。軍事と航空宇宙への応用計画に主導されて、セラミックスファイバーの開発、製造とその高温挙動に関する研究が進んでいる。SEP社製のCMC製エンジン排気フラップが最近ミラージュ2000航空機でテストされた。C-C製ターボホイール、C-SiC製ノーズコーン、C-SiC製ターボエンジンスラストブレードの応用も試みられている。

ドイツでは、MAN-Technologies社が C-C複合材料の製造に化学気相含浸法(Chemical Vapour Infiltration : CVI) と珪素含浸法(Silicon infiltration Technique)を採用している。この動きは、CMCsの信頼性は熱・強度上の問題に絡んでSEP社とMAN社を結ぶプログラムと重要な関連があると思われる。次の重要プログラムは、カールスルーエ大学とボルドー大学との共同研究であり、ここではモデル基体を用いて物理的、化学的手法による CVIのモデリングが研究されている。第三の興味深いプログラムは、Groupement d'Etudes pour la Construction (Alsholm)と Saint Gobain社がウイスキー・粒子複合材料の最適のプロセッシング法(10)を開発ししつあることである。

ヨーロッパ共同体(EC)は様々な材料分野の研究開発を重要課題として共同で進めている。複合材料分野で注目を引くのは、Europe/European Research on Advanced Materials (BRITE/EURAM) として推進中の産業技術に関する基礎研究であり、CMCsに関する計画を含めて様々な共同研究が

行われている。

BRITE/EURAM 計画は、二本の予算枠で 445 のプロジェクトをサポートしている(10)。予算規模は基幹産業や防衛分野の研究開発のそれと較べて小さいとは言え、予算付けと計画の統合・協調のプロセスは今後の欧州における研究活動の一つの先駆的なものである。

GEC ALSTOHM Engineering Research Centre(英国), Bertin et Cie(フランス), BHP(アイルランド), は『セラミックスマトリックス複合材料の設計手法』と名付けた EC BRITE-EURAM プロジェクトを 1991 年 2 月に開始した。この計画は、3 年計画で、次の各項を開発することになっている(17)。

- ・連続繊維強化CMCs
- ・粒子強化CMCs
- ・材料設計/部品設計の基準作り

全予算は2600万ECU(1 ECU = 約 1.2\$) であり、ある特定の先進CMCsについて、部品性能、製造手法、などの手法を作りあげることが目的である。

CMCsの開発に関与している日本の会社には日立、宇部興産、東燃、日本カーボン、東芝セラミックスなどがある。宇部、東燃、日本カーボン、東芝セラミックスはファイバーの開発を行っている。日本は、非酸化物のセラミックファイバー、セラミックパウダー技術およびセラミックス製品のプロセッシングと製造技術のリーダーであり、彼らが究開発中のセラミックスの種類は最も多く、モノリシックセラミックスの範疇では彼らがプライオリティを持ち、ウイスカーと連続ファイバーでもこれに続いている。しかし、全般的に見ると、最近では、プロセッシングの途中でその場生成したウイスカー類似組織を有するモノリスセラミックスで進歩が見られるため、ウイスカー強化セラミックスマトリックス複合材料から遠ざかっているようである。京セラは、 Si_3N_4 のその場生成において非常に強力な立場にある。このような開発の状況とウイスカーの過剰コストおよび健康障害への心配から、この種の靱性強化セラミックスが需要は少ないがコストを重視する用途の材料選択の「要素」になる可能性もある(10)。

米国CMCs技術の世界的競合状況

米国CMCs技術の状況は、今やジルコニア強靱化複合材料の製造とマーケティングでは他国にキャッチアップした状況にあるが、追われる立場にもある。米国は粒子強化複合材料では、他国に比べ、良い状況にはあるとは言え、ある部分では外国と競合し、ある部分では有利な立場にある。ウイスカー複合材料の分野でも、米国は幾らかは有利な立場にあるが、日本メーカーが米国内に持つウイスカー生産施設が増加してきたため、(粒子強化複合材料と)同様な危険に直面している。米国は、恐らく、連続ファイバーセラミックス複合材料技術の開発では最大のリードを保っているが、ファイバーの開発と生産の分野で、日本勢とヨーロッパ勢 — 特にフランス — の双方との過酷な競合に、再び直面するかも知れないのである。

米国は、DoD, DoE, NASA, NSF その他政府機関の投資強化により、過去10年間以上にわたり複合材料の研究開発分野で世界をリードしてきている。しかし、そのポジションは他国、特に日本から、主として基礎研究成果のエンジニアリングおよび生産への移転によって、挑戦を受けている。例えば、米国で開発された多くの技術が外国で実用化されている。また、諸外国では、研究機関と生産ラインとの協調は米国に比べ密接に行われている。

最近、DARPA は、防衛関連製品に対するDoDの外国品依存度がいよいよ増大しつつあると報じている。全てが米国産部品だけで作られた武器は何一つ見出せない。ファインセラミックス、半導体、磁性材料など輸出管理リストに登録されている全ての材料について、もはや、米国は唯一の技術リーダーではない。様々の軍事用重要材料に対し、米国産業は追従者の位置に落ちてしまった。この事実は、Office of Science and Technology Policy, Department of Commerce, Department of Defence, The Council of Competitiveness から出された多くの現状アセスメント報告で明らかにされている(18)。

米国は優れた科学基盤を持ち、ある程度の限界はあるもの製造基盤も有している。しかし、最も良質な非酸化物ファイバーは基本的に日本に依存し、最良の粉末も日本とドイツ(ESK, H.C. Stark)に依存している。米国はその科学を利用する恵まれた立場にあるとはとても言えない。このように、世界的に見ると、CMCs分野で米国は不利な立場に置かれている。

米国の科学・技術界がCMCsの分野で最も注力すべき研究開発の方向

(1)強化材

- a. 高強度で高温安定性のよいファイバーの開発
- b. ファイバーへのコーティング

(2)界面構造

- a. ファイバー／界面／マトリックス システムの制御と適正化
セラミックスーセラミックス界面の性質をを化学的ないし構造的手段で如何にしたら制御できるか？
様々な局面から界面を理解することが必要。
 - i) ファイバーコーティング前駆体の化学合成
 - ii) 界面の化学的活性
 - iii) 微構造
 - iv) 界面の機械的性質と微構造および微細領域化学成分との関連

(3)プロセッシング

- a. コスト・有効性の良いプロセッシング法、特に Directed Metal Oxidation Process (DIMOXTM), CVIのような novel process
- b. ニアネットシェイプ成形法

(4)試験、検査法

- a. 製造プロセス中に組み込むことの出来る非破壊検査法 および製造中、製造後に欠陥を検出するセンサー技術の開発
- b. 材料の確性と特性付け(identification and characterization)
- c. 用語の共通化(hermonization)
- d. データ報告の標準化(data reporting format)
- e. 試験法の標準化
- f. 諸性質と特性 — 特に高温度での — 評価の再現性
- g. 特性解析と、
重複を排し技術的なギャップや欠落を明らかにするデータベースの開発

(5)部品設計手法および解析

- a. 部品設計手法、複合材料設計コードおよび規格、材料選択および設計許容限界部品の経済設計のためのコンピュータプログラム
- b. CMCs部品の信頼性研究と実使用環境における寿命予測
- c. デザインコード性能の試験による立証

(6)耐環境性

- a. 腐食磨耗(errosion)
- b. 磨耗
- c. 腐食

表1. 先進セラミックスの現存市場と将来市場

◎航空宇宙

- 軸受
- 燃焼器
- 燃料電池
- 燃料システムおよびバルブ
- 高温補助動力ユニット
- 回転機器用軽量部品
(スターターなど)
- シール
- 防熱システム
- タービンエンジン部品

◎自動車

- 触媒コンバーター
- 動力エンジン部品
- 固定レギュレーター
- 燃料噴射装置部品
- 遮熱ディーゼル
- タービン
- ターボローター
- バルブ、バルブシート
- ウォーターポンプ

◎バイオセラミックス

- 人工歯、骨、関節
- 心臓弁

◎化学工業プロセス

- 触媒および燃焼器
- メカニカルシール
- ノズル
- ラジアントチューブ
およびバーナー
- レギュレーター
- 改質器
- 耐火物
- バルブ部品

◎石油産業

- ベアリング
- 流量制御バルブ
- 精油装置ヒーター
- ポンプ

◎防 衛

- 装甲・防弾
- ベアリング
- エンジン燃焼部
- 高性能レドーム材料
- 赤外線ドーム
- 不可視体（ステルスに使用）
- ロケットノズル
- 潜水艦推進軸シール
- 戦車用エンジン
- 地上用支援車両
- ヘリコプター
- およびジェット部品

◎発 電

- ベアリング
- セラミックガスタービン
- コジェネレーション
- フィルター（灰清浄化用）
- 燃料電池（固体電解質）
- 高温耐熱部品

◎エレクトロニクス

- 新型多層 I C パッケージ
- 多層キャパシター
- 圧力センサ、ガスセンサ
- 基板

◎環境関連

- フィルター、スクラバー
- 焼却器（内張、アフターバーナー）
- ラジアントバーナー、ボイラー
- 排水処理装置

◎産業用機器

- ボート
- バーナー
- 切削工具、ダイス
- ルツボ、取鍋
- 熔融金属フィルター
- 金属／セラミックス仕上げ研磨工具
- 熱交換器

REFERENCES

1. "Department of Defense Directions for Engineering Ceramics," Jerome Persh, *Ceramic Bulletin*, 68(6), 1174-1176, 1989.
2. "Advanced Materials by Design, New Structural Materials Technologies," U.S. Congress, Office of Technology Assessment, OTA-E-351, Washington, DC: U.S. Government Printing Office, June 1988.
3. "Congressional Perspective on Advanced Ceramics," P. C. Maxwell, *Ceramic Bulletin*, 67(8), 1357-1359, 1988.
4. "Bridging the GAP, An Advanced Ceramics Development and Commercialization Program," United States Advanced Ceramics Association (USACA), October 1990.
5. "Made in Delaware, Tiles Shield Marines," Phil Milford, *The Wilmington News Journal*, February 24, 1991.
6. "Ceramics at War in the Persian Gulf," The American Ceramic Society, Inc. News Release, February 11, 1991.
7. "Structural Reliability Analysis of Laminated CMC Components," Stephen F. Duffy and Joseph L. Palko, NASA Technical Memorandum 103685, prepared for the 36th International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, sponsored by the American Society of Mechanical Engineers, Orlando, FL, June 3-6, 1991.
8. "The New Materials Society-Challenges and Opportunities," Vol. 1: *New Materials Markets and Issues*, Vol. 2: *New Materials Science and Technology*, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1990.
9. "Appraisal of Foreign Capabilities in Ceramic Composites," RCG/HBI Ref. Nos. 89-5073 and 90-3090, RCG/Hagler, Bailly Inc., Washington, DC, February 1990.
10. "Metal and Ceramic Matrix Composites Activities in Europe," Michael J. Koczak, European Science Notes Information Bulletin, Office of Naval Research, European Office, 60-66, January 1991.
11. "High Temperature Tensile Testing of Advanced Ceramics," Lito C. Mejia, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 10(7-8), 668-681, 1989.
12. "A Test Method for Tensile Testing Coated Carbon-Carbon and Ceramic Matrix Composites at Elevated Temperature in Air," Stuart Starrett, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 11(9-10), 1281-1294, 1990.
13. "U.S. Advanced Ceramics Industry - An Industry and Market Analysis," Thomas Abraham, CIAC Newsletter, DoD Ceramics Information Analysis Center, CINDAS/Purdue University, 1(2), 1-4, March 1991.
14. "The Department of Defense Critical Technologies Plan," Committees on Armed Services, U.S. Congress, AD-A234 900, May 1991.
15. "Air Force High Temperature Materials Program," Norman M. Tallan, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 12(7-8), 957-960, 1991.
16. "Ceramic-Matrix Composites," S. J. Grisaffe, *Advanced Materials & Processes*, 137(1), 43-44, 93-94, 1990.
17. "CMC BRITE-EURAM Research Project," CIAC Newsletter, DoD Ceramics Information Analysis Center, CINDAS/Purdue University, 1(2), p. 7, March 1991.
18. "Export Control," Arden L. Bement Jr., *MRS Bulletin*, 16(8), p. 5, August 1991.

B. 金属系複合材料

B-1. 概要

(1) 調査論文

金属系複合材料についても、セラミックス系複合材料と同様に、下記の論文集(①, ②)および Journal論文(③, ④)を調査して、20論を選択し、その抄録を作成した。調査および抄録は、名古屋工業技術試験所並びに本研究開発を再委託した金属系6研究機関に所属する研究者により行われた。抄録者の氏名等は第1章に記した。

金属系調査論文の出典

-
- ① European Association for Composite Materials : 5th European Conference on Composite Materials, Apr. 7-10, 1992, "Developments on the Science and Technology of Composite Materials.
 - ② The American Ceramic Society : 16th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Jan. 7-10, 1992
 - ③ Scripta Metallurgia et Materialia, 1990~1992
 - ④ Acta Metall.Mater.,1991
-

調査した20論文を主題別に分類すると次のとおりである。

金属系調査論文の主題別分類

キャラクターゼーション、強度/力学的特性	3論文
複合化プロセスと性質	2
複合化プロセス	7
超塑性	3
プロセスと超塑性	5

(2) 結果の概要

i. 複合材料の性質および複合化技術

金属基複合材料の耐環境性(腐食データと腐食と疲労特性)に関して2件の研究が報告されている[1][2]。これは金属系複合材料の耐環境性に関する初めての報告と思われる。また、接合に関する初めてと思われる研究報告[12]や、熱間加工が粒子分散強化材料の粒子分散性や強度におよぼす影響(複合化技術の範疇でもある)に関する多くの報告[6]~[10]が発表されたが、これらの報告は、本プロジェクトの目標達成へ有用な情報であるばかりでなく、金属基複合材料が具体的な設計用材料の対象と見なされはじめたことを暗示するものであろう。

複合化技術の分野では、ニアネットシェイプ成形法(特に大型製品の)として数年前から知られている Lanxide Processの速度論的研究が報告されている[4][5]。このプロセスは、複合材料製

品のニアネットシェイプ成形法（特に大型複合材料製品の）として特徴ある複合化・成形プロセスであり、本開発が目指す方向と競合的立場にある。Lanxide Process は最近、セラミックス系複合材料の複合化プロセスにも展開しつつあり、日本での活動も活発化し始めただけに注目に値する。

ii. 超塑性、超塑性加工技術

塑性の分野では、高速超塑性現象を固体物理的観点ではなく、レオロジー的に表現し、その現象を解析した研究[11]がある。ここでは、熱間加工による組織微細化による高速超塑性の発現に対する液相の役割が述べられており、高速超塑性材料やプロセスの開発に示唆を与えている。

[1]:[B-2-1]-1	[4]:[B-2-3]-4	[7]:[B-2-2]-2	[10]:[B-2-5]-1
[2]:[B-2-1]-2	[5]:[B-2-3]-5	[8]:[B-2-3]-1	[11]:[B-2-4]-2
[3]:[B-2-1]-3	[6]:[B-2-2]-1	[9]:[B-2-3]-3	[12]:[B-2-3]-6

・文献タイトルは目次を参照

・所載誌は抄録の「出典」に記載してある。

B-2. 文 献 抄 録

[B-2-1] キャラクタリゼーション、強度／力学的特性

[B-2-1]-1a

タイトル	(和文)	不連続的に強化された金属基複合材料の低サイクル疲労			
	(英文)	Low Cycle Fatigue of Discontinuously Reinforced Metal Matrix Composites			
著者 (所属機関)	M. Levin and B. Karlsson (Chalmers University of Technology, Dept. of engineering Metals, Sweden)				
キーワード	Low cycle fatigue, Metal matrix composite, SiC particle, Saffil fibre, Fracture process, Surface crack				
図・表・写真・参考文献の数	図: 2	表: 1	写真: 1	参考文献: 11	抄訳者 斎藤尚文

AlおよびMg合金をマトリックスとする複合材の機械的性質については、この十年あまり色々と調べられて来た。しかし、金属基複合材料の低サイクル疲労に関しては、まだほとんど報告がない。そこで本論文では、二種類の金属基複合材料を用いて、その低サイクル疲労挙動を調べたので報告する。最初に今回使用した試料の作製法について簡単に述べる。

試料1は、熔融金属中にSiC 粒子を分散させた後に鋳造することで作製した(含有量は15 vol.%)。鋳造後に押出し加工を行い(押出し比は10:1)角材とした。この試料の組織写真をFig.1aに示す。粒子は部分的にポアを伴って凝集している。また、SiC 粒子よりも小さな介在物を含んだFe (1vol.%以下) も観察される。粒子は押出し加工を行ったために、押出し方向に配向している。粒子間隔は7.9~13.4 μm であった。

試料2は、高圧鋳造法によって作製した。この方法では、あらかじめプリフォームを作製するので、アルミナ短繊維 (Saffil) は二次元ランダムに配向している (Fig.1b)。繊維の含有率は20vol.%である。今回用いた繊維の平均径は80 μm であった。またFig.1bより、繊維は均一に分布していることがわかる。

これらの試料から押出し方向、または長さ方向に引張り試験片および疲労試験片を切り出した。試験はASTM E606 に準拠した(試験片のゲージ部の径は8mm)。試験前に、試験片に熱処理を施した。溶体化は530°Cに3h 保持後に冷水中で急冷することで行った。時効は170°Cで8h 行った。

Table 1 に引張り試験の結果を示す。複合化によって強度は向上することがわかる。しかし、

複合化によって延性は低下した。

Fig.3a,bに疲労試験の結果を示す。Fig.3aは、総ひずみ振幅 (total strain amplitude) と寿命の関係である。この図よりわかるように、マトリックスの方が複合材よりも疲労特性が若干すぐれている。ことに、繊維強化複合材 (試料2) は延性が低いため、高ひずみ領域での疲労寿命が低い。

Fig.3bは、塑性ひずみ振幅 (plastic strain amplitude) と寿命の関係である。この図よりわかるように、粒子強化複合材料は繰り返し塑性ひずみに対して最も大きな抵抗を持っている。

最後に今回用いた試料の破壊過程について述べる。マトリックス合金では、まず粗大な介在物の所でクラックが発生する ($N < N_f$)。このクラックは表面クラックとして観察される。また $N > N_f$ では粒界クラックが観察された (最大で 1mm^2 あたり3ヶ)。

SiC 粒子強化6061合金 (試料1) では、疲労寿命の約40%の所で最初のクラックが発生する。そしてそれ以降は、クラックの数が急速に増加する。クラックの起点は、粒子端 (塑性ひずみが集中する) および粒子が凝集した部分 (長いクラックの起点となる) である。クラックの長さは35~100 μm であり、 1mm^2 あたりのクラックの数は $N=N_f$ で10ヶを越える。また、この試料では、塑性変形領域の大きさは成長クラック前方の塑性領域よりも大きいので、弱い粒子が破壊する割合が増加する。

アルミナ短繊維強化6061合金 (試料2) では、疲労破壊の直前まで表面クラックは観察されない。クラックは均一に発生し、その90%以上は破損した繊維と関係している。繊維の破壊は、ひずみ方向と平行であり、繊維のずれは、ひず

出 典

Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.561

タイトル (英文)

Low Cycle Fatigue of Discontinuously Reinforced Metal Matrix Composites

み方向と垂直である。

Table 1. Tensile and fatigue properties of the materials studied.

Material	E (GPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_g (%)	σ_f' (MPa)	b	e_f' (%)	c
AA6061- matrix	71	300	330	7.4 ± 4	402	-0.044	21	-0.93
AA6061 Saffil	91	320	432	1.0 ± 0.15	456	-0.055	3.1	-0.61
AA6061- SiC_p	95	350	380	3.4 ± 1	464	-0.05	4.1	-0.58

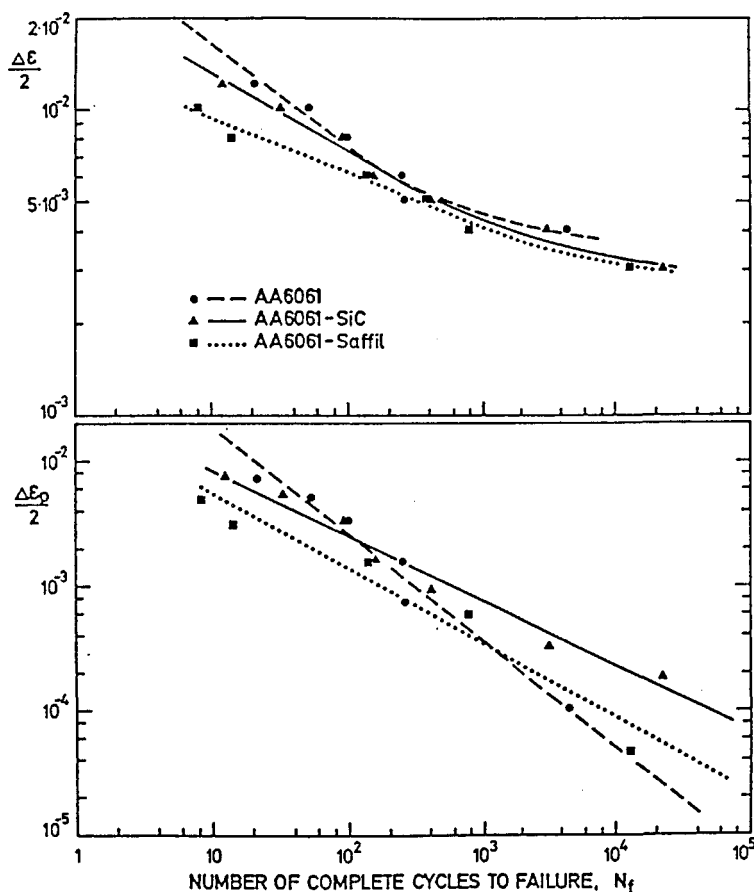


Figure 3 - Strain-life diagrams. a. Variation of total strain amplitude with the number of cycles to failure. b. Plastic strain amplitude versus number of cycles to failure.

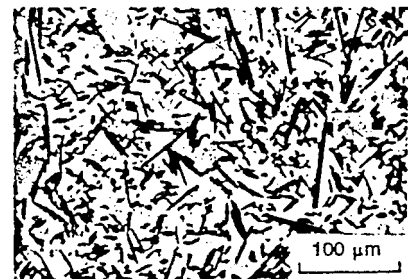
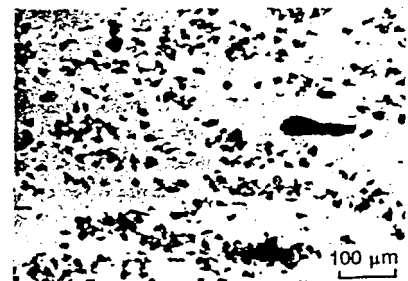


Figure 1 - Composite microstructures. a. AA6061 with 15 v/o SiC_p , horizontal direction corresponds to the direction of extrusion. b. AA6061 with 20 v/o Saffil.

本論文は、粒子強化アルミニウム合金と繊維強化アルミニウム合金について疲労挙動を調べたものである。複合化によって疲労寿命が低下するという結果は、今後の材料開発の際に考慮すべき点を示唆している。

(和文)		金属基複合材料の腐食挙動	
(英文)		Corrosion Behavior of Metal Matrix composites	
著 者 (所属機関)		S.L.Coleman, B.McEnaney, V.Scott and K.Stokes* (School of Materials Science, University of Bath) (*Admiralty Research establishment)	
キーワード	corrosion, metal matrix composites, carbon fiber, nicalon, saffile, SiC, aluminum alloys, galvanic corrosion, fabrication route, interface.		
図・表・写真・参考文献の数	図:0 表:3 写真:3 参考文献:3	抄訳者	馬 淵 守
(概要) この研究はアルミニウム基複合材料の腐食挙動を、強化材の影響、マトリックス成分の影響および製造方法の影響の観点から調べたものである。 本研究に用いた強化材は、カーボン連続繊維、ニカロン連続繊維、サファイア(アルミナ)短繊維、炭化ケイ素粒子である。また、マトリックスには、純アルミニウム、Al-7%Si-O、5%Mg(357)、Al-4、0%Cu-1、5%Mg(2124)を使用した。製造方法としては、溶浸法、スクイーゾキャスト法および粉末冶金法を用いた。 腐食実験には、単純な腐食(どぶづけ)試験とガルバニック腐食試験が行われた。腐食液には3、5wt%NaClが用いられた。光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡により腐食された領域の深さが測定された。また、透過型電子顕微鏡により強化材とマトリックスの界面状態が調べられた。 強化材の影響を調べた結果から、強化材が腐食挙動に大きく影響することが明らかにされた。腐食は、強化材の周囲に集中する。これは、腐食を抑制する効果のある表面酸化膜が強化材により不連続になるため、さらに、強化材によりガルバニック腐食が進行するためと考えられる。カーボン強化複合材料では特に著しく腐食は進行した。これは、強化材とマトリックスの界面に存在するAl₄C₃が原因と考えられる。 強化材の形態の違いも腐食挙動に影響を与えた。すなわち、短繊維、粒子強化複合材料では大きな違いは見られなかったが、これら不連続繊維強化複合材料と連続繊維強化複合材料では腐食挙動に違いが認められた。特に連続繊維強化複合材料では、繊維に沿って腐食が進行ことに大きな特徴があった。 マトリックスの成分も複合材料の腐食挙動に影響を及ぼした。すなわち、複合材料の腐食は、マトリックス中の第2相によって大きく		影響を受けた。特に、析出強化合金である2124アルミニウム基複合材料では、第2相とし(CuFeMn)Al₆, Al₂CuMgなどの金属間化合物が析出し、これら金属間化合物が腐食の進行を促進した。 製造方法によっても腐食挙動は大きく異なった。溶浸法で作製された複合材料の場合、バインダー相の存在によりポアができる。このポアが原因となり腐食が著しく進行する。このように溶浸法で作製された複合材料では著しい腐食の進行が見られる。 このように、複合材料の腐食挙動は、強化材の種類や形態、マトリックスの種類、製造方法に影響した。複合材料の腐食挙動の特徴は、強化材、第2相、特に金属間化合物の周囲に腐食が集中することにある。これらは、本質的には腐食の進行を抑制する作用のある酸化膜がこれらが存在するため不連続になることに起因している。また、カーボン強化複合材料のように強化材とマトリックスの界面にAl₄C₃が存在していると、このような界面生成物が腐食の進行を促進する。これは複合材料特有の腐食挙動と考えられる。	
出 典		Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.493	

タイトル (英文)

Corrosion Behavior of Metal Matrix composites

(図、表、写真)

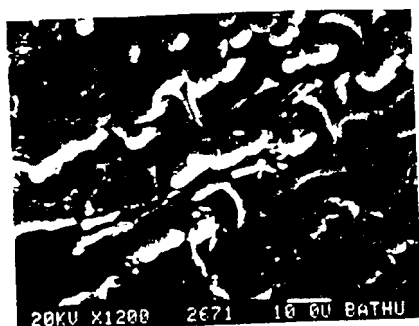


Fig.1. Corrosion at the fibre/matrix interface in squeeze cast 357-carbon after 3 weeks immersion.

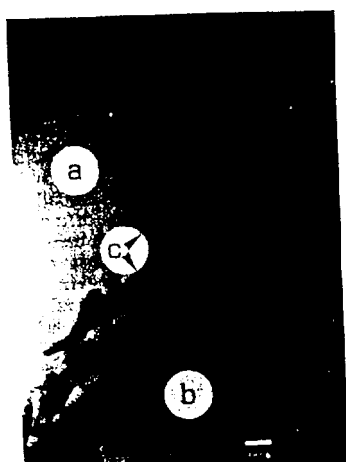


Fig.2. Aluminium carbide at the fibre/matrix interface in squeeze cast Al-carbon; a fibre, b matrix, c Al_4C_3

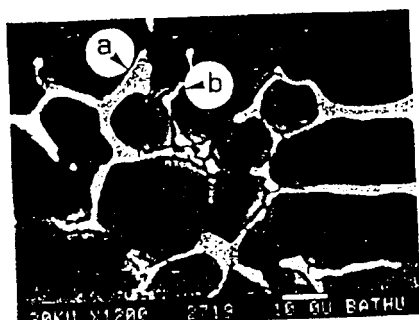


Fig.3. Preferential corrosion around $(CuFeMn)Al_6$ in squeeze cast 2124-carbon; a Al_2CuMg , b $(CuFeMn)Al_6$

Matrix	Reinforcement			Fabrication
	Type	Geometry	Diameter	
357	Carbon	cont' fibre 0/90	8 μ m	LMI
357	Carbon	unidirectional	8	SC
357	Nicalon	"	15	LMI
357	Saffil	100 μ m short fibre planar random	3	LMI
2124	Carbon	cont' fibre unidirectional	8	SC
2124	SiC	particle	3	PM

LMI: Liquid metal infiltration PM: Powder metallurgy
SC: Squeeze cast

Table 1. Details of the composite systems used in the investigation.

Couple	Current (μ A)	Corrosion Rate($mm.yr^{-1}$)
357-Carbon	465	5.0
357-Nicalon	72	0.8
2124-Carbon	320	3.6
Al-Carbon	260	2.8

Table 2. Results of galvanic tests on matrix/fibre couples.

MMC	Maximum Pit Depth (μ m)
357	45
357-Carbon	6000 (LMI) 300 (SC)
357-Nicalon	350
357-Saffil	35
2124	35
2124-Carbon	50
2124-SiC	40
Al-Carbon	150

Table 3. Maximum pit depth recorded after 3 weeks corrosion.

所見

複合材料の腐食挙動を色々な角度から調べた研究であり、複合材料の腐食挙動のポイントが明確にされている。

タイトル	(和文)	SiC繊維強化アルミニウム合金の疲労挙動と損傷に対する環境の影響			
	(英文)	Environmental Influence to the Fatigue Behaviour and Damage in SiC-Fibre Reinforced Aluminium Alloys			
著者 (所属機関)	K.Schulte(Technical University Hamburg, Hamburg, Germany), K.Minoshima (Kyoto University, Kyoto, Japan)				
キーワード	SiC fibre, fibre reinforced aluminium, fatigue behavior, tensile test, corrosion fatigue, immersion test, corrosion damage, NaCl solution				
図・表・写真・参考文献の数	図: 1	表: 1	写真: 4	参考文献: 2	抄訳者 中西 勝

加圧鋳造法によって作製したVf55%のSi-Ti-C-0連続繊維 (Tyranno) 強化 1070純アルミニウムを用い、疲労挙動と損傷に対する環境の影響を調べた。以下に実験方法を述べる。使用した複合材中では繊維どうしの接触を避けるため、平均径 $0.27\mu\text{m}$ のSiC粒子が繊維のまわりをとりまいている。試験片形状は丸棒で、直径3.5mm、ゲージ長さ4mmのものと直径3.45mm、ゲージ長さが5mmのものを用い、荷重方向が繊維に平行なもの (L試験片) と繊維に垂直なもの (T試験片) の2方向に加工した。試験片の表面は、加工による表面の損傷領域をとり除き、また表面粗さの結果への影響を避けるため、#1500 までエメリー紙で磨いた後精密に研磨した。応力比Rが0.1 (引張-引張疲労) とRが-0.1 (引張-圧縮疲労) の疲労試験と、引張試験・圧縮試験をサーボ油圧疲労試験機を用いて行った。疲労試験は実験室空気中で1~10Hzの応力サイクル周波数で行い、腐食疲労試験は3.5%NaCl溶液中で25℃で0.1Hzの応力サイクル周波数で行った。腐食疲労試験では、試験片表面は、腐食を避けるために、中央の5mmの長さの部分を除いてシリコン樹脂でコーティングした。複合材の耐食性を調べるために、室温 (約23℃) で3.5%NaCl中で浸漬試験を行った。試料表面は精密に研磨し、破面と破断した試料の断面は走査型電子顕微鏡によって調べた。

実験により、以下の結果が得られた。Table 1 に複合材のL・T両試験片の引張および圧縮特性をまとめた。マトリックス単体の特性は、弾性率が69GPa、引張強さが約59MPa、破断伸びは約25%である。Figures 2b, 2cにNaCl溶液に24時間と72時間浸漬した複合材の試料表面を示す。24時間の浸漬でさえ、繊維とマトリックスの境界に集中する腐食損傷が観察された。72時間の浸漬後は、マトリックス金属の激しい溶解がおり、それは深いところより気液界面付近で激しかった。溶解が繊維方向に優先的に起こっているところでは、孔食が観察された。一般的には純アルミニウムは、不動態皮膜が表面に形成されるため、腐食に対しては強いが、Tyranno/Al複合材は耐食性に劣っていた。その理由として、まず

この複合系では、一種のSiC繊維であるTyranno繊維が半導体であり、それがアルミニウムマトリックス中でカソードの作用をして、マトリックスと繊維のガルバニック腐食につながったということがある。2番目に、繊維とマトリックスの熱膨張係数の差によって、製造時に生じた激しい残留応力が複合材中に存在し、それは、腐食に対して活性な場所が多く存在することを意味する。表面に形成された不動態皮膜を一度溶液中の塩素イオンが破ると、激しい溶解が起こり得る。マトリックスと繊維の間のガルバニック腐食などの他に、複合材の腐食挙動には酸素減少反応が大きな役割をはたしている。これは、マトリックスの溶解が深いところより気液界面付近で激しかったためである。気液界面近くでは、深い場所に比べて溶解した酸素の濃度が高い。

Figure 4に、大気中と3.5%NaCl溶液中の複合材のS-N曲線を示す。L試験片では、疲れ強さはNaCl溶液中の方が大気中よりもわずかに小さいが (Fig. 4a)、しかし、T試験片の場合、より大きい腐食疲れ強さの減少が見られた (Fig. 4b)。腐食疲労の破面観察では、L試験片の場合には、3.5%NaCl溶液中の単体のアルミニウム合金の腐食疲労のような破面の腐食がみられた。興味深いことに、腐食による生成物は、特に折れた繊維の表面に付着し、繊維がカソードの作用をしていることを示している。T試験片の破面にはむき出しの繊維があり、クラックが繊維とマトリックスの境界で成長したことを示している。腐食疲労のクラックは、トンネルのようなクラックの経路を形成して繊維の方向に優先的に成長し、高度に加速されたクラックの成長を示している。単体の金属の腐食疲労クラックの成長は、クラック先端での溶解や、応力腐食割れとactive path corrosion型の応力腐食の動的効果の重なり等によって加速される。今回用いたTyranno/Al 複合材では、3.5%NaCl溶液中での耐食性の悪さからわかるように、クラック成長の加速は主にマトリックス金属の溶解によって生じた。応力腐食割れの効果は、この複合系のマトリックス材が応力腐食割れに鈍感な純アルミニウムなので無視し得る。

タイトル (英文)

Environmental Influence to the Fatigue Behaviour and Damage in SiC-Fibre Reinforced Aluminium Alloys

Table 1 Mechanical Properties of Tyranno/Al

	[0] Specimen		[90] Specimen	
	Tension	Compression	Tension	Compression
σ_B (MPa)	867	1605	167	204
ϵ_B (%)	0.95	1.77	1.31	7.80
E (GPa)	120+10	118	101	90

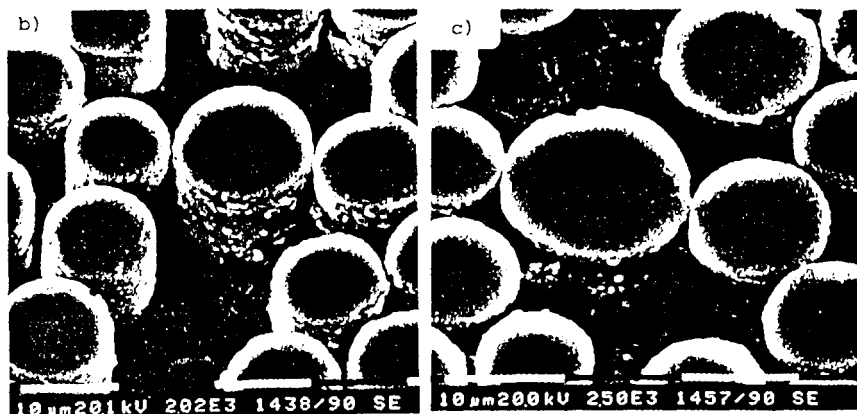
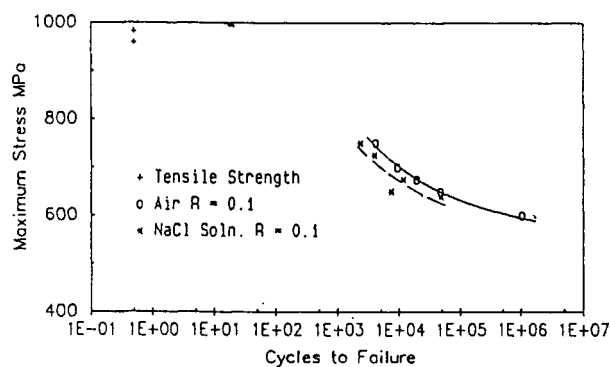
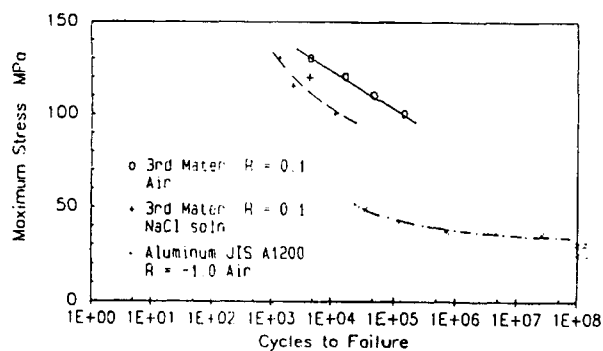


Fig 2b SEM micrograph of the specimen surface immersed in 3.5% NaCl solution for 72 h near liquid/gas interface

Fig 2c As 2b, but far from the liquid/gas interface



a) longitudinal specimen



b) transverse specimen

Fig 4 S-N curves in a 3.5% NaCl solution

本研究は、軽量で高強度を示すSiC長繊維とアルミニウムの複合材料という非常に実用的な材料を対象とし、まだ解明が進められていない疲労挙動やそれに対する環境の影響を調べたもので、さまざまな環境下での複合材の実用化を大きく促進するものである。

【B-2-2】複合化プロセスと性質

【B-2-2】-1a

(和文)	繊維強化アルミニウム合金の最適熱処理と引張性質の向上				
タイトル (英文)	Heat treatment optimisation and improvement of tensile properties of fibre-reinforced aluminium alloys				
出典	Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.773				
著者 (所属機関)	F.D,N.G,M.G.B,A.B.M (University of Surrey - Guildford Surrey - Great Britain ,Universidade do Porto - Porto - Portugal)				
キーワード	Al-5%Cu-0.5%+Ti,squeeze casting,binder,solution treating,critical temperature,G.P.zones age-hardening				
図、表、写真、参考文献の数		図:8 表:2 写真:2 参考文献:11		抄訳者	彦坂武夫
金属基複合材料に適用されるT6熱処理は、微粒子複合材とモノリス材では異なっている。溶体化処理と時効硬化のメカニズムを理解することにより、金属基複合材料での適切な熱処理を見い出すことが出来る。さらに個々のマトリックス組成によっても熱処理は異なる。本論文は、マグネシウム量の異なったAl-5%Cu-X%Mg-Ti合金とδ-アルミナ繊維プリフォームを用いて、スクイズ鑄造により製造した複合材料での組織解析による最適熱処理と引張強度特性について検討し、さらにプリフォームバインダーの影響についても調べている。			コース硬さ変化によって調べた。(図2、3、4)140℃では、マトリックスの硬さは普通に増加し10時間後に安定した。複合材は、25~30時間後にHv190で安定した。180℃では、複合材は5時間、Hv140で安定し、15時間後に著しく減少した。200℃では、マトリックスに見られた硬化変化なく、複合材は5時間後にピークに達した。ピーク後すぐに低下した。これらのデータから臨界温度が存在していることが明らかとなった。臨界温度以下の時効硬化は、G.Pゾーンの形成を早める。臨界温度以上では、G.Pゾーンを無くすし、時効硬化は転移の形成により早められる。それらは不強化マトリックスより複合材で多く、複合材の早い硬化により説明された。		
繊維強化複合材料の特色のいくつかは、液相と繊維クラスターに似た共晶とビレットの底中におけるマクロとミクロの偏析である。強化繊維中のSiは、マトリックスによって液相と反応して抽出される。サフィール繊維では、4%のSiO ₂ 含有されている。			繊維強化したAl-5%Cu-0.5%Mg+Tiの引張結果は失望させたが、マグネシウムは重要な強度パラメーターである。ここではマグネシウムの凝集を考慮して2%と決定した。		
マトリックス組成の界面反応の影響とこの界面の性質は、機械的性質を決定付ける。この結果低い融点の共晶を形成し、溶体化処理中に焼失させてしまう。そのような焼失は、マトリックスの物性値を破壊的に低下させる。			熱処理性は、高いマグネシウム量であれば、溶体化処理で改善することができた。470と480℃に変化させた溶体化処理では、差は無かった。180℃での焼入れは、140℃より非常に早い。ピークは10時間後に到達した。しかしその硬さはその後減少した。		
繊維強化したAl-5%Cu-0.5%Mg+Tiの場合、Siは溶体化処理中の繊維とマトリックス中の液相との反応によって除去される。これらは、ビレット底部で発生するファイバークラスターに似た共晶Al/Si/Al ₂ Cu、Al/Si/Al ₂ Cu/Mg ₂ Siが観察された。それらの融点は、509、500℃である。何とかして焼失を避けるため、熱処理温度を変化させ、危険がない515℃を見い出した。強化物近傍の共晶の凝集は、溶解温度に達する以前に固体中への拡散によって減少した。			表2に2%Mgで得られた引張特性の結果を示す。Al-5%Cu-2%Mgのマトリックスは、Al-5%Cu-0.5%Mgより弱い。それにもかかわらず、2%マグネシウムを含有した合金での繊維強化は、非常に良い結果が得られた。耐力は、約400MPaである。マグネシウムの添加は、繊維の濡れ性と材質特性の増加を強めた。		
溶体化処理後の焼入れ性は140、180、200℃の3種類の温度で試み、ビ			Al-Cu合金は、0.5%Mgより2%Mgの方が優れた組織が得られる。それは、優れた等軸晶ゾーンがビレット全体に生じている。マグネシウムは、繊維の濡れ性を増加させるだけでなく、チタンと同様にマトリックスを微細化する。		
			Al-Cu合金では、マグネシウムの存在は不可欠である。		

タイトル

Heat treatment optimisation and improvement of tensile properties fibre-reinforced aluminium alloys

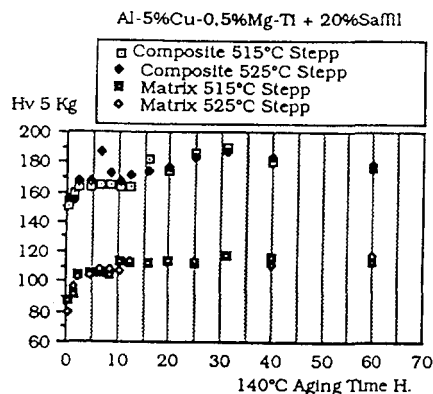


Fig 2

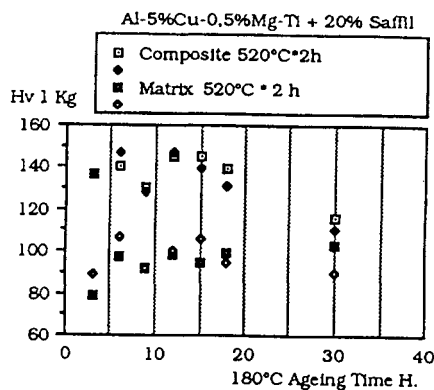


Fig 3

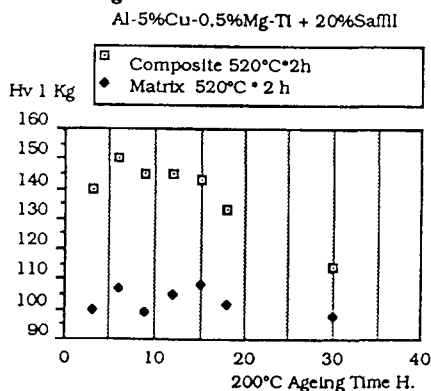


Fig 4

Matrix	Treatment	Fibers /binder	Rm (MPa)	RO,2% (MPa)	RO,02% (MPa)	E (GPa)	A%
Al-5%Cu 2%Mg Ti	T6 5h at 470°C Water quench 8h at 180°C	Matrix	320	226	182	71	6.33
		SaMII / SiO ₂	458	416	297	90	0.35
		SaMII / Low SiO ₂	446	384	285	92	0.55
	T6 5h at 470°C Water quench 5h at 180°C	SaMII/ Low SiO ₂	430	346	324	88	0.75

Table 2

所 見

本論文は、複合材料でのMg組成が熱処理性に及ぼす影響について、組織及び機械的性質の両面から詳細に調べている。当該研究においてもT6熱処理を施して強化するため、非常に参考となった。

(和 文) タイトル	溶湯含浸法によるアルミニウム複合材料の製造における材料損傷
(英 文)	AN OVERVIEW OF THE DAMAGE EFFECTS RELATED TO THE PROCESSING OF ALUMINIUM MATRIX COMPOSITES BY LIQUID INFILTRATION
著 者 (所属機関)	Y.Lepetitcorps, J.M.Quenisset, T.Stephenson (Universite de Bordeaux) G.Leborgne, M.Barthole, Y.Rouaux and R.Moore (PSA Etudes et Recherches)
キーワード	squeeze casting, infiltration, alumininum matrix composite, preform, fiber/matrix interaction, spinel interphase, binder, aging response
図・表・写真・参考文献の数	図: 4 表: 3 写真: 0 参考文献: 5
抄訳者	都筑隆之

溶湯含浸法によるアルミニウム複合材料の製造においては、マトリックス偏析、繊維バインダーと溶湯との反応、過大含浸圧力による繊維の損傷等、多くの特性低下因子があり、それが相互に影響し合って、健全な材料を得ることを非常に難しくしている。

本論文では強度低下につながる因子としてマトリックス組成、バインダーの化学的性質、溶湯含浸圧力等を取り上げ、これらの強度特性に対する影響と条件適正化のための考え方について概要を述べている。

マトリックス組成の影響で最も注意すべき事は、マトリックス中のMgと繊維との反応による脆いスピネル相の形成とそれに伴う固溶Mgの減少である。Table 1 はCuとMgのスピネル形成傾向の比較、Fig.1 はマトリックス組成及び温度による界面反応潜伏時間の変化、Fig.2 はスピネル形成に伴うMg濃度の変化を示しており、これらの基礎データから、複合材料製造の溶湯含浸条件ではMgをむマトリックス材は直ちに繊維と反応することが判る。Fig.3 は溶湯含浸によって製造した複合材料のマトリックス中のMg量変化であり、高Mg組成の材料(a) では溶湯が含浸して行く間に反応が生じるため、材料のボトム側でMg濃度が低くなっている。低Mg組成の場合(b) には繊維/マトリックス界面反応に潜伏期があるため、溶湯含浸後にはMg濃度の低下は認められないが、繊維/マトリックス界面反応は熱処理中にも生じるため、熱処理後にはMg濃度が大幅に低下する。

マトリックス中のMgはこのように極めて反応性が高い

ことから、脆化相を形成したり、時効析出元素としては利用できないという問題を有しているが、それと同時に繊維/マトリックスの界面接合強度を確保するのに極めて重要な役割を果たしている。

マトリックスとの反応に関与しているのは繊維だけでなく、プリフォームの製造に用いるバインダーの影響もかなり大きい。Fig.4 はバインダーとしてアルミナ及びシリカを用いた場合のマトリックス中のMg及びCuの濃度変化を示している。シリカバインダーを用いた場合には材料のボトム側でMg濃度の大幅な低下が生じており、シリカバインダーの反応性が高いことが判る。Table 2 はバインダーによる複合材料強度の違いを示しており、反応性の高いバインダー（シリカ）を用いると、繊維/マトリックスの界面接合に必要なMgがバインダーとの反応によって減少するため、反応性の低いバインダーを用いた場合に比べて強度が低くなる。

プリフォームは浸透性や濡れ性が低いことから、溶湯含浸にはかなりの圧力が必要であり、解析によれば、その圧力（通常 5～10MPa）では繊維は容易に破損する。しかし、繊維の長さは臨界アスペクト比以上であれば良いため、繊維の破損はそれほど大きな問題ではなく、高圧含浸によるプリフォーム全体の変形や繊維含有量の不均一化のほうが重大な問題である。Table 3 は溶湯含浸圧力の複合材料強度への影響を示しており、マトリックス中のMg量が少ない場合には、良好な繊維/マトリックス界面接合を得るのに高い含浸圧力が必要となる。

Alloy composition (atomic %)	Interphase Composition	Ea/2(kcal/mol)
Al (99.5 %)	α -Alumina	53.5
Al 3 % Mg	MgAl ₂ O ₄ spinel phase	11
Al 3 % Cu	α -Alumina	49.4
Al 10 % Mg	Mg Al ₂ O ₄ + MgO	15.1
Al 10 % Cu	α -Alumina + small amount of Cu Al ₂ O ₄	73.9
Al 4.5 % Mg 4.5 % Cu	MgAl ₂ O ₄ Spinel phase	8

Table 1 : chemical reaction between silica rods within liquid aluminum based matrices according to the following experimental conditions :
670 < T(°C) < 800 et 0 < duration < 30 min

Alloy composition (atomic %)	Interphase Composition	Ea/2(kcal/mol)
Al (99.5 %)	α -Alumina	53.5
Al 3 % Mg	MgAl ₂ O ₄ spinel phase	11
Al 3 % Cu	α -Alumina	49.4
Al 10 % Mg	Mg Al ₂ O ₄ + MgO	15.1
Al 10 % Cu	α -Alumina + small amount of Cu Al ₂ O ₄	73.9
Al 4.5 % Mg 4.5 % Cu	MgAl ₂ O ₄ Spinel phase	8

Table 1 : chemical reaction between silica rods within liquid aluminum based matrices according to the following experimental conditions :
670 < T(°C) < 800 et 0 < duration < 30 min

出 典 Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.667

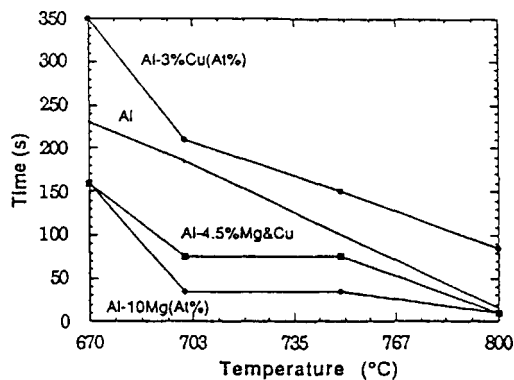


Fig. 1 : Extrapolated incubation periods for the reaction of SiO_2 with various aluminum alloys. (670-800°C) /2/.

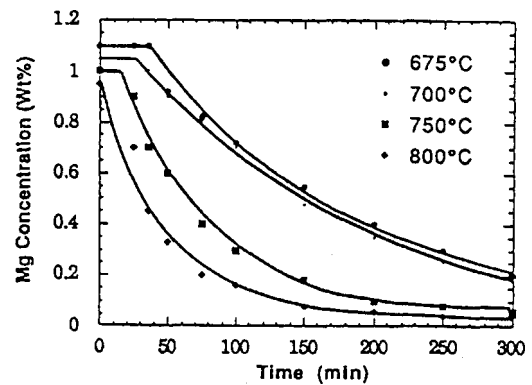


Fig. 2 : Mg loss related to spinel formation in Al-Mg/ Al_2O_3 composites /3/.

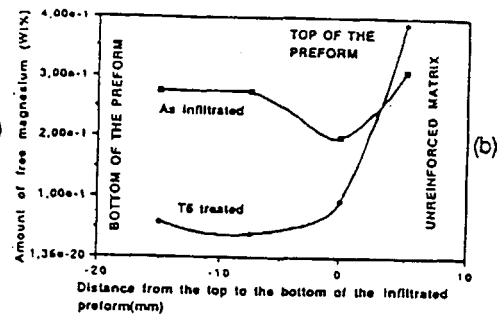
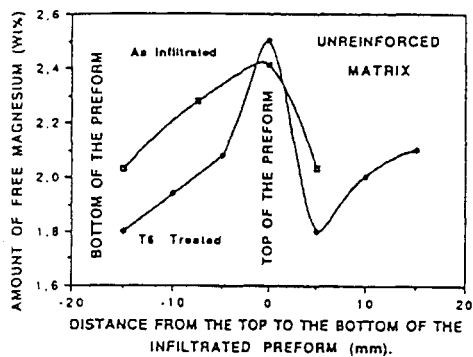


Fig.3: Chemical distribution of free magnesium within the preform :
(a) Al-7Si-2.2Mg, (b) Al-7Si-0.3Mg original Matrices

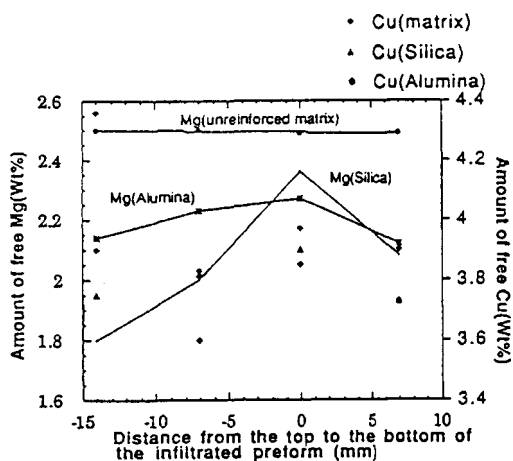


Fig. 4 : chemical distribution of the free magnesium and copper within the preform ($V_f = 20\%$), Al-5Si-4Cu-2Mg original matrix (as infiltrated) silica and alumina binders.

Alloy Composition	Unreinforced matrix	MMC Silica binder(20% fibres)	MMC Alumina binder(20% fibres)
Al-5Si-4Cu	321	337	381
Al-5Si-4Cu-1Mg	342	415	428
Al-5Si-4Cu-2Mg	338	404	439

Table2 : UTS (MPa) of materials in the Y93 conditions versus the amount of the of magnesium tested at room temperature showing the influence of the binder chemical composition.

Alloy	Alloy	Pressure of solidification (MPa)		
		50	100	140
Al-5Si-4Cu-1Mg (Alumina binder)	CMM (20% V_o)	345	349	340
		328	397	428
Al-5Si-4Cu-2Mg (Silica binder)	Alloy	329	334	337
	CMM (20% V_o)	415	428	403

Table3 : UTS(MPa) of the materials in the Y93 conditions versus the pressure of solidification showing the influence of the binder chemical composition.

所見:

多くの因子が複雑に影響する溶湯含浸プロセスを、個々の因子に関する基礎研究データに基づいて検討している点が大いに興味深い。

[B-2-3]複合化プロセス

[B-2-3]-1a

タイトル	(和文)	アルミナ短繊維強化アルミ合金の鍛造
	(英文)	Forging of Short Alumina Fibre Reinforced Aluminium Alloy
著 者 (所属機関)	G. Durrant, V. Scott, S. Clift, R. L. Trump* (University of Bath-School of Materials Science-Claverton Down Bath BA2 7AY - Great Britain, *DRA-Maritime Division-Are-Holton Heath Poole Dorset-Gret Britain	
キーワード	forging, short alumina fibre reinforced aluminium alloy, commercially pure aluminium aluminium-7%silicon alloy, liquid metal infiltration, flow characteristics, fibre breakage aspect ratio, flexural strength, calculated composite strength	
図・表・写真・参考文献の数		図：7 表：0 写真：1 参考文献：3
		抄訳者 河合 真
【概 要】 1. 緒言 金属基複合材料は優れた強度と剛性を提供するが、適用は限られていた。これは、主に、製造コストが高いことと最終部品への加工が困難なことに起因している。 ニアネットシェイプの鍛造加工プロセスは生産性を改良することが可能である。 本論文では、アルミナ短繊維強化アルミ合金の組織と性質に及ぼす鍛造加工の影響について報告する。 2. 実験方法 マトリックス合金は、工業用純アルミ (LM0) と Al-7% Si (LM25) の2種類で、20% のアルミナ短繊維 (Saffil, ICI Ltd.) で強化されており、溶融金属含浸法で製造されている。円筒状の直径25mm高さ10mmの試験片は、Fig. 1に示すように、底面が繊維の配向とおおよそ平行となるように機械加工されている。 この試験片に潤滑なしで12%までの圧縮塑性変形を与えた。この時の実験温度はLM0/Saffil では20～625℃、LM25/Saffilでは20～585℃で行った。 25×4×1mmの試験片を加工し、4点曲げ試験を室温で行った。組織観察は光学顕微鏡、SEM、TEM で行い、繊維は圧縮試験片中心部の5×5×5mmの領域から、3M の水酸化ナトリウム溶液に3日間浸して抽出し、SEMを使って少なくとも300本以上の測定からアスペクト比を求めた。 3. 実験結果 3.1 塑性流動特性 2つの複合材料の圧力と歪みの関係をFig. 2aと2bに示す。どちらも、同様の傾向を示し、おおよそ直線的に上昇した後、最大値に達しその後は減少する。温度が高くなるのにしたが、変形圧力は減少し、例えばLM25/Saffilの10%歪みでは、350℃では100MPa、550℃では30MPaであった。2つの複合材料では、LM0/Saffilの方が変形圧は小さい。 3.2 曲げ強さ 圧縮変形を受けていない材料の曲げ強さはLM0/Saffilで240MPa、LM25/Saffilでは370MPa であった。曲げ強度		
に与える変形温度の影響をFig. 3 に示す。室温で変形したものは強度が低くなり、LM0/Saffil で 180MPa、LM25/Saffilでは240MPa となる。変形温度を上げていくと、変形していない複合材料の曲げ特性に近づき、LM0/Saffilで625℃では250MPaとなる。 3.3 ミクロ組織 供試材として受け入れた複合材料は、製造時に繊維が損傷した証拠も見受けられず、繊維の大部分は円筒軸に対してほぼ垂直な面上でランダムに分布している。 これに対して、すべての変形させた複合材料では、かなりの繊維の損傷が認められる。 変形させていない複合材料の繊維は、LM0/Saffilで31.5 の平均アスペクト比を有し、LM25/Saffilは22.4であった。変形後のLM25/Saffil 中の繊維の損傷状況を調査したところ、20℃、500℃、共晶温度以上の585℃で繊維の損傷が認められた。 Fig. 6に平均アスペクト比と変形温度の関係を示す。 4. Discussion 4.1 繊維の損傷 繊維のアスペクト比の測定から、12% の変形で繊維の損傷がおこることが認められた。室温の変形では、平均アスペクト比は、LM0/Saffilの場合31.5から6.5に、LM25/Saffilの場合22.4から3.8 に降下する。より高い温度では繊維の損傷の程度は顕著に少なくなる。 このことは、低い温度領域ではマトリックスの塑性流動応力が高く、繊維の損傷はマトリックスを通しての荷重伝達によるのに対し、高い温度領域では繊維と繊維の相互作用で繊維の損傷が起こる。 4.2 曲げ強さ D. Hullのアスペクト比の分布を考慮した複合材料の強度を求める式で、複合材破断時のマトリックスの応力を未複合材の応力歪み線図から、LM0で50MPa、LM25で110 MPaと見積もると実験値よりかなり小さく、LM0で160MPa LM25で260MPaと仮定すると実験値と良く一致する。 この結果をFig. 8に示す。		

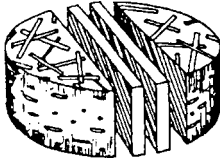


Fig.1 Fibre alignment and sectioning for four-point bend tests.

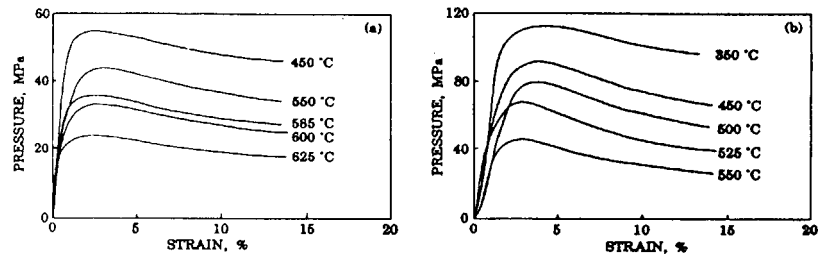


Fig.2 Deformation pressure versus true strain for (a) LM0/Saffil and (b) LM25/Saffil.

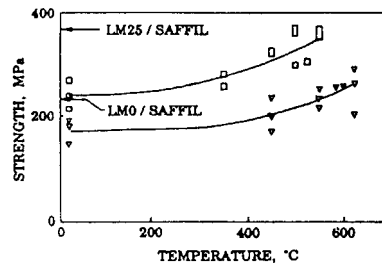


Fig.3 Flexural strength as a function of deformation temperature.
 ∇ LM0/Saffil $\square$ LM25/Saffil
 Undeformed values indicated by arrows.

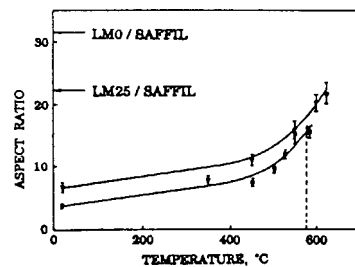


Fig.6 Mean fibre aspect ratios
 ∇ LM0/Saffil $\blacksquare$ LM25/Saffil
 (---) Al-Si eutectic temperature
 Arrows indicate undeformed values.

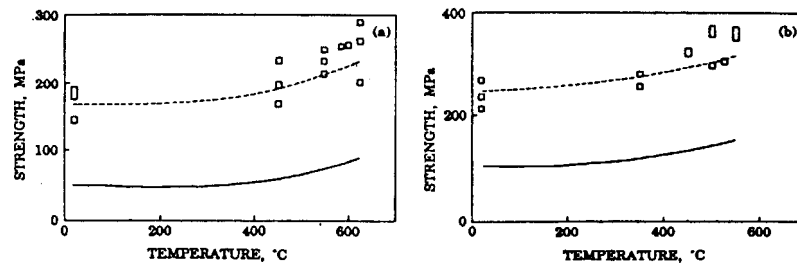


Fig.8 Flexural strength. $\square$ Experimental data
 (a) LM0/Saffil (—) $\sigma_m' = 50$ MPa (---) $\sigma_m' = 160$ MPa
 (b) LM25/Saffil (—) $\sigma_m' = 110$ MPa (---) $\sigma_m' = 260$ MPa

所見

アルミナ短繊維強化アルミ合金の鍛造加工について、繊維の損傷に注目して実験されており、高温での鍛造では繊維の損傷も少なく曲げ強さも優れている。また、曲げ強さにおける実験値と計算値の比較から、複合材マトリックスの強度は複合化していないマトリックス材料強度より優れていると考察している点が興味深い。

タイトル	(和文)	炭素繊維で強化したAl-Siマトリックス複合材プリホームの製造			
	(英文)	Manufacturing of Al-Si Matrix Composites Preforms Reinforced by C-fibres			
著者(所属機関)	S. Pelletier, M. De Sanctis, J. MASSOL, Y. Bienvenu, H. Vincent, C. Vincent (Centre des Matériaux P.M. Fourt-ENSMP-Enceinte SNECMA RN7BP87-91003 Evry Cedex-France)				
キーワード	carbon fibre reinforced aluminium, reactive C.V.D, carbides, fluxing, infiltration process fluoride deposit, physico-chemical observation, monofilament, wires preforms				
図・表・写真・参考文献の数		図: 0	表: 3	写真: 3	参考文献: 3
		抄訳者	河合 真		
【概要】 Introduction ホットプレスで板や管にする炭素繊維で強化したアルミマトリックスのプリホームを連続して製造することは、長繊維のMMC構造を得る比較的経済的な方法である。複合材料を作製するのに2つの原因で問題が起こる。1つは、液体のアルミに強化材が濡れにくいこと、もう1つは、金属と繊維間の反応でカーバイドAl_4C_3を生成し繊維を脆くすることである。 この論文では、連続ワイヤーの開発について記述するとともに、これら2つの問題について言及する。 ELABORATION 1. R. C. V. D. coatings 炭素繊維はToray-Soficarで製造されたT300 (6000モノフィラメントの束、直径7.2μm)を使用した。 University of Lyonで開発されたRactive C.V.D. とよばれる独自の方法で、この方法では、各々のフィラメントにSiC, TiC, B_4Cの薄くて粘着性の良い炭化物を大気圧中で連続的にコーティングできる。 炭素繊維は水素と金属の塩化物のミックスガスと次式で反応する。 $MCl_x(g) + x/2 H_2(g) + C(fib) \rightarrow MC(s) + x HCl(g)$ エスカとオージェ分析では、Si, Ti, Bの厳密な炭化物でなく、SiO_xC_x, TiC_xO_y, TiO_2, BNを含むことが明らかとなった。コートされた繊維の機械的性質をtable 1に示すがコートしていない繊維より劣っている。 2. K_2ZrF_6 treatment 100°CのK_2ZrF_6飽和水溶液中へ浸漬し、100°Cで1時間乾燥する。L. C. S., University of Bordeaux によって提案されているこのフラックスの使用でアルミとの濡れを促進する。たぶん、溶融アルミの表面にあるアルミナ層と堆積物との界面で発熱反応が起こっている結果で、S. Schammらの提案する反応による。$AS13/K_2ZrF_6$混合物の発熱効果は合金の融解潜熱を遙かに越えるものである。 3. Discontinuous infiltration process 処理した繊維はアルミ管の中で600°Cに予熱され、管の端を浴中につっこんでもう一方で真空にすると圧力 差が生じる。共晶Al-Si合金のAS13が、低い融点(575°Cと良好な流動性のため本研究で選択された。溶融合金と繊維の接触時間は約2分である。 フッ化物なしでは、炭化物のコーティングがあっても炭素繊維の束に含浸していない。しかし、K_2ZrF_6処理を行った場合は十分に含浸し、K_2ZrF_6の最小量はCTiCでは0.1mg/cm²、炭化物コーティングなしでは0.6mg/cm²、CSiCでは0.1mg/cm²であった。 連続ワイヤーの製造システムとして、我々はCTiC+K_2ZrF_6+AS13W0を選択した。 4. Continuous Process 溶融合金浴中を連続的に炭素繊維の束を引っ張り、ワイヤーを作ることに成功した。製造条件は合金浴の温度650~700°C、引き抜き速度9~75m/h (接触時間で10s~1min)、K_2ZrF_6はDiscontinuous processより高く最小0.25mg/cm²であった。 Physico-Chemical Observation Discontinuous processで作成したサンプルをTEM, X線分析で観察したところ、繊維マトリックス界面には、Si_2Zr, (Al, Si)ZrとAl_4C_3炭化物が認められ、そのうえ、アルミのマトリックスには酸化物、フッ化物、ガス気泡とAl_2O_3も認められた。 Tensile Test Results 1. Monofilament strength メタルマトリックスの含浸後の繊維をテストするために、NaOHでメタルマトリックスを溶かして引張試験した結果をtable 2に示す。K_2ZrF_6処理は繊維の強度に影響しない。T300繊維にTiCコーティングした繊維は、TEMの観察とこの引張試験から溶融アルミの攻撃を受けることが分かる。 2. Wire preforms strength 2つの条件でアルミを含浸したワイヤーの引張強さの測定結果をtable 3に示す。 破面はフラットで脆い挙動を呈し、金属間化合物と炭化物の生成が比較的低い引張強さの1つの原因で、マトリックスのAS13の脆さも影響している。					

Table 1: fibre characteristics (L.P.C.M. source, gauge length 2 cm).

Fibres	σ_r MPa	E GPa	m Weibull	CTE ($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
Cr300	3150	210	6.9	
Cr1c	2100	208	5.5	5.5
Cs1c	2650	210	3.2	3.8-5.8
Cb4c	2650	210	4.7	5.7

Table 2: monofilament tensile tests (C.d.M. source, gauge length 2 cm, cross-head speed 5mm/min).

Fibres & treatments	$\bar{\sigma}$ MPa	σ (Pr 0.5) MPa	σ m cal. MPa	m Weibull	number of tests
Cr300	2679	2602	2675	6.5	41
+0.3mg/cm ² K2ZrF6	2395	2626	2595	6.1	61
+0.5mg/cm ² K2ZrF6+AS13 disc. proc.	1051	1060	1050	3.8	57
Cr1c+ 0.25 K2ZrF6	1809	1819	1810	4.7	49
+AS13 disc. process	1466	1469	1472	2.8	49
cont. proc. 14m/h	1385	1385	1389	2.7	55
75m/h	1442	1385	1585	2.6	54

Table 3: wire preform tensile tests (gauge length 5 cm, cross-head speed 6mm/min, average values on 8 tests).

Elaboration conditions	σ_r MPa	Sections mm ²	Vf %
Cr1c + 0.25mg/cm ² K2ZrF6 + AS13 / 38m/h	263	0.87	28
Cr1c + ~1mg/cm ² K2ZrF6 + AS13 / 9m/h	320	0.57	43

所見

炭素繊維で強化したアルミマトリックスの複合材料の製造をめざし、濡れ性及び界面の反応を改善するために、R. C. V. D. とK₂ZrF₆処理などの複合化前処理について記述されており興味深い。しかし、これらの処理によって化合物の生成等の新たな問題が生じている。

(和文)	鍛造によるマグネシウム基複合材料の成形					
タイトル (英文)	Forming of magnesium matrix composites by forging					
出 典	Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.665					
著 者 (所属機関)	J.S,K.U.K (Institut fur Werkstoffkunde und Werkstofftechnik-TU Clausthal Agricolastr.6-3392 Clausthal-Zellerfeld-Germany)					
キーワード	magunesium matrix composite, preforme, forging, squeeze cast, alumina short fibre ,segregation					
図、表、写真、参考文献の数	図: 6	表: 0	写真: 3	参考文献: 4	抄訳者	彦坂武夫
マグネシウム基複合材料の鍛造は、低コストのニアネット加工によって製造される。鍛造における問題は、強化繊維の損傷と温度上昇による基地との反応である。そのため良好な特性を得るには、適切な鍛造条件を用いることが重要である。本論文は、鍛造条件におけるアルミナ繊維、基地界面の反応、そして変形に伴う繊維の損傷及び組織と機械的性質について論じている。		そして繊維の破壊が少ない結果をもたらした。鍛造複合材料の良い機械的性質は、450℃でもって得ることができる。φ0.16～0.35の高い変形度合の増加は、高い耐力と305 GPa以上の引張強さへと導く。ところが、破壊伸びは、1%より少ない結果を示した。				
マグネシウム複合材料は、アルミナ短繊維20%のプリフォームにマグネシウム合金を含浸するスクイズ鋳造によって製造された。この複合材は鍛造により10、100mmに中間加工された。鍛造条件の影響は、430～470℃の範囲で試験した。最終的にニアネットシェイプにより、スプリング保持キャップを成形した。		鍛造複合材料の加熱温度における問題は、マトリックス／繊維界面で合金化された偏析である。また、時効硬化促進による完全なマトリックスの強化効果は得られなかった。				
スクイズ鋳造状態の組織は、平たくランダムに分散している繊維によって特徴される。繊維／マトリックス界面では化学反応が見られず、繊維の損傷がないことが明らかである。鍛造状態での組織は、400℃と低い鍛造温度では繊維の破壊が非常に多い。繊維のアスペクト比は、約3で繊維強化効果を強く減じる。高い鍛造温度470℃では、マトリックスの十分な流動性と繊維の損傷防止が図られた。		200℃における引張試験は、鍛造条件に依存している。(図8)				
図4は、ニアネットシェイプ製造の組織と変形度合の関係を示す。スプリング保持キャップ弁の頂部の高い変形域では繊維損傷が見られる。ところが唯一小さな構成の中心では繊維の破壊が起こっている。		430℃で鍛造した複合材は、スクイズ鋳造材よりも低い強さを示した。ところが、470℃と高い鍛造温度は良好な高温性質を導いた。それは鍛造温度470℃、変形度合0.35の鍛造材で得られた。				
各条件における硬さ変化を図5に示す。繊維強化は、T6熱処理において130の硬度から10硬度向上させる。しかしながら、鍛造材は、φ0.16～0.35の変形度合に関係なく硬さが減少している。		マグネシウム基複合材料は、約2.1g/cm ³ の低い密度が特徴であるが、複合材の鍛造により密度を0.5%増加させた。				
鍛造材の引張試験は、約70GPaのヤング率が得られ、スクイズ鋳造と互角の値が得られた。耐力と引張強さは、鍛造温度の増加とともに向上した。低い変形の結果は、高温度でのマトリックスの強度維持						

タイトル

Forming of magnesium matrix composites by forging

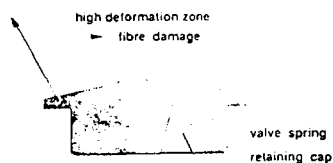
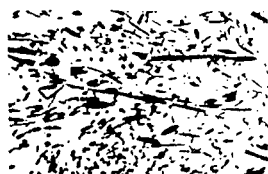


Fig. 4:
Microstructure of a near net shape component
a) high deformation area with fibre damage
b) low deformation area

low deformation zone

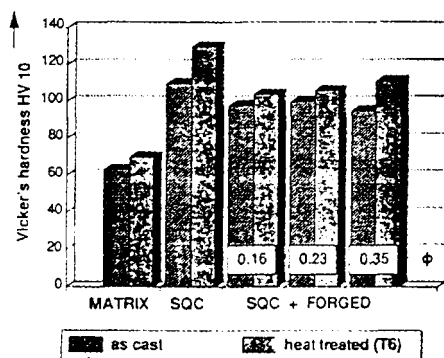


Fig. 5:
Vicker's hardness of composites dependent on the condition
a) matrix
b) squeeze cast composite
c) forged, degree of deformation: $\Phi = 0.16-0.35$

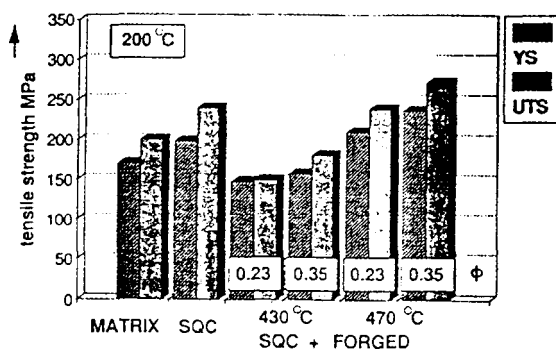


Fig. 8:
Tensile properties at 200°C as function of the degree of deformation (heat treated), degree of deformation: $\Phi = 0.16 - 0.35$

所見

本論文は、マグネシウム基複合材料の鍛造加工による組織と機械的性質について述べている。当該研究においてもアルミニウム/セラミックス複合材料の熱間押出し加工特性について調べる上において大変参考となった

(和文) タイトル (英文)	直接金属酸化法による $Al_2O_3/Al-Si$ 複合材料に関する理論・実験的解析 THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF $Al_2O_3/Al-Si$ COMPOSITES PROCESSED FROM $Al-Si-Zn$ AND $Al-Si-Mg$ BY DIRECT METAL OXIDATION
出典	16th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics/Am.Ceram.Soc./75-C-92F, P.485~493
著者 (所属機関)	S.C.Khatri, M.J.Koczak(Dep.of Materials Engineering, Drexel University) T.Chou, Y.Kagawa(University of Tokyo, Institute of Industrial Science)
キーワード	direct metal oxidation, Lanxide, ceramic/metal composites, growth rate, growth mechanism, oxidizing atmosphere, $Al_2O_3/Al-Si$, $Al-Si-Mg$, $Al-Si-Zn$,
図、表、写真、参考文献の数	図：4，表：1，写真：0，参考文献：9
抄訳者	唐木 道雄
直接酸化法は、Lanxide Inc.により開発されたセラミックス/メタル コンポジットの新しい製造法である。溶融 M-X-Y合金を比較的高温 ($>1173K$) の酸化雰囲気中で処理し、金属Mを酸化し、例えばAl_2O_3, TiO_2, ZrO_2セラミックスを生成させる。X (例えば、Mg, Zn) は多孔性のセラミックスを生成し、不活性酸化物膜の生成を阻止し、酸化反応を助ける。合金元素も融体の表面エネルギーを低下させ、融体の浸透を促進する。(充填材がリソーム、例えばSiC、を準備すれば、3相のコンポジットも製造し得る。) 本報告では、コンポジットの成長速度について論ずる。 実験方法 $Al_2O_3/Al-Si$コンポジットは、$Al-Si-Mg$, $Al-Si-Zn$ 合金 (Table 1) から生成された。窒素ベースの雰囲気中の酸素分圧は、0.1, 0.2, 0.5 atm とし、導入ガスの流入速度は、5 liters/min とした。酸化はアルミナ坩堝中で、1573 Kで行った。 実験結果と考察 Fig.1に、酸素分圧をパラメータとして、重量増加の時間依存性を示す。2Siの$Al-2Si-5Mg$ 合金での重量増加は、酸素分圧の増加とともに増加している。10Siの$Al-10Si-5Mg$ 合金では、酸素分圧依存性はなく、成長速度は時間とともに低下した。Fig.2-c から、$Al-5Si-5Mg$ 合金は、$Al-2Si-5Mg$ と同様の挙動を示すことが分かる。 5.5%および10.8%のSiを含有する$Al-Si-2.5Zn$合金の酸化処理においても、高Si含有はコンポジットの成長速度を阻害する。ただし、$Al-Si-Zn$ 合金では時間の経過による成長速度の低下は、認められない。この合金系では、ZnO 層の酸素拡散が成長速度に寄与していると考えられる。 コンポジットのミクロ組織をFig.3に示す。αアルミナの3次元ネットワークとメタリカル マイクロチャネルから構成されている。$Al-2Si-5Mg$ と$Al-5Si-5Mg$ 合金において、コンポジット生成界面に多孔性MgO層が観察された。 アルミニウム合金の直接金属酸化におけるコンポジット成長プロセスの概要図をFig.4に示す。	コンポジットの生成は次の5 ステップに分けて考えることができる。 ステップ1-セラミックスの生成： 合金表面に多孔性のセラミックスが生成される。 $2MgO(2Zn) + O_2 = 2MgO(2ZnO)$ $MgO(ZnO) + 3/2O_2 + 2Al = MgAl_2O_4 (ZnAl_2O_4)$ ステップ2-融体移動： セラミックスとアルミナのマイクロチャネルを通しての合金融体の移動である。毛細管における流速は、ポアズイユの式により計算し得る。計算結果は、$21.2 \text{ gm/cm}^2/\text{hr}$であり、実験値の $0.25-0.8 \text{ gm/cm}^2/\text{hr}$ と一致せず、このステップは速度制御因子ではない。 ステップ3-アルミニウムの拡散： 表面近くのアルミニウムが反応すると、Siリッチ層が形成される。反応が進むと、アルミニウムがこの層を通過して反応界面に拡散する。この考え方に基づく成長速度の推定値は、$0.12 \text{ gm/cm}^2/\text{hr}$となり、比較的に実験結果と一致する。 ステップ4-酸素の拡散： 雰囲気からの酸素は、表面のMgO層を通過して拡散する。MgO層での酸素拡散は計算可能だが、MgOフィルムは多孔性であり、また層が破壊されることもあり、モデルの組立ては困難である。 ステップ5-酸化物の生成： アルミニウムと酸素の高親和力により、アルミナの生成速度は非常に速く、速度制御因子とはなり得ない。 以上の考察から ステップ1 は、反応の初期段階を律速する。その後、酸素の拡散が成長速度に寄与し、最終的にSiリッチ層におけるアルミニウムの濃度勾配に基づくアルミニウムの拡散が支配的になる。高Si含有合金では、このステップに速く到達し、成長速度の低下をもたらす。

タイトル (英文)

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF $Al_2O_3/Al-Si$ COMPOSITES PROCESSED FROM $Al-Si-Zn$ AND $Al-Si-Mg$ BY DIRECT METAL OXIDATION

TABLE I
Chemical Composition of Various Alloys used for the Directed Oxidation Studies

Alloy	wt % Si	wt % Zn	wt % Mg
Al-2Si-5Mg	1.9	-	4.8
Al-5Si-10Mg	4.9	-	4.9
Al-10Si-5Mg	9.8	5.0	5.1
Al-5Si-2.5Zn	5.5	2.5	-
Al-10Si-2.5Zn	10.8	2.5	-

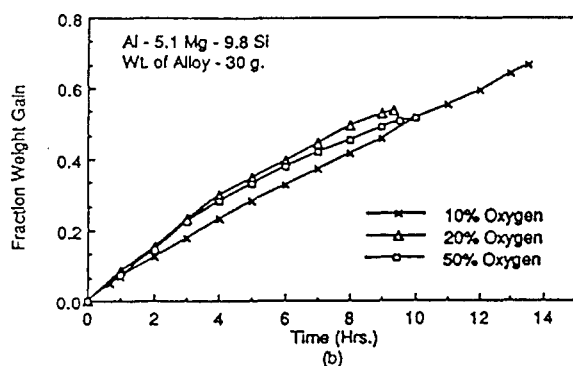
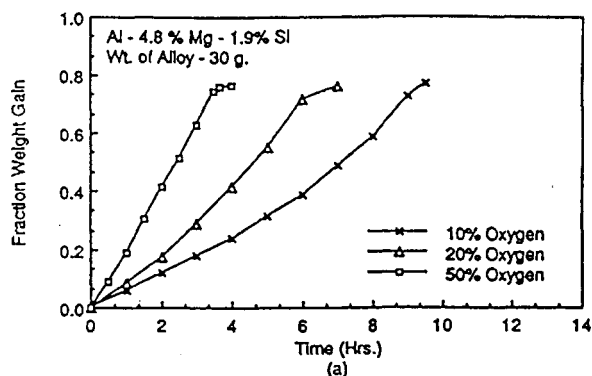


Figure 1. Weight gain versus time plots for oxidation of (a) Al-5Mg-2Si and (b) Al-5Mg-10Si alloys

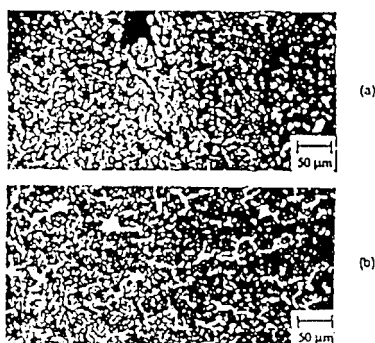


Figure 3. Microstructure of $Al_2O_3/Al-Si$ prepared from (a) Al-5Mg-2Si and (b) Al-5Mg-10Si alloys

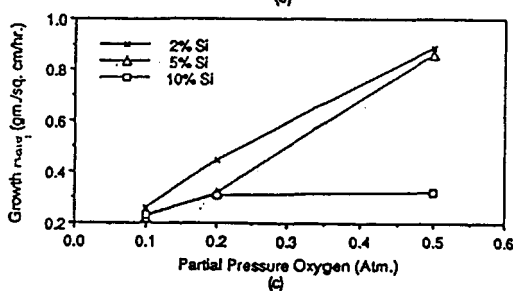
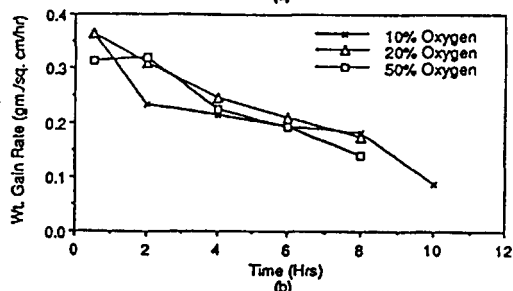
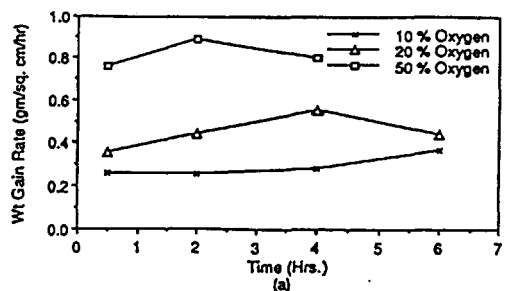


Figure 2. Growth rate as a function of time and oxygen partial pressure for (a) Al-5Mg-2Si and (b) Al-5Mg-10Si alloys and (c) growth rate 2 hours after the start of the reaction

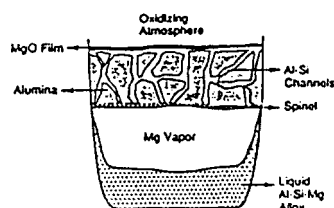


Figure 4. Schematic illustration of growth process during directed metal oxidation of aluminum alloys

所見

1. 当プロセスは、セラミックス/メタル コンポジット の ネットワーク 形成に適していると考えられる
2. 高温での複雑な反応により、コンポジットを生成するため、組織制御において下記の制約があると判断される。
 - ・組織の微細化・合金系の選択

(和文) タイトル (英文)	Al-Cu-Mg, Al-Ni-Mg および Al-Si-Mg 合金コンポジットの直接金属酸化の解析 DIRECTED METAL OXIDATION ANALYSIS OF Al-Cu-Mg, Al-Ni-Mg AND Al-Si-Mg ALLOY COMPOSITES
出典	16th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics / Am.Ceram.Soc. (76-C-92f), p.494-502
著者 (所属機関)	S.C.Khatri, M.J.Koczak (Dept.of Mat.Eng., Drexel University) T.Chou, Y.Kagawa (University of Tokyo, Inst.of Industrial Science)
キーワード	directed metal oxidation, Al-Cu-Mg, Al-Ni-Mg, Al-Si-Mg, ceramic-metal composite, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$, growth rate, Lanxide, DIMOX,
図、表、写真、参考文献の数	図： 6, 表： 5, 写真： 0, 参考文献： 7
	抄訳者 唐木 道雄
Lanxide社により開発されたDIMOXプロセスは、アルミニウム合金の溶湯を直接的に酸化させ、セラミックスマトリックスコンポジットを生成させる方法である。アルミニウム合金を比較的高温 ($T > 1200 \text{ K}$) で、反応ガス (空気や窒素など) と接触させコンポジットを成長させる。Fig.1 に Lanxide コンポジットの製法を図示した。ファイバーや粒子を充填しておけば、3相コンポジットも生成し得る。$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, AlN/Al, ZrN/Zr, TiN/Ti などが、第3相としては Al_2O_3, AlN, SiC, ZrB_2, TiB_2 粒子などが報告されている。 本報告では、主に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Ni}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$ に関するコンポジットの成長挙動、組織構造などについて論ずる。 実験方法 Al_2O_3/メタルコンポジットの成長挙動調査は、Table I に示した Al-Si-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Ni-Mg 合金を使用し、直接酸化は下記の条件により行った。 温度 : 1473 K-1673 K / 50 k ステップアップ 保持時間 : 60 min. 雰囲気 : 乾燥空気 (流量 5liters/min.) 坩堝 : アルミナ 実験結果と考察 Table II に反応速度に関する測定結果を、Fig.2 に重量増加と時間との関係の代表例を示す。最高の成長速度は、Al-Si, Al-Cu 合金では1573 K、Al-Ni 合金では1473 Kで得られた。Al-Cu, Al-Ni 合金において、最高成長速度を示す温度の高温側で急速に成長速度は低下する。 反応の進行とともに、Al, Mg は減少し、合金は Cu, Ni, Si は増加する。この合金組成の変化により液相線は上昇し、液相の粘性は増大する。各合金についての最終組成、プロセス温度と初期および最終の液相線との温度差、粘性変化、反応終了の理由を Table III に示した。 Al-Cu, Al-Si 合金では、ΔT の変化は小さく反応は最後まで進行する。しかし、Al-Ni 合金の ΔT 変化は大きく、急激に粘性が増大し、初期段階から反応を阻害するものと推察される。	Fig.4 は、Al-5Cu-5Mg 合金による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$ コンポジットの XRD プロットである。α-アルミナ、アルミニウム、更に CuAl_2, NiAl_3 および MgO, MgAl_2O_4 が認められる。Table IV に、各コンポジットのメタルチャンネルに検出が予想される相と実際に検出された相を示す。 Table V は、プロセス温度における各コンポジットの金属相の容積分率と多孔性を示す。金属相の容積分率は、1473 K のプロセス温度で 22% ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Si}$) であり、温度の上昇とともに低下し、1673 K では半減し 10% となる。Al-Si-Mg 合金からのコンポジットは、他と比較して多孔性値が高い。これは、コンポジットの成長が速いため、Al_2O_3 の柱状晶が発達し、その後方にポットが残るためと推察される。 Fig.6 は、Al-5Cu-5Mg, Al-5Ni-5Mg からのコンポジットのミクロ組織であり、$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Si}$ コンポジットより微細組織である。コンポジットの組織は緻密であり多孔性も良好である。

タイトル (英文)

DIRECTED METAL OXIDATION ANALYSIS OF Al-Cu-Mg, Al-Ni-Mg AND Al-Si-Mg ALLOY COMPOSITES

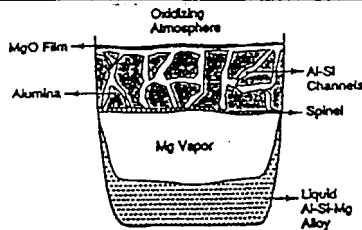


Figure 1. A schematic illustration of the Lanxide™ process

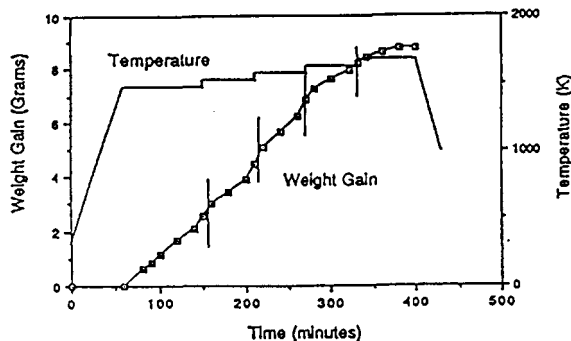


Figure 2. Weight gain vs. oxidation time for a Al-5Cu-5Mg alloy during stepwise heating

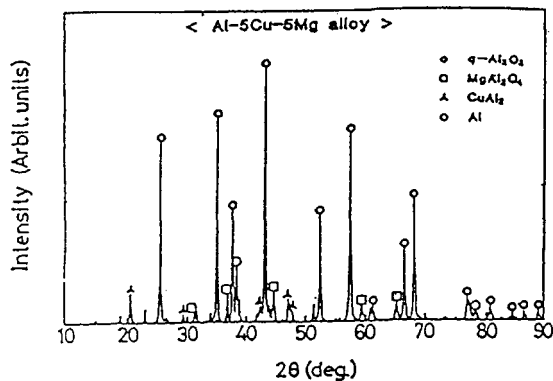
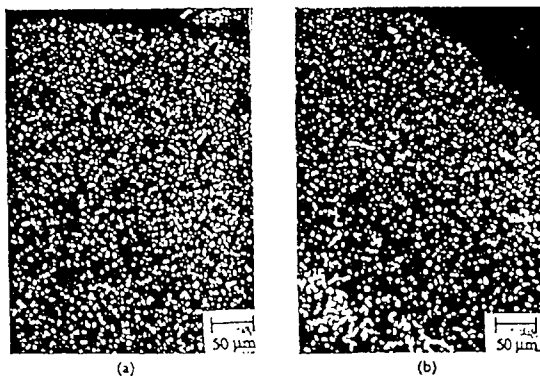
Figure 4. X-ray diffraction plots for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$ composite from Al-5Cu-5Mg alloy

Figure 6. Microstructure of alumina / metal composites fabricated by oxidizing (a) Al-5Mg-5Cu and (b) Al-5Mg-5Ni alloys

TABLE I

Chemical Composition of various Alloys used for the Directed Oxidation Studies

Alloy	wt % Si	wt % Cu	wt % Ni	wt % Mg
Al-5Si-5Mg	5.5	-	-	5.3
Al-5Si-10Mg	5.6	-	-	9.5
Al-5Cu-5Mg	-	5.0	-	5.4
Al-5Ni-5Mg	-	-	5.1	5.3

TABLE II

Reaction Rates as Measured by Weight Gain during Oxidation via Stepwise Heating of various Alloys

Temperature (K)	Al-5Si-5Mg (mg/g.hr)	Al-5Si-10Mg (mg/g.hr)	Al-5Cu-5Mg (mg/g.hr)	Al-5Ni-5Mg (mg/g.hr)
1473	15.6	51.7	50.1	71.3
1523	73.4	98.6	68.1	50.4
1573	100.7	101.2	92.6	14.1
1623	94.5	99.5	30.6	10.1
1673	-	99.5	22.9	5.9

TABLE III

Estimated changes in the Alloy Compositions, differences between Liquidus Temperature and Processing, Viscosity changes and reason for Reaction Termination

Alloy	Final Composition	ΔT_l (K)	ΔT_f (K)	Δv_l	Reaction Termination
Al-5Si-5Mg	Al-22.16Si	723	590	↑	Alloy Depletion
Al-5Si-10Mg	Al-23.45Si	723	595	↑	Alloy Depletion
Al-5Cu-5Mg	Al-19.37Cu	752	702	=	Alloy Depletion
Al-5Ni-5Mg	Al-19.39Ni	660	483	↑↑	High Viscosity

TABLE IV

Phases Predicted and Detected in the Metal Channels for Ceramic/Metal Composites formed from different Alloys

Alloy	Al-5Si-5Mg	Al-5Si-10Mg	Al-5Cu-5Mg	Al-5Ni-5Mg
Predicted Phases	Si, Al	Mg_2Si , Si, Al	Al, CuAl_2 , CuMgAl_2	Al, Al_3Ni , AlMg_2Ni_3
Detected Phases	Si, Al	Si, Al	Al, CuAl_2	Al, Al_3Ni

TABLE V

Metal Volume Fraction and Porosity of the Ceramic/Metal Composites at different Processing Temperatures

Alloy	Temperature (K)	Metal (%)	Porosity (%)	Al_2O_3 (%)
Al-5Si-5Mg	1473	22.07	1.38	76.55
	1573	11.14	1.82	87.04
	1673	10.58	0.84	88.58
Al-5Cu-5Mg	1473	16.46	0.79	82.75
	1573	13.94	0.39	85.67
	1673	7.61	0.38	92.01
Al-5Ni-5Mg	1473	17.55	0.72	81.73
	1573	12.19	0.51	87.3
	1673	8.71	0.20	91.09

所見

1. 当プロセスは、緻密で欠陥の少ないセラミックスマトリックスコンポジットを比較的に容易に製造することができる。
2. 当論文は、プロセスの解析という面で参考になった。

(和文) タイトル (英文)	繊維強化アルミニウムの拡散接合 Diffusion bonding of fibre-reinforced aluminium
出典	ECCM-5, P. 645~650
著者 (所属機関)	R. S. Bushby, V. D. Scott, R. L. Trumper*(University of Bath-School of Materials and Science Claverton Down-Bath BA27AY-Great Britain/ *DRA-Maritime Division-Are-Holton Heath Poole Dorset-Great Britain
キーワード	diffusion bonding, fibre-reinforced aluminium, liquid-phase, solid-phase, bond strength, micro-indentation tests, interlayer
図・表・写真・参考文献の数	図：4 表：0 写真：4 参考文献：5
抄訳者	土肥 義治
【概要】 繊維強化アルミニウムの拡散接合について、銅及びアルミ合金を中間相とする箔を用い、固相及び液相法により、検討した。せん断試験により、接着力の評価を行うとともに繊維／マトリックス間の界面の摩擦強度を微小圧子による試験(micro-indentation test)により比較検討した。また、接合部の組織評価を電顕及びEPMAにより行い、拡散現象及び界面反応と接合条件について考察した。供試材は以下のとおりである。 ・ 複合材料 - マトリックス 市販純アルミ - 強化材 ニカロン繊維 (SiC) - 径 $15\mu\text{m}$、$V_f=0.4$ - 繊維配向 0°及び90° ・ インサート材 銅(純度99.99wt%), $10\mu\text{m}$ Al-4.2Cu-1.5Mg-0.6Mn (2124合金), $200\mu\text{m}$ 図1は、本研究で行ったMarshall(1984)による繊維／マトリックス間の界面の摩擦強度の評価方法である。ビッカースの圧子を断面から押し込むことにより、次式より、求められる。 $\tau = F^2 / 4\pi^2 R^3 u B_f$ $u = (b-a) \cot \phi$ ここで、τ: 界面摩擦強度、F: 繊維端にかけた荷重、R: 繊維径、u: 繊維の変位、B_f: 繊維のヤング率である。 また、接合部のせん断強度の評価は、図2に示す治具を用いて実施した。 (1) 銅箔による接合 550°C、20MPa、30分の接合条件で、複合材料を接合した結果、図3のようにCuAl₂が接合部の数十μmにわたり界面に優先的に形成されていた。さらに透過電子顕微鏡により、調査すると図4のようにアルミニウムの格子に沿って、θ'相の析出も認められた。 界面の摩擦強度を評価した結果、接合部で	
は、$184 \pm 84\text{MPa}$、接合部より離れた部分では$72 \pm 9\text{MPa}$であった。また、実際に接合に寄与している面積(80%)でのせん断応力は、$50 \pm 5\text{MPa}$であった。EPMA分析から、接合していない部分には、銅の酸化物があることがわかった。せん断試験による破面の形態は、繊維／マトリックス間の剝離とアルミニウムの延性破壊が混在しているが、破壊は、もとの接合部より離れた部分で起きていた。このように銅箔を用いた場合、外側に近い部分で銅の酸化により、全面の接合には至らないが、アルミニウムと融点の低い共晶を形成することにより、接合が可能となっている。 (2) 2124合金アルミニウム合金による接合 500°C、34MPa、60分の接合条件で、複合材料を接合したときの接合組織を図5に示す。また、接合部の硬さ分布を図6に、EPMA分析の結果を図7に示した。接合用の箔の中央部が最も硬質で、端の方にいくに従い減少している。また、EPMA分析と対応させると2124合金中の銅及びマグネシウムのマトリックスへの拡散が原因と考えられる。また、箔と複合材料の接合界面部分では、マグネシウムと酸素濃度の高い部分が認められた。 界面の摩擦強度を評価した結果、接合部から離れた部分では、$37 \pm 19\text{MPa}$に対して、接合部では、$105 \pm 30\text{MPa}$と極めて高いものであった。健全な接合部の面積もほぼ100%であり、せん断強度は、$54 \pm 9\text{MPa}$である。破壊形態も図8に示すように接合部から離れた部分で起きている。このように、銅及びマグネシウムを含む合金中間相とすることで、500°C程度の低い温度で良好な接合が可能であるが、これは、アルミニウムの表面の酸化層が、中間相に含まれるマグネシウムにより、還元除去されることにより、銅の複合材料への拡散が促進されるからであると考えられる。	

タイトル
(英文)

Diffusion bonding of fibre-reinforced aluminium

【図、表、写真】

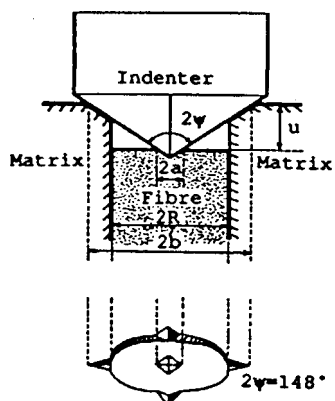


Fig. 1. Marshall fibre indent method.

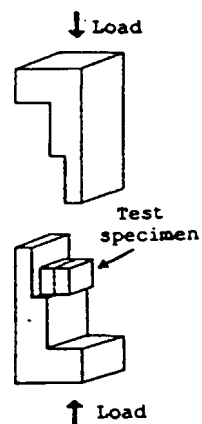


Fig. 2. Schematic diagram of shear jig.



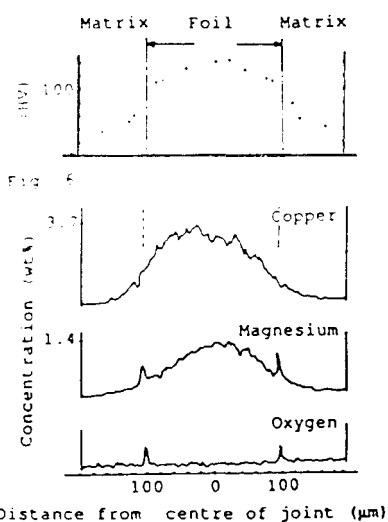
Fig. 3. Composite bonded using a copper foil.



Fig. 4. Distribution of θ' precipitates a few μm away from the fibre/matrix interface.



Fig. 5. Composite bonded with a 2124 foil.



Distance from centre of joint (μm)
Fig. 7.

Figs. 6 and 7. Hardness and EPMA across the 2124 composite joint.



Fig. 8. Fracture during shear testing of the 2124 foil bonded composite.

所見

拡散による複合材料の接合に関する研究は、開発した複合材料による実部材の試作を行う上で、重要な研究である。

タイトル		(和文)	アルミニウム合金MMC製のエンジン部品—連結ロッドの開発.			
		(英文)	DEVELOPMENT OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES CONNECTING RODS.			
著者 (所属機関)		F.Girot, ¹⁾ P.Conchez-Boveytou, ¹⁾ A.Munoz, ²⁾ J.Goni, ²⁾ 1) Laboratoire de Genie Mecanique, Laboratoire de Chimie du Solide, Universite Bordeaux. 2) Inasmet, Barrio Igara.				
キーワード	・carbon fiber ・ceramic binder ・3D finite element analysis ・aluminum matrix composite (AMC) ・alumina filler ・preform manufacturing ・mechanical property					
図・表・写真・参考文献の数		図：2 表：1		抄訳者	堀田 彰彦	
[概要] (全般) カーボン繊維で補強したアルミ合金MMCを高性能エンジンの連結ロッドに適用する試みの結果が、製造、評価、設計にわたって報告されている。 従来法より低コストの長繊維プリフォーム製造プロセスが採用され、それにより機械的特性が向上した。 その値は以下の通り。 引張強度 650 MPa (マトリックス に対し250%増) ヤング率 160 GPa (マトリックス に対し100%増) また上記データによる3次元有限要素法を用いた連結ロッドの設計が行なわれた。 (試験内容) 本研究では以下のことが行われた。 1. プリフォーム製造のための新プロセス開発。 2. バインダー (セラミック系希薄溶液)、アルミナフィラー配合比の最適化。 3. エンジン用連結ロッド設計。 1. プリフォーム製造のための新プロセス開発 開発された新プロセスは以下の通り。 カーボン繊維を バインダー中に浸漬 バインダー中にアルミナ フィラーを入れる。 繊維をワインディング 375℃, 30分加熱 プリフォーム プリフォーム完成後、加圧鋳造によりMMC化。		特長：バインダー中にアルミナフィラーを入れることにより繊維同士の接触がさけられ、その後のスクイズキャストにより、繊維がマトリックス中にうまく分散する。(図1) 2. バインダー、アルミナフィラー配合比の最適化 バインダー及びアルミナフィラーの配合比(量)と機械的特性の関係(表1) 結果は以下の通り。 ・マトリックス材に比べ機械的強度改善。 ・アルミナ量大→脆化(靱性小)。 ・いずれの場合もヤング率は2倍以上。 3. 連結ロッドの設計(3次元有限要素法) 機械的特性が決まると、3次元有限要素法により設計が可能。(設計例：図2)				

出典

Proc. of 5th European Conf. on Composite Materials, P.677

タイトル (英文)

DEVELOPMENT OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES CONNECTING RODS.

(図表)

Sample Reference	Binder : Water Concent.	Binder : Filler Concent.	Additional Thermal Treatment	Al-13%Si + 35% M40 fiber composites	
				σ_R MPa	E GPa
1S	20 : 100	20 : 40	no	375	130
1A	20 : 100	20 : 40	375°C 14h	375	130
3S	20 : 100	20 : 60	no	495	160
3A	20 : 100	20 : 60	375°C 14h	650	165
4A	20 : 100	20 : 80	375°C 14h	300	140
5A	10 : 100	10 : 20	375°C 14h	400	150
6S	10 : 100	10 : 40	no	600	165
6A	10 : 100	10 : 40	375°C 14h	585	165

表 1 Composites properties for various preform conditions.

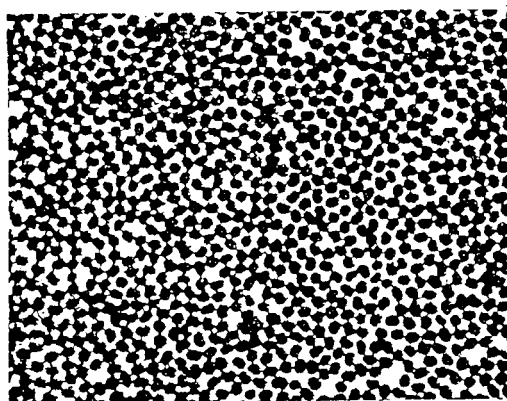


図 1 : Microstructure of an Al-13%Si + 35% M40 carbon fiber composite

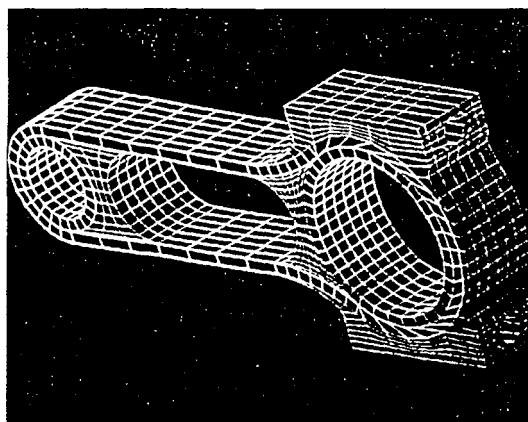


図 2 : Design of a carbon/aluminium connecting rod

所見

本文献は長繊維強化型MMCについてであり、分散粒子強化型MMCの話ではないが、鑄造による分散粒子MMCの製造において、バインダー／アルミナ配合比等の情報が役に立つ。

[B-2-4]超塑性

[B-2-4]-1a

(和文) タイトル (英文)	ON SUPERPLASTICITY IN SILICON CARBIDE REINFORCED ALUMINIUM COMPOSITES 炭化ケイ素強化アルミニウム複合材料の超塑性について		
出典	Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.25, pp. 271-275, 1991		
著者 (所属機関)	R.S. Mishra* and A.K. Mukherjee†, (*Defence Metallurgical Research Laboratory, †University of California, Davis)		
キーワード	superplasticity, Al-SiC composite, threshold stress, grain boundary, activation energy, diffusion creep, volume fraction dependence		
図、表、写真、参考文献の数	図5、参考文献12	抄訳者	今井恒道

SiC強化アルミニウム複合材料は新世代のアルミニウム基材料として登場し10年がたった。このような材料に対し超塑性成形を用いることが望まれる。実際に、2124Al-SiCw, 2024Al-SiCw, PM64-SiCp(wはウイスカ、pは粒子)に超塑性発現が報告されてきた。これらの研究では、300%から450%の範囲の伸びが観察されてきた。観察された延性は超塑性構造の存在を示しているが、速度コントロール因子に対する理解は未だ不十分である。即ち、応力-歪速度の関係では高歪速度で$n=2-3$となり、低歪速度では$n>8$とnの増加がみられる。この観察された因子依存性は高温超塑性変形に対し現在の理論を用いても説明できない。 もしも、作用する変形機構に対してしきい値応力が存在するとき、歪速度の減少と共にn値の増加する傾向が観察されることがよく知られている。本論文ではこれらの複合材料の超塑性に対する文献の解析結果を報告している。 (結果) この解析においてPM64-SiCpと2124Al-SiCwのデータを検討した。n値の遷移はしきい値応力のため起こりそして真のn値は2であると仮定している。しきい値応力を得るために、$\dot{\epsilon}^{1/2}$が線形スケールでの応力に対しプロットされた。(歪速度に対する零値へのがいそうがしきい値応力を与える)。 Fig. 1は798Kでの2124Al-20Vol%SiCwに対する典型的プロットを示している。$\dot{\epsilon}^{1/2}$と応力σとの間の線形関係は仮定した2のn値に従っている。10MPaの相当応力での$\dot{\epsilon}$と$1/T$との片対数プロットはFig. 2に示されている。これは313KJ/molの活性化エネルギーを与えた。 温度補償歪速度はFig. 3にウイスカと粒子の両方に関し、相当応力に対してプロットされている。これら2つの速度の差はマトリッ	クスの化学成分と微視的組織の差による。このプロットで$n=2$と$Q=313$KJ/molでデータが表されている。 PM64-SiCp複合材料に対するしきい値応力σ_0と粒子の体積含有率との対数関係は(1)式のように表示された。 $\log \sigma_0 = 3.4 \log V_f + 2.37 \quad (1)$ (2)式に20Vol%強化材料に対するσ_0のプロットを示す。しきい値応力の温度依存性は $\ln \sigma_0 = -31 + 24778/T \quad (2)$ である。 (考察) (1) 定常状態変形機構 超塑性変形に対する定常状態歪速度は $(\dot{\epsilon} kT/GDb) = A [(\sigma - \sigma_0)/G]^n (b/d)^p$ σは作用応力、σ_0はしきい値応力、Gはせん断弾性率、bはバーガースベクトル、dは結晶粒径、kはボルツマン常数、pは結晶粒径指数Aは常数である。 結晶粒界滑りに基いた超塑性モデルは$n=2$と$p=2$または3を与える。この再解析は$n=2$と313KJ/molの活性化エネルギーを与えた。n値は予測に適合したが、活性化エネルギーはアルミの自己拡散活性化エネルギー142KJ/molに比べ高い。CobleらはSiCの拡散クリープの活性化エネルギーは305, 300KJ/molと観察しているが、このような複合材料の高い活性化エネルギーは効果的に結晶粒界拡散性と関係すると述べている。Al-SiC複合材料の超塑性に対し、マトリックスと粒子との界面で滑りが必要とされると期待される。この推測は超塑性変形後の破面に見られる多くのウイスカの存在で支持されている。それ故、Al-SiC複合材料の超塑性における速度コントロール過程はマトリックスと粒子との界面での界面滑りのように思われる。更に、そのマトリックスもまたこれらの複合材料の超塑性において重要な役割を果たしている。
---	--

タイトル (英文)

ON SUPERPLASTICITY IN SILICON CARBIDE REINFORCED ALUMINIUM COMPOSITES

(2) しきい値応力

しきい値応力の原因について2つの可能性を考えた。

①作用する変形機構:

最小応力が速度コントロール過程を作用させるために必要である。マトリックスと粒子の界面での界面滑りが速度コントロールであると思われる。界面滑りは局所的な界面問題であるので、それが粒子径やその性質(形等)に依存するはずである。しかし、体積含有率依存性の存在と20Vol%ウイスカと粒子とに対するしきい値応力の類似性は変形機構がしきい値応力との関連が薄いことを示している。

②より硬い相への荷重伝達:

荷重伝達は体積含有率に線形で依存する。(Mahoneyらは更に高い依存性を示した)。

第2に、荷重伝達の割合は作用応力に依存せず、強化材料の体積含有率でのみ変化する。しきい値応力がほんとうにこのような荷重伝達と結びつくならば、このしきい値応力は変形機構が生じないより低い絶対応力である。今後の実験結果が以上のことを確かめるために必要である。

しきい値応力の温度依存性は弾性率の温度依存性よりはるかに強い、しかし、この原因は明確ではない。

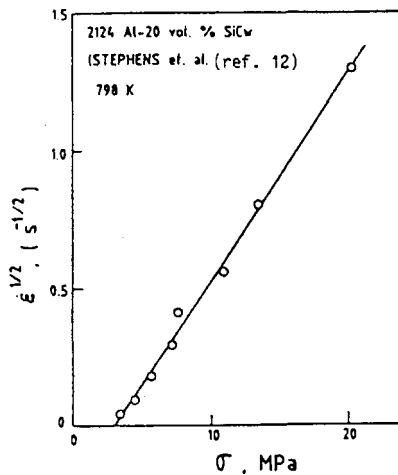


FIG. 1. A plot of $\dot{\epsilon}^{1/2}$ against the applied stress.

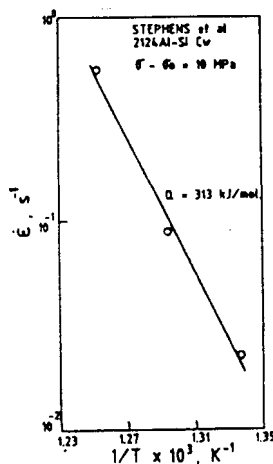


FIG. 2. The temperature dependence of strain rate at an effective stress of 10 MPa.

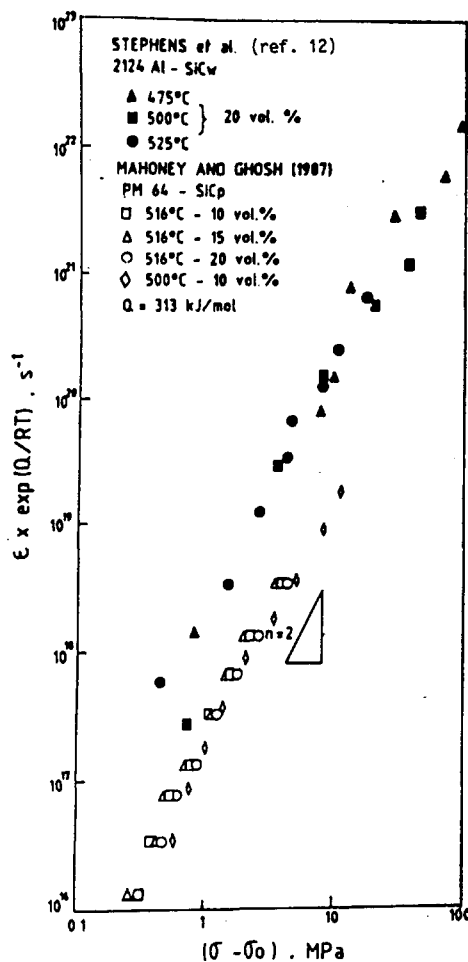


FIG. 3. Variation of temperature compensated strain rate with effective stress.

(和文) タイトル (英文)	A RHEOLOGICAL VIEW OF HIGH-STRAIN-RATE SUPERPLASTICITY IN ALLOYS AND METAL-MATRIX COMPOSITES 合金と金属基複合材料における高速超塑性のレオロジー観
出典	Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 26, pp. 703-708, 1992
著者 (所属機関)	T.G.Nieh*, J.Wadsworth*, T.Imai+(*Lockheed Missiles and Space Co., Inc., +Government Industrial Research Institute, Nagoya)
キーワード	rheology, High-Strain-Rate superplasticity, non-Newtonian fluid, shear strain rate, tensile elongation, viscosity, strain rate sensitivity
図、表、写真、参考文献の数	図2、表1、参考文献24
抄訳者	今井恒道
最近、報告されている多くの研究では超塑性が10^{-1}以上や10^2の著しく高速度で生ずることを示している。この現象は高速超塑性(HSRS)と名付けられているが、金属基複合材料(MMC)、MA合金、合金を含むいくつかの材料で観察されてきた。図1や表1に示されている著しい実験結果にも係わらずHSRSが生ずる因子の基礎的理解は未だ確立されていない。一つの重要で適切な事実はHSRSを発現する材料のすべてが非常に微細な結晶粒径(約$1\mu\text{m}$)を持っていることであり、もう一つの事実はこの現象がやや高くなるとマトリックス温度、ある場合にはマトリックスの固相線より上で観察されることである。この論文の目標はレオロジーの観点からHSRS現象を議論することにある。それは高速超塑性では、材料が固液共存状態で生ずることが指摘されるからである。 高速変形中、固液共存マトリックスにある固相粒子は(ウイスカであれ粒子であれ)外的せん断に対し相互に容易に滑ることができる。この状態はレオキャスト中に生ずる滑りと類似している。それ故、両者の場合をレオロジー観点から表示できる。 レオロジーから固液共存のせん断粘性ηは$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$で定義される。(τ はせん断応力、 $\dot{\gamma}$ はせん断歪速度) 粒子の浮遊物を含む流体は非ニュートンのごとく挙動する。η は一定でなく、せん断歪(又は応力)の関数である。 $\eta = f n(\dot{\gamma}) \quad (2)$ 2式は3式のように指数関数で表される $\eta = k \dot{\gamma}^{-p} \quad (3)$ 1式と3式を組み合わせると4式が得られる $\tau = k \dot{\gamma}^m \quad (4)$ ここで、$m = 1 - p$ は材料の歪速度感受性指数である。 Moonは固相体積率が0.4の時、ある温度で	
Al-6.5wt%Si合金の定常粘性を測定した。更に、Moonは700°Cでせん断速度の関数としていくつかのSiC粒子強化Al-6.5wt%SiMMC(10、20、30%SiC粒子)の粘性を測定した。これらの複合材料から得られた結果は図2に表示されている。 合金と複合材料の両方ともせん断薄層効果が観察される。これらの粘性値のわずかな差にも係わらず、合金と30%VolSiCを含む複合材料の粘性値は0.88と0.61である。10%Volと20%VolSiCを含む複合材料のp値は0.40と0.58である。これらのp値は10%Vol, 20%Vol, 30%Volを含むSiC複合材料に対しそれぞれ、0.6, 0.48, 0.39のm値を与える。一方、合金自身に対するm値は0.12である。 上の結果は非常に速いせん断歪速度($\dot{\gamma} = 200 - 1000 \text{ S}^{-1}$)で得られている。これらの歪速度は前に表に挙げたHSRSが観察された速度によく似て速い。そして、複合材料に対する上記のm値もまた、HSRS研究の研究グループに報告されているm値に近い(0.3-0.5)である。 引張り大変形は高い歪速度感受性指数のよる局所くびれに対する材料の抵抗に起因する。固液共存状態においても、このクライテリアが成り立つと仮定すると、この状態の複合材料は適切な条件で大変形を生ずることが期待される。 その上、固液共存混合体における固相状態の明確な形はそれほど重要ではない。固相の存在と分布が固液共存混合体(複合材料)に対し近似粘性をもたらすとすれば、それは0.7より小さいp値を示す、それ故、このような混合体が大変形を生ずることが期待される。 以上のことが非常に微細な結晶粒径がHSRSに必要な理由かもしれない。液相のある体積含有率に対し又、体積含有率が小さい場	

タイトル (英文)

A RHEOLOGICAL VIEW OF HIGH-STRAIN-RATE SUPERPLASTICITY IN ALLOYS AND METAL-MATRIX COMPOSITES

合に対し、微細な結晶粒は結晶粒間に高い Capillarity力を生ずることができる。

液相状態はMoonの実験では60%以上であるのに対し、表1に挙げられた実験での液相はただか5%を越えないと推定される。粘性は体積含有率により変化するが、粘性の関数依存性はせん断速度と共に著しく変化するとは考えられない。表1の複合材料ではHSRSを発現するが、合金の場合には生じない

という事実は、材料の変形性質(粘性性質)が僅かな液相量の存在で著しくかえられることを示している。

最近、PharrとAshbyは、結晶と粒子の間の滑りを促進する潤滑剤の作用がある液相を含む結晶の変形特性が顕著に変化できることを示した。それは、微細な結晶の間では、滑りと回転を含む結晶の再配列が粗い結晶に比べ容易であるためである。

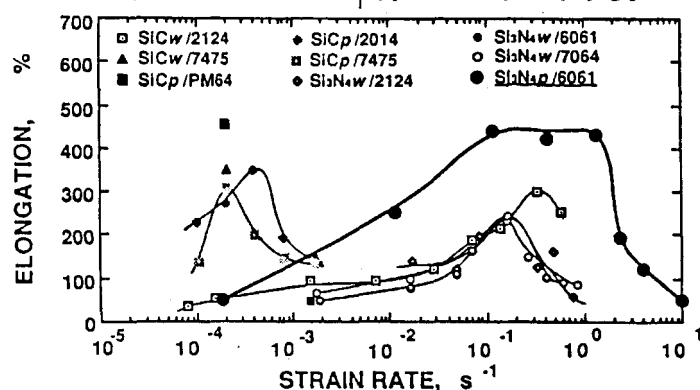


Fig.1 Elongation as a function of strain rate for several metal-matrix composites. (From Mabuchi et al [11])

Table 1 HSRS Test Results and Conditions for Various Materials*

material	test temp., °C	solidus, °C	strain rate, s ⁻¹	elong., %	reference
β SiCw/2124 Al	525	502	0.3	~ 300	Nieh et al. [6]
β Si ₃ N ₄ (w)/2124 Al	525	502	0.2	~ 250	Imai et al. [8]
α Si ₃ N ₄ (w)/7064 Al	525	~ 525	0.2	~ 250	Imai et al. [7]
β Si ₃ N ₄ (w)/6061 Al	545	582	0.5	~ 450	Mabuchi et al. [11]
IN 9021	475	495	1	~ 300	Nieh et al. [12]
IN 9021	550	495	50	~ 1250	Higashi et al. [15]
IN 90211	475	495	2	~ 500	Bickler et al. [13]
MA SiC(p)/IN9021	550	495	10	~ 500	Higashi et al. [16]
7475Al-0.7wt%Zr	520	< 538	0.3	~ 900	Furushiro&Hori [5]

* Subscripts (w) and (p) denote whisker and particulate reinforcement, respectively.

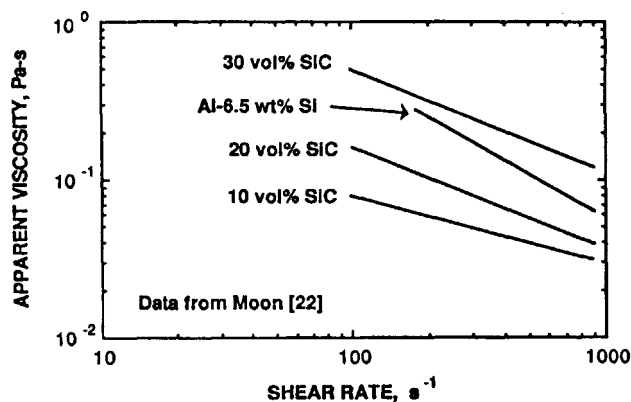
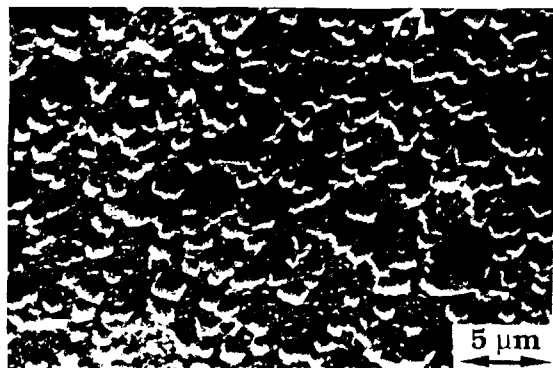
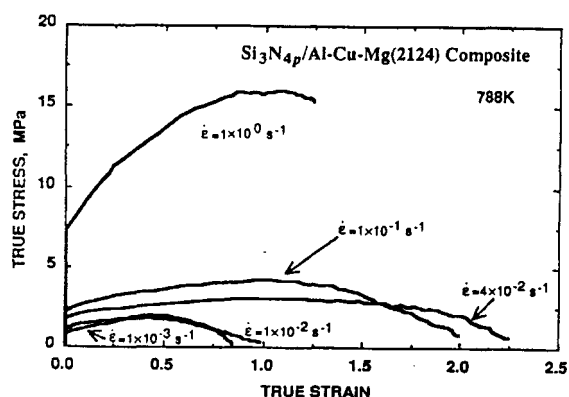
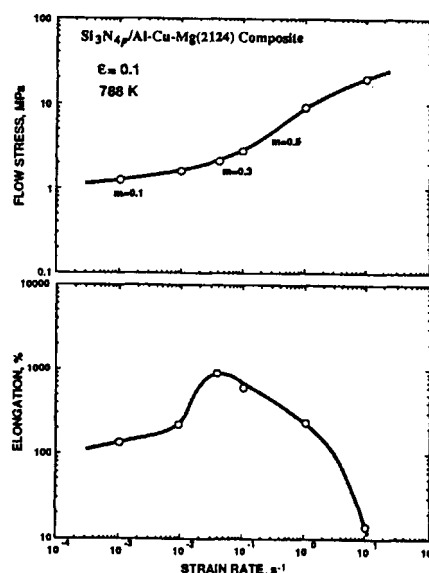
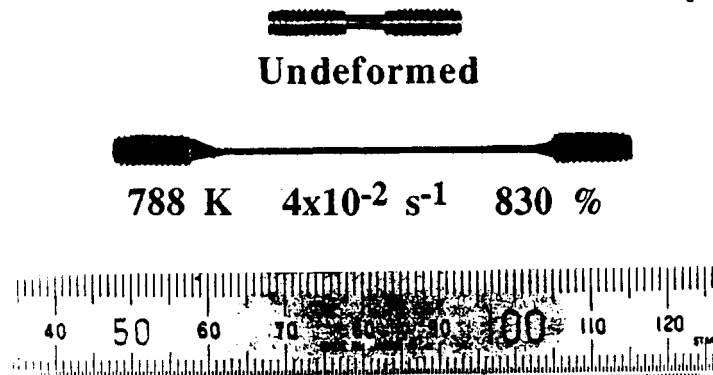


Fig.2 Viscosity of Al-6.5wt%Si alloy and its composites containing 10, 20, and 30 volume % SiC particulates (from Moon [22]).

タ イ ト ル	(和文)	体積含有率20%窒化ケイ素粒子強化Al-Cu-Mg複合材料の押出し材の超塑性挙動		
	(英文)	Superplastic Behavior in As-Extruded Al-Cu-Mg Alloy Matrix Composite with 20vol% Si3N4 particulate		
著 者 (所属機関)		M.Mabuchi, K.Higashi*, S.Wada*, S.Tanimura* (Government Industrial Research Institute, Nagoya) (*Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture)		
キーワード		superplasticity, aluminum matrix composite, Si3N4 particulate, Al-Cu-Mg alloy, hot extrusion, small grain size, high strain rate, the strain rate sensitivity, strain hardening behavior, free necking		
図・表・写真・参考文献の数		図:2 表:0 写真:3 参考文献:12	抄訳者	馬 淵 守
(概要) この研究は、熱間押出しによって作製された体積含有率20%の窒化ケイ素粒子強化アルミニウム (Al-Cu-Mg合金) 基複合材料の超塑性挙動を調べたものである。 実用Al-Cu-Mg合金である2124合金の粉末および窒化ケイ素粒子 (粒径1 μm) を用意し、強化材の体積含有率が20%になるようにそれぞれを計量した後できるだけ均一に分散するように混合する。この混合粉末を温度873 K、圧力390 MPaの条件下で加圧焼結 (真空雰囲気) する。得られたピレットに温度733 K、押出し比100の条件下で熱間押出しを行い供試材とした。 引張試験は、ひずみ速度が一定になるように改良された試験機を用い、温度788 K、ひずみ速度10^{-3}–10 s^{-1}の条件下で行われた。なお引張方向は押出し方向と平行であった。 押出し後の複合材料組織観察では、走査型電子顕微鏡により強化材の分散度、透過型電子顕微鏡により結晶粒径が調べられた。走査型電子顕微鏡観察結果から、強化材が均一に分散していることがわかった。また、透過型電子顕微鏡観察から、結晶粒が3 μm以下と非常に微細になっていることがわかった。 アルミニウムの超塑性には結晶粒微細化のための中間加工熱処理が必要とされている。しかし、そのような特別な加工熱処理を行うことなく、熱間押出しで超塑性が発現するのに必要な微細結晶粒組織が得られたことは特記されるべきことである。 高温引張試験の結果、流動応力とひずみ速度の関係は以下のものであった。10^{-3}–10^{-2} s^{-1}の比較的低ひずみ速度領域では、流動応力のひずみ速度依存性は小さく、超塑性の指標の一つであるひずみ速度感受性指数は約0.1であった。一方、ひずみ速度の増加とともに流動応力のひずみ速度依存性が増加し、10^{-2} s^{-1}以上のひずみ速度領域で0.3以上のひずみ速度感受性指数が得られた。 特に、10^{-1} s^{-1}で0.5のひずみ速度感受性指数が得られた。一般に、0.3以上のひずみ速度感受性指数領域が超塑性領域といわれており、この結果から本複合材料において超塑性的挙動が得られたことがわかる。 また、破断するまでの伸び (全伸び) を調べてみると、10^{-3}–10^{-2} s^{-1}の低ひずみ速度領域では、全伸びは200%以下と比較的低い。これは、ひずみ速度感受性指数が低かったことに対応している。一方、全伸びはひずみ速度の増加とともに増加し、4×10^{-2} s^{-1}で最大伸び830%が得られた。 I/M7075アルミニウム合金など多くのアルミニウム合金の場合、超塑性が発現するひずみ速度領域は10^{-5}–10^{-4} s^{-1}である。しかし本複合材料の場合、10^{-2} s^{-1}以上の高ひずみ速度領域で超塑性が発現した。これは結晶粒径が3 μm以下と非常に微細であったためと考えられる。 830%の最大伸びを示した試験片の破断後の形状を観察した結果、試験片はネッキングの進行が少ない、均一変形に近い形状をしていた。これは、ひずみ速度感受性指数が高くネッキングの発達が抑制されたためと考えられる。 真応力–真ひずみ曲線から、大きな伸びが得られるひずみ速度領域では真応力はひずみに関係なくほぼ一定であり、ひずみ硬化しないことがわかった。ウイスカ強化アルミニウム基複合材料ではひずみ硬化挙動が観察されており、粒子強化複合材料とウイスカ強化複合材料とでひずみ硬化挙動に違いがあることが示唆された。 以上、この研究では窒化ケイ素粒子強化Al-Cu-Mg基複合材料の超塑性挙動が調べられ、この複合材料は10^{-2} s^{-1}以上の高ひずみ速度領域で超塑性的挙動を示すことが明らかにされた。				

タイトル (英文)

Superplastic Behavior in As-Extruded Al-Cu-Mg Alloy
Matrix Composite with 20vol% Si₃N₄ particulateFigure 1: A typical microstructural feature of an as-extruded Si₃N₄/Al-Cu-Mg composite.Figure 2: A typical superplastic microstructure of the Si₃N₄/Al-Cu-Mg composite annealed at 788 K for 1.8 ks.Figure 3: Typical true stress-true strain curves for the Si₃N₄/Al-Cu-Mg composite at strain rates from 10⁻³ to 1 s⁻¹ at 788 K.Figure 4: The variation in flow stress (top) and elongation (bottom) for the Si₃N₄/Al-Cu-Mg composite at a fixed testing temperature of 788 K as a function of true strain rate.Figure 5: An example of the fractured specimen of the Si₃N₄/Al-Cu-Mg composite.

所見
窒化ケイ素粒子強化アルミニウム基複合材料の高速超塑性を調べた研究であり、複合材料の超塑性挙動に関する興味深い研究と考えられる。

[B-2-5]プロセスと超塑性

[B-2-5]-1a

(和文) タイトル (英文)	5083 Al-SiC _p 鑄造複合材料の組織と性質に及ぼす熱間加工の影響
	Effect of hot working on the microstructure and properties of a cast 5083 Al-SiC _p metal matrix composite
出典	Scripta Metallurgica et Materialia, 24 [7], 1233-1238 (1990)
著者 (所属機関)	I.D.C.F.T.T.R.M (Department of Mechanical Engineering Naval Postgraduate School Monterey, California 93943)
キーワード	metal matrix composite, SiC particle, hot working, hot forging, intermetallic, recrystallization, equiaxed subgrain, concentration

図、表、写真、参考文献の数 図:1 表:0 写真:8 参考文献:25 抄訳者 彦坂武夫

粉末冶金法によって製造されたMMCは、高い製造コストと製造サイズが限定される。それと対照的に凝固プロセスは、大きなサイズを可能にし単純で経済的である。現在多くのMMCの製造には、鑄造技術が使用されている。しかし溶融金属による強化材の濡れが劣り、強化材の不均一分散性、強化材と溶融金属との反応により組織と性質が劣る。

P/M製造による熱機械的プロセス(TMP)は、多くの研究者によってMMCの組織と性質におけるTMPの影響について調べられているが、鑄造複合材料についての熱間加工についての系統的な評価はされていない。本論文は、鑄造アルミニウム複合材料での熱間加工による組織の改善について論じている。

5083アルミニウム合金に0.5~5μmのSiC粒子を10%添加した複合材を鑄造技術によって製造した。鑄造複合材は、熱間加工により0.075×0.025×0.025mの円柱ビレットを製造した。これらは、2:1の減少で熱間鍛造され、62%と91%に圧延された後、425℃、24時間の溶体化を施した。

複合材の供試材と熱間加工ビレットの組織を光学及び電子顕微鏡を用いて調べた。また、加熱温度下で単軸引張試験を行い、加工特性について調べた。

加工前の組織は、凝集SiC粒子が認められるが、熱間加工により強化材の分散が図られ、さらに熱間圧延ではかなりの凝集粒子が減少した。図3、4に供試材と加工複合材の走査電子顕微鏡写真を示す。いくらかの引け巣は、鍛造方向に沿って圧縮され、引け巣は強化凝集粒子を閉じこめている。図4の91%加工複合材の組織は、粒子が均一分散され粒子ボイド内のマイクロボアの多くは除かれている。X線によるMg₂Siは、マグネシウムの分散をもたらす、鑄造組織のマトリックスの均質性を破壊したことを明らかにしている。

図5、6は、エッチング状態での供試材と加工複合材の走査電子顕微鏡写真を示す。図5の帯状のものは、Mgに富んだ構成物である。SiC粒子の多くは、マトリックスで閉じこめられた凝集粒子群となっている。図6の加工複合材では、そのような帯状組織の形跡がない。強化材と凝集粒子の両方がマトリックス中の均一分布している。図5と6の比較は、β(Al₃Mg₂)相の凝集が供試材では伸びた形状で、加工材は丸い形状である。加工材のβ相は、粒子近傍のマトリックス中に凝集していた。

図7、8に供試材と加工複合材のTEM写真を示した。供試材の組織は不明確な境界の転移サブ結晶粒が得られている。これはTEM観察前の425℃で焼鈍した箔片から、鍛造による凝固物ではないと考えられた。加工複合材では、観察されたサブ結晶粒は1~3μmで等軸粒組織であった。供試材では、観察されたサブ結晶粒は少ないが、転移密度は強化粒子を閉じ込んで増加した。

供試材と加工複合材のマトリックス組織間の差は、熱間加工において確実なマトリックスの変態を起こした。それは粒界が不明瞭なサブ結晶粒の組織が作られた。

ロール再加熱サイクルでのサブ粒界転移の連続回復の形跡は、Al-Mg合金で報告されている。かなり加工した後の組織では、連続した再結晶を見いだした。この大きな結晶粒の成形加工は、中間生成物温度での超塑性変形が出来る材料である。加工複合材で得たサブ結晶粒組織は、425℃、0.5時間の焼鈍で比較的安定していた。

図9は、供試材と加工複合材の耐力、引張強さ、破断伸びを示す。熱間加工の増加は、急激な延性増加が見られる。耐力と引張強さは、熱間圧下量の増加に対してはほぼ一定である。延性の増加は、強化材の均一性と2次相の割合、熱間加工によりマイクロポロシティ及び粒子内ボイドが無くなったことと考えられた。

強度の増加は予想されたが、本研究では調べなかった。

タイトル

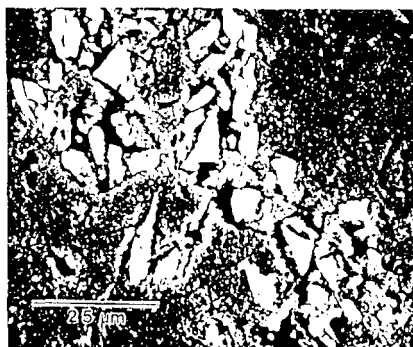
Effect of hot working on the microstructure and properties of a cast 5083 Al-SiC_p metal matrix composite

Figure 3 : SiC particle clusters and interparticle voids in the as-received MMC.

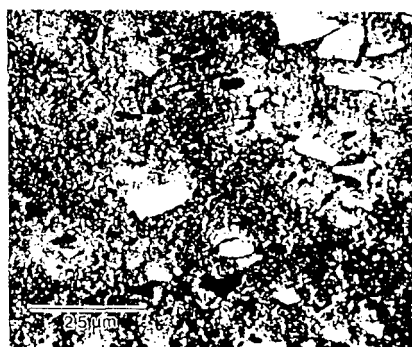


Figure 4 : Micrograph of as-processed MMC showing no evidence of interparticle voids or particle clusters.



Figure 5 : Mg-rich second phases arranged in bands in the as-received composite.

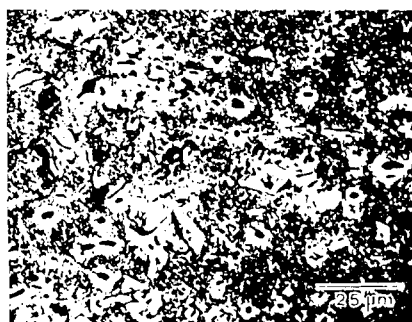


Figure 6 : Homogeneous distribution of second phase precipitates in the as-processed composite.

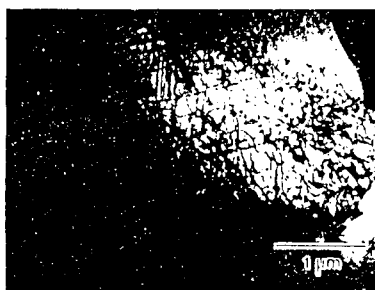


Figure 7 : TEM micrograph of the as-received MMC revealing an ill-defined subgrain structure with very high dislocation density.



Figure 8 : TEM micrograph of the 91 pct. reduced MMC revealing a well-defined subgrain structure with relatively low dislocation density.

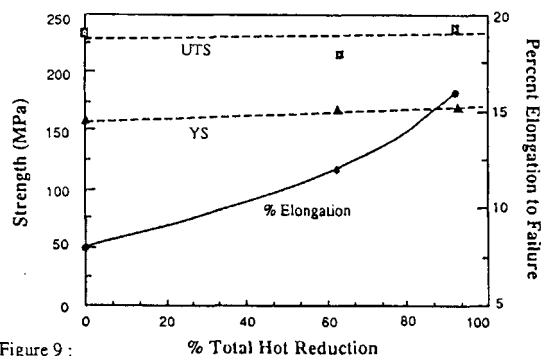


Figure 9 : Yield strength (YS), ultimate tensile strength (UTS) and percent elongation to failure as a function of percent hot-work.

所見

粒子分散複合材料の熱間加工における組織変化と粒子の分散性について述べている。当該研究において、溶湯中での粒子の均一分散が難しい面があり、複合化後の粒子均一性改善への手助けとなることと思われた。

(和文) タイトル (英文)	メカニカルアロイングにより作製したSiC粒子強化アルミニウム複合材料の超塑性挙動 Superplastic behavior in a mechanically alloyed aluminum composite reinforced with SiC particulates
出典	Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, No. 2, 1992, pp185~190
著者 (所属機関)	K. Higashi, T. Okada, T. Mukai, S. Tanimura, T. G. Nieh* and J. Wadsworth* (College of Engineering, Department of Mechanical Engineering, University of Osaka Pref., Mozu-umemachi, Osaka 591, Japan/*Lockheed Res. and Development Division, 3251 Hanover Str., Palo Alto, CA 94304, USA.
キーワード	superplastic behavior, mechanical alloying, SiC particulates, IN 9021aluminum, "positive exponent" superplasticity
図・表・写真・参考文献の数	図：3 表：0 写真：1 参考文献：13
抄訳者	土肥 義治
【概要】 メカニカルアロイングにより作製した15 vol. %のSiC粒子を含むIN9021アルミニウム複合材料の823 Kにおける引張試験を実施し、5~100 S⁻¹の高歪速度で、はじめて500%以上の伸びを発現させ、SiC粒子を含まないIN9021の超塑性試験データと比較して、その超塑性挙動を考察している。 著者らは、この極めて高歪速度での現象を"positive exponent"超塑性と呼んでいる。 供試材料は、メカニカルアロイングによりAl-4.0Cu-1.5Mg-1.1C-0.80(wt%)の組成を有するIN9021合金に15vol.%のSiC粒子を分散させた複合材料を12.7mmから1.7mmに熱間圧延し、さらに加工熱処理により、1mmとしたものである。 引張試験片は、標点距離5mm、幅4mmとし、圧延方向に平行に大気中で、歪速度10⁻³~100 S⁻¹、温度823 Kで試験を行った。また、各歪速度に対する流動応力は、真歪量で0.1の値で評価した。 図1は、本研究で得られた15vol.%SiCp/IN9021の真応力-真歪曲線である。歪速度で5 S⁻¹以上が最適な超塑性発現領域となっている。また、I/M7475のような典型的な超塑性合金でも見られたように、破断までの粒成長に起因すると考えられる加工硬化現象が認められる。 伸び及び流動応力の歪速度依存性について図2及び3に整理した。 既に報告したIN9021合金での同一試験温度でのデータを併せて示してあるが、このマトリックス合金では、50 S⁻¹の高速歪速度で1250%もの大きな伸びが得られている。10⁻³ S⁻¹での低歪速度での複合材料の伸びは小さく、歪速度が大きくなると伸びが、増	加し5~100 S⁻¹の高歪速度側で約500%もの伸びが得られている。610%の最大値も5 S⁻¹の高歪速度で発現している。これらの結果は、IN9021の固相線温度よりも、高い温度で行ったものである点が重要である。ただし、SiC粒子による複合材料の場合、マトリックス単体のIN9021での結果より、伸びは小さい。 図3から、歪速度感受性指数であるm値が低歪速度での0.03の領域と巨大伸びが得られる領域に対応したm値が0.5のふたつの領域があることがわかる。この低歪速度側では、変形挙動にしきい応力があることを意味している。15vol.%SiCp/IN9021複合材とマトリックスIN9021ともに類似の塑性変形挙動を示しているが、高いm値を示す領域では、両方とも粒界すべりが、主な変形メカニズムと考えている。 少なくとも、低歪速度側では、粒子添加による流動応力への寄与は見られず、高温ではマトリックスの流動応力が支配的であることがわかる。これは、添加粒子が粗大であるため、高温での転位の移動に対する有効な障壁とならないためである。また、高歪速度側での塑性挙動の類似しているが、SiC粒子の有無の影響については、結晶粒の大きさやヤング率の温度依存性についてさらに検討する必要がある。固液共存領域での変形メカニズムと粒界すべりの基本的な関係については、不明な点が多く今後の研究が必要である。 図4は試験後の概観写真である。5~100 S⁻¹の高歪速度領域では、ネッキングも見られず、約500%もの巨大伸びが得られている。 複合材料での1 S⁻¹を越える歪速度でのこのような大きな伸びの発現は、これが初めての報告であり、"positive exponent"超塑性と位置づけられる。

タイトル
(英文)

Superplastic behavior in a mechanically alloyed aluminum composite reinforced with SiC particulates

【図、表、写真】

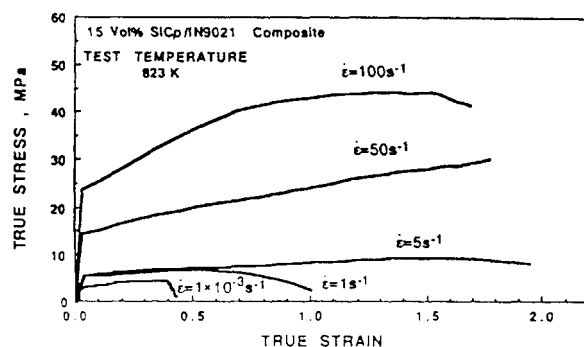


Figure 1: True stress-true strain curves for the mechanically alloyed SiCp/IN9021 aluminum composite.

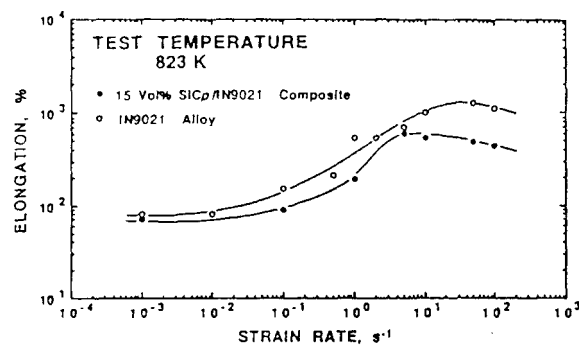


Figure 2: Elongation vs strain rate for SiCp/IN9021 composite and IN9021 alloy.

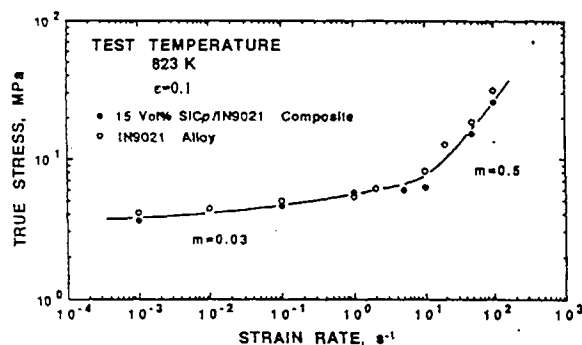


Figure 3: True stress vs strain rate for SiCp/IN9021 composite and IN9021 alloy.

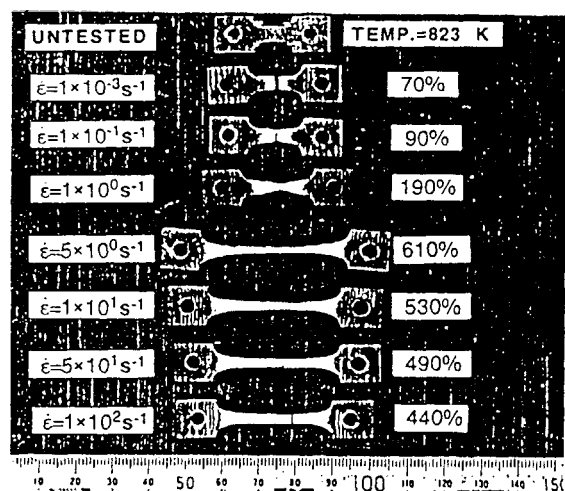


Figure 4: Examples of the fractured specimens of SiCp/IN9021 composite deformed at various strain rates at 823 K. Ruler in mm units.

所見 メカニカルアロイングにより作製したSiC粒子強化アルミニウム複合材で、 $5 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の極めて高歪速度での優れた超塑性特性の発現をはじめて報告したもので、工業的価値が高い。

(和文) タイトル (英文)	鋳造および押出し加工された6061 Al-Al ₂ O ₃ コンポジットのサーモメカニカル処理による組織の微細化 MICROSTRUCTURAL REFINEMENT BY THERMOMECHANICAL TREATMENT OF A CAST AND EXTRUDED 6061 Al-Al ₂ O ₃ COMPOSITE
出典	Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, Vol.25, (1991), P.853-858
著者 (所属機関)	P.N.Kalu, T.R.McNelley (Dept.of Mech.Eng. Naval Postgraduate School)
キーワード	aluminum-matrix composite, 6061, Al ₂ O ₃ particulate, microstructure, cast composite, extruded composite, thermomechanical processing(TMP)
図、表、写真、参考文献の数	図： 8, 表： 0, 写真： 0, 参考文献： 20
抄訳者	唐木 道雄
セラミックス粒子強化アルミニウム系複合材料は、P/M 法と I/M 法により製造される。特性改善のために、これらの複合材料は、二次加工されることがあり、その重要性は、示唆されている。 当研究では、鋳造状態および押出し加工された6061 Al-Al₂O₃複合材料のサーモメカニカル プロセス (TMP) 過程におけるミクロ組織変化を系統的に調査した。 実験方法 供試材は、平均粒径$\sim 12\mu\text{m}$のAl₂O₃粒子を 10および15 vol%含有する 6061系複合材料である。鋳造および押出し加工は、DURALCANにおいて実施された。ヒートは、マトリックスの均質化のために560°Cの溶体化処理を行った。 温間圧延による TMPのシーケンスをFig.1に示した。1パス当りの変形は、$\sim 11\%$ と$\sim 50\%$ の間に設定した。パス間の再加熱と焼きなましの条件は、Fig.1に付記した。このスケジュールはAl-Mg 合金の超塑性発現のためのプロセスに類似している。 実験結果と考察 Al₂O₃粒子を10 vol% 含有する鋳造材は、粒子がクラスター状に分布するが (Fig.2a)、熱間押出しにより改善されるが、一部残存する (Fig.2b)。 粒子分散への温間圧延の影響を、Fig.3とFig.4に示す。プロセスの中間段階では高倍率検鏡で、まだクラスターの傾向が認められるが (Fig.3a)、最終段階においては粒子分散は本質的に均一になる。粒子サイズは変化なく、粒子の破壊現象は認められない。 マトリックス組織の変化を観察した (Fig.5 ~ 6)。初期段階では、Fig.5aに示すように押出し状態と同様である。Fig.5a は、3パス 完了直後の組織であり、粒子近傍に局所的エントラストを有する大きなグレインより構成されている。これを焼きなましすると、幾つかの粒子に伴って新しい再結晶 グレインが出現してくる (Fig.5b)。2パスまでは、この現象は生じない。 最終ステージでは、新再結晶グレインが各粒子にともなって出現する (Fig.6)。グレインサイズは、粒子のvol%とともに小さくなる。	
粒子誘起核生成の理論より推定した値とこのプロセスでの到達グレインサイズとの比較をFig.7aに示す。実験値は、推定値よりもやや微細であるけれども傾向は概ね一致する。この微細化の傾向は、粗粒子による核発生の増加と加工-焼きなましサイクル数によるものと考えられる。 粒子誘起核生成に必要な、変形量と粒子サイズの関係をFig.7bに示す。このデータから$\sim 12\mu\text{m}$の粒子の場合、20%の加工度を要する。 パス回数と粒子誘起核生成の比率との関係をFig.8に示す。核生成は、3パスより始まり、7パス後で全てのグレインが粒子誘起核生成によるグレインとなる。	

タイトル (英文)

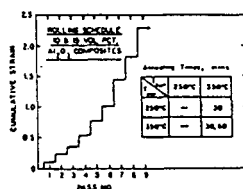
MICROSTRUCTURAL REFINEMENT BY THERMOMECHANICAL TREATMENT OF A CAST AND EXTRUDED 6061 Al-Al₂O₃ COMPOSITE

Figure 1. A schematic of the sequence of rolling passes illustrating the accumulation of strain during the warm rolling. Rolling temperatures and annealing times between passes are indicated.

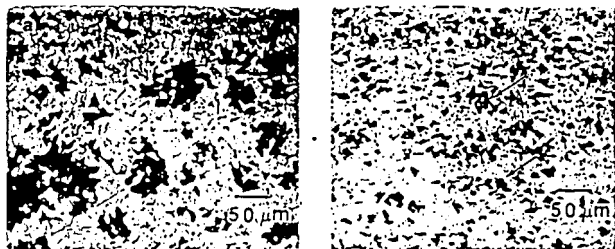


Figure 2. Optical micrographs of (a), an as-cast 10 vol. pct. Al₂O₃ material and (b), a cast and extruded 15 vol. pct. Al₂O₃ material. Arrows in (b) indicate particle clusters remaining after extrusion of these composites.

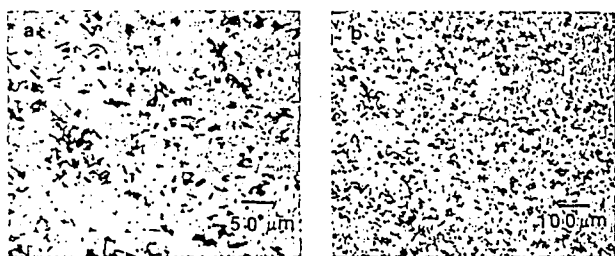


Figure 3. Optical micrographs of 10 vol. pct. material after three rolling passes ($\epsilon_{\text{total}} = 3.1$) (a), at a higher magnification and (b), at a lower magnification, showing clustering is still evident at higher magnification.

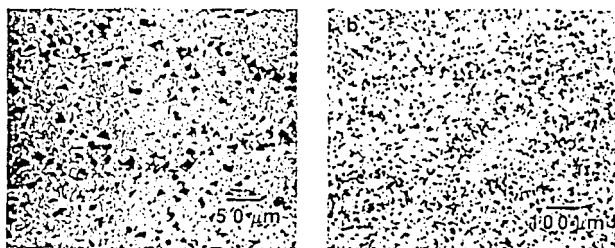


Figure 4. Optical micrographs of 10 vol. pct. material at the conclusion of rolling ($\epsilon_{\text{total}} = 3.1$). (a), at a higher magnification and (b), at a lower magnification.

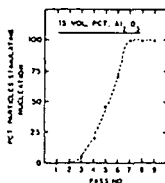


Figure 5. A plot of the percentage of particles stimulating nucleation of recrystallization versus the number of rolling passes. Nucleation commences after three passes ($\epsilon_{\text{total}} = 3.1$) and essentially all particles stimulate nucleation after seven passes ($\epsilon_{\text{total}} = 4.1$).

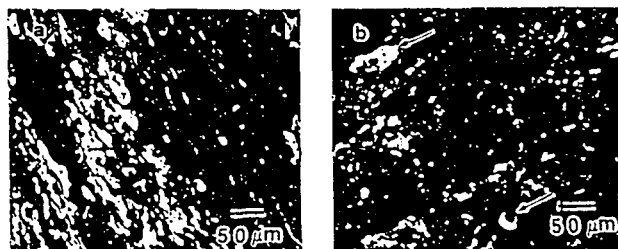


Figure 6. Micrographs in polarized light from electrolytically etched samples of the 10 vol. pct. material (a), immediately after the third rolling pass and (b), with 30 min annealing after the third pass. Here, $\epsilon_{\text{total}} = 3.1$ and particle stimulated nucleation (arrows) is apparent.

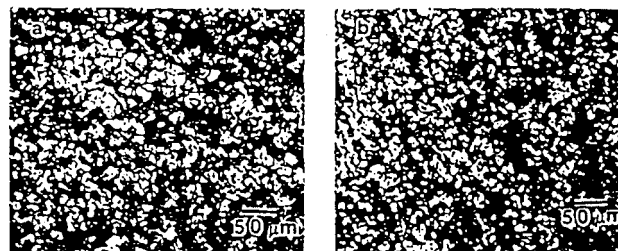


Figure 7. Micrographs in polarized light from electrolytically etched samples representing the completion of processing ($\epsilon_{\text{total}} = 3.1$) for (a), the 10 vol. pct. material and (b), the 15 vol. pct. material.

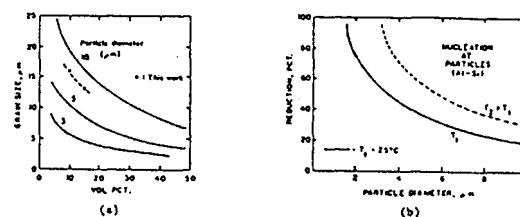


Figure 8. In (a), the grain size attained in fully processed material is similar to that predicted by PSN theory [9,19]; (b), the dependence of PSN on reduction and particle size for Al-Si [19] showing that increased temperature increases the reduction necessary for PSN.

所見

1. チュラキヤンは、アルミニウム系粒子分散強化複合材料として、実用化に最も近い材料として関心が持たれている。
2. 強化粒子がやや大きく、剛性および耐摩耗性の改善には効果的であるが、強度的には粒子径を更に微細にする必要がある。

(和文) タイトル (英文)	粒子強化アルミニウム合金の再結晶グレインサイズに関する冷間加工の効果 EFFECT OF COLD WORK ON THE RECRYSTALLIZED GRAIN SIZE IN A PARTICLE-REINFORCED ALUMINUM ALLOY
出典	Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, Vol.27, (1992), p.549-554
著者 (所属機関)	G.M.Vyletel, P.E.Krajewski, D.C.Van Aken, J.W.Jones, J.E.Allison (Dept.of Mat. Sci.and Eng.,The University of Michigan)
キーワード	grain size control, cold work, recrystallization, particulate reinforced metal matrix composite, pinning model, TiC, 2219 aluminium alloy
図、表、写真、参考文献の数	図： 2, 表： 3, 写真： 0, 参考文献： 27
抄訳者	唐木 道雄
粒子強化コンポジットのグレインサイズコントロールの研究は強加工領域に集中している。本研究では、再結晶過程における核生成速度の低加工の効果およびコンポジットにおけるピンニング効果について研究した。実験結果を不活性第二相粒子の分散によるグレインクロス阻止に関する下記モデルと比較することにより考察した。 Zener : $D=(4/3)r/f$ (1) Hillert : $D=3.6r/f^{1/3}$ (2) Anderson et.al. : $D=9.0r/f^{0.31}$ (3) D : グレインサイズ、r : 第二相粒子半径 f : 第二相粒子容積分率 実験方法 供試材は、2219 アルミニウム合金マトリックスに15 vol%のTiC粒子(粒径 $1.7\mu\text{m}$)を分散させたコンポジットである。マトリックス組成は、6.28%Cu, 0.3%Mnであり、分散相形成元素である Zr, V は添加されていない。コンポジットは、AMAX R&DにおいてXDTM法で製造された。 冷間圧延に先立って535℃の溶体化処理と24hrの自然時効を行った。冷間圧延の加工度は、1～17%である。焼きなましは、Al₂Cuの析出を避けるために535℃で行った。焼きなまし時間は100, 300, 1000minとした。 実験結果 完全再結晶組織は、535℃, 1000min.の条件で得られた。Fig.1 から分かるように、初期粒度と同一レベルの30μmのグレインサイズは、加工度3.0%未満と14%以上で得られた。加工度3.0%と5.0%の間で顕著なグレインクロスが生じ、加工度が約3.0%にて530μmのグレインサイズとなった。グレインバウンダリの単位長さ当たりの粒子密度の測定結果をTable IIに示す。バウンダリにおける粒子密度は、加工度やグレインサイズに依存していない。 核生成密度と加工度の関係をFig.2に示した。全てのTiC粒子が核生成に寄与すると仮定した場合の核生成密度とAnderson et.al.のモデルによる計算結果も付記した。	
Table IIIには、Zener, Hillert, Anderson et. al.のモデルによるピンニングされたグレインサイズの計算結果を示した。 考察 本研究における、冷間加工された粒子強化アルミニウム合金の再結晶挙動は、一般の金属材料の挙動と定性的に同一である。 金属系コンポジットにおいても、臨界加工度以上で加工度を低下させると、グレインサイズは大きくなる傾向にあることは、一般に知られている。しかし本研究のように、ピンニングされたグレインサイズの計算値よりも大きなグレインが得られたのは、他に例を見ない。大きな粒子もしくは粒子クラスターが、低加工度において核生成サイトになり得たものと考えられる。加工度が増大すると粒子の大部分が、核生成サイトになる。 TiC粒子密度の計算値 $8 \times 10^8/\text{mm}^3$ からグレインサイズを計算すると約5μmとなる。実験値は30μmであり、グレインが成長している。この値は、押出し加工・焼きなまし状態の値とも一致し、コンポジットにおけるピンニング状態を表すものと考えられる。 本研究で得られたグレインサイズの値は、Anderson et.al.のモデルの予測値と一致した。Table IIから分かるように、TiC粒子はランダム分布ではなく、グレイン粒界に多く分布する。今後は、粒子とグレイン粒界との相互作用を考慮する必要がある。	

タイトル (英文)

EFFECT OF COLD WORK ON THE RECRYSTALLIZED GRAIN SIZE IN A PARTICLE-REINFORCED ALUMINUM ALLOY

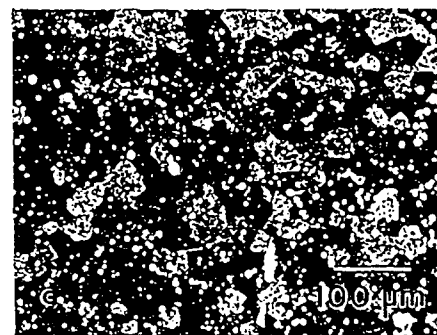
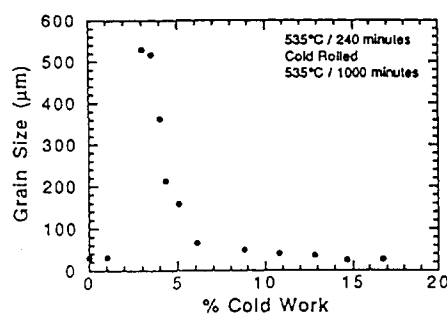
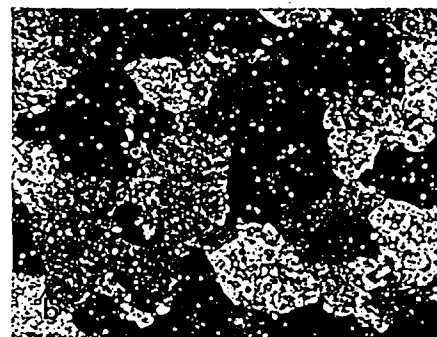
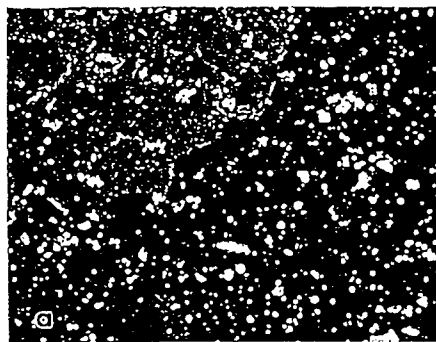


Figure 1. The effect of cold work on the recrystallized grain size in XD™ 2219/TiC/15p. The grain structures resulting from a) 3.01%, b) 5.08%, c) 16.77% cold work are shown above.

Table II. Number of Particles per mm of Grain Boundary as a Function of Cold Work

Cold Work (%)	# of particles / mm of grain boundary
0.00	60.4 ± 6.29
1.02	68.7 ± 6.90
3.01	69.1 ± 11.8
6.10	48.8 ± 6.14
16.77	68.2 ± 4.08
Random Line	33.1 ± 3.13

density appeared to be relatively constant with respect to grain size or amount of cold work.

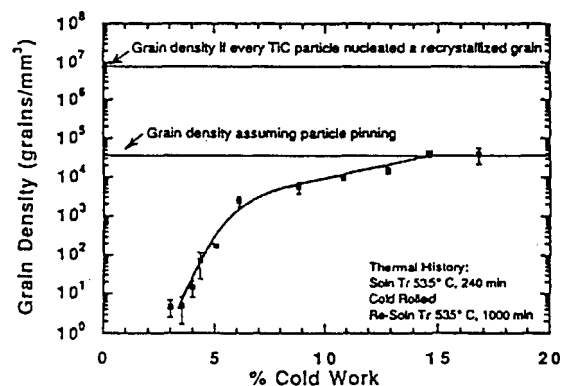


Figure 2. The effect of cold work on the grain density in XD™ 2219/TiC/15p. Also shown are the values assuming every TiC particle nucleated a new grain and assuming particle pinning.

Table III. Limiting Grain Sizes Predicted by Various Pinning Models

Model	Formula	Grain Size (μm)	95% Conf. Level
As-extruded	—	30.71	±2.12
16.8% Cold Worked	—	26.15	±3.67
Zener	$4r/3f$	15.43	±1.38
Hillert	$3.6r/f^{1/3}$	11.55	±0.39
Anderson et al.	$9.0r/f^{0.31}$	27.62	±1.87

所見

1. 粒子強化コンポジットのグレインサイズ制御についての研究であり、マトリックスの組織制御に関して参考になった。

タイトル (和文)		アルミニウムをベースにした金属基複合材料の組織及び機械的特性に及ぼす加工熱処理の影響			
		THE EFFECT OF THERMOMECHANICAL PROCESSING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AN ALUMINUM BASED METAL MATRIX COMPOSITE			
著者 (所属機関)		C. Styles ¹⁾ , S.M. Flitcroft ²⁾ , P.J. Gregson ¹⁾ & P.D. Pitcher ²⁾ (1) Engineering Materials, University of Southampton (2) Materials and Structures Royal Aerospace Establishment)			
キーワード	・ Metal Matrix Composite ・ Mechanical Properties ・ Particle ・ Thermomechanical Treatment ・ SiC ・ Micro Structure				
図・表・写真・参考文献の数		図：3	写真：5	参考文献：14	抄訳者 二宮崇
(全般) 20wt% SiC _p /2124 についての加工熱処理と引張特性および組織との関連についての試験結果を示している。 主要な結果は以下のとおり。 (1) 冷間圧延後熱処理材：再結晶組織をもち、そのままの状態が高い強度を示す。改良溶体化処理 (MST) では、組織・特性に変化が見られない。冷間ストレッチ成形を行うと延性は低下する。 (2) 熱間圧延材：微細な亜結晶を含む粗大な非再結晶組織。亜結晶強化によりそのままの状態が高い耐力を示す。MST実施により回復が起こりにくくなり、転位密度が増加し亜結晶が減少する。この材料は加工硬化率が高い。		れない。 ・ 熱間圧延材 (Route III)：伸長形の粗大な非再結晶組織。粗大粒の中には~1μmの微細な亜結晶が存在。 (2) 機械的特性 (Fig. 6) ・ 通常の溶体化処理 (CST) を改良 (MST) した場合 冷間圧延後熱処理材：ほとんど影響なし。 熱間圧延材：強度、延性が向上。 ・ MST 後にストレッチ付与の効果 冷間圧延後熱処理材：耐力向上、延性の低下。 熱間圧延材：バランスの良い特性向上。 0.2% 耐力>500MPa、伸び>3%			
		(考察) ・ 結晶粒径の制御が熱処理と冷間圧延の組み合わせで可能 (Route I, II) ・ 熱間圧延材の Ftyの値は、ホール・ペッチの式より結晶粒サイズの影響のほか、亜結晶粒による強化が効いている可能性がある。 ・ 熱間圧延材は MST状態では回復が不完全なため、回復が十分な CST状態よりも高い耐力を示す。(Fig. 6) ・ MST 状態での熱間圧延材の機械的特性の向上は、結晶中の金属間化合物が CST状態の時よりも小さくなっていることにもよる。 ・ 熱間圧延材は、加工効果指数がやや大きいため、ストレッチ後の強度が高く、また延性も大きくなる。			
(試験内容)					
(1) 供試体 20wt%SiC _p /2124 (BP Metal Composite社製) ・ SiC 粒径：3 μm ・ 製 法：P/M 法で 5mm ^t の板材を作成。					
(2) 熱機械処理 5mm ^t の板材を Fig.1に示す3通りの手順で 2mm ^t に圧延。その後、Fig.2の手順で溶体化。 I、IIは熱処理条件が異なる。					
(3) 試験方法 組織観察 (光学顕微鏡、TEM) 引張試験 (BS-A4 に準拠：英国規格)					
(試験結果)					
(1) 組織観察 (Fig.3) ・ 冷間圧延後熱処理材 (Route I, II)：等軸晶組織で粒径はI, IIそれぞれ 3~4μm, 30~40μm。亜結晶粒は見ら					

出 典

Scripta Metallurgia et Materialia, 25 [8] (1992), 1833-1838

タイトル (英文)

THE EFFECT OF THERMOMECHANICAL PROCESSING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AN ALUMINUM BASED METAL MATRIX COMPOSITE

Figure 1 Rolling schedules employed to produce 2mm sheet in 2124 MMC.

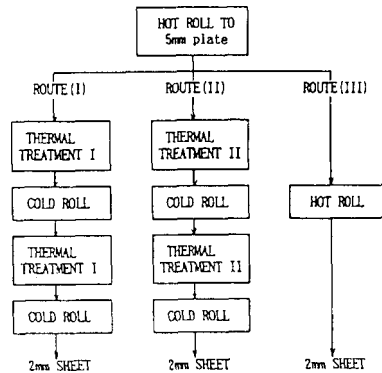


Figure 2 Final solution treatment employed on 2mm sheet from each rolling schedule.

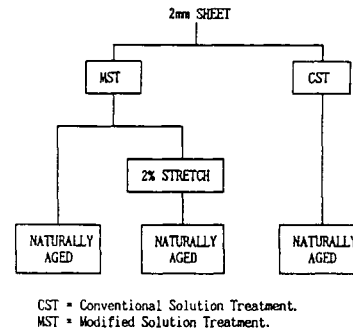


Figure 3 Grain structures developed by (a) Route I, (b) Route II and (c) Route III in MMC after CST: anodised films viewed under polarised light.

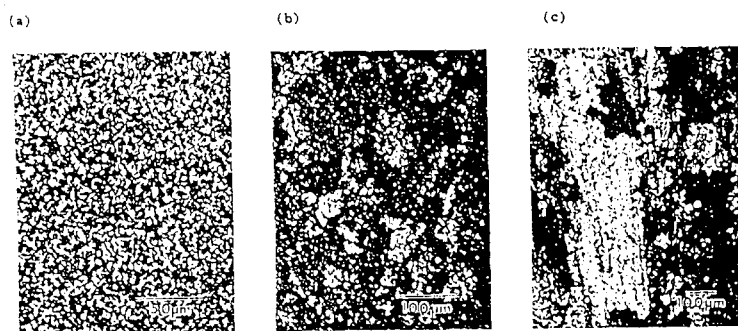
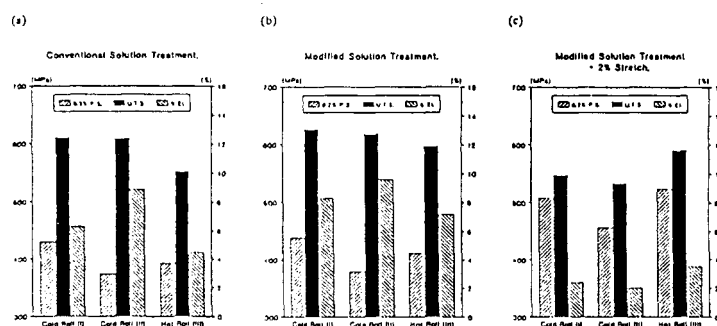


Figure 6 Mechanical property data from each rolling schedule and final solution treatment.



所見

材料製造の最終段階で、熱処理と冷間加工の組み合わせで結晶粒径を制御できるというのは今後の超塑性加工の研究実施上参考になる。また、亜粒界の存在が強度に寄与するという事項も興味深い。

お わ り に

通商産業省工業技術院、工業技術院名古屋工業技術試験所、中部通商産業局、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のご指導のもとで、再委託先各研究機関をはじめ関係各位のご尽力とご協力を得て進めてきたNEDO委託事業・「複合材料新成形技術の研究開発（高効率発電用部材創製技術開発）」の平成4年度「総合調査研究」の成果を集成して、関係各位のご高覧に供しうる運びにいたったことはよろこびにたえない。関係各方面から賜ったご指導とご援助に対し、更めて衷心からお礼申しあげる次第である。

超塑性加工技術の適用を目指し複合材料の成形技術を開発しようとするこのプロジェクトが今後クリアすべき課題は多く、その難度も高い。執筆者各位のご尽力を結集したこの報告書が、未踏分野にいどむ本プロジェクト推進の中で良き指針となり、効率の良い研究開発が進められることを念願してやまない。

財団法人 中部科学技術センター
専務理事

複合材料新成形技術研究開発センター
所 長 長 瀬 俊 治