



先端材料の強度と靱性の展望

小林俊郎
Toshiro Kobayashi

豊橋技術科学大学 工学部
生産システム工学系 教授

Outlook on Strength and Toughness of Advanced Materials

1 はじめに

先端材料の定義が特別にあるとは思わないが、1980年代に入り始めた頃よりセラミックスを始め、各種の複合材料、さらには金属間化合物等が注目され出し、新しい材料の出現が期待されたと考える¹⁾。鉄鋼の全盛は1960年頃がピークで、既に成熟した産業と見なされている。しかしその後におけるバブル経済の崩壊、米ソ冷戦の終結等の外的要因は、コスト高とリスクを伴う先端的技術に対して冷ややかな対応を迫ったと考えてよいであろう。

従来の伝統的材料の長所をより引き出すこと、常にコストパフォーマンスを考えることが少なくとも企業では最大の関心事となったといえよう。一方では上記各先端材料の多くは脆性を示し、容易にこれを克服出来ないことも判ってきた。しかし21世紀を目の前にして、そろそろ先端材料の一部も実用化され始めている。本稿では筆者が主に扱っている先端材料を中心に以下に概括、展望してみたい。

2 靱性とは？

強度の概念は理解しやすいが、靱性については今ひとつ判りづらい側面がある。破壊力学の創始(G. R. Irwinにより1950年代に提唱された。1998年10月没)により、自然き裂が進展開始する時の抵抗が破壊靱性値 K_{IC} として定義され、その後き裂が拡大成長する時の抵抗としてRカーブ(あるいはマテリアル・テアリング・モジュラス、 T_{mat})も重視されるようになった²⁾。Fig. 1は計装化シャルピー試験での荷重-変位曲線とこれらの定性的な関係を示している。1901年フランスのCharpyによって提唱されたシャルピー試験は、現在世界的に普及し、ほぼ1世紀が経つ。破壊力学の進展の中で、この方法は例え計装化しても、定性的で K_{IC} と直接相関性がない等の欠点が言われてきた³⁾。しかしここで

計測されるエネルギーにはき裂の発生と伝播の両特性が含まれているので、材料開発等では靱性をむしろ総合的に判定できると考えられる。逆に K_{IC} (又は J_{IC})のみで材料開発を考える事は片手落ちであるとする。筆者は既に予き裂付計装化シャルピー試験の解析で、関便に K_{IC} (J_{IC})や T_{mat} を測定する事を可能とし、CAI(Computer Aided Instrumented Charpy Impact Testing)システムとして完成している⁴⁾。

シャルピー試験が難しいのは、その温度による遷移挙動がFig. 2に示す様に、試験片寸法、切欠の鋭さ(応力集中の程度)、歪速度で変化する点にある。歪速度の上昇は遷移温度を上昇させるが、流動応力も上昇させるため、上部欄での吸収エネルギーは高くなるのが一般である。上述のCAIシステムでは、これらに依存しない材料常数值としての動的破壊靱性値 K_{Id} (J_{Id})を求める事が可能である。

以上の様に、靱性とは破壊に対する抵抗を示すものであるが、これにはき裂の発生に対するものと、成長(伝播)に対する2つのパラメータがある事は承知しておくべきである。

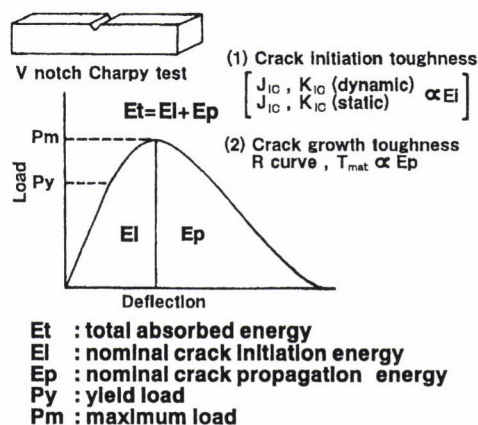


Fig. 1 Toughness evaluation by instrumented Charpy V notch test.

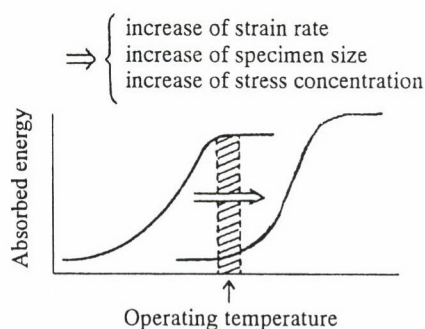


Fig. 2 Effects of various factors on Charpy transition behavior.

3 先端材料の強度と靱性

3.1 セラミックス

この材料の靱性が著しく低いのは、共有結合—イオン結合という強固な原子間結合であり、本質的にすべり系の数が少なく、転位の運動も殆ど見られないという点にあると考える⁹⁾。Fig. 3は窒化けい素(Si_3N_4)と部分安定化ジルコニア(PSZ)の破壊靱性値の歪速度依存性を示したものである⁹⁾。PSZの場合、応力拡大係数は $\log \dot{K}$ ($\dot{K}$ は応力拡大速度で、破壊迄の時間 t で破壊時の K を除いた値)に対しゆるやかな上昇を示した後、急激な上昇を示し、この時の応力誘起変態量(準安定正方晶、Tetragonal→単斜晶、Monoclinic)の変化と対応している。しかし Si_3N_4 ではこの様な相変態が期待出来ないのに拘わらず、同様に K は急激な上昇を示している。この点については、き裂先端にマイクロクラック等が生成してプロセスゾーンが形成するのにある一

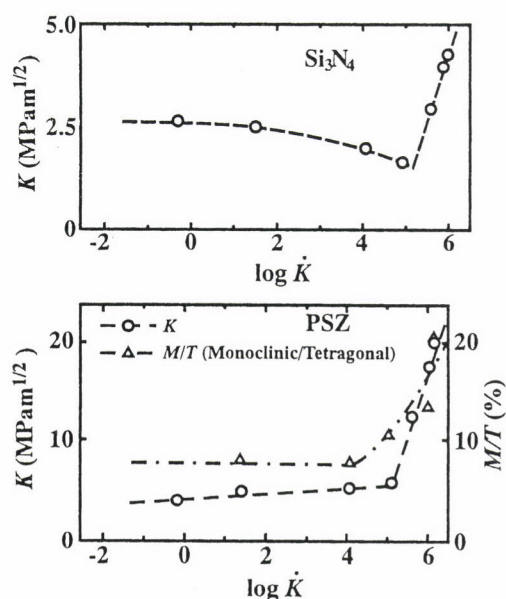


Fig. 3 Effect of stress intensity rate $\dot{K}$ on fracture toughness.

定の潜伏時間が必要なため、歪速度の速い場合には荷重のオーバーシュートが生じ、 K が上昇するとするKalthoffによる説明がある^{2,7)}。一方では計測上の問題もあるとする主張もあるが、今後明らかにされるべき点といえる。

ところで、セラミックスの靱性を高めるには複合化が有効とされ、この様な研究が多い。セラミックス(TZP)中にナノサイズの金属粒子(Mo)を複合させ(3mol% Y_2O_3 添加)、高靱化を計った例をFig. 4に示す⁸⁾。これによれば、70vol% Mo添加位の所で極めて高い靱性が得られている。従来の高速度鋼(HSS)や超硬合金よりも秀れている。ミクロ組織の観察によれば、これ位のMo量で、Mo相はネットワークを形成し破壊抵抗を増しているようである。これ以上だと塊状のものも現れて好ましくない結果となっている。いずれにしてもこの様な靱化の方法もあるので、今後一層の努力が望まれる所である。

3.2 金属間化合物

セラミックスが主にその脆性のために構造材料としての進出が遅れている中で、これより高温特性は劣るものの、より延性を示す金属間化合物に焦点が移るのはやむをえない流れといえよう。しかしこの材料も本質的には脆性である。Fig. 5はTiAlについて、三田尾がその破壊靱性とミクロ組織の関係を図解した例である⁹⁾。ラメラ組織となる程シェアー・リガメントの形成、マイクロクラック・タフニングの作用等外生的要因により靱性が向上することを示している。変形双晶形成等の内生的要因による影響は比較的小さい。ラメラ組織では、当然界面を横断する様にき裂が進行する場合、き裂停止力が作用するから靱性が向上する事は予測できる。一方向凝固等によってこの様な組織設計は可能である。しかしラメラ界面に沿う様なき裂には弱いと思われるので、使用環境を考えた設計によってう

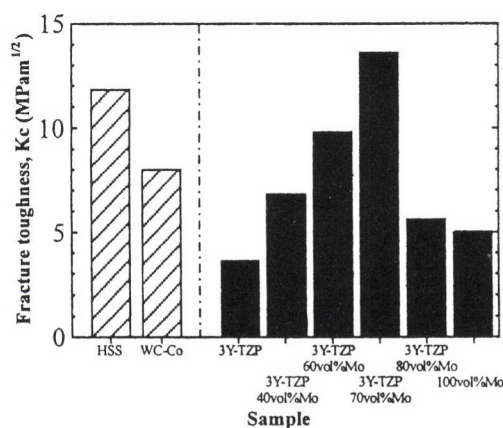


Fig. 4 Fracture toughness value change with Mo content. HSS: high speed steel (JIS SKH 57), WC-Co: JIS K20.

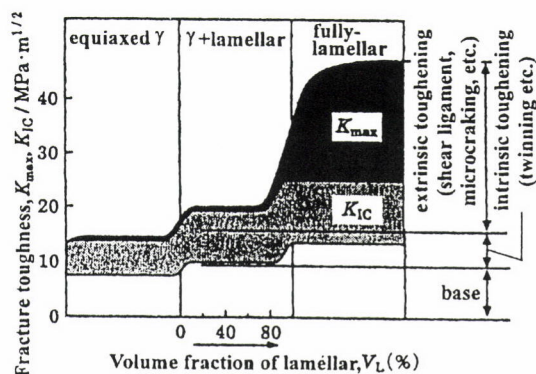


Fig. 5 Fracture toughness-microstructure relations in TiAl intermetallic compound [9].

まく使いこなす技術も必要と考えるのである¹⁰⁾。

この様な高温材料は、当然熱的な衝撃負荷も配慮する必要がある。衝撃的な負荷に対してこの材料はどんな挙動を示すであろう。Fig. 6はTiAlについて1~12m/s迄の衝撃引張試験を行った時の応力-歪曲線を示している¹¹⁾。これによれば、0.2%耐力、最大引張強さ、伸び共に歪速度上昇により向上を示している。しかしこの様な傾向は、何等かの脆化要因(例えば切欠の存在等)があれば、逆転する可能性もあるのが衝撃負荷の場合の特徴とも言えるので、注意して判断すべき事と思われる。因みに衝撃試験した破面近傍には多数の変形双晶がγラメラ中に生成していた¹¹⁾。この材料も最近一部実用化が始まった様なので、今後の展開が期待される所である。

3.3 Al-Li 合金

我が国の航空機産業の規模は小さく、特に航空機材料については欧米に比べ著しく小さい。しかし軽圧7社が時限の会社として(株)アリシウムを組織し、Al-Li 合金¹²⁾の実用規模での生産(不活性ガス雰囲気での溶解、鋳造が必須)を

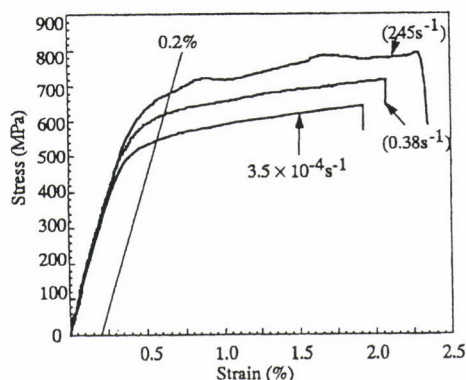


Fig. 6 Representative tensile stress-strain curves of the γ -base TiAl intermetallic compound tested at different strain rates; 0.2% plastic strain is indicated in the figure.

可能とし、一応所期の目的を達成したのは大きい成果であろう(4トン鋳塊の製造と圧延が可能)。しかしコスト高もあり、現在の所実用化の目途が立っていないのが残念である。欧米では一部ヘリコプター等への適用が行われている。

この材料の特徴としてFig. 7に示す様に(A8090合金)、低温で靱性が向上する傾向が知られている¹³⁾。アルミ合金はFCC構造を有するから、一般に低温脆性がないと言われている。しかし低温では臨界のすべり応力が上昇するから、結果的に粒界での割れ(層状破面)が支配的となり、靱性が低下するのが普通である。現在低温用途に用いられている5083合金では特に著しく、むしろ析出硬化型合金の方がこの傾向は小さい¹⁴⁾。いずれにしてもAl-Li 合金での低温靱性向上は注目されるもので、米国では既にスペース・シャトル液体燃料タンクにこの合金を採用している。Fig. 8はこの様な材料の低温での層状破面の例を示しているが、主き裂前方(紙面に垂直方向)に多数の層状割れが出現する。このため破壊形態が平面歪から平面応力下のものに遷移すること、応力緩和によるデラミネーション・タフニングが生じる等の外生的要因によって靱性が向上するものと考えられている。

筆者らは最近A2091合金の粒界面に垂直な応力が負荷された時のはく離強度を求めているが、約110MPa程度であ

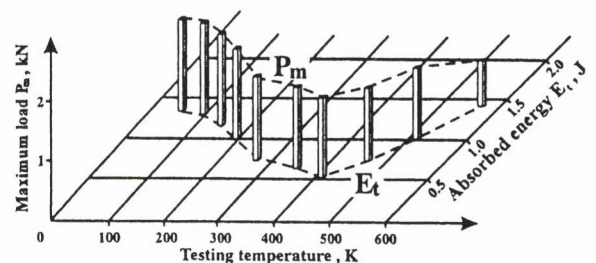


Fig. 7 Temperature dependency of maximum load (P_m) and total absorbed energy (E_t) in the instrumented Charpy test of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy (T6).

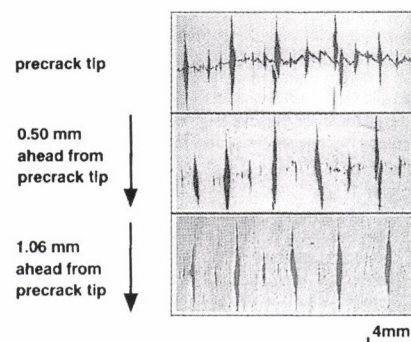


Fig. 8 Morphologies of laminated cracks in front of the pre-crack tip of 2091 specimens at 77K.

る¹⁵⁾。一方この材料中の粗大介在物である、 CuAl_2 、 Al_2CuMg 粒子の破断強度をHRR応力場特異性とEshelbyモデルから求めているが、約 $6\sim 8\mu\text{m}$ 径のもので710MPa程度、 Al_3Zr 、 Al_3Ti 等では1000MPa以上(実際に破断は起らない)である事を明らかにしている¹⁶⁾。いかに層状割れが起りやすい状態になっているかが判るであろう。この様な立場からの材料設計も今後必要と考える。

3.4 チタン合金

本合金の秀れた比強度、高温特性、耐食性は古くより注目され、日本では鉄鋼メーカーを中心に開発が進められている。 α (HCP)、 $\alpha+\beta$ 、 β (BCC) タイプの合金系があるが、高強度化をねらう立場からは β 型のものに関心が向けられている。Fig. 9は破壊靱性と降伏強さの関係を種々の材料に関し示しているが、その比重(4.54)を考えれば、その秀れた比強度が注目されるのである¹⁷⁾。

いま $\alpha+\beta$ 型であるTi-6.2.4.6合金の β 域より熱処理した針状 α 組織について、旧 β 粒径を様々に変化させて破壊特性を調べた結果をFig. 10に示す¹⁸⁾。予想に反して β 粒径の増大に伴い破壊特性が向上している。特に伝播特性としての E_p 、 T_{mat} 等が著しく改善されている。これは粗大な β 粒が β トランザスを切って冷却する時、コロニーが形成されるが、さらにこのコロニー中にサブコロニーが発達し、結果的にミクロ組織が微細化する事に起因する事が明らかにされている¹⁸⁾。つまりこのサブコロニーが破壊のユニットとなるため、特にき裂の伝播が大きく偏向する等の理由で、靱性が向上すると考えられる。

ところでTi-6.4合金等では溶体化後時効するSTA処理が通常であるが、溶体化のままの状態では多量の残留 β が存在する。これに応力が負荷された時、応力誘起変態により $\beta\rightarrow\alpha''$ (斜方晶マルテンサイト) の相変態が起こり靱性が向上する効果が知られている¹⁹⁾。このような事は疲労の場合にも認められるので、強度は出なくても靱性を主眼にする様な場合には利用も可能と思われる。

ところで前述したTiAl等の金属間化合物は、広い意味ではチタン合金のひとつとも言えるが、その破壊機構や靱性向上とミクロ組織の関係でもかなり類似している点が多い。Fig. 11はこの様な点について図解したものである。Ti-6.4合金では、針状 α 組織のものが等軸 α 組織のものより K_{IC} は秀れている。Ti₃AlであるTi-24Al-11Nbでは、靱性を担う β 粒が α_2 (Ti₃Al) を覆う様にフィルム状に存在する場合、塊状に β が存在するよりも靱性は向上する。Ti-48AlのTiAlでは、 γ と α_2 がduplex構造をとるよりも、ラメラ構造を呈する場合の方が靱性が秀れる事は既によく知られている点である。

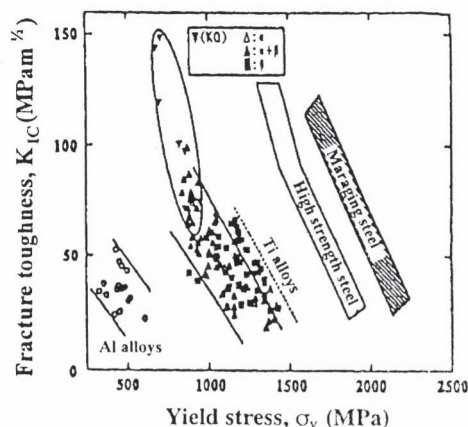


Fig. 9 Fracture toughness vs. yield stress relations of various materials.

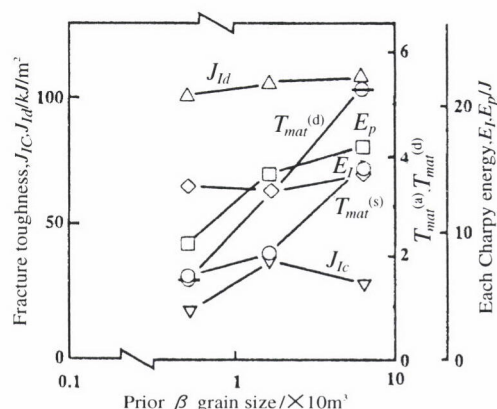


Fig. 10 Relationships between prior β grain size and nominal Charpy crack initiation energy, E_i , nominal Charpy crack propagation energy, E_p , static fracture toughness, J_{IC} , dynamic fracture toughness, J_{Id} , static crack propagation toughness, $T_{mat}^{(s)}$, or dynamic crack propagation toughness, $T_{mat}^{(d)}$, in Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo with Widmanstätten α structure.

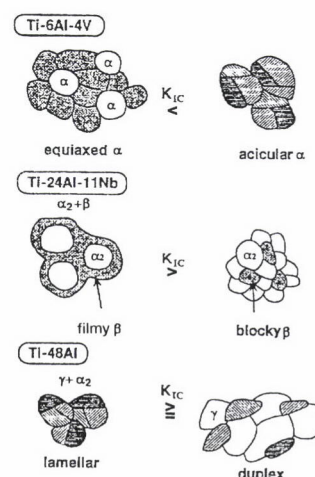


Fig. 11 Microstructures and fracture toughness of Ti base alloys.

3.5 金属基複合材料

筆者らは主にAl-22%SiCw複合材について多数の報告を行ってきた²⁰⁾。特にこの材料の破壊シミュレーションのプログラムを作成し、特に主き裂先端の強化材で生成するマイクロクラックとの相互作用の解析等から多くの示唆を得た²¹⁾。主き裂前方にマイクロクラックが存在すると主に反シールディング、後方に存在するとシールディング効果が働く事等が判った。さらにこの様な影響により主き裂の進展が偏向した時、優れた伝播靱性がえられる事も判った。

以上の様な示唆により、スプレー・ドライ法によりある程度凝集したSiC凝集塊を作成し、加圧鋳造法により作成した複合材(Fig. 12)が極めて優れた靱性を示すのを確認した²²⁾。必ずしも強化材の均一分散が常に最善の結果を与えるとは限らないことになる。Fig. 13はこの様な凝集塊中のSiCwのVol%(V_H)とマトリックスとしての軟質相のそれ(V_L)を様々に変え、しかも凝集塊の分散をネットワーク状に配列した時のFEM解析結果を示している²³⁾。横軸はセカント・モジュラス比、縦軸は母相に対する強化比(σ_c/σ_m)をそれぞれ示し、ある程度の凝集度の所で最も効率のよい強化が達成出来る事を示唆している。この様な視点からの材料設計が今後重要になると考える。

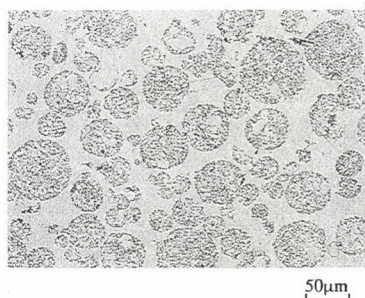


Fig. 12 Optical micrographs of the microstructurally-controlled MMC (Metal Matrix Composite).

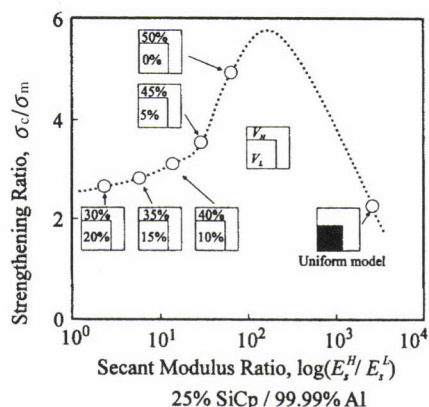


Fig. 13 Strengthening ratio as a function of secant modulus ratio in Network model with various reinforcement volume fractions in the clustered phase. σ_c/σ_m is defined at an overall strain of 0.4%.

3.6 ADI 鋳鉄

球状黒鉛鋳鉄は既に旧来の材料とは言え、近年核燃料貯蔵・運搬容器(キャスク)への適用等にも新しい用途が拓かれている²⁴⁾。一方ADI (Austempered Ductile Iron) では、黒鉛化促進元素であるSi含有のため、破壊起点となるセメンタイトの析出がなく、引張強さ1000MPa、伸び10%以上が容易にえられている。さらに多量の残留オーステナイトを含むためTRIP効果も認められている。オーステナイト時に生成する相は炭化物を含まず、残留 $\gamma+\alpha$ の組織であるから、鋼におけるベイナイトとは区別して、これをオースフェライト (Ausferrite) 相と呼ぶべき事が提唱されている²⁵⁾。

筆者らは、この材料の破壊が、延性域では黒鉛界面(Siが偏析)、低温では共晶セル境界(Mnが偏析)となる事から、局所的なオーステナイト化温度が黒鉛近傍で高く、セル境界で低くなっている事に注目した(Fig. 14)²⁶⁾。このため黒鉛界面に偏析し、しかもオーステナイト化温度を低下させるNiを数%程度添加し、その後($\alpha+\gamma$)域よりオーステナイト化する事で、優先的に破壊個所である黒鉛界面と共晶セル近傍に強靱なオースフェライト相を導入した。さらにオーステナイト相の安定化を計るため、予め油焼入れし、前組織の記憶効果によって γ 相を微細化した(QB'処理と呼ぶ)²⁶⁾。

この様な材料を温度を変えて引張試験した結果をFig. 15に示すが、200K付近で異常伸びが認められた²⁶⁾。TEM観察によれば、これは変形双晶形成によるTRIP現象であることを認めている。現在低炭素鋼でもパーライト部の炭化物を黒鉛化し、切削性や制振性を改善する黒鉛鋼が注目されている²⁷⁾。さらにADIを加工熱処理して使う事も筆者は検討している²⁸⁾。この様な古い材料の先端化も極めて重要な事である。

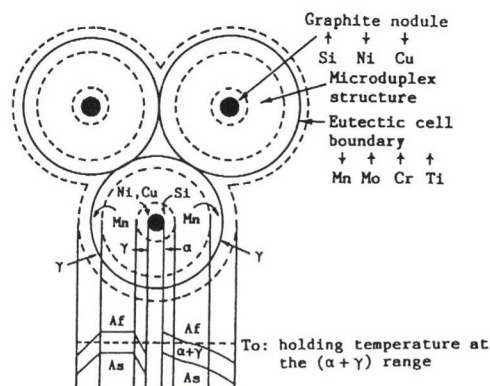


Fig. 14 Schematic illustration of the microsegregation of alloying elements and phase distributions induced by austempering from ($\alpha+\gamma$) temperature range. ↑ indicates elements which increase A1 or A3 point ↓ indicates elements which decrease A1 or A3 point

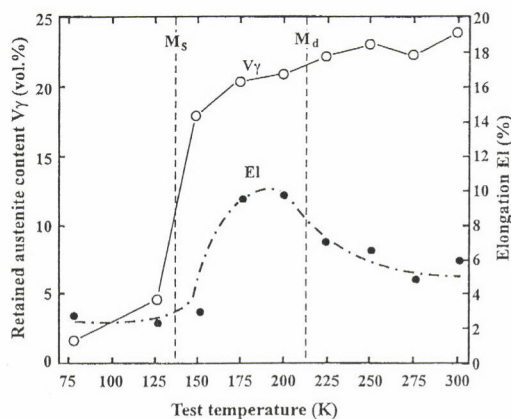


Fig. 15 Effect of temperature on retained austenite content and total elongation in TADI (Toughened ADI).

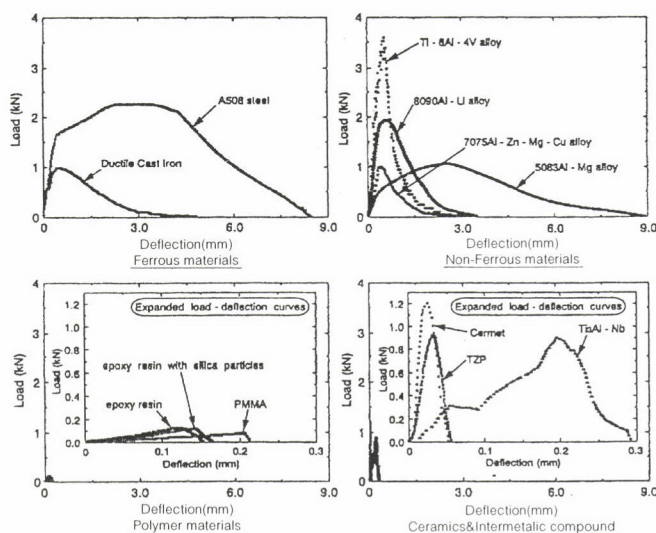


Fig. 16 Comparisons of load-deflection curves of various materials recorded from same size specimen (specimen size; thickness-4mm, width-8mm, span length-32mm, slit depth-4mm).

4 まとめ

以上筆者が主に扱っている先端材料を中心に強度と靱性について概括した。これら各材料の強度と靱性の特徴は筆者が愛用している計装化シャルピー衝撃試験での荷重-変位曲線に全て反映しているので、その例をまとめとして Fig. 16 に示した。同一試験片、スケールで示してあるので、その特徴が比較出来る。高分子やセラミック等は拡大スケールでないと比較出来ない位靱性は低い。なお高分子も含めた3大材料の強度と靱性の詳細については、別に成書²⁹⁾もあるので(学振先端材料技術第156委員会(委員長: 筆者)編)参考にして頂きたい。

強度と靱性は材料にとって永遠のテーマであり、また出来る製品の信頼性保証の点から極めて重要である。今後さらに研究が進展する事を期待したい。

参考文献

- 1) 小林俊郎: 機械の研究, 48 (1966), 521.
- 2) 小林俊郎: 日本金属学会会報, 27 (1988), 664.
- 3) 小林俊郎: 日本金属学会会報, 12 (1973), 546.
- 4) 小林俊郎, 山本 勇: 日本金属学会会報, 32 (1993), 151.
- 5) 小林俊郎: 鉄と鋼, 76 (1990), 149.
- 6) 小林俊郎, 松沼健二, 井川秀樹, 本吉健也: 日本金属学会誌, 51 (1987), 723.
- 7) J. F. Kalthoff: Eng. Frac. Mech., 23 (1986), 289.
- 8) 浅野道也, 小林俊郎, 名和正弘, 新原皓一: 日本金属学会誌, 60 (1996), 1222.
- 9) 三田尾真司: 金属間化合物-新高温構造材料としての可能性, 金属間化合物共同研究会, 日本金属学会, (1996), 138.
- 10) 小林俊郎, 孫 正明: まてりあ, 35 (1996), 1089.
- 11) 孫 正明, 山本 勇, 小林俊郎, 渋谷和久: 日本金属学会誌, 61 (1997), 409.
- 12) 小林俊郎, 青木 繁: 材料, 39 (1990), 639.
- 13) 小林俊郎, 新家光雄, 出川公雄: 軽金属, 36 (1986), 718.
- 14) 小林俊郎, 高井耕一: 軽金属, 22 (1972), 541.
- 15) 高橋明宏, 小林俊郎, 戸田裕之: 軽金属, 49 (1999), No. 7 予定.
- 16) 高橋明宏, 小林俊郎, 戸田裕之: 軽金属, 49 (1999), 166.
- 17) 新家光雄, 小林俊郎, I. A. Akmoulin: 軽金属, 42 (1992), 605.
- 18) 新家光雄, 稲垣育宏, 小林俊郎: 鉄と鋼, 73 (1987), 1397.
- 19) 小林俊郎, 新家光雄, 稲垣育宏: 鉄と鋼, 75 (1989), 537.
- 20) 戸田裕之, 小林俊郎: 軽金属, 45 (1995), 610.
- 21) 戸田裕之, 小林俊郎, 和田義治: 日本金属学会誌, 59 (1995), 94.
- 22) 戸田裕之, 小林俊郎, 和田義治, 井上直也: 日本金属学会誌, 59 (1995), 198.
- 23) 戸田裕之, 小林俊郎, 田中幸哉, 合田孝志: 日本金属学会誌, 62 (1998), 488.
- 24) 小林俊郎, 山田伸弥: 材料, 43 (1944), 1427.
- 25) 小林俊郎, 青山正治: 熱処理, 32 (1992), 38.
- 26) 小林俊郎, 山本浩喜, 高林幸央: 鋳物, 59 (1987), 147.
- 27) 小林俊郎: 金属, 66 (1996), 931.
- 28) 山田伸弥, 小林俊郎: 鋳物, 67 (1995), 385.
- 29) 学振先端材料技術第156委員会編, 材料システム学, 共立出版, (1997)

(1999年2月3日受付)