T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	繊維強化金属系複合材料の熱履歴と熱サイクリング変形
Title(English)	
著者(和文)	依田真一
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1210号, 授与年月日:1980年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:梅川 壮吉
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第1210号, Conferred date:1980/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

繊維強化金属系複合材料の熱履歴と熱サイクリング変形

東京工業大学総合理工学研究科
材料科学専攻
依田 真一

指導教官　梅川 荘吉

1979.12

東京工業大学 437988

目次

第1章　緒論　1

第2章　複合材料の機械的挙動に及ぼす熱履歴の影響　10

2.1　緒言　10

2.2　実験方法　11

2.2.1　共晶複合材料　11

2.2.2　熱膨張測定　11

2.2.3　引張試験　11

2.3　実験結果　12

2.4　考察　17

2.5　小括　25

第3章　複合材料の引張り変形挙動に及ぼす熱サイクリングの影響　27

3.1　緒言　27

3.2　実験方法　28

3.2.1　試料作製　28

3.2.2　熱膨張試験　28

3.2.3　熱サイクリング試験　28

3.2.4　引張試験　29

3.3　実験結果と考察　30

3.4　小括　43

第4章　W/Cu複合材料の熱サイクリングと変形　45

4.1　緒言　45

4.2　実験方法　47

4.2.1　試料作製　47

4.2.2　熱サイクリング試験　47

4.2.3　寸法変化の測定　48

4.3　実験結果　49
4.4　考察　57
4.5　小括　69
第5章　W/Cu複合材料の熱サイクリングに伴う界面組織の変化と引張変形挙動　72
概要　72
5.1　実験方法　73
5.1.1　SEMによるW/Cu界面の組織観察　73
5.1.2　引張試験とAE測定　73
5.2　W/Cu界面の組織変化　75
5.2.1　はじめに　75
5.2.2　実験結果と考察　75
5.2.3　まとめ　81
5.3　引張変形挙動と界面でのボイド形成　82
5.3.1　はじめに　82
5.3.2　実験結果と考察　83
5.3.3　まとめ　91
5.4　界面すべりモデルの修正　92
5.4.1　はじめに　92
5.4.2　考察　93
第6章　Al-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形　97
概要　97
6.1　実験方法　98
6.1.1　試料作製　98
6.1.2　熱サイクリング試験　99
6.1.3　熱サイクリングによる試料形状および組織変化の観察　100
6.1.3.1　試料形状変化の観察　100

6.1.3.2　内部組織変化の観察　101
6.1.4　熱サイクリングによる凝固軸方向の試料寸法変化　101
6.2　試料形状および内部組織の変化　103
6.2.1　はじめに　103
6.2.2　実験結果と考察　105
6.2.3　まとめ　121
6.3　凝固軸方向の寸法変化　122
6.3.1　はじめに　122
6.3.2　実験結果　123
6.3.3　考察　127
6.3.4　まとめ　136
第7章　Al-Al_3Ni共晶複合材料の荷重付加状態下における熱サイクリング変形　140
7.1　緒言　140
7.2　実験方法　141
7.2.1　試料　141
7.2.2　荷重下での熱サイクリング試験　141
7.3　実験結果　142
7.4　考察　147
7.5　小括　147
第8章　総括　155
謝辞　159

第1章
緒　論

近年各種の輸送機器においては省資源，節エネルギー化の推進が重要な課題とされている。この様な課題に答える材料として，比弾性，比強度が優れしかも耐熱性を具備した高性能な性質を有する複合材料があげられる。ここに言う複合材料とはman made[1]で異相界面を有し，さらに各構成相が単独で示す性質よりも組合せることにより優れた特性，あるいは全く新しい特性を備えた材料である。

金属系繊維強化複合材料は，FRP(Fiber Reinforced Plastics)に比べて優れた耐熱性を有するためにジェットエンジンのファンブレードおよびタービンブレード等の材料として大きな期待が寄せられている。金属系複合材料は2つに大別され，才一は常温における構造を目的としたもので，たとえばファンブレードあるいは輸送機器の構成材のように比強度・比弾性が大きくしかも靭性に富む特性を必要とするものに用いるものである。才二は高温を目的としたもので，たとえばタービンブレード用材料のように高温強さ，クリープ特性あるいは耐食性にすぐれた特性を必要とするものである。比強度・比弾性にすぐれたFRMの例としては，すでに一部では実用化されたB－Al，C－Alがあり，この界面反応[2-6]，機械的性質[7-9]，高温特性等[10,11]についての研究がある。また高温用FRMの例としては，Artificial複合材料と共晶複合材料の二種類がある。

Artificial複合材料は，強化相としてW合金繊維[12-14]あるいは炭素繊維[15,16]の様な高弾性[15]・高強度[15]の高融点材料を用い既存の耐熱合金を母相とする組合せ[14,17-25]から成り，主に粉末冶金的手法[17,26]により作製される。現在NASAのルイス研究センターを中心として精力的にこの材料の研究開発が行なわれている。この材料に対する基本的思想は，高融点材料の優れた高温強度を強化相として利用するとともにWのすぐれた耐酸化性を既存の耐熱合金をマトリックスとして補おうと言うものであり，1200Kから1450K程度[27]の温度域でのタービンブレード材料としての使用を目ざしている。すでに実験室的なデーターとしてきわめて優れた高温での耐クリープ性[17,28-32]，衝撃特性[30,33,34]を有するものであることが示されている。し

かしながらその作製方法が困難なこと，高温における繊維とマトリックスの界面反応[35,36]による繊維の強度劣化[37,38]等未解決の問題があり，これらが研究の対象となっている。

共晶複合材料は，共晶合金を溶融状態から一方向凝固[40]し，第二相を一方向に整列させたものである。現在，Ni基[41-45]およびCo基[40,43,46]の共晶複合材料の開発研究がさかんに行なわれており，これらは高温での優れたクリープ強度[41,42,46,47]および組織の安定性[41,43]を有する。そして，1200Kから1350Kまでの温度域でタービンブレード用材料としての使用が期待されている。実用化にとっての障害は，凝固速度[42]を遅くせねばならないとか，温度勾配の制御などがあり生産性が悪いことである。しかしながら，この様なCostの問題を考えなければ，実用化は時間の問題[42]と思われる。

以上これら耐熱複合材料に関するこれまでの研究は主としてその開発と高温特性を追究するものであった。

さて，ファンブレードおよびタービンブレード等は，ジェットエンジンの作動・停止に伴ない必然的に広温度範囲の変化を被る。複合材料構成相間には，熱膨張係数にかなり（10×10^{-6}程度）の相違があるため，この様な温度変化に伴い発生する熱応力が複合材料の特性に及ぼす影響は，きわめて重大である。これらに関する研究を要約すると，熱膨張収縮挙動の弾塑性解析[48]，さらに母相のクリープによる応力緩和を考慮した複合材料の力学的挙動[49]，熱履歴に伴う引張変形挙動等がある[50,51]。しかしながら複合材料の熱履歴に伴う機械的変形挙動について十分な把握は得られていない。さらに，熱機関の作動・停止がくり返されることに対応する周期的温度変化は，複合材料の疲労という点で，重大である。複合材料の熱疲労に関する研究をまとめると，Dunlevey[52]らはCo−15Cr−25Ni−Tac共晶複合材料を700Kと1366Kの温度域で5000回までの熱サイクリングを行ない，Tac繊維の形状が熱サイクル数とともに変化することに基ずく複合材料のクリープ強度の劣化を明らかとしている。これに対して，Woodford[53]は，Co−15.7Cr−9.5Ni−3W−12.8Tac（Co503W）共晶複

合材料を用いて，最高温度を1348Kとした熱サイクリングを行ない，Tac繊維の形状変化が生じなくとも，rupture lifeが減少することを調べ，破断寿命の減少はマトリックスの再結晶に起因するものであるとしている。さらに，熱サイクリングによる破断寿命の減少は一般耐熱合金でも生ずる事を明らかとし，この劣化が繊維の形状変化によるものでないことから共晶複合材料の実用化には，何んら問題がないと結論している。

Wright[54]は，B-Alを用い最高温度698Kまでの熱サイクリングを大気中で行ない，熱応力によるマトリックスのクラック発生に起因した複合材料の引張強度の劣化を明らかとしている。これに対して，Grimes[55]らは，B-Alにおいて，最高温度を693Kとした熱サイクリングを行ない，複合材料の引張強度の劣化がマトリックスとB繊維の界面反応によるB繊維の強度劣化によるものと結論している。さらに，大気中とAr雰囲気の熱サイクリング実験を行ない，Ar中でも強度劣化が生ずることを示した。しかしながらこの結果は，Wrightが同様な実験を行ない強度に及ぼす雰囲気の相違はないという結論とは相反する。

Chawla[56]は，6061Al-Bの熱サイクリング実験で，界面はくりとB繊維の多重破断を見い出している。Garmong[57]らは，Al-Al_3Niの熱サイクリングで，試料の形状変化を見い出している。しかしながら，この原因についての理解は，表面的なものであって，なんら本質的理解は得られていない。その他熱サイクリングの研究としては，共晶複合材料における繊維破断により生じた繊維の小片化[58]，等がある。これらの研究を概観すると，同一材料あるいは同種材料を用いた実験でありながら，相反する結果や，基本的理解の相異等があり，熱疲労問題に関する研究の未解決な部分の多いことを示している。

本論文は，以上の点に鑑み，熱疲労問題及びそれに伴う材料的問題のうち特に従来ほとんど研究の行なわれていない複合材料の熱サイクリングによる試料形状，寸法変化及び力学的挙動などについて基礎的研究を行なったものである。高温特性の優れた耐熱複合材料が開発されつつある現在，これらが実際に使用される状況下での材料特性を調べることは，複合材料の実用化にとって材料

の信頼性を明らかとする点で本研究は欠くことのできないものと考えられる。さらにこれらの研究によって得られた知見を基に材料開発に応用し，より優れた材料が開発されることを期待するものである。

本論文は次の各章から成っている。

第2章は[59]「熱履歴の機械的挙動に及ぼす影響」について述べた。すなわち繊維配列状態に基ずく熱応力の引張変形挙動に及ぼす影響を実験的に調べ，一方向に繊維が整列した複合材料の熱履歴により生じる挙動の特異性についてその原因を考察した。

第3章は「熱サイクリングの引張変形挙動に及ぼす影響」について述べた。温度域を0.5 T_m以下と0.5 T_m以上（T_m：マトリックスの融点）の2種類の熱サイクリングを行ない，温度域の相異に基ずく熱サイクリングの複合材料に及ぼす影響を調べた。さらに高温域（0.5 T_m以上）の熱サイクリングにおいて，繊維／マトリックス界面でのすべりが応力緩和機構として生ずることを明らかとした。

第4章は[60,61]「W／Cu複合材料の熱サイクリング変形」について述べた。ここでは，第3章で明らかとしたW／Cu界面でのすべりに注目し，W／Cu複合材料の熱サイクリング変形を生ずるであろうと言う予想の基に，0.35 T_mと0.8 T_mの温度域で約5000回までの熱サイクリング試験を行ない，Cuマトリックス異常伸長現象を明らかとした。さらにW／Cu界面がニュートン粘性体的に挙動することを仮定した一次元モデルにより，熱サイクリング変形の現象論的理解を試みた。

第5章は[62]「熱サイクリングに伴うW／Cu界面の組織変化」について述べた。これは，第4章で仮定した界面粘性層が実際にはいかなるものであるかを金属組織学観点から調べた。本章では，次の3つの事につき調べた。すなわち0.35 T_mと0.8 T_mの温度域で熱サイクリングを行ない界面での組織変化を詳細に調べた。この結果，熱サイクリングに伴いW／Cu界面のマトリックス側にボイドが形成されることを明らかとした。このボイド形成は，界面強度を劣化させる

と考えられ，さらにこれは繊維破断時の臨界長さに影響することが予想される。このため，引張試験およびAE測定を行ない，引張変形挙動と繊維破断挙動を調べ，ボイド形成によるW/Cu界面強度の劣化を明らかとした。さらに，ボイド形成を考察して，先の一次元モデルの修正を行なった。

第6章は「Al-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形」について述べた。これは，W/Cu複合材料と同様の熱サイクリングによる繊維軸方向への伸長現象が，存在するか否かを確かめることを目的とした次の2つの事柄を中心として述べられている。まず横断面での熱サイクリング変形を調べ，この内部組織との関係を明らかにした。さらに繊維軸方向の伸長変形を詳細に調べ，共晶複合材料の熱サイクリング変形について繊維間相互のマトリックス物質の拡散による機構であることを明らかにした。

第7章は「Al-Al_3Ni共晶複合材料の荷重付加状態下における熱サイクリング変形」について述べた。これは，たとえばタービンブレードが常に遠心力の外力付加状態下で使用されることに着目したものである。10MPaの応力付加状態で$0.5T_m$と$0.8T_m$（T_m：共晶温度）の温度域の熱サイクリングを行ない，共晶複合材料が応力付加状態下での熱サイクリングによって著しい伸び歪速度（クリープ速度）および破断歪の増加を示すことを明らかにした。この結果は，一般耐熱合金での同様な実験から得られた結果とは相反するものである。

第8章は以上各章の内容を総括したものである。

1. L. J. Broutman and R. H. Krock: Modern Composite Materials, Addision-Wesley Publishing Comapany.
2. W. C. Harrigan, Jr: Met. Trans. A, 9A(1978), 503.
3. W. C. Harrigan, Jr: ICCM 2, Proceeding of the 1978 International Conference on Composite Materials, p. 1123, April 16-20, (1978), Tronto, Canada.
4. W. Meyer, D. Kizer, and S. Paprocki: ICCM 2, p. 141.
5. W. H. Kim, M. J. Koczak and A. Lamley: ICCM 2, p. 487.
6. H. Khan: Met. Trans. A, 7A(1976), 1281.
7. W. H. Pfeifer: ICCM 2, p. 153.
8. R. T. Pepper, J. W. UPP, R. C. Rossi, and E. G. Kendall: Met. Trans., 2(1971), 117.
9. W. H. Pfeifer: ICCM 2, p. 153.
10. S. J. Baker and W. Bonfield: J. Mater. Sci. 13(1978), 1329.
11. S. J. Baker and W. Bonfield: J. Mater. Sci. 13(1978), 1822.
12. D. L. Macpanels and R. A. Signorelli: NASA TN D-3467.
13. K. G. Kreider: Composite Materials, vol. 4, p. 247, Academic Press New York and London.
14. D. W. Petrasek and R. A. Signorelli: NASA TN D-7773, (1974).
15. E. G. Kendall: Composite Materials, vol. 4, p. 332, Academic Press New York and London.
16. D. Mortimer and M. Nichlas: J. Mat. Sci., 5(1970), 149.
17. W. D. Brentnall and I. J. Toth: NASA CR-134664.
18. R. V. Sara: SAMPE, 14(1968)II-4A-4.
19. I. Shiota and O. Watanabe: J. Japan Inst. Met., 38(1974), 794.

20. D. M. Braddick, P. W. Jackson and P. J. Walker: J. Mater. Sci., 6(1971), 419.

21. A. Perry, E. DelaMotte and K. Phillips: J. Mater, Sci., 5(1970), 945.

22. R. Warren, C. H. Anderson and M. Carlsson: J. Mater, Sci., 13(1978), 178.

23. R. B. Barclay and W. Bonfield: J. Mater. Sci., 6(1971), 1076.

24. S. Sarian: J. Mater. Sci., 8(1973), 251.

25. I. Shiota and O. Watanabe: J. Mater. Sci., 14(1979), 699.

26. R. A. Signorelli: Composite Materials, vol. 4, p. 258, Academic Press New York and London.

27. R. A. Signorelli: Composite Materials, vol.4, p. 230, Academic Press New York and London.

28. R. A. Signorelli: Composite Materials, vol.4, p. 259, Ed.by K. G. Kreider, Academic Press New York and London.

29. D. W. Petrasek and R. A. Signorelli: NASA TN D-5139(1969).

30. D. W. Petrasek and R. A. Signorelli: NASA TN D-5575, (1970).

31. D. W. Petrasek, R. A. Signorelli, and J. W. Weeton: NASA TN D-4787.

32. R. A. Signorelli: NASA TM X-2599, (1970).

33. R. A. Signorelli: Composite Mater., vol. 4, p. 261, (1974) Ed. by K. G. Kreider, Academic Press New York and London.

34. E. A. Winsa: Testing and Design, No. 497 ASTM p. 350.

35. R. A. Singnorelli: Composite Mater., Ed. by K. g. Kreder, vol. 4, p. 231, (1974), Academic Press New York and London.

36. D. W. Petrasek and J. W. Weeton: NASA TN D-1568, (1963)

37. R. A. Signorelli: Composite Mater., Ed. by K. G. Kreider, vol. 4, p. 231, (1974), Academic Press New York and London.

38. E. A. Steigerwald and G. J. Gwarnieri: Trans. ASM 55(1962), 307.

39. R. A. Signorelli: Composite Mater., Ed. by K. G. Kreide vol. 4, p. 242, (1974), Academic Press New York and London.

40. E. R. Thompson and F. D. Lemkey: Composite Mater., Ed. by K. G. Kreider, vol. 4, p. 118, (1974), Academic Press New York and London.

41. D. A. Woodford: Mater. Sci. Eng, 24(1976), 257.

42. D. A. Woodford: Met. Trans. A, 8A(1977), 639.

43. F. D. Lemkey and E. R. Thompson: Met. Trans., 2(1971), 1537.

44. M. R. Jackson: Met. Trans. A, 8A(1977), 405.

45. D. Rebout and J. F. Stohr: J. Mater. Sci., 13(1978), 2333.

46. H. Bibring: Proc. of Conf. on In-Sitre Composites, vol.II, p. 1, National Academy of Science-National Academy of Engineering, Washington, 1973.

47. R. W. Hertzberg: Proc. of Conf. on In-Sitre Composite, vol. II, p. 83.

48. K. Wakashima, M. Otsuka, and S. Umekawa: J. Comp. Mater. 8(1974), 391.

49. G. Garmong: Met. Trans., 5(1974), 2183.

50. D. A. Koss and S. M. Copley: Met. Trans. 2(1971), 1557.

51. K. Wakashima, T. Kawakubo, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 6A(1975), 1755.

52. F. M. Dunlevey and J. F. Wallace: Met. Trans. 5(1974), 1351.

53. D. A. Woodford: Mater. Sci. Eng., 24(1976), 257.

54. M. A. Wright: Met. Trans. A, 6A(1975), 129.

55. H. H. Grimes, R. A. Lad and J. E. Maisel: Met. Trans. A, 8A(1977), 1999.

56. K. K. Chawla: J. Mater. Sci. 11(1976), 1567.

57. G. Garmong and C. G. Rhodes: Proc. of Conf. on In-Situ Composites, vol. 1, p. 251, (1973).

58. E. M. Breinan, E. R. Thompson, and F. D. Lemkey: Proc. of Conf. o n In-Situ Composites, vol. II, p. 201, (1973).

59. S. Yoda, K. Wakashima, and S. Umekawa: Trans. Japan Society Comp. Mater. 2(1976), 63.

60. S. Yoda, R. Kurihara, K. Wakashima, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 9A(1978), 1229.

61. S. Umekawa, K. Wakashima and S. Yoda: ICCM 2, p. 828, (1978), Tronto, Canada.

62. S. Yoda, R. Takahashi, K. Wakashima, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 10A(1979), 1796.

63. S. Yoda, R. Kurihara, K. Wakashima, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 8A(1977), 2028.

第2章

複合材料の機械的挙動に及ぼす熱履歴の影響

2.1 緒言

一般に複合材料には構成相（強化相とマトリックス）間に熱膨張係数の相異がある。このため温度変化に伴ない，一般金属材料に比べて，大きな熱応力が発生する。たとえば実用化が期待されるNi基およびCo基共晶複合材料には，両相の熱膨張係数に10×10^{-6}[1]程度の相異がある。このため凝固時（共晶点は1600K程度）から室温に達するまでに発生する熱応力は，両相が弾性的にのみ変形すると仮定すれば，3000MPa[2]以上の大きさとなる。この様な熱応力の発生は複合材料の特性に影響を及ぼし，特異な熱膨張収縮挙動[3,4]，機械的変形挙動[5,6]を示すこととなる。これら複合材料としての特異な挙動は，ひとえにこの材料が巨視的異方性，すなわち一方向繊維配列していることに起因する。

そこで本章では，複合材料のような不均質物質において，機械的変形挙動に及ぼす熱応力の影響が繊維配列によりいかに変化するものかを調べ，複合材料の繊維配列状態に基ずく熱応力の影響を明らかとする。

本実験では，$Al-Al_3Ni$共晶合金を巨視的にはAl_3Niが無秩序配列した試料とし，さらにAl_3Ni繊維の一方向配列した試料として共晶合金を一方向凝固することにより作製した共晶複合材料を用いる。

2.2 実験方法

2.2.1 共晶複合材料

共晶母合金は，溶解原料として99.97%Niと99.999%Alを用い，高周波真空溶解によって作製した。一方向凝固は，ブリッヂマン法（6章で詳細に述べる）により凝固速度3.3×10^{-2} mm/s（12 cm/hr）で作製した。

2.2.2 熱膨張測定

熱膨張測定用試料の形状は，5×5×50 mm³である。熱膨張測定は，差動トランスを用いた全熱膨張計により，室温と673Kの温度域で，加熱および冷却速度を200 K/hrとして行なった。試料温度の測定に正確を期すため，試料中心部に2mmφ×20mmの穴をあけ，ここにAC熱電対をセットした。歪ー温度曲線は，xyレコーダーに自動記録した。

2.2.3 引張試験

引張試験片の形状は，厚さ2mm，幅5mm，長さ60mmの短冊型である。なお共晶複合材料では，一方向整列したAl_3Niの方向が引張試験片の長手方向と一致している。引張試験は，インストロン型引張試験機には，歪速度3.3×10^{-5}で行なった。歪測定には，試料中央部の表裏に貼付した幅2mm，長さ5mmの箔歪ゲージを用いた。荷重ー歪曲線はxyレコーダーに自動記録した。

2．3 実験結果

高周波溶解により作製した共晶合金の結晶粒は，およそ0.3mm程度であった。1つの結晶粒内でのAl_3Niは，繊維間隔1.5μm程度でコロニーを形成し，同一方向に整列していた。しかしこの結晶粒に隣接した結晶粒ではAl_3Niの方向がわずかに異なり，さらに遠のくにしたがってAl_3Niの方向はまったく異なったものとなっていた。このことから，共晶合金を巨視的にはAl_3Niの無秩序配列した試料として用いた。

一方向凝固材すなわち共晶複合材料では，Al_3Niが繊維間隔3μm程度で凝固軸方向に整列していることが認められた。

Fig.2.1に共晶合金の熱膨張測定の結果を示す。加熱曲線と冷却曲線が一致したreversibleな熱膨張収縮挙動を示し，相変態等を伴わない一般金属材料（例えばAl, Cu）の熱膨張挙動と同一のものとなっている。

Fig.2.2に共晶複合材料の熱膨張収縮挙動を示す。加熱曲線と冷却曲線が異なったhysteresis loopを形成している。しかし，Fig.2.1と比較して繊維配列の相異により，熱膨張収縮挙動の著しく異なることが判る。この様なloopの形成は，Al_3Ni強化相とAlマトリックス間の熱膨張係数の相異により発生した熱応力のためにAlマトリックスが塑性変形することに起因し，延性なマトリックスと高弾性繊維との組合せから成る多くの複合材料にとって一般的現象である。この様なマトリックスの熱応力による巨視的塑性歪のため，複合材料の引張変形挙動は熱履歴に影響される。Fig.2.3に共晶複合材料で2つの熱履歴状態の異なった試料の室温における引張変形挙動を示す。一つの材料は焼鈍後，もう一つは一度液体N_2中に浸漬しその後室温に戻したのち引張試料を行なった。図から明らかに，subzero処理材には明瞭な弾性域が認められる。またこのためにflow stressレベルも焼鈍材に比べて高くなっていることが判る。

次に共晶合金における同様な試験の結果をFig.2.4に示す。共晶複合材料（一方向整列状態）が熱履歴によってその引張変形挙動が著しく異なったのに

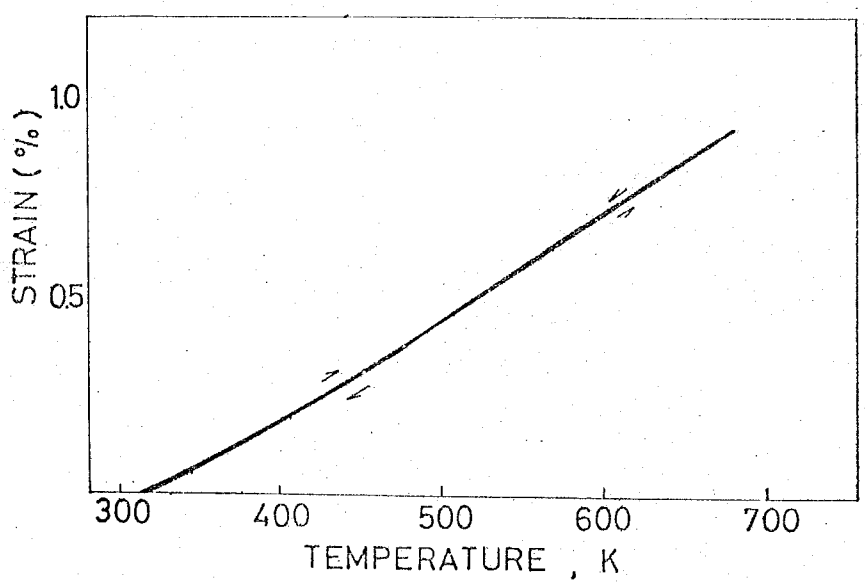


Fig. 2.1-Strain vs temperature curve for Al-Al_3Ni eutectic alloy specimen containing randomly distributed fibers.

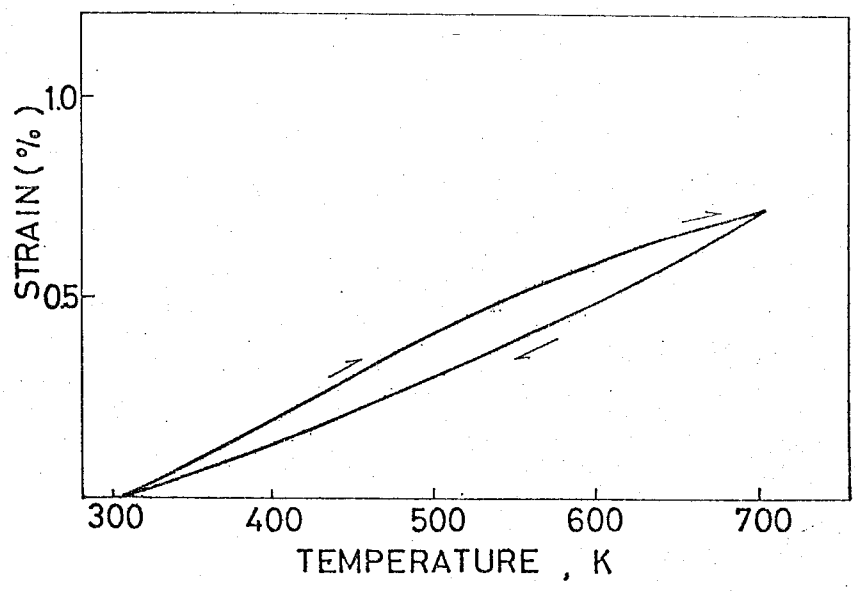


Fig. 2.2-Axial strain vs temperature curves for Al-Al_3Ni eutectic composite specimen containing aligned Al_3Ni fibers.

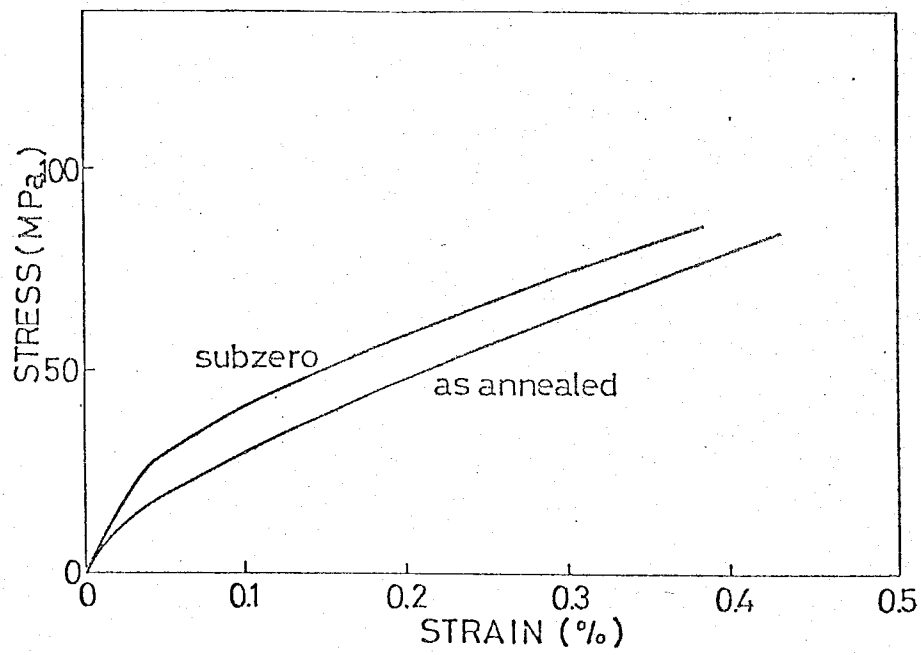


Fig. 2.3-Stress vs axial strain curves for subzero treated and as-annealed Al-Al_3Ni eutectic composite specimens.

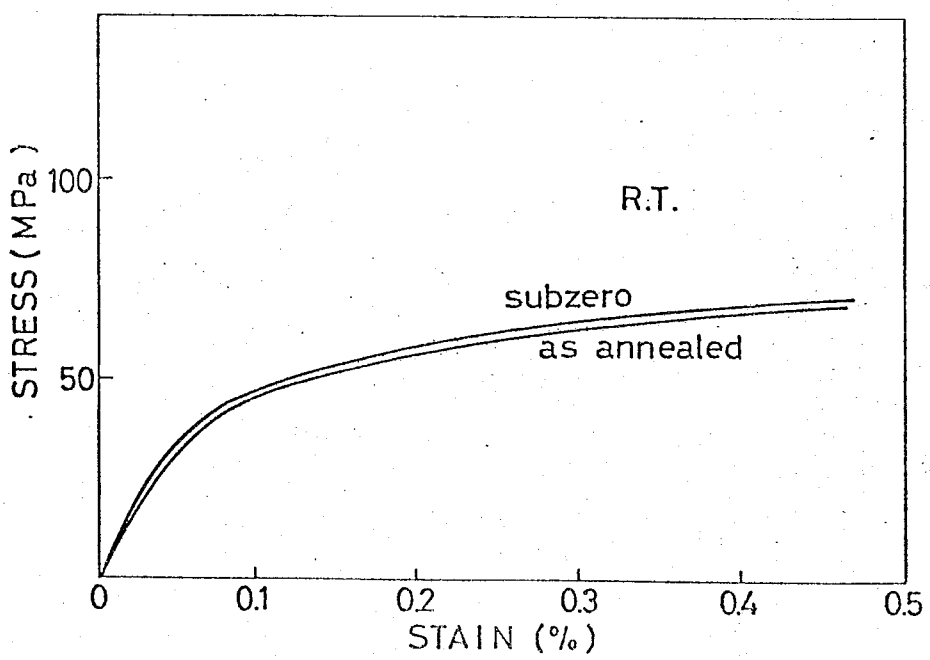


Fig. 2.4-Stress vs strain curves for subzero treated and as-annealed eutectic alloy specimens.

比べ，共晶合金（無秩序整列）では，その相異が全く認められない。そしてこの両者の相異は，ひとえに繊維配列の違いにのみ依存するものである。

Fig.2．5は，共晶合金試料を室温において loading／unloadingしたのち，液体N_2中で引張試験し，再び室温に戻して引張試験を行なって，得られた応力－歪曲線である。室温での loading／unloading後，液体N_2中での引張試験における flow stress レベルが，明らかに室温のそれよりも高いことが判る。この様な現象は，一般金属材料（例えばAl, Cu）ではごく常識的なものであり，温度低下に伴ない flow stressレベルが減少することに起因している。Fig.2．6は，Fig.2．5と同様に室温⇒液体N_2中⇒室温で引張試験をくり返し，これにより得られた応力－歪曲線である。Fig.2．5の結果と比較して明らかな変形挙動の相異が認められる。すなわち，液体N_2中での試験における flow stress レベルよりも低い。このことは，Fig.2．5の結果と相反する現象となっており，複合材料の熱履歴の影響を顕著に表わした例といえる。

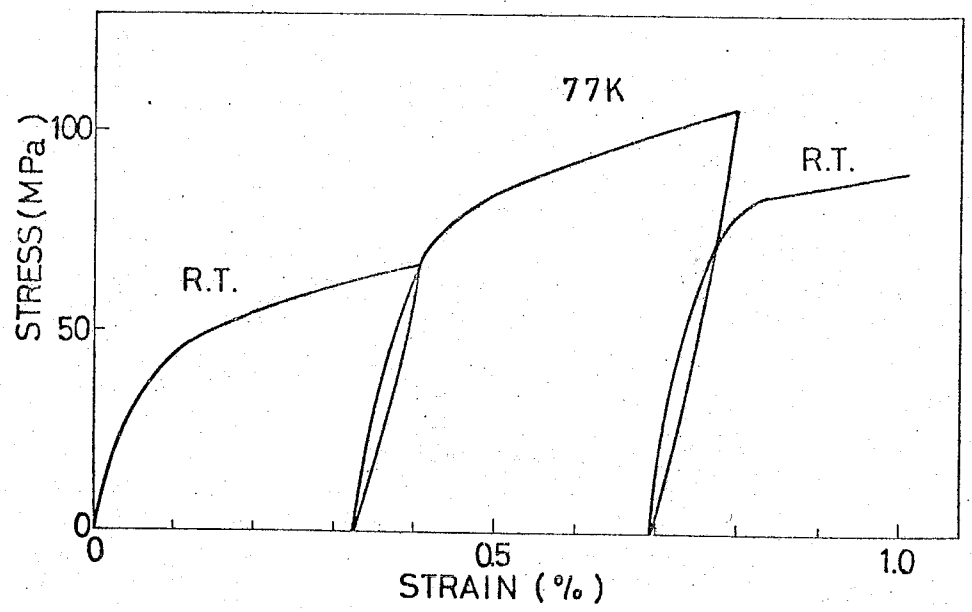


Fig. 2.5-Loading/unloading resppnse of a eutectic alloy specimen with a series of tests at room temperature and 77 K (in liquid mitrogen).

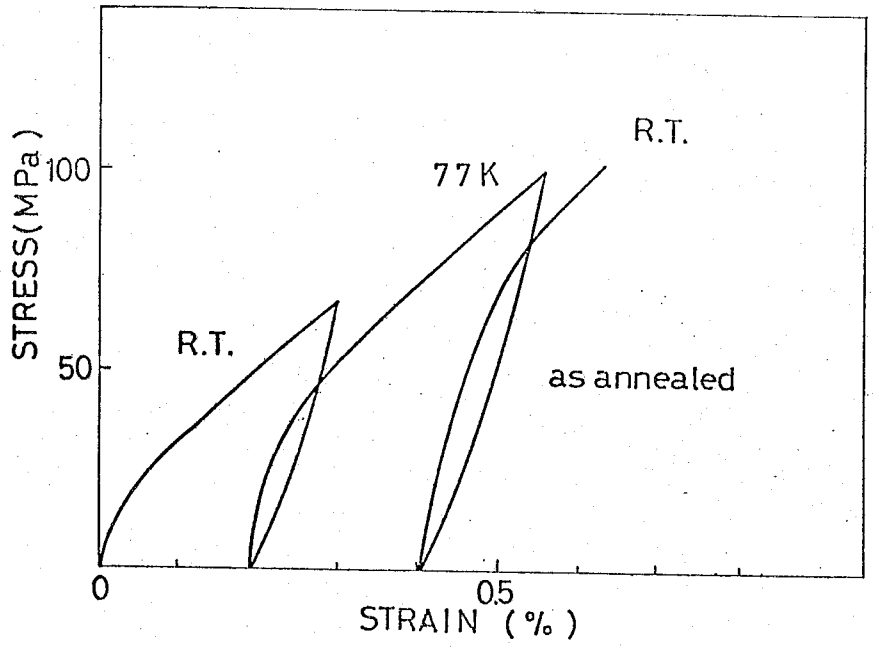


Fig. 2.6-Axial/unloading response of a eutectic composite specimen with a series of tests at room temperature and 77 K(in liquid nitrogen).

2.4 考察

弾性的不均質物体（マトリックスおよびマトリックスと異なる弾性係数をもつ繊維を含んだ材料）において，機械的変形挙動に及ぼす熱応力の効果を繊維の配列状態を考慮して，検討する。

両相の熱膨張係数の相異から発生する熱応力により，マトリックス中に塑性歪が生ずる場合を考えてみる。この様な塑性歪の量は繊維近傍とこれから遠のくに従がい異なったものとなり，従って繊維間隔程度で周期的に変動するであろう。ところで本研究で用いた試料の繊維間隔程度（数μm）では，熱膨張試験，引張試験において我々が観察する塑性歪は前述の繊維間隔程度で周期的に変動する歪の平均したもの，すなわち巨視的平均でしかない。そこで繊維が一方向に整列した場合をまず考える。マトリックスの巨視的塑性歪を繊維軸方向およびこれに垂直な2方向で各々$\overline{\varepsilon_{p1}}$, $\overline{\varepsilon_{p2}}$, $\overline{\varepsilon_{p3}}$とする。繊維軸に対してこれに垂直な2つの方向は対称であるから，

$$\overline{\varepsilon_{p2}} = \overline{\varepsilon_{p3}} \qquad \text{Eq.(1)}$$

となる。また塑性変形においては，第一次近似として体積不変則が成立するため，

$$\overline{\varepsilon_{p1}} + \overline{\varepsilon_{p2}} + \overline{\varepsilon_{p3}} = 0 \qquad \text{Eq.(2)}$$

が成り立つ。かりに$\overline{\varepsilon_{p1}} = \varepsilon_0$なる塑性歪が発生したとすれば，$\overline{\varepsilon_{p2}} = \overline{\varepsilon_{p3}}$のために，

$$\overline{\varepsilon_{p2}} = \overline{\varepsilon_{p3}} = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 \qquad \text{Eq.(3)}$$

となる。このことは，熱応力によりマトリックス中に塑性歪が発生したとすれ

ば，それはマトリックス中にこの様な巨視的平均化した塑性歪があることになる。

ここで一方向整列した試料の場合，整列方向の変形挙動を理解する上で一次元モデルが有効である。そこでこれを用いてより理論的理解を試みる。まず，繊維，マトリックスの歪は，次のように表わされる。

$$\varepsilon_f = \varepsilon_f^e + \alpha_f \Delta T \qquad \text{Eq.(4)}$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m^e + \varepsilon_m^p + \alpha_m \Delta T \qquad \text{Eq.(5)}$$

ここで，f，mは繊維およびマトリックス，e，pは弾性変形および塑性変形を各々表わしている。さらにαは熱膨張係数を，T_0は$\Delta T = T - T_0$の関係にあり，内部応力0の状態すなわち両相の接着が行なわれた温度（共晶点）を表わしている。また繊維は，弾性変形するものと考えている。

ここで，「Hookeの法則」と「外力の存在していない状態でのつり合い」から，次式が容易に導れる。

$$\sigma_m = -(k / V_m)[(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T + \varepsilon_m^p] \qquad \text{Eq.(6)}$$

$$\sigma_f = (k / V_f)[(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T + \varepsilon_m^p] \qquad \text{Eq.(7)}$$

ただし

$$k = V_m V_f E_m E_f / (V_m E_m + V_f E_f) \qquad \text{Eq.(8)}$$

ここで，EはYoung's 率，Vは各相の体積率で $V_m + V_f = 1$ の関係下にある。Eq.(8)とEq.(9)は，各相の内部応力を表わしている。この式中には未知数ε_m^pが含まれているため，これを決定しよう。

塑性変形がエネルギー散失過程であることを考慮して，エネルギーバランスを考える。

$$\delta W^e + \delta W^p = 0 \qquad \text{Eq.(9)}$$

W^eは試料の単位体積中に弾性歪エネルギーとして蓄えられるエネルギー，W^pは塑性変形によって散失されるエネルギーを表わしている。またδは各量の変化分である。そこでδW^eは次の様になる。

$$\delta W^e = \delta\left[\frac{1}{2}V_m \sigma_m \varepsilon_m^e + \frac{1}{2}V_f \sigma_f \varepsilon_f^e\right]$$

$$= k\left[(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T + \varepsilon_m^p\right]\delta\varepsilon_m^p \qquad \text{Eq.(10)}$$

さらにδW^pは

$$\delta W^p = V_m \sigma_0 \left|\delta\varepsilon_m^p\right| \qquad \text{Eq.(11)}$$

と記述できる。Eq.(10)，Eq.(11)をEq.(9)に代入すると，次の様な結果が得られる。

$$\varepsilon_m^p = -(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) \pm (V_m/k)\delta_0 \qquad \text{Eq.(12)}$$

ここで±の符号は，$\alpha_m > \alpha_f$のために，加熱が＋，冷却が－である。

このことから，繊維が一方向配列した試料には，ある一定温度T'で，2つの異なった巨視的な塑性歪が存在できることが判る。一つは試料を高い温度から冷却しT'に到らすことにより，今一つは低い温度から加熱しT'にすることにより得られる。なお，繊維の一方向整列した試料のマトリックスが，熱履歴によ

り塑性変形するという事実は，後に4章（Fig. 4.5）および6章（Fig. 6.12）で示す。さらに，Eq.(6)に示すごとくマトリックスの残留応力が巨視的塑性歪 ε_m^p の関数となっていることから，ε_m^p に比例するような残留応力の増加がマトリックス中に生ずることとなる。

Eq.(12) を Eq.(6) に代入することから，

$$\sigma_m = \pm \sigma_0 \qquad \text{Eq.(13)}$$

となる。ただし＋は冷却，－は加熱である。

Eq.(13) は，一定温度で異なった2つの残留応力状態が繊維の一方向整列した試料に存在することを示している。複合材料の熱膨張曲線がヒステリシス・ループを描く原因は，この一定温度において2つの熱応力（残留応力）が存在することにある。さらに Fig. 2.3 に示すような熱履歴の異なった試料における変形挙動の相異は，熱履歴に対応した2つの残留応力状態が室温において存在することに起因し，この残留応力が一方では外力を助け，一方では外力に抗するために生ずる現象である。

次に繊維の無秩序配列試料（共晶合金）の場合を考えてみる。互に垂直な3つの方向を考え，各々の軸方向のマトリックス中の熱応力により生ずる巨視的塑性歪を $\bar{\varepsilon}_{p1}$, $\bar{\varepsilon}_{p2}$, $\bar{\varepsilon}_{p3}$ とする。繊維の無秩序配列とは，3つの軸方向がすべて等価なこと，すなわち等方性物体であることを意味している。このため，

$$\bar{\varepsilon}_{p1} = \bar{\varepsilon}_{p2} = \bar{\varepsilon}_{p3} \qquad \text{Eq.(14)}$$

の関係がある。さらに塑性変形では，体積が不変であるから，Eq.(2)がこの場合でも成立する。そこで，Eq.(14)とEq.(2)から，次のような関係が導かれる。

$$\bar{\varepsilon}_{p1} = \bar{\varepsilon}_{p2} = \bar{\varepsilon}_{p3} = 0 \qquad \text{Eq.(15)}$$

繊維の無秩序配列した試料においても，一つの繊維近傍のマトリックスには，塑性歪が発生しているであろう。しかしながら，Eq.(13)は，この様な微視的塑性歪は我々が観察できる微視的平均の塑性歪とはなりえないこと，すなわち物体のどこかでこの微視的塑性歪を打ち消す様な塑性歪が発生するものであることを示唆している。この様な考えは，もちろん物体(繊維)の大きさに依存する。たとえば繊維形状がきわめて大きく，繊維近傍のマトリックス部分の歪を直接に観察できる場合には，以上の議論はあてはまらない。しかしながら本実験で用いた様な試料ならば，巨視的な考え方が意味を持って来ると思われる。

さて，巨視的塑性歪が存在しないことから，無秩序配列の試料におけるマトリックスの残留応力は，$\Delta\alpha\Delta T$に比例するものとなろう。

$$\sigma_m \propto \Delta\alpha\Delta T \qquad \text{Eq.(16)}$$

このことは，巨視的塑性歪が存在しないために，一定温度で唯一の残留応力状態しかありえないことを示唆している。すなわち，繊維の無秩序配列した試料が熱履歴の影響を受けないのは，熱履歴により生ずる巨視的塑性歪の残留応力への寄与が見込めないことに起因するものである。

最後に，複合材料の熱履歴の影響を顕著に表わしたFig.26の結果をモデル的に説明しよう。

まず，室温における引張試験の複合材料の応力状態を考える。物体内に蓄えられる弾性エネルギーW_{el}は，熱応力により生じたマトリックス中の塑性歪をε_m^P，外力σ^Aによって生じた塑性歪をε_{op}とすると，

$$W_{el} = \frac{1}{2(V_m E_m + V_f E_f)}\left[\sigma^{A^2} + E_m V_m E_f V_f \left\{\varepsilon_m^P + \varepsilon_{op} + (\alpha_m - \alpha_f)\Delta T\right\}^2\right]$$

よってこの変化分は，

$$\delta W_{el} = k\left[(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T + \varepsilon_m^p + \varepsilon_{op}\right](\delta\varepsilon_m^p + \delta\varepsilon_{op}) \qquad \text{Eq.(17)}$$

さらに外力の仕事は，

$$W_{ext} = \sigma^A \varepsilon_{op} \qquad \text{Eq.(18)}$$

又，塑性変形することにより散失されるエネルギーの変化分は，Eq.(11)と同様に

$$\delta W_{pl} = V_m \sigma_0 |\delta\varepsilon_{op}| \qquad \text{Eq.(19)}$$

となる。さらに，これらのエネルギー・バランスは，

$$\delta W_{el} + \delta W_{pl} - \delta W_{ext} = 0 \qquad \text{Eq.(20)}$$

Eq.(11)，Eq.(17)，Eq.(19)，Eq.(20)より，室温における引張試験の応力／歪関係が容易に導れる。

$$\sigma^A = k\varepsilon_{op} \qquad \text{Eq.(21)}$$

このことは，引張試験の始めから，マトリックスが塑性変形していることを示している。$\sigma^{A'}$の応力まで引張試験を行ない発生するマトリックスの塑性歪をε_{op}'とする。unloading後，液体N_2中に冷却することにより，熱応力によって発生する塑性歪を$\varepsilon_m^{p'}$とすると，次式の関係式が今までと同様な手法により導れる。

$$\sigma^{A}_{N_2} = k\left\{(\alpha_m - \alpha_f)(T_{N_2} - T_0) + \varepsilon^{P}_{m} + \varepsilon^{P'}_{m} + \varepsilon^{N_2}_{op} + \varepsilon'_{op}\right\} + V_m \sigma_{0(N_2)}$$

Eq. (22)

$$k\left\{(\alpha_m - \alpha_f)(T_{N_2} - T_0) + \varepsilon^{P}_{m} + \varepsilon^{P'}_{m} + \varepsilon^{N_2}_{op} + \varepsilon'_{op}\right\} + V_m \sigma_{0(N_2)} = 0$$

Eq. (23)

ただし，ε'_{op}は液体N_2中の引張試験により新たに導入されるマトリックスの塑性歪。添字N_2は液体N_2温度を表わす。よって，

$$\sigma^{A}_{N_2} = k\,\varepsilon^{N_2}_{op}$$

Eq. (24)

の関係が得られる。わかり易い表現として，室温での歪と一致させて書き直せば，

$$\sigma^{A}_{N_2} = k\,\varepsilon_{op} - k\,\varepsilon'_{op}$$

Eq. (25)

となる。よって室温と液体N_2での引張試験におけるflow stressレベルの差は，Eq. (21)とEq. (25)より

$$\sigma^{A} - \sigma^{A}_{N_2} = k\,\varepsilon'_{op}$$

となる。さらに，液体N_2温度における引張試験前のマトリックスの残留応力状態は，

$$\sigma_m = \sigma_{0(N_2)}$$

となっている。このことは，室温における引張試験前のマトリックスの残留応

力状態と等価なものである。すなわち，Fig.26に示す現象は，室温における引張試験によりマトリックス中に発生した塑性歪が，液体N_2温度への冷却時に生ずる熱応力によって打消されたために生ずると定性的に理解される。

2.4 小括

熱履歴により生ずる熱応力の機械的性質に及ぼす影響を繊維配列状態に基ずき調べた。本章で述べたことを以下に要約する。

繊維が一方向整列した試料には，熱応力によりマトリックス中に巨視的塑性歪が存在することが多い。このため一定温度において，2つの異なる残留応力（熱応力）状態が存在しうる。複合材料における熱膨張収縮挙動（hysteresis loop），および熱履歴による機械的変形挙動の相異は，この2つの異なる熱応力状態が存在することに起因している。

一方無秩序配列の試料は，巨視的には等方性物体であるために，熱応力による巨視的塑性歪は存在しえない。このために，一定温度では唯一の熱応力状態しかありえず，熱履歴の影響は認められない。

以上の結論は，本研究で用いた試料における繊維形状（直径1μm，繊維間隔3μm）程度においては十分に意味あるものと考えられる。

繊維の無秩序配列な試料および一方向整列な試料における機械的挙動について，得られた結果を以下に要約する。

(i) 繊維の一方向整列した試料（複合材料）の熱膨張収縮挙動は，加熱曲線と冷却曲線の異なったヒステリシス・ループとなる。これは，マトリックス中に巨視的塑性歪が熱応力により生ずることに起因する。

一方繊維の無秩序配列した試料の熱膨張収縮挙動は，マトリックス中に巨視的塑性歪が存在しえないために，加熱・冷却曲線の一致したリバーシィブルなものとなる。

(ii) 複合材料は，一定温度で2つの残留応力（熱応力）状態がありえるために，熱履歴によりその引張変形挙動が異なる。この2つの残留応力状態は，一つは試料を焼鈍することにより，一つはsubzero処理することにより得られる。

一方繊維の無秩序配列の試料には，一定温度で一つの残留応力（熱応力）状態しか存在せず，このため熱履歴の影響がない。

1. E. R. Thompson and F. D. Lemkey: Comp. Mater. Vol. 4, p. 147, Ed. by K. G. Kreider, Academic Press.
2. E. R. Thompsom and F. D. Lemkey: Comp. Mater. vol. 4, p. 148, Ed. by K. G. Kreider, Academic Press.
3. K. Wakshima, M. Otsuka, and S. Umekawa: J. Comp. Mater. 8(1974), 391.
4. G. Garmong: Met. Trans., 5(1974), 2191.
5. G. Garmong: Met. Trans., 5(1974), 2183.
6. D. A. Koss and S. M. Copley: Met. Trans., 2(1971), 1557.

第3章

複合材料の引張り変形挙動に及ぼす熱サイクリングの影響

3.1 緒言

第2章において，繊維強化複合材料には，温度変化に伴ない構成相間の熱膨張係数の相違より生ずる熱応力により，巨視的塑性歪がマトリックス中に発生しうることを述べた。従ってマトリックス中に塑性歪が発生するに十分な温度変化が生ずれば，マトリックス中には冷却時に引張の，加熱時には圧縮の熱応力が発生し，これに対応する塑性歪がマトリックス中に生ずる。このため加熱，冷却をくり返すことは，マトリックスのみを温度変化させながら，引張・圧縮の低サイクル疲労試験することに対応するものと考えられる。そしてこの熱サイクリングによってマトリックスは加工硬化し，繊維の破断あるいはマトリックスの疲労を生ずることとなり，複合材料の機械的性質の劣化に結びつく。しかしながら，温度変化も伴なっているために，熱サイクリングの高温域ではマトリックスの回復現象[1,2]が生ずると考えられる。この様なマトリックス自体の温度域の相違による金属組織と機械的性質の変化が，複合材料の熱疲労問題をさらに複雑なものとしている。

本章では，この複雑さを回避するために，熱サイクリングを低温域と高温域の2種類に分けて行なった。そして温度域の相違に基ずく熱サイクリングの複合材料に及ぼす影響を明らかとするために，引張変形挙動及び熱膨張，収縮挙動を調べた。さらに，マトリックスの回復による応力緩和の他に，高温域熱サイクリングにおいて，繊維／マトリックス界面ですべりが生ずる応力緩和挙動を明らかとした。

なおマトリックスの回復現象は，0.5Tm以上で顕著になると考えられるため，2つの熱サイクリング条件は，0.5Tm以上と0.5Tm以下とした。さらに試料としては，界面接着が良好でさらに界面反応生成物を作らないために，複合材料の力学特性を調べる際にしばしばモデル材料として用いられているW繊維／銅マトリックス一方向繊維強化複合材料[3-14]（以後W／Cu複合材料と記す）を用いた。

3．2 実験方法

3．2．1 試料作製

W／Cu複合材料の素材として，マトリックスには純度99.99％のＯＦＨＣ銅を用い，繊維には直径100μmのW細線を用いた。W／Cu複合材料の作製は溶浸法で行なった。この詳細は4章で述べる。溶浸後の複合材料を所定形状に切断後，表面をエメリー紙により800番まで研磨，成形し，試料とした。

なお繊維体積率は，試料成形後，アルキメデス法により求めた。

3．2．2 熱膨張試験

試料形状は，5mm×5mm×80mmで長手方向が繊維軸方向であり，繊維体積率は10％である。装置としては，示差熱膨張計および赤外線イメージ炉（真空理工株式会社）を用い，中性体としてＡＣ熱電対を埋め込んだ複合材料試料と同形状のＯＦＨＣ銅を用いた。測定は10^{-2} Torrの真空度で行ない，差動トランスおよび熱電対から温度一変位曲線をＸＹレコーダーに自動記録した。加熱冷却速度は，200 K/hとした。なお試料はいずれも実験に先立ち，約10^{-4} Torrの真空度で1123 K，1hr保持し焼鈍を行なった。

熱膨張試料の熱サイクリングは，次の条件で行なった。低温域熱サイクリングは，373 Kと628 Kの温度域で，加熱速度16.6 K/min.，冷却速度8 K/min.で行なった。高温域熱サイクリングは，673 Kと1073 Kの温度域で加熱速度80 K/min.，冷却速度40 K/min.で行なった。これらの冷却速度は，試料の自然放冷冷却速度より決定した。

3．2．3 熱サイクリング試験

熱サイクリング中での酸化を防ぐため，試料を10^{-3} Torrの真空度で石英管中に封入した。熱サイクリングは，673 K（0.5 Tm）と1073 K（0.8 Tm）および303 K（0.2 Tm）と573 K（0.4 Tm）の２つの温度域で，最大2200回まで，数々の熱サイクル数まで行なった。以後これを高温熱サイクリングおよ

び低温熱サイクリングと記す。以下にこの方法について述べる。高温熱サイクリングは，1123Kに保持した縦型電気炉と大気中とを自動的に673K↔1073Kの温度範囲で往復する装置（4章で詳細に述べる）で行なった。低温熱サイクリングは，773Kに保持した縦型電気抵抗炉中と水中とを往復することにより行ない，試料と同形状の純Cu中に埋め込んだAC熱電対により温度域（303K↔573K）を制御した。なおこれら熱サイクルの加熱冷却曲線をFig. 3.1に示す。

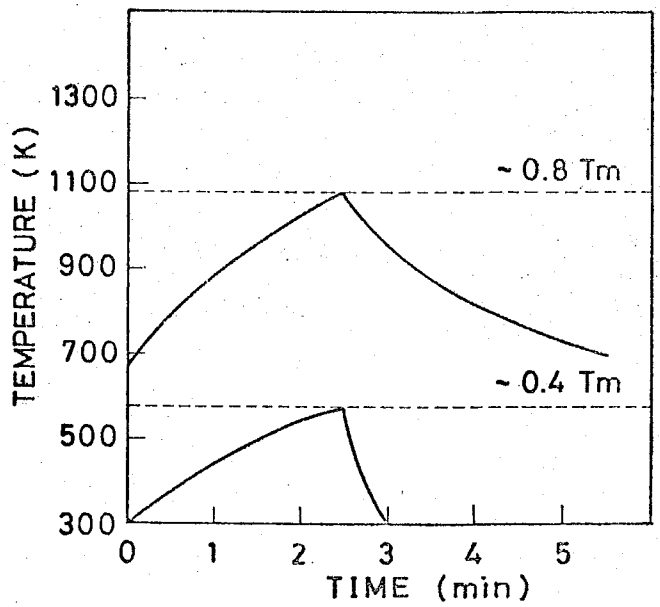


Fig. 3.1-Two types of temperature cycles. (T_m: melting temperature of copper)

3.2.4 引張試験

引張試験片は，繊維体積率10%で，繊維軸方向に60mm，断面寸法2mm×6mmの短冊型状のものを用いた。

引張試験は，インストロン型引張試験機を用いて行なった。歪は試料中心部の裏表に貼付した箔歪ゲージにより測定し，XYレコーダーに荷重一歪曲線を自動記録した。なお歪速度は3.3×10^{-5}/secで，試験温度は室温である。試験方法について述べる。応力約150MPaまで負荷後，除荷↔150MPaの負荷を繰り返し，1，50，100回目の荷重一歪曲線をレコーダーに記録した。

3．3 実験結果と考察

まず低温域熱サイクリング（0.5 T_m以下）の熱膨張収縮挙動から示す。Fig. 3. 2は373K（0.27 T_m）↔628K（0.46 T_m）の温度域で連続して熱サイクリングを行なった試料の繊維軸方向の熱膨張収縮曲線である。図には1サイクル目と45サイクル目の結果を示してある。すでに2章で述べたAl-Al_3Ni共晶複合材料の繊維軸方向での熱膨張挙動と同様に，ヒステリシスループを描いている。このことは250K程度の温度差により，複合材のマトリックス中には加熱，冷却に対応する引張－圧縮の塑性歪が発生していることを示している。さらに次の点に注目したい。373Kにおける歪は，1熱サイクル目と比較して45熱サイクル目では減少し，628Kの場合は増加している。すなわち熱膨張ループが立ちあがっている。そしてこのことはマトリックスが加工硬化することに対応するものである。このことを簡単に示そう。複合材料の繊維軸方向変形なので一次元モデルが有効である。

すでに2章のEq.（12）で繊維軸方向の塑性歪ε_pは

$$\varepsilon_p = -(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) \pm \frac{V_m}{k}\sigma_0 \qquad \text{Eq.（1）}$$

と記述された。ただし－：冷却，＋：加熱である。故に複合材料の全歪ε_m^tは，

$$\varepsilon_m^t = \alpha_f (T - T_0) \pm \left(\frac{V_m}{k} - \frac{1}{E_m}\right)\sigma_0 \qquad \text{Eq.（2）}$$

ただし，＋は加熱，－は冷却を表わす。また本実験で用いた試料（繊維体積率10％）では $\left(\frac{V_m}{k} - \frac{1}{E_m}\right) > 0$ となる。ここでσ_0の変化による全歪の変化を考えよう。すると，

$$\text{加熱：} \partial\varepsilon_m^t = \left(\frac{V_m}{k} - \frac{1}{E_m}\right)\partial\sigma_0 \qquad \text{Eq.（3）}$$

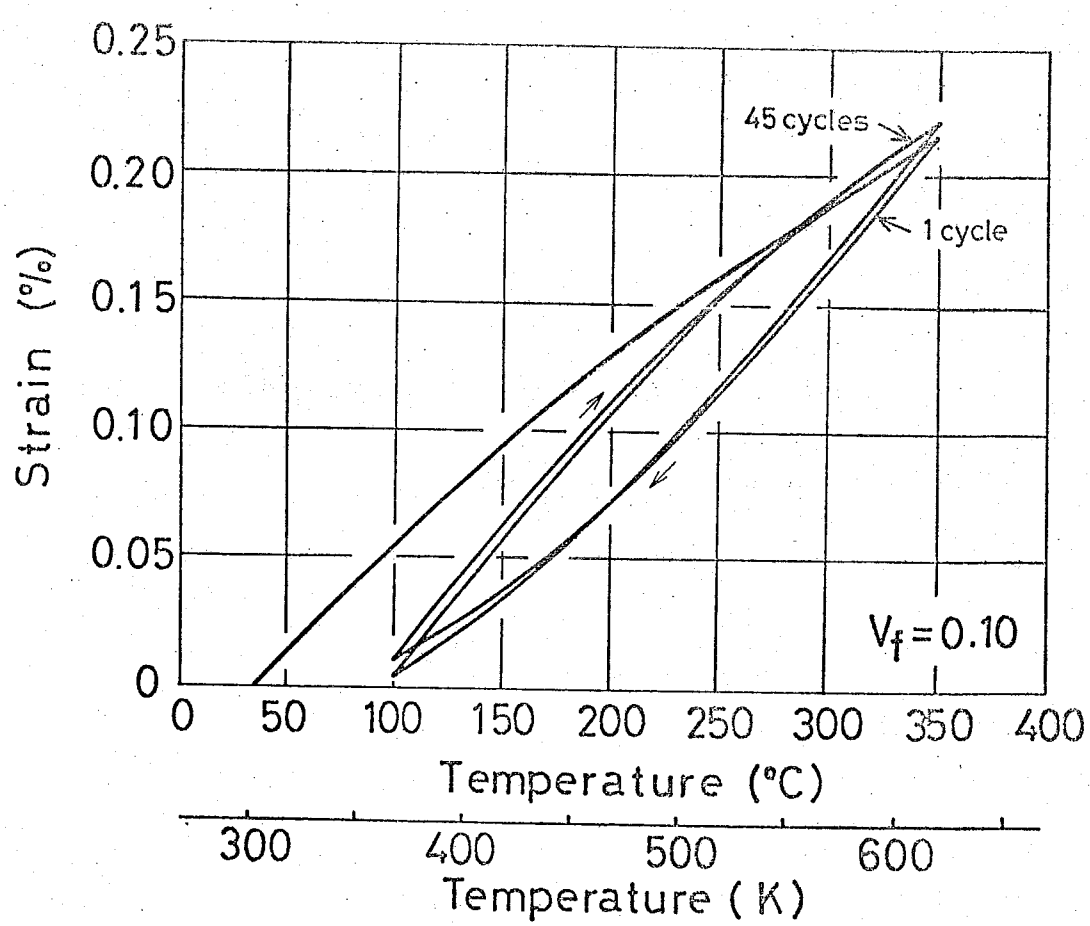


Fig. 3.2-Thermal expansion/contraction curves at various numbers of thermal cycles in the axial direction of W/Cu composite specimen. Cycled between 0.27 and 0.46 T_m . (T_m: melting temperature of copper).

$$冷却：\partial\varepsilon_m^t = -\left(\frac{V_m}{k} - \frac{1}{E_m}\right)\partial\sigma_0 \qquad Eq.(4)$$

となる。マトリックスが加工硬化することは $\delta\sigma_0 > 0$ に対応する。よってマトリックスが加工硬化した場合には，熱膨張曲線において冷却曲線は下方へ加熱曲線は上方へ移動して行くこととなる。

さらにFig. 3.2において，マトリックスの弾性変形*の温度幅を測定すると1サイクル目では90K，45サイクル目では150K程度となる。これより，Eq.(1)を用いてマトリックスのflow stressを算出すると，1サイクル目で20MPa，45サイクル目で30MPaとなり10MPa程度の加工硬化が生じたこととなる。

次に高温域熱サイクリング（0.5Tm以上）の結果を示す。Fig. 3.3は焼鈍後のW/Cu複合材料を室温から加熱し，673K（0.5Tm）↔1073 K（0.8Tm）の温度域で熱サイクリングしたときの熱膨張収縮曲線である。ここには，1サイクル目，80サイクル目，443サイクル目および735サイクル目のものを記録してある。この図で注目すべき点を以下に記す。なお各々の熱膨張ループが判別しやすい様に，熱膨張歪0.2%を基準にして各々の熱膨張収縮曲線を歪量0.10%ずつ上方に移動して示してある。Fig. 3.2で熱サイクル数の増加により熱膨張ループの形状が変化したのに比較して，この図の熱膨張収縮曲線は，熱サイクル数にかかわりなく終始ほぼ一定の形状となっている。すでに述べたように，熱膨張ループ形状の変化はマトリックスの応力状態に対応するため，熱サイクル数によらずループ形状が各々ほぼ一様なものであることは，マトリックスの応力状態が熱サイクル数に依存せず一定であることを示している。このことは，低温域熱サイクリングでマトリックスが加工硬化したのに対し，高温域熱サイクリングでは加工硬化を打ち消す様な緩和現象が生じているものと考えられる。これについては，後に述べることとして，次に試料の引張変形挙動について述べる。

＊373Kからの加熱曲線の直線部の温度域，
Cu：$E_m = 1.32\times10^5$ MPa，$\alpha_m = 17.6\times10^{-6}$，
W：$E_f = 3.8\times10^6$ MPa，$\alpha_f = 4.6\times10^{-6}$，を用いた。

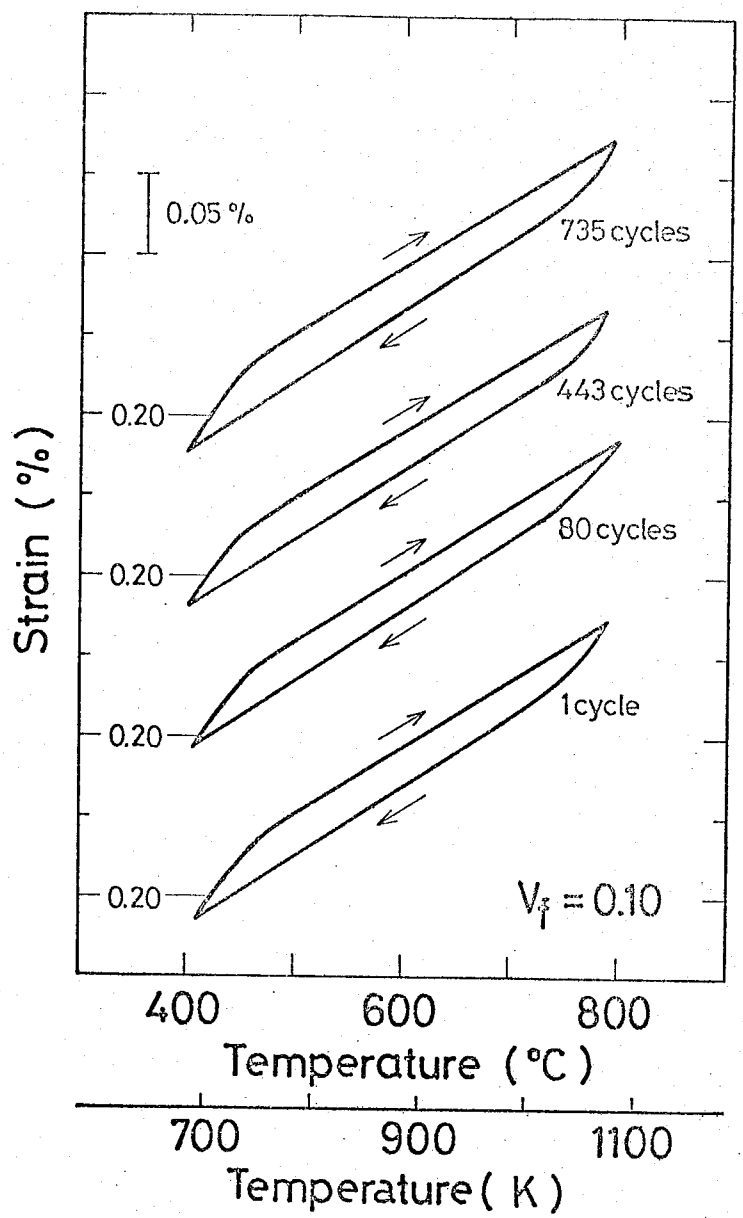


Fig. 3.3-Thermal expansion/contraction curves at various numbers of thermal cycles in the axial direction of W/Cu composite specimen. Cycled between about 0.5 and 0.8 T_m (T_m: melting temperature of copper).

437988

Fig. 3、4は，1123Kで24時間の焼鈍を行なった試料の繊維軸方向の応力－歪曲線である。図には，150MPaまで応力負荷したのち，この応力レベルで定応力くり返し試験を行ない，この1サイクル目と100サイクル目を示してある。各サイクルにおける変形挙動が，図のようなループを形成するのは，除荷重時にマトリックスが圧縮の向きの塑性変形を生ずることに起因する。次の点に注目したい。無荷重状態での1サイクル目の歪に比べて，100サイクル目の歪が増大している。このことは，以下で示す様に，定応力でくり返し試験することにより，Cuマトリックスが加工硬化したことに対応するものである。

複合材料の繊維軸方向の全歪ϵ（マトリックスの歪）は，マトリックス中に熱応力により生じた塑性歪をε_m^{PO}，150MPaまでの引張試験により生ずる塑性歪をε_m^{Pt1}，この除荷重に生ずる圧縮の向きの塑性歪をε_m^{PC1}とすると，次の様に表わされる。

$$\epsilon = \varepsilon_m^{e} + \varepsilon_m^{PO} + \varepsilon_m^{Pt1} + \varepsilon_m^{PC1} \qquad \text{Eq. (5)}$$

ここで，塑性変形により散失されるエネルギーの変化分は，2章でのEq. (11)と同様に表わされ，さらに外力σ^Aのポテンシャルの変化も2章でのEq. (18)として表わされる。これよりエネルギーバランスを考慮して，全歪のflow stress σ_0による変化は，

$$\text{無荷重状態} \quad \delta\epsilon = \left(\frac{V_m}{k} - \frac{1}{E_m}\right)\delta\sigma_0 \qquad \text{Eq. (6)}$$

$$\text{最大荷重(150MPa)状態} \quad \delta\epsilon = -\left(\frac{V_m}{k} - \frac{1}{E_m}\right)\delta\sigma_0 \qquad \text{Eq. (7)}$$

となる。マトリックスが定応力くり返し試験によって加工硬化（$\delta\sigma_0 > 0$）したものとすれば，無荷重状態の歪は増加する。このことよりFig. 3、4の結果は定応力くり返し試験によってマトリックスが加工硬化したためと理解され

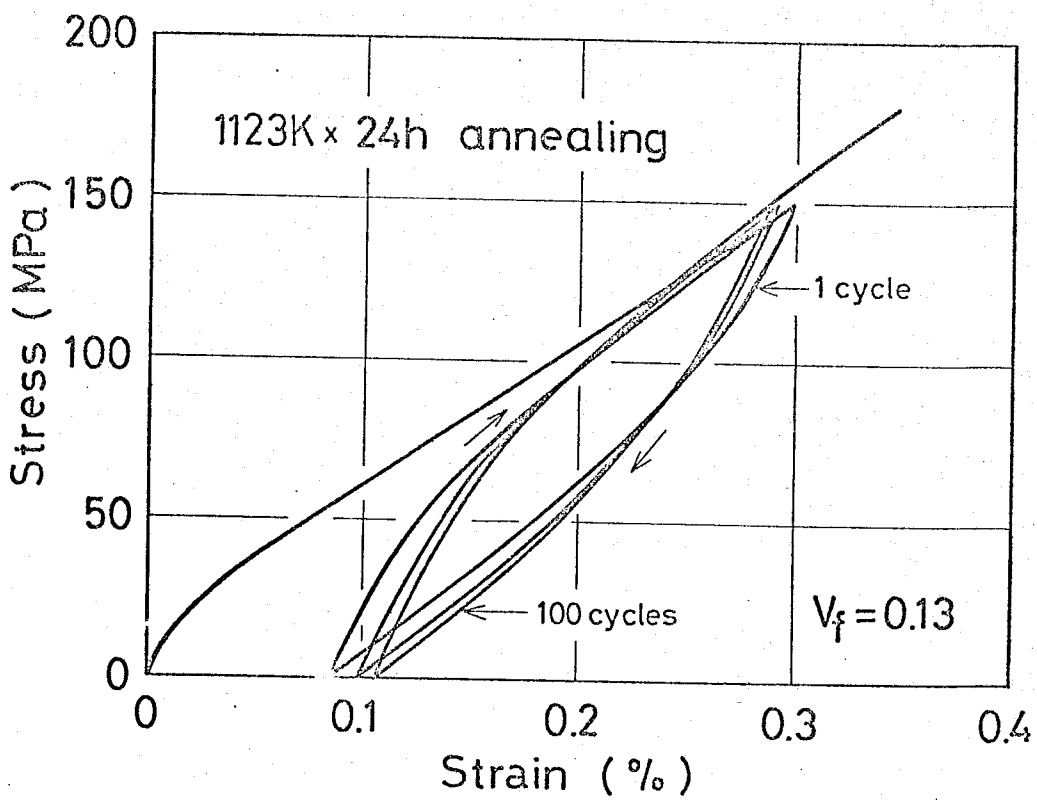


Fig. 3.4-Loading/unloading response in the axial direction of W/Cu composite specimen annealed at 1123 K for 24 h.

る。そこでEq.（6）を用いて，σ_0 の増加分を求めてみよう。Fig. 3．4から1サイクル目と100サイクル目の歪の差はほぼ0．025%である。よって σ_0 の増加分は，12MPa程度となる。

次に低温域熱サイクリング後の試料の引張変形挙動について述べる。Fig. 3．5は，303Kと573Kで530回の熱サイクリング行なったW/Cu複合材料試料の応力－歪曲線である。Fig. 3．4との比較において次の事が判る。100回の定応力くり返し試験で生ずる残留歪量が，Fig. 3、4の焼鈍試料よりも明らかに減少している。100回の定応力くり返し試験により生じた残留歪量は，およそ0．018%である。そこで σ_0 の増加量を計算すると，9MPa程度となる。以上の結果は，低温域熱サイクリングを行なった試料の定応力くり返し試験により生ずるマトリックスの加工硬化量が，焼鈍試料に比べて減少していることを示している。この傾向は，さらに熱サイクル数の多い試料でより明瞭となる。Fig. 3．6は，2000回の低温域熱サイクリングを行なった試料の応力－歪曲線である。Fig. 3、4，Fig. 3．5との比較において以下の事が判る。定応力くり返し試験によって生ずる残留歪の増加量が，Fig. 3．5の場合よりも減少している。この残留歪の増加量はおよそ0．015%であり，σ_0 の増加分にすると7MPa程度となる。

次に高温域熱サイクリングの結果について述べよう。Fig. 3．7に673Kと1073Kの温度域で，2200回の熱サイクリングを行なったW/Cu複合材料試料の応力－歪曲線である。Fig. 3．4およびFig. 3．5と比較して，定応力くり返し試験によって生ずる残留歪量の増加が著しい。この歪増加分は，およそ0.03%であり，これから σ_0 の増加量を計算すると，およそ14MPa程度となる。さらに熱サイクル数の多い試料の結果をFig. 3．8に示す。これは，約5000回の高温域熱サイクリングを行なった試料の応力－歪曲線である。定応力くり返し試験により生ずる残留歪量は，0．033%であり，σ_0 の増加分は，15MPa程度となる。これは2200回の高温域熱サイクリングを行なった試料および焼鈍材料の結果とほぼ一致する。以上の結果は低温域熱サイクリングでは，

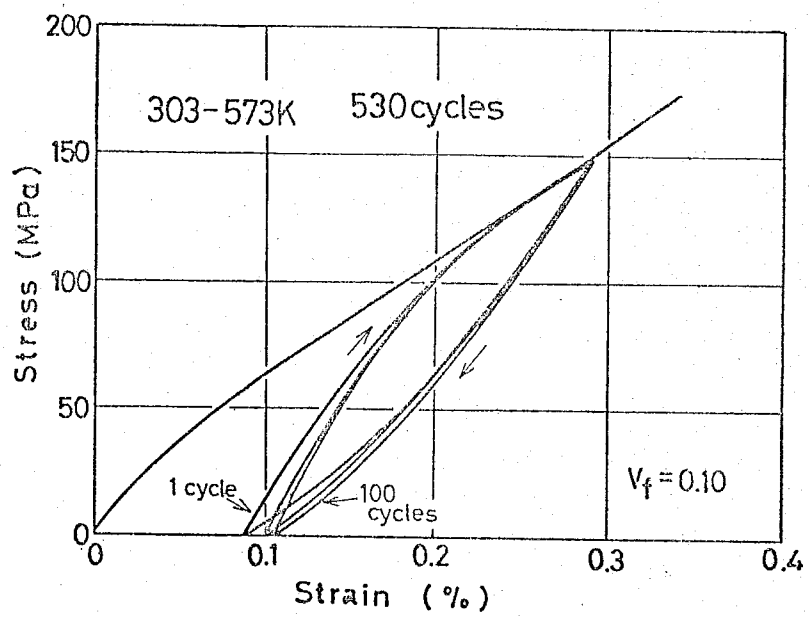


Fig. 3.5-Loading/unloading response in the axial direction of W/Cu composite specimen cycled by 530 times between 303 and 573 K.

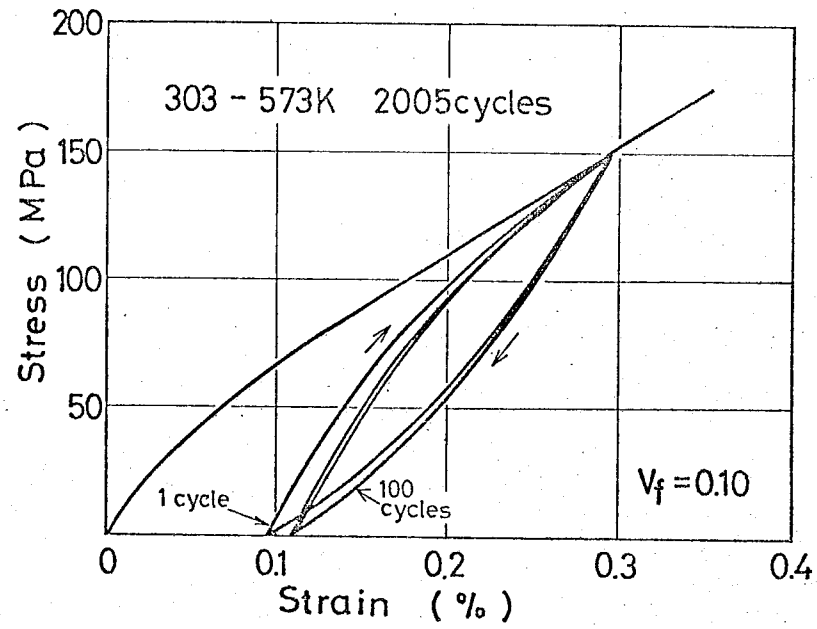


Fig. 3.6- The loading/unloading response in the axial direction of W/Cu composite specimen cycled by 2000 times between 303 and 573 K.

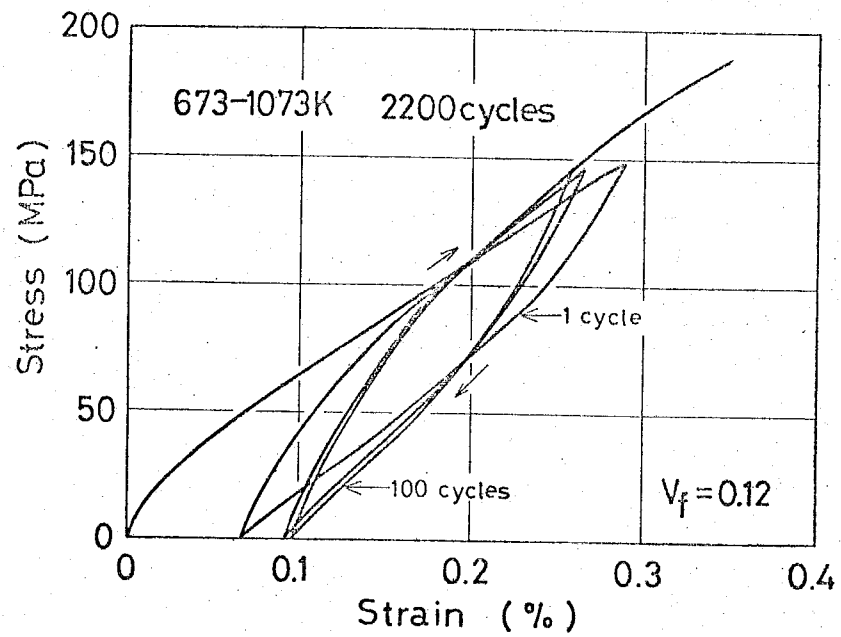


Fig. 3.7-The loading/unloading response in the axial direction of W/Cu composite specimen cycled by 2200 times between 573 and 1073 K.

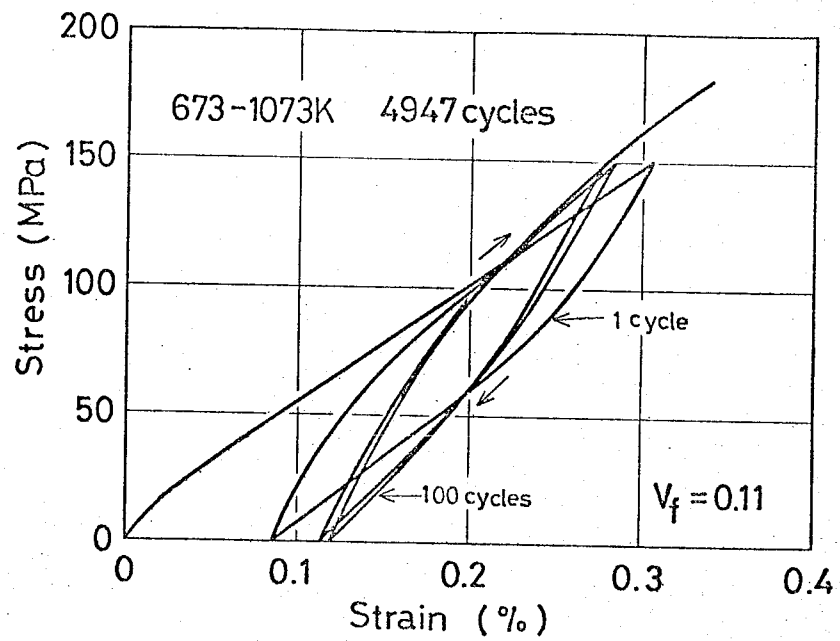


Fig. 3.8-The loading/unloading response in the axial direction of W/Cu composite specimen cycled by 4947 times between 673 and 1073 K.

定応力くり返し試験により生ずる残留歪量が，熱サイクル数の増加とともに減少するのに対して，高温域熱サイクリングでは熱サイクル数に依存しないということを示している。この相違について考えてみる。低温域熱サイクリングでは，Fig. 3．2に示す様に加熱冷却に伴ない，複合材料のマトリックスは加工硬化する。マトリックスの回復はこの温度域ではほとんど生じないであろうと考えられるため，熱サイクル数の増加とともにマトリックスの加工硬化量は増大するものと考えられる。このため熱サイクル数の多い試料では，マトリックスがすでに加工硬化しているために，定応力くり返し試験により生ずる硬化量は減少する。一方高温域熱サイクリングを行なった試料のマトリックスが，十分に焼鈍した試料のマトリックスと等価なものであることを示している。すなわち高温域熱サイクリング中では，マトリックスの加工硬化は，ほとんど生じないものと考えられる。これは，加熱，冷却のくり返しにより生ずるマトリックスの歪硬化を高温におけるマトリックスの回復現象により，速やかに緩和することに起因するものである。マトリックスの回復が高温域熱サイクリングで顕著であることを次の写真で示そう。

Fig. 3．9は，高温域熱サイクリングによるマトリックス材の再結晶を示す。一方低温域熱サイクリングにおいては，この様なマトリックス材の再結晶は，2000回の熱サイクリングを行なった試料でも認められなかった。高温域熱サイクリングにおいてこの様なマトリックスの応力緩和現象があることは，以下の点で極めて重要である。すなわち低温域熱サイクリングでは，マトリックスの加工硬化により強化繊維の破断を生ずる可能性があり，これは複合材料の強度劣化に結びつく。

さて，本実験でマトリックスの回復現象による応力緩和とともに，極めて興味深い応力緩和機構が高温域熱サイクリングの試料において見い出された。Fig. 3．10に高温域熱サイクリングを約2200回行なったのちの繊維軸に垂直な試料端面部近傍の走査電顕（SEM）写真を示す。熱サイクリング前の試料成形により，繊維とマトリックスの端面は一致していた。これがW/Cu界面です

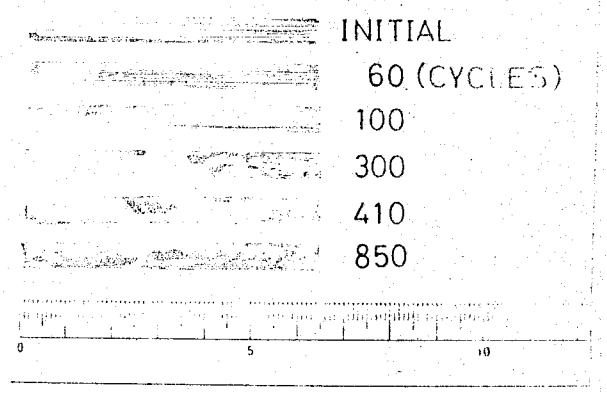


Fig. 3.9-Recrystallization of the Cu matrix in W/Cu composite specimens due to thermal cycling.

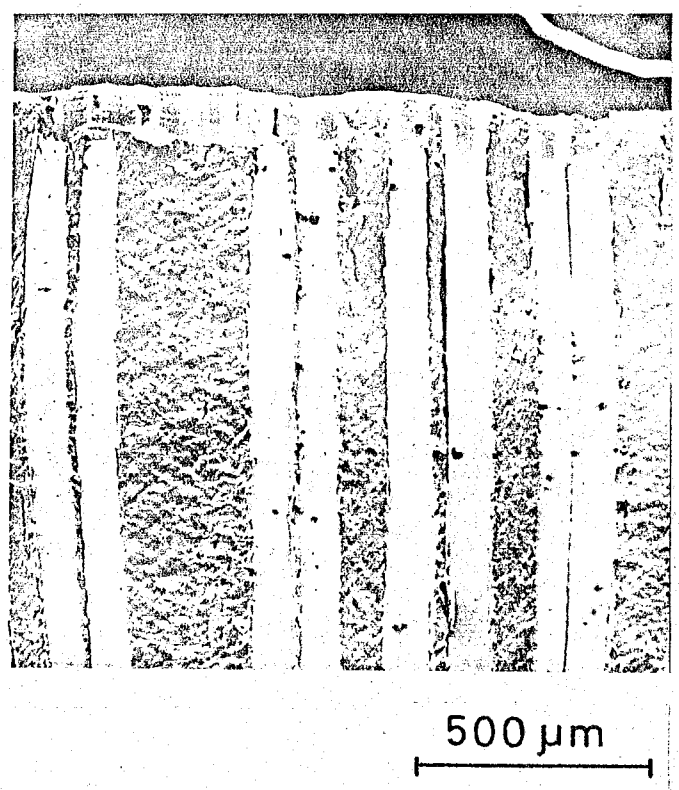


Fig. 3.10-Scanning electron micrograph showing sliding at the fiber/matrix interface of W/Cu composite specimen after 2200 cycles. Cycled between 673 K and 1073 K.

べりが生じたために，繊維およびマトリックスの端面にずれが生じている。この現象をFig. 3. 11の応力緩和モデルを用いて説明しよう。

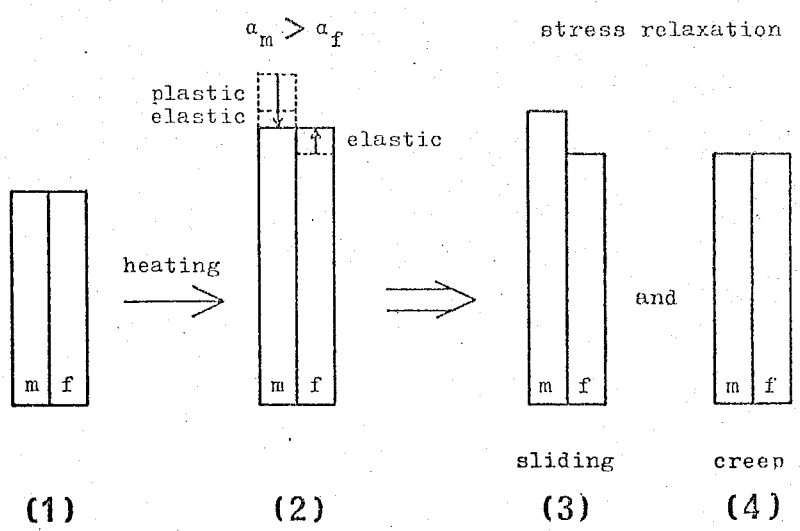


Fig. 3.11-Schematic representations of stress relaxation mechanisms for composites at high temperature.

図でmはマトリックス，fは繊維を表わす。熱サイクリングの加熱段階では冷却時に生じた繊維軸に沿っての引張の向きの塑性歪がマトリックス中に生じているために，状態（２）の様な圧縮の向きの塑性変形を生ずる。このため界面が強固に接着していれば，繊維には引張，マトリックスには圧縮の熱応力が発生した状態にある（状態（２））。ここで，熱サイクリングの高温部で応力緩和が生ずるとすれば次の２つが考えられる。すなわち１つは，（４）の様にマトリックスがクリープ（σ_0の減少すなわち回復）して複合材全体の弾性エネルギーを減少させる方法である。この場合には両相の変位が一定に保たれる。（両相の端面が一致する。）今１つの方法は，（３）の様に繊維／マトリックス界面ですべりを生じさせる方法である。この場合には，両相が（２）に示す様な応力状態であるために，繊維とマトリックスの間には変位の差が生ずることとなる。Fig. 3. 3の高温域熱サイクリングの熱膨張収縮挙動が，熱サイク

ル数にかかわりなく終始ほぼ一様なものであることは，マトリックスの回復現象とともに上記の界面すべりによる応力緩和が，寄与しているものと考えられる。

最後にこの界面すべりが，熱サイクリングによる複合材料のマトリックスの変形を引き起こす可能性があることを述べよう。すなわち熱サイクリングの高温度域でのみすべりが生じ，Fig. 3. 9での（3）の状態となってからは，冷却時に逆向きのすべりが生じたとしても，繊維とマトリックス間の変位の差が残る可能性がある。従ってこれをくり返すことにより複合材料が熱サイクリング変形を生ずる可能性があることになる。この複合材料の熱サイクリング変形を4章で明らかとする。

3．4 小括

低温域（0.5Tm以下）と高温域（0.5Tm以上）の2種類の熱サイクリングを行ない，温度域の相違に基ずく熱サイクリングの複合材料に及ぼす影響を調べた。引張試験，熱膨張試験により得られた結果を要約する。

低温域熱サイクリング中の熱膨張収縮曲線は，マトリックスの加工硬化のために変化した。さらにこの試料の定応力繰り返し試験により生ずる残留歪量は，焼鈍材の場合よりも少なかった。

一方，高温域熱サイクリング中の熱膨張収縮曲線は，熱サイクル数にかかわりなくその形状が安定したものであった。さらにこの試料の定応力繰り返し試験により生ずる残留歪量は，ほぼ焼鈍材料の場合と一致していた。このことは高温域熱サイクリングを行なった試料のマトリックスが，焼鈍材のそれにほぼ等価なものであることを示している。

以上の温度域の相違に基ずく挙動の違いは，高温域熱サイクリングの場合には速やかなマトリックスの回復現象のためにマトリックスに加工硬化が生じないのに対し，低温域サイクリングの場合には，このような回復が生ぜず，マトリックスが加工硬化するためと理解される。

高温域熱サイクリングでは，このマトリックスの回復による応力緩和の他にW/Cu界面がすべることにより応力緩和する現象のあることが見い出された。

1. D. A. Woodford: Met. Trans. A, 8A(1977), 2016.

2. D. A. Woodford: Mater. Sci. Eng., 24(1976), 257.

3. L. M. Brown and D. R. Clarke: Acta. Met., 25(1977),563.

4. H. Lilholt: Acta. Met., 25(1977),571.

5. K. K. Chawla and M. Metzger: Met. Trans. A, 8A(1977), 1681.

6. D. L. McDanels, R. W. Jech, and J. W. Weeton: Trans. TMS-AIME, 233(1965), 636.

7. D. L. McDanels, R. W. Jech, and J. W. Weeton; Trans. TMS-AIME, 1965, vol. 233, p. 636.

8. A Kelly and W. R. Tyson; J. Mech. Phys. Solids, 1965, vol. 13, p. 329.

9. A Kelly and H. Lilholt: Phil. Mag., 1969, vol. 20, p. 311.

10. R. K. Ham and T. A. Place: J. Mech. Phys. Solids, 1966, vol. 14, p. 271.

11. E. J. Hughes and J. L. Rutherford: ASTM-STP 460, P. 562, ASTM, Philadelphia, 1969.

12. K. Wakashima, M. Otsuka, and S. Umekawa: J. Comp. Mater., 1974, vol. 8, p. 391.

13. K. Wakashima, T. Kawakubo, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 1975, vol. 6A, p. 1755.

14. K. Wakashima and S. Umekawa: Met. Trans. A, 1976, vol. 7A, p. 1952.

第4章

W/Cu複合材料の熱サイクリングと変形

4.1 緒言

Ni基又はCo基共晶の一方向凝固によって作製された共晶複合材料や高融点合金繊維（たとえばW+Hf）と耐熱材料マトリックスとの組合せから成るartificialな複合材料は，高温で優れた特性，すなわち高温強度，クリープ特性，衝撃特性の優れている[1,2,3]ために，ジェットエンジン等の部材として大きな期待が寄せられている。ところでこの種の材料では，構成相（強化相とマトリックス）間の熱膨張係数の相異より生ずる熱応力が一般材料に比べて大きいために，高温と室温の間で加熱・冷却をくり返されることにより生ずる熱疲労；複合材料の強度，構造（寸法）の安定性等が問題となる。実際に，ジェットエンジン等は，その使用下で必然的に高温と室温とのくり返しが生ずるために，特にこの問題が重要となろう。

最近得られたいくつかの複合材の熱疲労実験からの結果を要約すると，(i)熱応力のために生じた強化相の多重破壊[4,5,6] (ii)マトリックスの引張－圧縮による疲労と破壊[4－8] (iii)界面における接着力の減少・劣化と剥離 (iv)物理化学反応による強化相の形態の変化等[4,9,10]である。そしてこれらは，複合材料の機械的性質の劣化に結びつく。

さて前章で明らかにした様に，構成相間の熱膨張係数の相異により発生した熱応力の緩和機構として，本研究において界面すべりを見い出した。これと類似した現象として，Burke[11]らの行なった実験はきわめて興味深い。彼等は結晶方位の相異なったZnのbicrystalsを熱サイクリングさせることにより，界面すべりにより生ずる寸法変化を実験的に明らかにしている。同様に熱サイクリングによる変形は結晶方位によって熱膨張係数，flow stressの異なった六方晶金属にも認められている。このためW/Cu複合材料の界面すべり現象は，熱サイクリングにより寸法変化を生じさせる可能性がある。これを明らかとすることは，金属系繊維強化複合材料の熱サイクリングにより生ずる変形の明解な理解を得るために重要となろう。

本章では，界面接着の良好なW/Cu複合材料を用い熱サイクリングにより生

ずる試料形状変化について実験的に調べた。　さらに得られた結果に基ずき，熱サイクリングによる変形について現象論的な理解を行ない，金属系繊維強化複合材料にとって高温での界面すべりが重大な問題となることを明らかにしようと試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

W/Cu複合材料の素材としては，市販W細線の100 μm と40 μm 直径の2種類のものと，純度99.99％のOFHC銅が用いられた。 試料の作製は，溶浸法を用いた。 以下にその方法について述べる。 長さ150 mmのH型黒鉛コアにタングステン細線を一定繊維間隔が保たれる様に注意して，機械的に巻いた。なお繊維の整列状態は，極めて良好であった。 次にこの黒鉛コアを円筒形黒鉛鋳型の下部に収め，上部に上記純度の銅塊を置いた。 これを縦型誘導式電気炉により，10^{-3} torrの真空雰囲気中で，1423Kに加熱した。 この温度で約60分間保持して銅を十分にH型コア中に溶浸させたのち，凝固時に生ずる巣を除くために，鋳型下方から0.08 mm/sの速度で一方向凝固した。 なお，純銅のみの試料も，上記の方法により作製した。

4.2.2 熱サイクリング試験

熱サイクル用試料は，前述複合材料を切削後，エメリー紙で研磨して，長さ10 mm，30 mm および60 mm，断面5×5 mm² の3種類に成形した。 なおこれらの試料では，その長手方向が繊維軸と一致しており，繊維含有率は，10％および50％の2種類のものを作製した。

試料は，熱サイクリング中での酸化を防ぐため，10^{-3} torrの真空度で石英管中に封入した。 熱サイクリングは，473K又は673Kと1073Kの温度域で，最大5000回まで種々の熱サイクル数で行なった。 この熱サイクリング装置について以下に記す。 この装置は，一定温度に保持した炉中と大気中を自動的に往復させるモーター部から構成されている。 炉の一定保持温度は，Fig.4.1に示す熱サイクリング曲線A，B，Cに対して各々1123K，1103K，1073K，とした。 試料と同形状の純銅中にうめ込んだAC熱電対により，試料温度をモニターし，熱サイクリングの最大・最小温度でモータータイマーを作動させ試料の加熱・冷却を行なった。 このため，熱サイクリング曲線は，Fig.4.1

に示す様に加熱は上に，冷却は下に凸の形状となった。

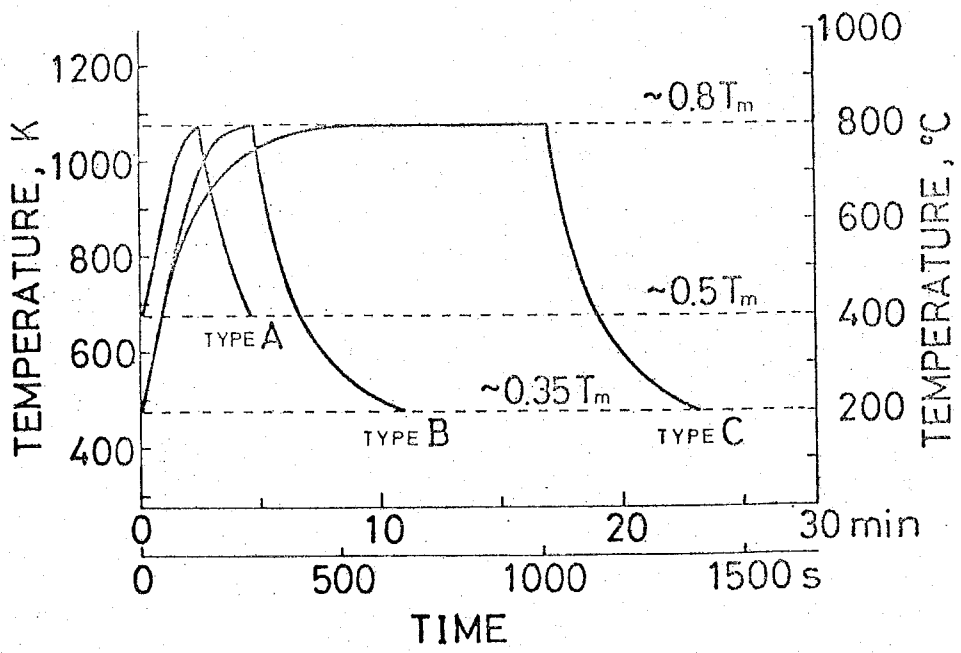


Fig. 4.1-Three types of temperature cycle used in the experiment. (T_m: melting temperature of copper).

4．2．3　寸法変化の測定

熱サイクリングにより生じた試料の繊維軸方向の寸法変化は，ノギス又はマイクロメーターにより測定した。　とくに，微小変化や精度を要する場合についてのみ，差動トランス（L.V.D.T）を用いた電気マイクロメーターによって測定した。

4.3 実験結果

タングステン繊維/銅複合材料は，熱サイクリングによってその繊維軸方向へ著しく伸長する事が認められた。この現象の最も顕著な例をFig.4.2に示す。ここで，熱サイクリング前の試料形状は，長さ30mm，断面5×5mm²であり，直径100μmのタングステン繊維，体積率は10%であった。写真はこの試料を473Kと1073Kの温度域で（Fig.4.1のType B）4600回の熱サイクルを行なったものである。著しい変形のため熱サイクリング前の原型をとどめていない。これは，試料の銅マトリックスが，その繊維軸方向へ熱サイクリングによって伸長し，その変形が写真上部に示される石英管の両端におよんだため，ねじ曲げられたものである。この変形量は，300%以上であり，異常に大きなものであることが判る。さらに，以下の2点のことが判る。

(i)多くのタングステン繊維は，試料の中心部に残っている。

(ii)タングステン繊維の寸法変化および破壊は，まったく認められない。

(i)は，変形が試料中心に対して対称であったことを示し，(ii)は，熱サイクリング中にタングステン繊維が終始弾性的に変形していたことを示している。

Fig.4.3は，673Kと1073Kの温度域（Fig.4.1でのType A）で，4950回の熱サイクリング後の試料形状を示す。Fig.4.2と比較すると，200Kの温度幅の縮少は，変形量を極端に減少させていることが判る。Fig.4.4は，この試料の端面部分の走査電顕写真である。この写真より，熱サイクリングによってマトリックスが繊維軸方向に変形したため，端面部に繊維のぬけた穴，側面に繊維/マトリックス界面すべりの痕跡が認められる。マトリックスのこの様な繊維軸方向への特異な変形は，マトリックス固有の性質によるものではない。なぜならば，複合材料試料とまったく同じ条件で作製された純銅の試料は，熱サイクリングによって何んらの寸法変化も認められなかった。このことから，ここで観察されたマトリックスの繊維軸方向への異常な変形は，タングステン繊維と銅マトリックスが共存するために生ずる機械的な相互作用によるものと結論できる。さらにこのことを次の写真によって明らかにしょう。

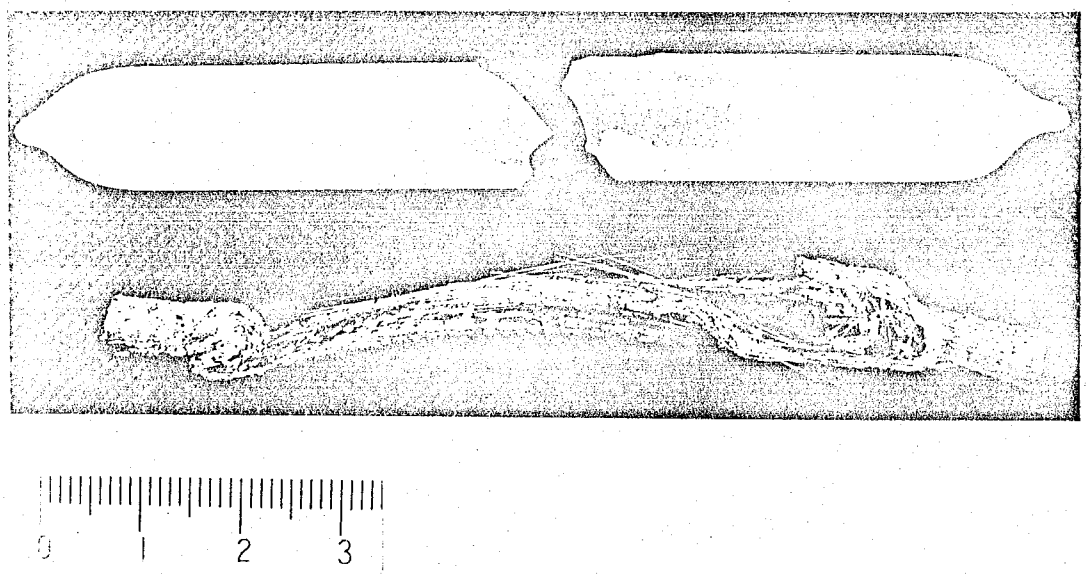


Fig. 4.2-Photograph illustrating the final apperarance of a specimen subjected to 4600 thermal cycles between 473 and 1073 K (cycle type B). L_f=30 mm, d_f=100 um, and V_f=0.1.

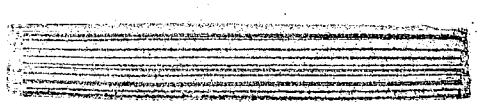


Fig. 4.3-Photograph illustrating the final appearance of a specimen subjected to 4950 thermal cycles between 673 and 1073 K (cycle type A). L_f=30 mm, d_f=100 um, and V_f=0.1.

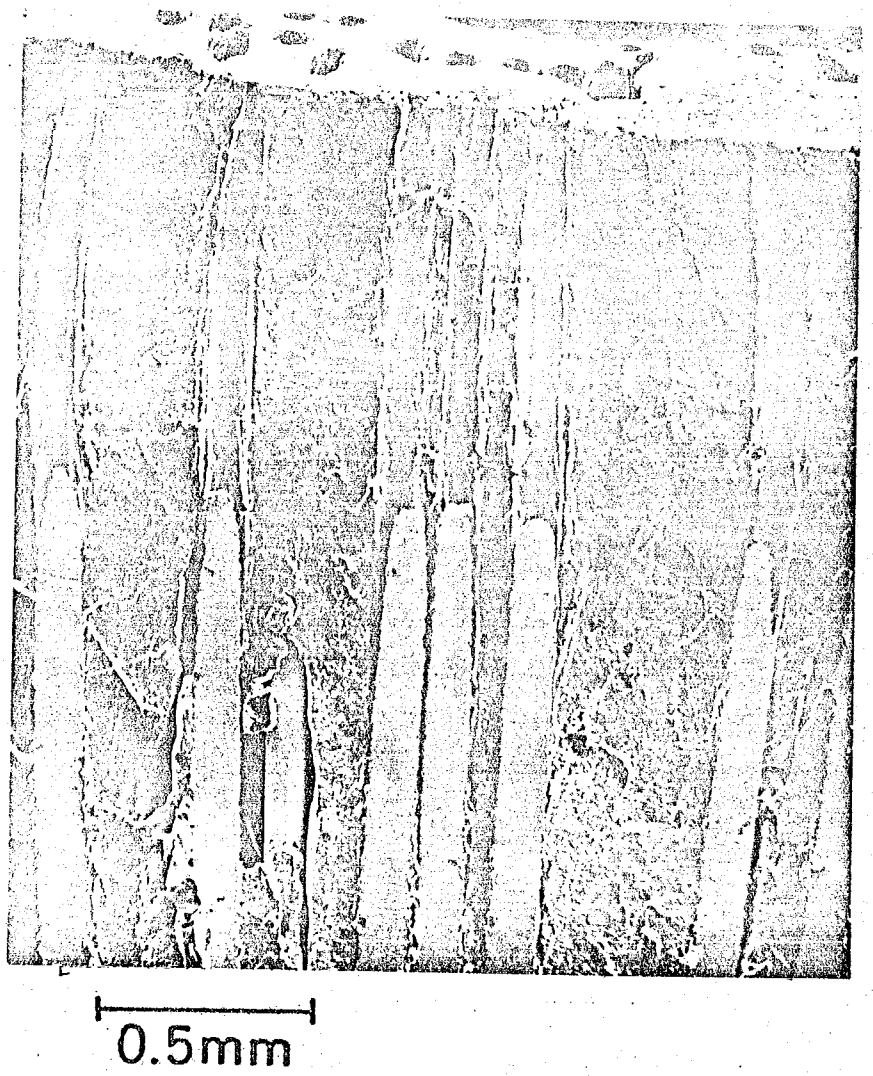


Fig. 4.4-Scanning electron micrograph illustrating a typical structure at both ends of the specimen shown in Fig. 4.3.

Fig.4.5は温度域673Kと1073Kで，500回の熱サイクリングを行なったのちの試料表面部を走査電顕によって観察したものである。ここで破線は，試料成形時にエメリー紙の研磨によって生じたタングステン繊維表面の傷跡の方向を示している。したがって熱サイクリング前の試料にもこの様な傷跡が，全試料表面にわたっていたことなる。写真から明らかなように，この研磨傷がタングステン繊維表面にも残っているにもかかわらず，マトリックス部分では変形模様が現れたために消失している。この変形模様の出現は，熱サイクリングに伴なう熱応力の周期的変化により，マトリックスが引張～圧縮の塑性変形することに起因する。この塑性変形模様がマトリックスの全域で認められたことから，Fig.4.4で認められるマトリックスの繊維軸に沿った異常な伸長現象はマトリックスの繊維軸方向への塑性変形によるものであることが判る。繊維とマトリックスの間にこの様な著しい変形の相違があるにもかかわらず，Fig.4.2で示すような非常に著しい変形の場合を除いて，試料表面にある繊維はマトリックスとなお接着が保たれていた。これから，Fig.4.4に示す様相を，繊維/マトリックス界面が剥離したと見るべきではなく，すべると捉えるべきであろう。

次に，軸方向の変形について定量的に調べた。まず最高温度での保持時間が，試料の軸方向変形に及ぼす効果について述べる。熱サイクリング条件としてはFig.4.1に示すTypeBとTypeCを用いた。使用した試料は，30×5×5 mm³の形状で直径100μmのタングステン繊維を体積率で10%含むものである。得られた結果をFig.4.6に示す。これは，軸方向の変形量を歪に直し，熱サイクル数に対してプロットしたものである。1サイクル当たりの伸び歪は，熱サイクル初期（Fig.4.6で伸び－熱サイクル数初期，以後を熱サイクル数後期と呼ぶことにする。）の段階では小さく，さらに，TypeCとTypeBの比較より最高温度での保持時間に依存していることが判る。両者の曲線ともおよそ1%歪に達したのちに急速な上昇を示し，この傾きが一致していることは興味深い。この部分の1サイクル当りの伸び量は，両者ともほぼ1.5×10^{-4}cm/cm

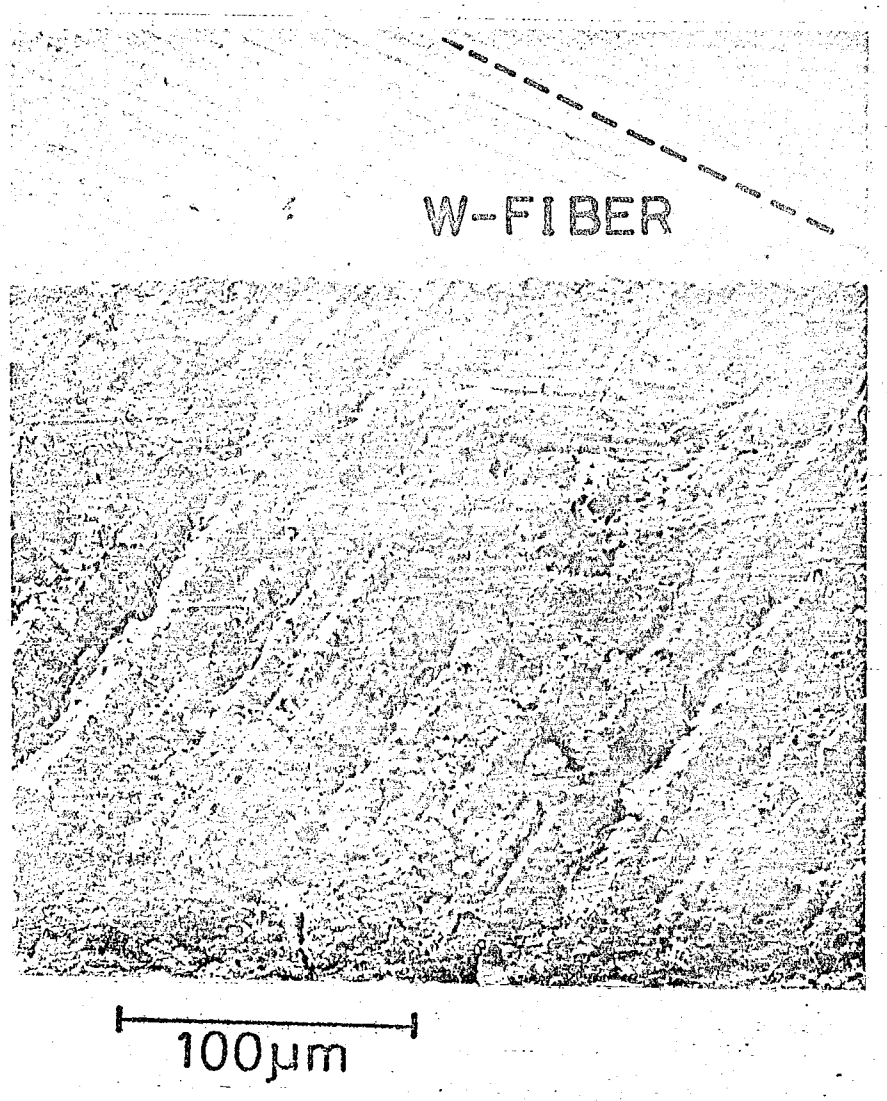


Fig. 4.5–Scanning electron micrograph illustrating a typical surface appearance of a specimen subjected to 500 thermal cycles between 673 and 1073 K (cycle type A).

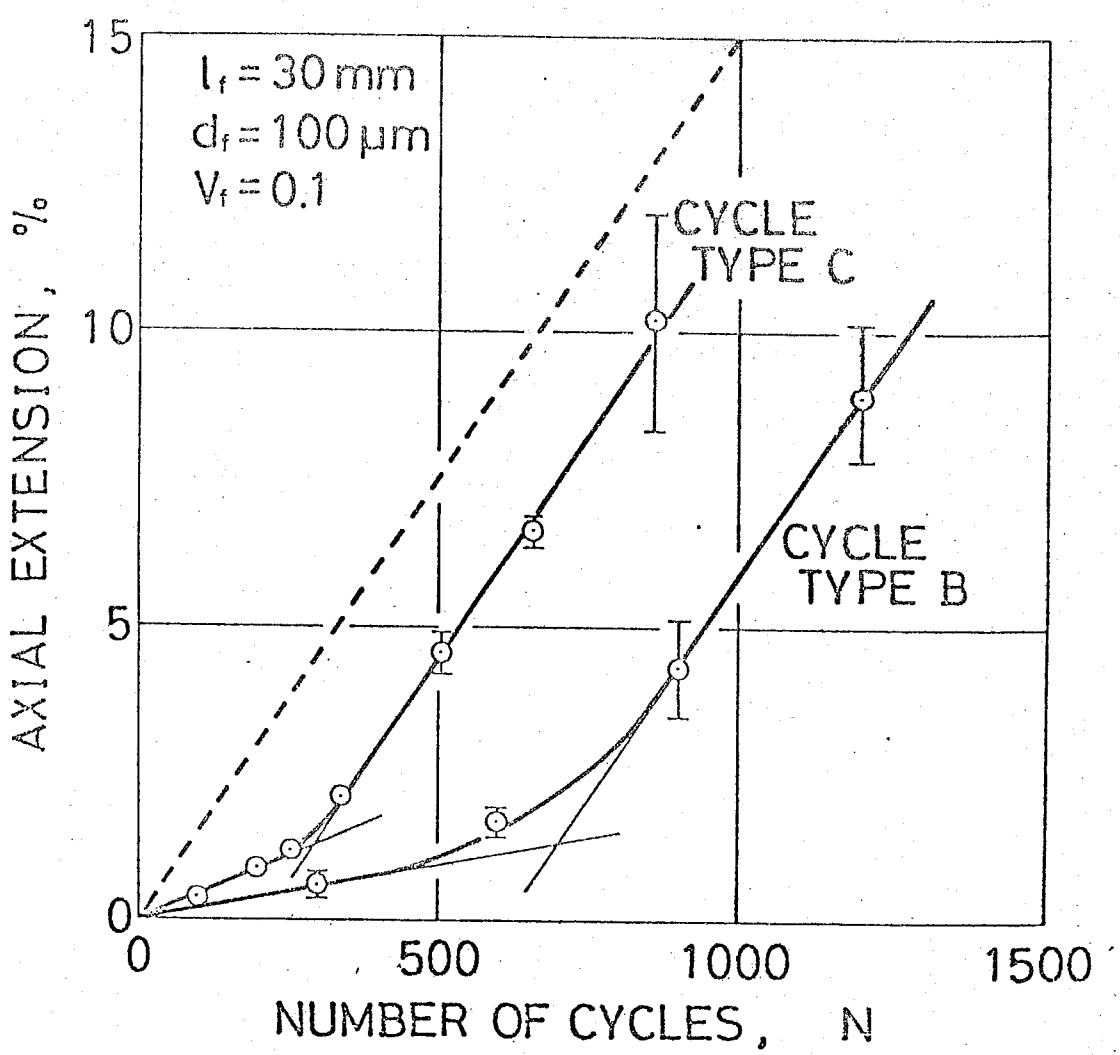


Fig. 4.6-Percentage axial extension vs cycle number diagram showing the effect of holding time at the upper cycling temperature.

である。　以上の結果から最高温度での保持時間の増大はより大きな伸び量を生じさせ，この伸び量はFig.4.6の破線（この傾きは1.5×10^{-4} cm/cm・cycleである）に近づくと予想される。　そこで試料を1073K（熱サイクリングの最高温度）で1.2×10^{5}秒の間保持した。　この時間は，Fig.4.1のType Cでの保持時間の200サイクル分に相当する。　しかしながら，測定範囲内でま，たくこの試料の寸法変化は認められなかった。　これは，加熱・冷却過程がこの変形に寄与するものであることを示唆している。　さらに軸方向変形に及ぼす幾何学的パラメーターについて見ることにする。　このようなパラメーターとして，試料全長（これは試料が連続繊維であるため繊維長さと等価である），繊維直径，繊維体積率を選んだ。　これらの結果をFig.4.7(a)~(c)に示す。　なお熱サイクリングはFig.4.1のType Bの条件で行なった。　図より1サイクル当りの単位長さに対するのび量（cm/cm・cycle）は，繊維長さ（試料長さ）の減少，繊維直径の増加，および繊維体積率の減少に従い，増加していることが明らかとなった。

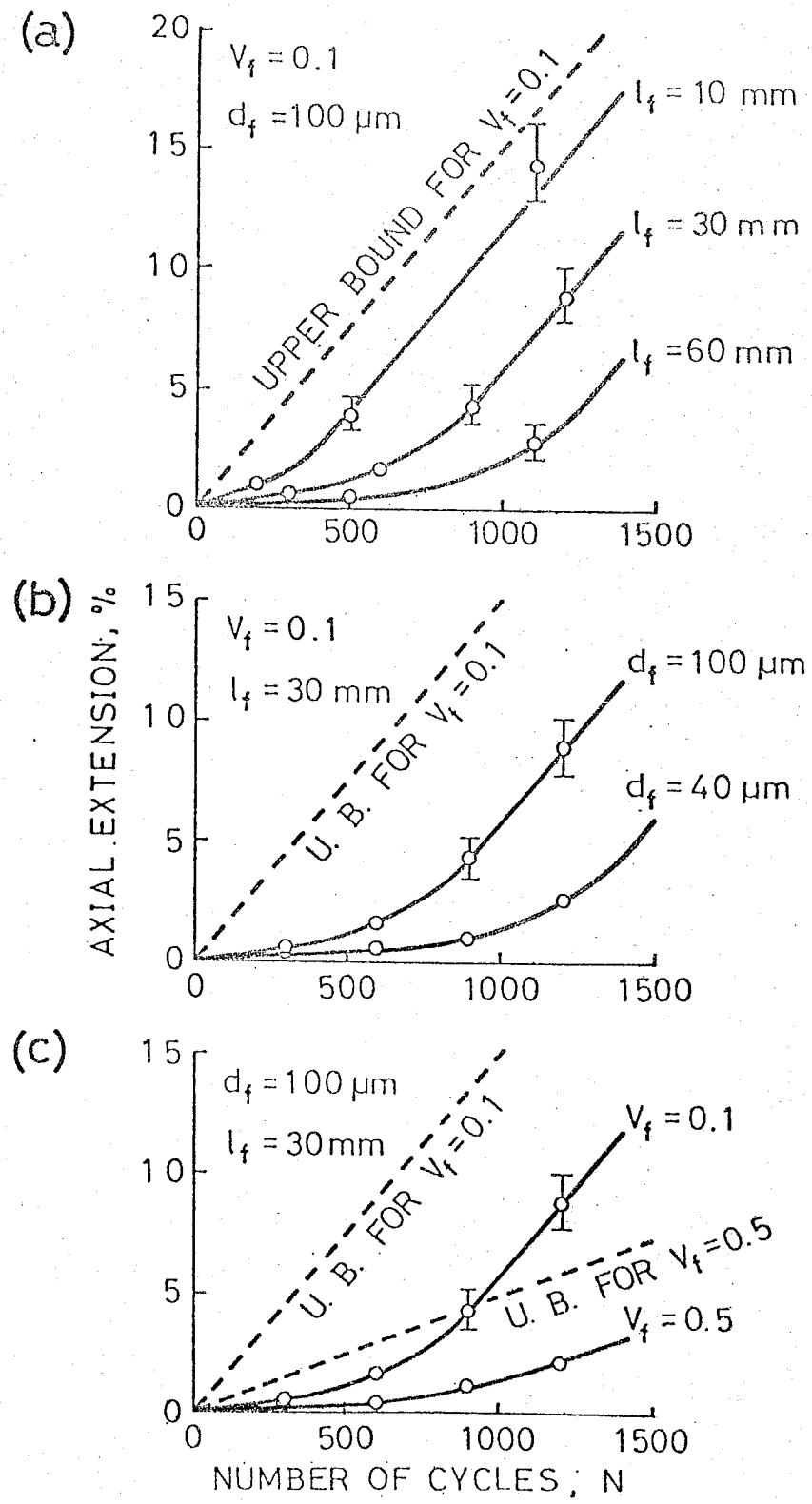


Fig. 4.7-Percentage axial extension vs cycle number diagrams showing the effects of (a) fiber length, (b) fiber diameter, and (c) fiber volume fraction. (cycle type B)

4.4 考察

これまで，FRMにおける基礎的問題を追究することを目的として，タングステン繊維/銅マトリックス複合材料を試料として用いた研究[14-21]は多く見うけられる。この複合材料が多く使用される理由としては，銅とタングステンの接着性がきわめて良好なために，(i)界面での荷重伝達能力が優れており，(ii)界面での剥離およびすべり等は生じないという点にある。また，この試料を用いた実験で観察された室温での種々の機械的性質は，理論的予測と良く一致し，上記理由の妥当性を示している。

しかしながら，高温における外部的または内部的な応力付加状態の問題に対してこの材料を用いて研究する場合には，本実験で明らかとしたように界面すべりが生ずるために，上記の(i)(ii)はもはや意味を持たなくなる。この界面挙動の温度による相違について，一般金属多結晶材料を例にとり考えてみよう。低温（ここで言う低温とは，各々の金属をその融点T_mに対して規格化し，$0.3T_m$以下程度と考える）では，隣接した結晶粒がその粒界で強固な接合を保っている。このためこの温度における変形挙動は，粒内変形が支配的である。しかしながら$0.4T_m$以上の高温においては粒界すべりが生じるようになる。この変形様式の相異は，粒界の接合力が温度上昇とともに減少するために生ずる。つまり粒界の接合力には，温度依存性があるということである。

この多結晶体における粒界すべりと，ここで観察されたタングステン繊維/銅マトリックス界面のすべりが現象的に酷似したものであることに注目しよう。そしてこのことを考慮して，熱サイクリングによる複合材料の変形について，以下でモデル的理解を試みることにする。このモデルでは，タングステン繊維/銅マトリックス界面にNewton粘性体として振舞う薄い粘性層を仮定する。この仮定は，粒界と繊維/マトリックス界面との類似性を考慮してなされたものである。すでにKê[22,23]が多結晶体の高温における内部摩擦の増加を，結晶粒界の粘性的挙動で説明しており，また多結晶体のクリープ理論としても粒界の粘性的挙動が用いられている。このようなことから，この仮定が妥

当性のあるものと考えられる。 ここで界面粘性層をNewton粘性体としたのは，解析を容易にするためである。 以下このモデル解析について説明しよう。 まず複合材料に一様*な温度変化ΔTが生じた場合を考えよう。 このとき両相間の熱膨張係数の相異により，ΔαΔTのミスフィットが発生する。 界面接着力が強固な場合には，このミスフィットは両相の機械的変形によって解消されるであろう。 一方界面が粘性的に挙動する場合には，当然機械的変形だけでこのミスフィットを解消することはできない。 ここで，マトリックス中の歪は，マトリックスが繊維に比べて延性相であるために，弾性歪と塑性歪の和として表わされる。 一方繊維は，実験結果より弾性的にのみ変形する。 複合材料の繊維軸方向の変形については，一次元の応力／歪解析が有効であるためこの解析を用いれば，マトリックス"m"および繊維"f"の各々の全歪ε_m^t，ε_f^tは次のように表わされる。

$$\varepsilon_m^t = \alpha_m(T - T_0) + \varepsilon_m^e + \varepsilon_m^p \qquad \text{Eq.(1)}$$

$$\varepsilon_f^t = \alpha_f(T - T_0) + \varepsilon_f^e \qquad \text{Eq.(2)}$$

ここで，T_0は，複合材料中に応力・歪とも発生していない状態での温度である。 タングステン繊維／銅複合材料の場合は，溶浸法で作製されたため，T_0を銅の融点と考え**ればよいであろう。 ε^eとε^pは，各々弾性歪と塑性歪を表わす。 さらにαは，線熱膨張係数，添字m，fはマトリックスと繊維を各々表わしている。 界面すべりε^sが生じるために，各相の全歪ε_m^tとε_f^tは等価とはならず，この関係式は次式で表わされる

$$\varepsilon_m^t - \varepsilon_f^t = \varepsilon^s \qquad \text{Eq.(3)}$$

ここで「Hookeの法則」と「外力の存在していない状態でのつり合い」から，

* このモデルは表面と内部との温度勾配を考えず，繊維，母相ともに一様に温度変化するものとする。

** 焼結によって作製した試料の場合には，焼結温度をT_0と考えればよい。

次式が容易に導かれる。

$$\sigma_m = -(k/V_m)[(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) + \varepsilon_m^p - \varepsilon^s] \qquad Eq.(4)$$

$$\sigma_f = (k/V_f)[(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) + \varepsilon_m^p - \varepsilon^s] \qquad Eq.(5)$$

ただし

$$k = V_m V_f E_m E_f / (V_m E_m + V_f E_f) \qquad Eq.(6)$$

Eは，Young's率，Vは各相の体積率で $V_m + V_f = 1$ の関係にある。Eq.(4)と(5)は，各相の内部応力を表わしている。これらは，未知数($\varepsilon_m^p - \varepsilon^s$)の関数となっているため，この未知数を決定しよう。

界面すべりが塑性変形と同様にエネルギー散失過程であることを考慮して，エネルギーバランスを考える。

$$\delta W^e + \delta W^p + \delta W^s = 0 \qquad Eq.(7)$$

W^e は，試料単位体積中に弾性歪エネルギーとして蓄えられるエネルギー，W^p と W^s は各々塑性変形および界面すべりによって散失されるエネルギーを表わす。また，δは各量の変化を示す。

Eq.(7)の始めの2項は，以下の様に表わせる。

$$\delta W^e = \delta[\tfrac{1}{2}V_m \sigma_m \varepsilon_m^e + \tfrac{1}{2}V_f \sigma_f \varepsilon_f^e] \qquad Eq.(8)$$

$$= k[(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) + \varepsilon_m^p - \varepsilon^s](\delta\varepsilon_m^p - \delta\varepsilon^s)$$

$$\delta W^p = V_m \sigma_0 |\delta\varepsilon_m^p| \qquad Eq.(9)$$

ここで，σ_0はマトリックスの降伏応力である。 Eq.(7)の最後の項δW^sは，どのような粘性挙動のモデルを仮定するかによって，表現が異なる。[*1] しかしながら，いかなるモデルであっても一般的表現は次の様になる。

$$\delta W^s = \tau^* S \bar{v} \delta t \qquad \text{Eq.(10)}$$

ここでτ^*はすべり有効摩擦力，Sは試料中の単位体積中に含まれる界面面積，$\bar{v}$はすべりの平均速度，δtは微小時間である。
さらに幾何学的な考察により，$S = 4V_f / d_f$，$\bar{v} = (l_f / 4)|\dot{\varepsilon}^s|$が容易に導れる。 ここで$\dot{\varepsilon}^s \equiv d\varepsilon^s / dt$，$l_f$は繊維長，$d_f$は繊維直径である。 これらによってEq.(10)は改に次の様に書き直せる。

$$\delta W^s = V_f (l_f / d_f) \tau^* |\delta \varepsilon^s| \qquad \text{Eq.(11)}$$

Eq.(8),(9)と(11)をEq.(7)に代入すると，次の様な結果が得られる。
まずマトリックスの塑性変形時には，ε_m^pが変数となり

$$\varepsilon_m^p - \varepsilon^s = -(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) \pm (V_m / k)\sigma_0 \qquad \text{Eq.(12)}$$

一方界面すべりが生じている場合は，ε^sが変数となり

$$\varepsilon_m^p - \varepsilon^s = -(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) \pm (V_f / k)(l_f / k)\tau^* \qquad \text{Eq.(13)}$$

の様に変化する。
Eq.(12),(13)での±の符号については，$\alpha_m > \alpha_f$のために，加熱が＋，－が冷却となる。

*1 応力と歪速度には，一般に$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n$の関係にある。モデルによってnは異なるため，Eq.(10)のτ^*の形が違ってくる。

ここでさらに解析を進めるために，仮定を補い整理しておく。

(i)界面の薄い粘性層は，Newton 粘性体として振まうものとする

(ii)温度変化は，Fig.4.8に示すような仮想的なステップ状のものとする

さらにε*については以下の様に考える。繊維/マトリックス界面に厚さhの薄いNewton粘性体をFig.4.9に示すように考える。Eq.(3)によって定義される両相の歪の差ε^sは，この薄い粘性層の中で生じる。このため剪断歪は繊維長さの中心から距離xの関数となり，次の様に表わされる。

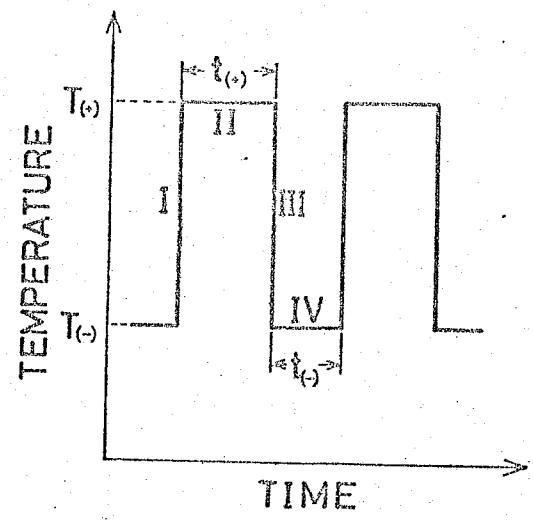


Fig. 4.8-Simplified form of temperature cycle assumed in the analysis.

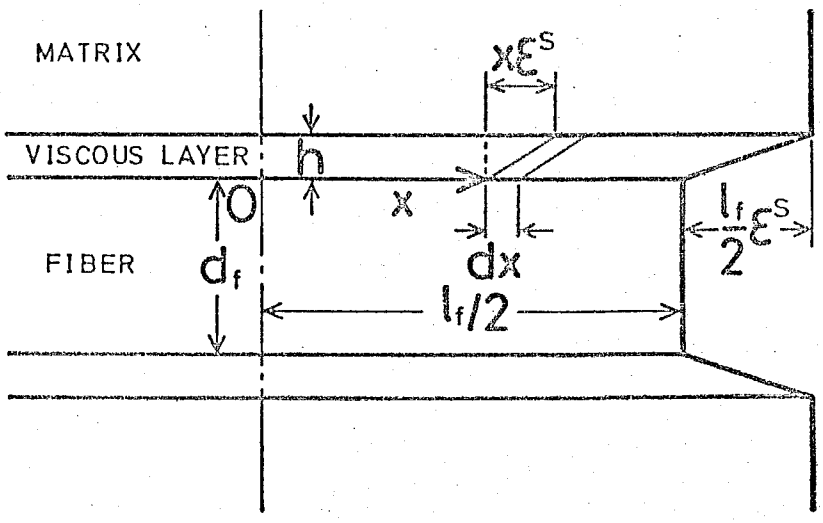


Fig. 4.9-Schema illustrating phase-boundary sliding due to a viscous nature of the interfacial layer.

$$\gamma(x) = (x/h)\varepsilon^s$$

よって剪断歪速度$\dot{\gamma}(x)$は，

$$\dot{\gamma}(x) = (x/h)\dot{\varepsilon}^s \qquad \text{Eq.(14)}$$

となる。またNewton 粘性体を仮定したことにより，剪断応力$\tau(x)$は，

$$\tau(x) = \mu\dot{\gamma}(x) \qquad \text{Eq.(15)}$$

となる。　ここでμは，粘性係数を表わす。
粘性的すべりが生じている時には，いかなる仕事も蓄積されない。　よって
Eq.(7)でのδW^sは，次の様に書ける。

$$\delta W^s = \{2n\int_0^{\frac{l_f}{2}} \tau(x)\,\dot{\gamma}(x)\,[\pi(\frac{d_f}{2}+h)^2 - \pi(\frac{d_f}{2})^2]\,dx\}\,\delta t \quad \cdots \text{Eq.(16)}$$

ここでnは，試料の単位体積中に含まれる繊維の数を表わしており，次の関係式が成り立つ。

$$n = 4V_f \,/\, \pi d_f^2 l_f \qquad \text{Eq.(17)}$$

そこでEq.(16)に，Eq.(17)，Eq.(14)，Eq.(15)を代入し，厚さhがきわめて小さいことを考慮して書きなおすと次式が得られる。

$$\delta W^s = [\frac{\mu}{3} V_f l_f^2 \,/\, (d_f h)](\dot{\varepsilon}^s)^2 \delta t \qquad \text{Eq.(18)}$$

これをEq.(11)と比較することにより，次の様な関係が導かれる。

$$\tau^* = \mu \frac{(l_f/3)}{h} |\dot{\varepsilon}^s| \qquad \text{Eq.(19)}$$

さらにμは，一般的に次の様に表わされる。

$$\mu = \mu_0 \exp(Q/RT) \qquad \text{Eq.(20)}$$

よってτ^*は

$$\tau^* = \frac{1}{3} l_f (\mu_0 / h) |\dot{\varepsilon}^s| \exp(Q/RT) \qquad \text{Eq.(21)}$$

となる。ここでQは活性化エネルギー，Rはガス定数である。このEq.(21)をEq.(13)に代入することにより，この解析において最も重要な式が導かれる。

$$\beta\dot{\varepsilon}^s + \varepsilon^s + \gamma = 0 \qquad \text{Eq.(22)}$$

ここでβは

$$\beta = \frac{1}{3}(V_f/R)(l_f^2/d_f)(\mu_0/R)\exp(Q/RT) \qquad \text{Eq.(23)}^{*1}$$

またγは

$$\gamma = -(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) - \varepsilon_m^p \qquad \text{Eq.(24)}$$

となる。

さて，(ii)の仮定に基づいて，次の4つの熱履歴過程を考えてみよう。

Ⅰ．$T_{(-)}$から$T_{(+)}$へ加熱

Ⅱ．$T_{(+)}$で$t_{(+)}$時間保持

Ⅲ．$T_{(+)}$から$T_{(-)}$へ冷却

Ⅳ．$T_{(-)}$で$t_{(-)}$時間保持

まずⅠの過程においては，Fig.4.8に示すような無限の加熱速度を考えているためで*は無限に大きなものとなり，界面すべりは生じない。$T_{(+)}$と$T_{(-)}$の温度差が大きい場合は，マトリックスは塑性変形するであろう。この場合の繊維，マトリックスの応力σ_f，σ_mは，Eq.(4)，Eq.(5)にEq.(12)を代入することによって，次のような簡単な関係式になる。

$$\sigma_m = -\sigma_0 \ , \qquad \sigma_f = (V_m/V_f)\sigma_0 \qquad \text{Eq.(25)}$$

*1 このβは，いわゆる緩和時間と呼ばれるものである。

なお，これ以後はマトリックスの応力σ_mについてのみ考察することにする。これは内部応力問題をとりあつかっているため，常に$V_m\sigma_m+V_f\sigma_f=0$の関係が成立し，$\sigma_m$が決まれば$\sigma_f$も決まるからである。

次にⅡの過程について述べる。ここでの変形はすべて界面でのすべりによって生ずる。そこで$T=T_{(+)}$として，Eq.(22)を解くと，

$$\varepsilon^s+\gamma_{(+)}=(\varepsilon_0^s+\gamma_{(+)})\exp(-t_{(+)}/\beta_{(+)}) \qquad \text{Eq.(26)}$$

となる。なお$t=t_{(+)}=0$におけるε^sをε_0^sとし，$T=T_{(+)}$におけるβとγの値を$\beta_{(+)}$，$\gamma_{(+)}$とした。

ところで，Eq.(4)とEq.(24)から

$$\varepsilon^s+\gamma_{(+)}=(V_m/k)\sigma_m$$

Eq.(12)とEq.(24)から

$$\varepsilon^s+\gamma_{(+)}=-(V_m/k)\sigma_0$$

となる。これらの式をFig.(26)に代入すると次式が得られ，加熱時にマトリックス中に発生した圧縮応力は，この式に従って緩和することがわかる。

$$\sigma_m=-\sigma_0\exp(-t_{(+)}/\beta_{(+)}) \qquad \text{Eq.(27)}$$

また，これらの式の差を解くことによりすべり量の増加分$\Delta\varepsilon_{(+)}^s$は，次式の様に導びかれる。

$$\Delta\varepsilon_{(+)}^s=(V_m/k)\sigma_0[1-\exp(-t_{(+)}/\beta_{(+)})] \qquad \text{Eq.(28)}$$

ここまでで，加熱・保持の２つの過程によるのび歪量が求められた。

さらに残り２つⅢ，Ⅳの過程における変形についてもまったく同様な計算過程をたどることにより，Ⅰ，Ⅱとは逆の向きに生じることが判る。これについて以下に簡単に記す。Ⅲの状態でのマトリックスはFig.4.8に示すような冷却によって，引張りの向きの塑性変形が生じる。この場合

$$\sigma_m = \sigma_0 \qquad \text{Eq.(29)}$$

このマトリックスの引張応力は，Ⅳの過程において次に従い緩和される。

$$\sigma_m = \sigma_0 \exp(-t_{(-)}/\beta_{(-)}) \qquad \text{Eq.(30)}$$

さらに，この状態におけるすべり歪の減少分$\Delta\varepsilon^s_{(-)}$は，

$$\Delta\varepsilon^s_{(-)} = -(V_m/k)\sigma_0[1-\exp(-t_{(-)}/\beta_{(-)})] \qquad \text{Eq.(31)}$$

となる。ここで$\beta_{(-)}$は$T=T_{(-)}$におけるβの値である。さて，Eq.(28)において$\Delta\varepsilon^s_{(+)}$は時間の増加$(t_{(+)}/\beta_{(+)})$に従って，$(V_m/k)\sigma_0$の値に近ずくように単調に増加する。一方，$\Delta\varepsilon^s_{(-)}$も$\Delta\varepsilon^s_{(+)}$とは逆の向きに同様な変化をする。これらの結果，１サイクル当りの試料の歪変化は，

$$\Delta\varepsilon^s = \Delta\varepsilon^s_{(+)} + \Delta\varepsilon^s_{(-)} \qquad \text{Eq.(32)}$$

となる。さらに$t_{(+)}/\beta_{(+)} > t_{(-)}/\beta_{(-)}$の場合には，これは正の値つまり伸びを示すことになる。ここで大切なことは，多くの場合*1 $t_+/\beta_+ > t_-/\beta_-$の関係は満足されることである。以上の解析により，Fig.4.8に示すような単純化した熱サイクリングが複合材料の繊維軸方向へマトリックスを伸長させる

*1 解析に従いこの状態を記述すれば$\ln(t_+/\beta_+) > Q/R(\frac{1}{T_+}-\frac{1}{T_-})$となり，$t_{(+)} \ll t_{(-)}$でないかぎりこの関係は常に満足される。

ことが明らかとなった。　そこで，得られた結果について考えてみることにする。　1サイクル当りの伸び量$\Delta\varepsilon^s$は，最大温度$T_{(+)}$，最小温度$T_{(-)}$，各々の温度における保持時間$t_{(+)}$と$t_{(-)}$に依存する。　つまり，より高い温度$T_{(+)}$又はより低い温度$T_{(-)}$での熱サイクリングにおいて，$\Delta\varepsilon^s$がより大きなものになる。　これは，熱サイクリングでの温度幅も大きくするほど，$\Delta\varepsilon^s$は増大するということである。　また$t_{(+)}$の増加および$t_{(-)}$の減少も同様の結果を招く。ここで，温度$T_{(+)}$での緩和時間$\beta_{(+)}$は，前者の効果は後者に比べて非常に大きい。　このため$T_{(-)}$が十分低く[*1]$t_{(-)}$がさほど大きくないような実際の使用状況の場合には，$\Delta\varepsilon^s_{(-)}$の$\Delta\varepsilon^s$に対する寄与は，ほとんど無視してもよいであろう。そのため$\Delta\varepsilon^s$は，

$$\Delta\varepsilon^s \simeq \Delta\varepsilon^s_{(+)} = (V_m/k)\,\sigma_0\left[1 - \exp\left(-t_{(+)}/\beta_{(+)}\right)\right] \qquad \text{Eq.(33)}$$

となる。　これは，最大温度$T_{(+)}$と保持時間$t_{(+)}$が熱サイクリング条件のうちで最も重要なパラメーターであることを示している。　さらにこのことは，種々の実験結果[5.7-9]より導れた結論とも一致して，熱サイクリングにおいてこの2つのパラメーターが最も重要であると結論される。

さて，Eq.(33)を用いて前述の実験結果を説明しよう。　Fig. 4.6において，1熱サイクルによって生ずる歪は，熱サイクル数に対して一様でなく，全伸び歪が1%程度を越えてから急速に増加している。　さらにこの伸び歪速度（mm/mm・per cycle）は，熱サイクル数の初期において最大温度での保持時間に依存している。　しかしながら，熱サイクル数後期では，この保持時間依存性は認められない。　この様な変化は，5章に述べる界面すべりの摩擦力[*]が熱サイクリングにより減少するために，緩和時間$\beta_{(+)}$が減少することに起因するものである。　そこで，熱サイクル数後半における$\Delta\varepsilon^s$の保持時間依存性が認められないことから，Eq.(33)でのexp項は無視して考えてもさしつかえないだろう。

*1　タービンブレード等の材料では，室温と考えてよいであろう。

すなわちEq.(33)を書き改めると

$$\Delta\varepsilon^s \simeq (V_m/\ell)\,\sigma_0 \qquad \text{Eq.(34)}$$

となる。 ここで次の値を用いてマトリックスの降伏応力σ_0を求めることにする。 $E_m = 1.3\times10^5$ MPa*1, $E_f = 3.8\times10^5$ MPa*1, $\Delta\varepsilon^s = 1.5\times10^{-4}$ cm/cm (測定値), $V_f = 0.1$とするとσ_0は, $\sigma_0 \simeq 4.8$ MPaとなる。 この値は, マトリックスの1073Kにおける降伏応力として決して不合理な値ではない。 したがって熱サイクル数後期の急速なのび歪量の増加は, 緩和時間$\beta_{(+)}$の減少により, 保持時間の効果がきわめて小さくなったためと考えられる。 ここで注目したいことは, この状態ではEq.(34)に示されるようにℓ_f, d_fの伸び歪量に与える効果はなく, V_fのみに依存しているということである。 このことは, Fig. 4.7(a),(b)よりℓ_f, d_fの伸び速度に及ぼす影響は熱サイクル数後期ではなくなり, ほぼ一様なものとなっている。 またFig.4.7(c)より, 熱サイクル数後期の伸び歪速度は明らかにV_f依存性を示しているという前述の実験結果とも一致している。

さらにこの熱ラチェット変形現象をより深く理解するために, Fig.4.10を用いて説明しよう。 T_0→室温→$T_{(+)}$の熱履歴を被った試料は, 内部応力状態にある。 そこで試料をこの温度$T_{(+)}$に保持すれば, マトリックスのクリープ*2, 繊維のクリープ, 界面すべりのいずれかによ

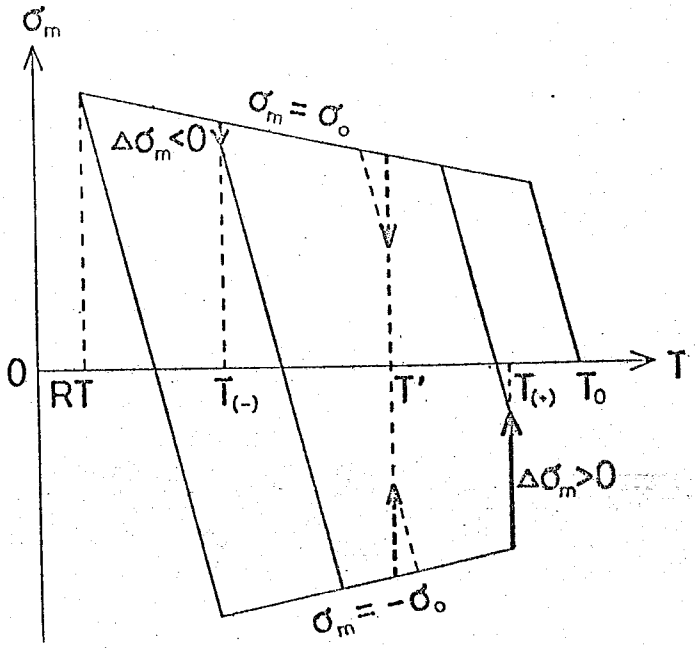


Fig. 4.10-Variation of the matrix stress upon heating, cooling, and isothermal holding at $T_{(+)}$, $T_{(-)}$ and T'. The matrix yield strength σ_0 is assumed to decrease linearly with increasing temperature.

*1 弾性係数の温度依存性は, それほど大きいものではないため, 室温での値を用いた。

*2 マトリックス又は繊維がクリープすることによって応力緩和が行なわれる場合には, 寸法変化は生じない。

って応力緩和が生ずるであろう。　しかしこの3つのうち界面すべりだけが，本実験で明らかとしたような熱ラチェット変形を生じさせる原因となる。　この界面すべりが生ずることにより起るマトリックスと繊維の応力の変化を，各々$\Delta\sigma_m$，$\Delta\sigma_f$とする（$\sigma_m \to \sigma_m + \Delta\sigma_m$，$\sigma_f \to \sigma_f + \Delta\sigma_f$）。　すると試料端面の繊維軸方向に生ずる剪断歪は　$\Delta\sigma_m/E_m - \Delta\sigma_f/E_f$　となり，この値は$\Delta\sigma_f = -(V_m/V_f)\Delta\sigma_m$の関係式より，$(V_m/k)\Delta\sigma_m$となる。　一方急速な冷却を行なったのち温度$T_{(-)}$に保持した場合にも，界面すべりの方向は逆であるが，すべりによる応力緩和が生ずる。　するとFig.4.8に示すような熱サイクルの場合には，1熱サイクル当りのすべり量は$(V_m/k)[\Delta\sigma_m(T_{(+)}) + \Delta\sigma_m(T_{(-)})]$として表わされる。　ここでFig.4.10で示したように$\Delta\sigma_m(T_{(+)})$は正，$\Delta\sigma_m(T_{(-)})$は負の値をとるが，多くの場合応力緩和は高温ほど顕著なために$\Delta\sigma(T_{(+)}) \gg \Delta\sigma(T_{(-)})$の関係がある。　このため$[\Delta\sigma_m(T_{(+)}) + \Delta\sigma_m(T_{(-)})]$は正の値をとる。　これまで述べた議論は，試料を$T_{(+)}$と$T_{(-)}$のみに保持し，加熱および冷却速度は無限に大きいものとしていた。　そこで加熱・冷却速度の効果について考えてみることにする。　Fig.4.10に示すごとく加熱をある温度T'において中断し，試料をこの温度に保持してみよう。　するとマトリックスの圧縮応力は緩和され$\Delta\sigma_m > 0$のためすべりは伸びの向きに生ずる。　一方冷却時にT'で中断する場合には，$\Delta\sigma_m < 0$のためすべりは縮みの向きに生ずる。　さらに加熱・冷却の多数の中断による効果もまったく同様に考えられる。

以上のことから，1熱サイクル当たりの伸び量の最大値は，非常に緩やかな加熱と急速な冷却の場合に得られる。このような熱サイクリング形状の場合には，冷却時に生ずる塑性歪分すべてが伸び歪量として期待できるため，Eq.(34)の値よりも大きくなり，Eq.(12)で表わされる値に近ずくであろう。　この場合，伸び歪量は次のようになる。

$$\Delta\varepsilon^s = -(\alpha_m - \alpha_f)(T - T_0) - (V_m/k)\sigma_0 \qquad \text{Eq.(35)}$$

4.5 小括

金属系繊維強化複合材料の熱サイクリングによって生ずる寸法変化について，界面接着のきわめて良好とされているタングステン繊維／銅複合材料を用い，473Kと1073K（マトリックスの融点に対して0.35 T_mと0.8 T_m）の温度域で約5000回まで熱サイクリングを行ない調べた。熱サイクリングさせた試料には，繊維軸に沿ってマトリックスの伸長が認められた。さらにこの伸びは熱サイクル数の増加とともに増大するものであった。これらの結果は，この種の金属系繊維強化複合材の高温変形にとって，界面すべりの現象を考慮しなければならないものであることを示している。

このような異常な伸長現象は，強化相とマトリックス間の熱膨張の相異により生ずる内部応力を，緩和機構として「界面すべり」を考慮することにより，理論的に説明された。この理論的理解において，いくつかの仮定（例えば界面におけるニュートン粘性体）がこの問題を単純化するためになされた。しかしながらこの仮定から導れた理論的解釈が実験事実と矛盾するものではなく，現象論的理解にとって有効なものであると考えられる。

1. E. R. Thompson and F. D. Lemkey: Directionally Solidified Eutectic Superalloys, Composite Materials, Metallic Composite, K. G. Kreider, ed., vol. 4, p. 101, Academic Press, New York, 1974.

2. R. A. Signorelli: Wire-Reinforced superalloys, ibid, p. 229, 1974.

3. J. W. Weeton: Fiber Reinforced Superalloys, Ceramics, and Refractory Metals and Directionally Solidified Eutectics, Composites: State of the Art, J. W. Weeton and E. Scala, eds., p. 255, AIME, New York, 1974.

4. H. Bibring: Proc. of Conf. on In-Situ Composites, vol. II, p. 1, National Academy of Science-National Academy of Engineering, Washington, 1973.

5. E. M. Breinan, E. R. Thompson, and F. D. Lemkey: Proc. of Conf. on In-Situ Composites, vol. II, p. 201, 1973.

6. K. K. Chawla: J. Mater. Sci., 1976, vol. II, p. 1567.

7. G. Garmong and C. G. Rhodes: Proc. of Conf. on In-Situ Composites, vol. I, p. 251, 1973.

8. M. A. Wright: Met. Trans. A, 1975, vol. 6A, p. 129.

9. E. M. Dunlevey and J. F. Wallace: Met. Trans, 1974, vol. 5, p. 1351.

10. F. H. Harf and S. N. tewari: Met. Trans. A, 1977, vol. 8A, p. 202.

11. J. E. Burke and Anna M. Turkalo: Trans. AIME, 1952, vol. 194, p. 651.

12. H. H. Chiswick and L. R. Kelman: Proc. of International

Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 9, p. 149, United Nations, New York, 1957.

13. S. F. Pugh: J. Inst. Metals, 1957-58, vol. 86, p. 497.
14. D. L. McDanels, R. W. Jech, and J. W. Weeton: Trans. TMS-AIME, 1965, vol. 233, p. 636.
15. A Kelly and W. R. Tyson: J. Mech. Phys. Solids, 1965, vol. 13, p. 329.
16. A. Kelly and H. Lilholt: Phil. Mag., 1969, vol. 20, P. 311.
17. R. K. Ham and T. A. Place: J. Mech. Phys. Solids, 1966, vol. 14, p. 271.
18. E. J. Hughes and J. L. Rutherford: ASTM-STP 460, p. 562, ASTM, Philadelphia, 1969.
19. K. Wakashima, M. Otsuka, and S. Umekawa: J. Comp. Mater., 1974, vol. 8, p. 391.
20. K. Wakashima, T. Kawakubo, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 1975, vol. 6A, p. 1755.
21. K. Wakashima and S. Umekawa: Met. Trans. A, 1976, vol. 7A, p. 1952.
22. T. S. Kê: Phys. Rev., 1947, vol. 71, p. 533.
23. T. S. Kê: Phys. Rev., 1947, Vol. 72, p. 41.
24. A. Nadai: Theory of Flow and Fracture of Solids, vol. 2, p. 157, McGraw-Hill, New York, 1963.
25. R. P. Carreker, Jr. and W. R. Hibbard, Jr.: Acta Met., 1953, vol. 1, p. 654.

第5章

W/Cu複合材料の熱サイクリングに伴う界面組織の変化と引張変形挙動

概要

第5章は第4章で述べたW/Cu複合材料の熱サイクリングに起因した伸長現象の原因である界面すべりの機構を解明するために、界面の組織変化を詳細に調べ、検討した結果をまとめたものである。本章は、次の4節から成っている。

5.1　実験方法：ここでは、用いた試料，SEMによる界面観察法，引張試験法及びAE測定法等，について述べる。

5.2　熱サイクリングに伴なうW/Cu界面の組織変化：ここでは、熱サイクリングに伴ないW/Cu界面にボイドが形成されることを、SEM観察により明らかとする。

5.3　引張変形挙動と界面でのボイド形成：5.2で見い出した界面ボイドによる界面接着力の劣化について、引張試験及び繊維破断音のAE測定を行ない調べた結果をまとめたものである。

5.4　界面すべりモデルの修正：第4章の熱サイクリング変形における解析で用いたモデルを、界面ボイド形成による接着面積の減少を考慮して修正する。

5.1 実験方法

直径100μmのW線を素材とし、繊維体積率10%のW/Cu複合材料を、溶浸法により作製した。この詳細は、すでに第4章に述べたので省略する。本章の実験で用いた試料は、熱サイクリングによるW/Cu界面の組織変化観察用と引張試験用の2種類のものである。熱サイクリング条件は、4章の実験で用いた最高温度(1073K)での保持時間を10分とするType C (Fig. 4.1)である。

5.1.1 SEMによるW/Cu界面の組織観察

組織観察用試料の形状は5×5×30 mm^3 である。なお試料の長手方向が、W繊維軸方向に一致している。所定の熱サイクリング後、試料表面をエメリー紙によりW繊維の中心部が露出するまで研磨した。この露出したW繊維を試料端面よりマトリックスから剥離させ、界面観察を行なった。

一般にW/Cu界面は、WとCuのぬれ性が良好なために接着性が優れているとされている。このためW繊維をCuマトリックスから引き離す操作には、かなりの困難が予想された。しかしながら、この予想に反してこの操作は比較的容易なものであった。

5.1.2 引張試験とAE測定

所定の熱サイクリング後の試料を研磨、成形し、2.0×6.0×60 mm^3 の形状をした引張試験片を作製した。なおこの試験片は、体積率10%で、引張軸方向に約160本のW繊維を含む。引張試験はインストロン型引張試験機により、約7×10^{-5}/s の歪速度で行なった。各試料のゲージ長さは、ほぼ35 mm とした。

試験中、繊維破断により発生する音を検出するために、AE装置を用いた。この測定システムの略図をFig.5・1に示す。試験片中央部にシリコングリースを介してPZT圧電素子(共振周波数140 KHz)を圧着し、その出力信号を増幅後、雑音成分を除去し、繊維破断音のみをカウントした。なお事象数計測におけるデッドタイムは、1 ms と短い値に設定したため、本実験での歪速度

においては、繊維破断の多重音を確実に分離カウントすることが可能であった。1秒間あたりの繊維破断数と、この累積値を、荷重－変位曲線とともに、X－Y レコーダーに記録した。

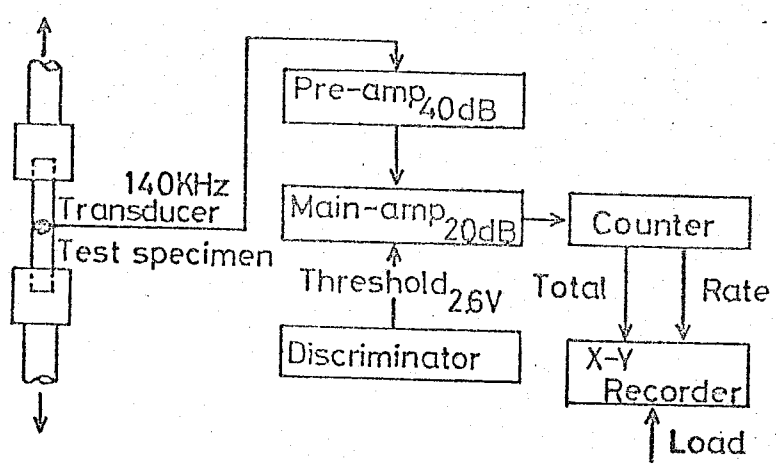


Fig.5.1-Acoustic emission monitoring system.

5．2　W/Cu界面の組織変化

5．2．1　はじめに

前章で、W/Cu複合材料を0.35 T_mと0.8 T_mの温度域で、熱サイクルさせるとマトリックスが繊維軸方向に著しく伸長する現象、すなわち熱ラチェット変形[1]することを明らかとした。さらにこの熱ラチェット変形は、熱応力の緩和機構として界面すべりが生ずることに起因し、W/Cu界面近傍のマトリックスの粘性層を仮定した一次元モデルにより、半定量的に説明された。[2,3]

しかしながらこの考察は、モデルによる現象論的な理解であって、仮定した界面の粘性層についての金属組織学的意味を明らかとしていない。そこで本節では、この界面について熱サイクリングによる組織変化を調べ、熱ラチェット変形の原因である界面すべりについて検討を加える。

5．2．2　実験結果と考察

Fig. 5.2は、試料表面を研磨した後、露出したW繊維をマトリックスから剥離させ、このマトリックス側界面を、SEMにより観察したものである。(a)は熱サイクル前の界面を示したもので、繊維軸方向に沿った多数の溝模様が認められる。これはW繊維表面のキズがマトリックス側界面に写しとられたものであり、このことからCuマトリックスが繊維束中に十分に溶浸し、両者のぬれ性の良好なことを示している。なお、このW表面のキズは、繊維作製時のダイスによる加工キズである。(b)は、50回熱サイクルを行なった後の試料の界面を観察したものである。繊維軸方向に長軸を持つ10 μmほどの楕円形状のボイドが、各々孤立した状態で認められる。一方、W繊維表面には、何んらの組織的変化も認められなかった。なお熱サイクリングを行なうことなく単にその最高温度1073 K (0.8 T_m)に40時間保持した試料について界面観察を行なった結果、ボイドは認められなかった。このことからボイド形成は、熱サイクリングによるものであることが明らかとなった。(c)は、さらに熱サイクル数の多い試料の観察結果を示す。(b)で孤立した状態で存在していたボ

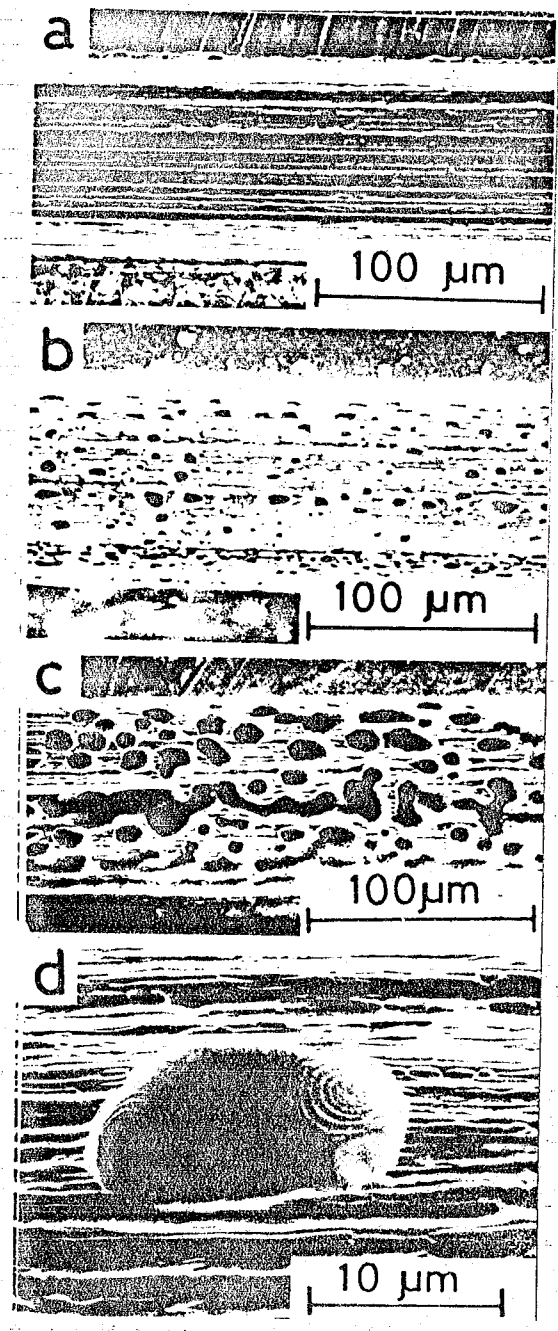


Fig. 5.2-Scanning electron micrographs showing interface void formation in W/Cu composite specimens due to thermal cycling. (a) Uncycled, (b) cycled by 50 times, and (c) cycled by 320 times. (d) A higher magnification of (b). Thermal cycling was performed between 473 K and 1073 K.

イドが、熱サイクル数の増加とともに合体し、繊維／マトリックス間の接着面積を減少させていることが判る。

界面におけるこのボイド形成の機構については、現在までのところ、明らかではないが、以下の様な要因が寄与するものと思われる。熱サイクルにより形成されたボイドの内部の表面を観察すると、(d)に示す様な結晶成長模様が認められる。このことは、ボイド形成部分のマトリックスが回復、再結晶過程にあることを示している。Fig. 5.3は熱サイクル数の異なった試料表面を、硝酸で腐食し、熱サイクリングに伴なうマトリックスの結晶粒の変化を示したものである。試料作製時に一方向凝固を行なっているため、熱サイクリング前のマトリックスは、凝固方向に細長い粗大な結晶で形成されている。この結晶粒は、熱サイクル数の増加とともに微細化する。これは温度変化に伴ない、繊維とマトリックスの熱膨張係数の違いから発生する熱応力が、マトリックスを塑性変形し、このマトリックスの加工組織が高温で回復，再結晶を起こすためである。マトリックス中の加工度は、とくに界面近傍で大きく、したがって、回復，再結晶の進行は界面近傍で著しいと考えられる。このことは、50回後の試料表面観察結果において再結晶した粒が認められないにも拘らず、ボイド中にはすでに再結晶模様が観察できることからも明らかである。したがって、ボイド形成過程には、この様な界面近傍でのマトリックスの回復、再結晶が密接に関係している。

さらに、マトリックスの塑性変形のために生ずる原子空孔の増加、及び加熱冷却による空孔濃度の変化による過剰原子空孔[4]と、マトリックス中の応力勾配[4,5]が関係するものと思われる。

本実験で観察した熱サイクリングに起因するボイド形成は、類似した現象が他にも報告され、W繊維／銅複合材料特有のものではない。たとえば、カーボン／ニッケル複合材料を温度幅875Kで1000回の熱サイクリング[6]を行なうと、繊維軸に垂直な方向で、ボイド形成による試料の異常な膨張現象が生ずる。またボロン／6061アルミ合金複合材料の熱サイクリング[7]では、ボイド

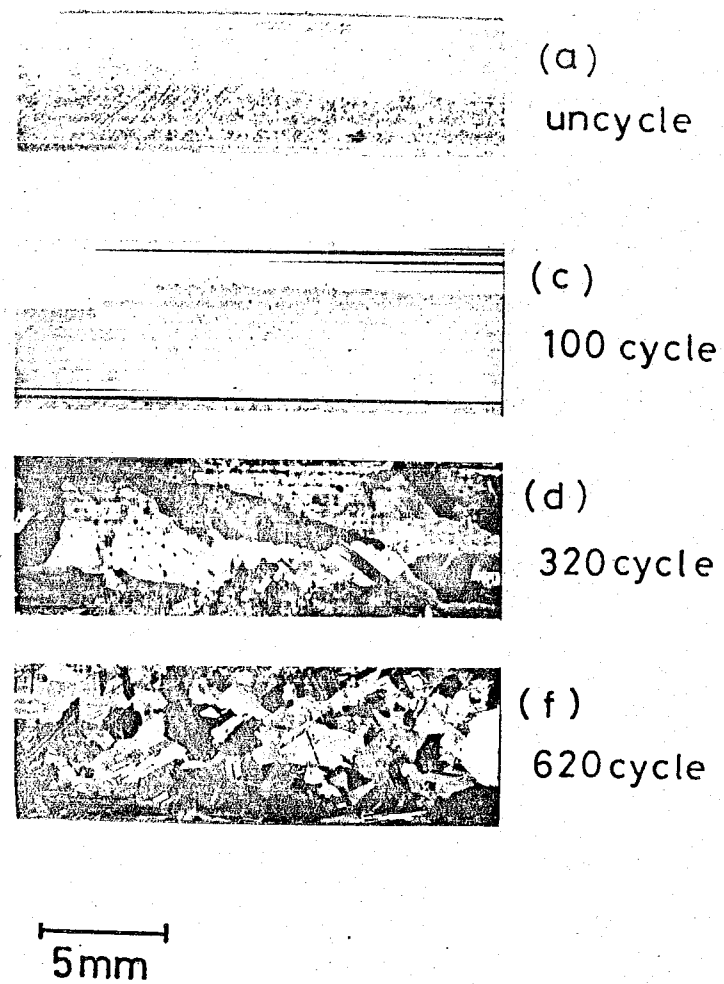


Fig. 5.3-Optical micrograph of etched surface of W/Cu composite specimens showing changes in grain size during thermal cycling due to recrystallization.

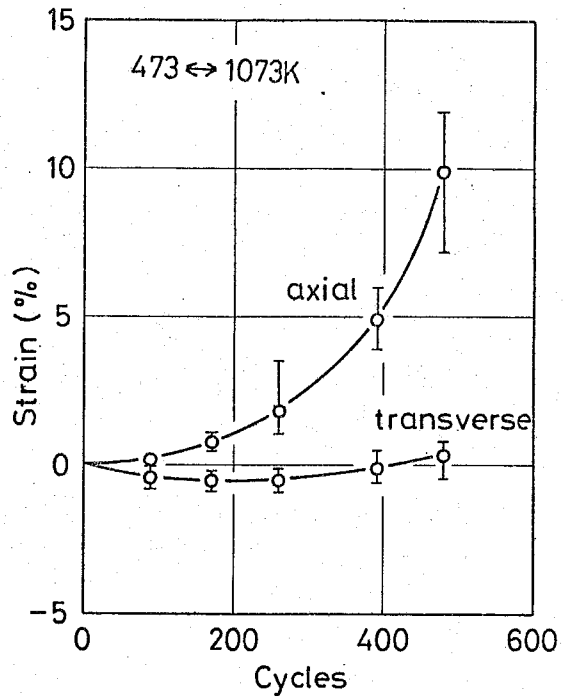


Fig. 5.4-Variation of the axial and the transverse strain with the number of cycles in a W/Cu composite specimen cycled between 473 and 1073 K (Type B in Fig. 4.1). Vf=0.09

形成により試料の密度減少が認められると報告されている。そこで、熱サイクリングによる繊維軸に垂直方向の変形を電気マイクロメーターを用いて詳細に調べた。試料としては、繊維体積率9%で、10×10×10 mm³の立方体形状のものを用い、Type A (Fig.4.1) の熱サイクリングを行なった。この結果を、Fig. 5.4に示す。

図は、試料が横方向（繊維軸に垂直方向）に200回程度の熱サイクル数まで減少し、それ以後増加傾向にあることを示している。このために、熱サイクル数390回後の試料では、繊維軸方向及びこれに垂直方向の歪から、明らかに体積増加が生じていることとなる。この様な試料体積の増加は、熱サイクリングによる界面ボイドの形成に起因するものと考えられる。そこで、横断面（繊維軸に垂直な面）でのSEMによるW/Cu界面観察を行なった。この結果をFig. 5.5 に示す。

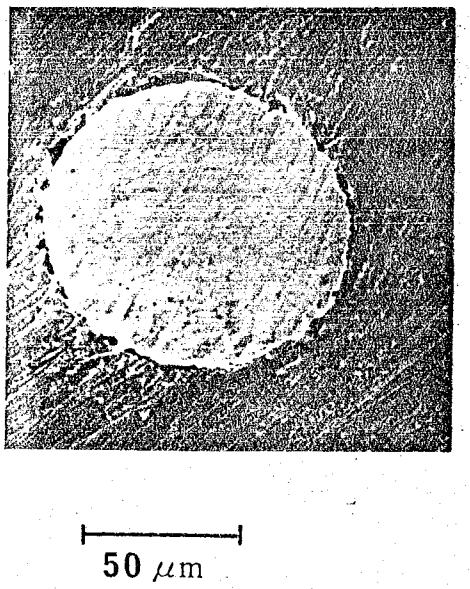


Fig. 5.5-Scanning electron micrograph showing interface void formation on a cross section of W/Cu composite specimen thermally cycled by 320 times between 473 K and 1073 K (Type C in Fig. 4.1).

写真から、ボイド形成によるW/Cu界面の剥離が認められる。以上の結果にもとずくと、横方向への試料寸法の増加は、ボイド形成により界面剥離が生ずるために、繊維軸に垂直方向での拘束力が減少することに起因するものと結論される。

さらに、W/Cu複合材料の熱サイクリングに伴なう試料密度変化の結果を、Fig. 5.6 に示す。明らかにボイド形成に起因した熱サイクル数の増加に伴なう試料密度の減少が認められる。そこで、ボイドが主として界面に集中的に形成されるものと考えて、界面でのボイドの発生率を推定してみる。まずFig. 5.5からボイド形成層厚さは、およそ5μm程度と思われる。これより320回熱サイクル後の試料では、全界面面積のおよそ40%にボイドが形成していることになる。この計算結果は、Fig. 5.2の観察結果と定性的に良い一致を示している。さらに、SEMによる熱サイクリング後の試料の観察では、マトリックスの結晶粒界等でのボイド形成はほとんど認められず、したがってタングステン繊維/銅複合材料の熱サイクリングに起因するボイド形成は、明らかに界面に集中的に生ずるものであると認められる。

以上の結果から、熱ラチェット変形の原因となる界面すべりは以下の様に考えられる。熱サイクリングとともに界面に集中的に形成されるボイドによって、W/Cu の接着面積は減少する。このため界面の荷重伝達能力は、ボイド量の増加に従がい減少するであろう。したがって界面でのすべりは、荷重伝達能力の減少、すなわち界面すべりの抵抗力が減少するために、生ずるものと考えられる。

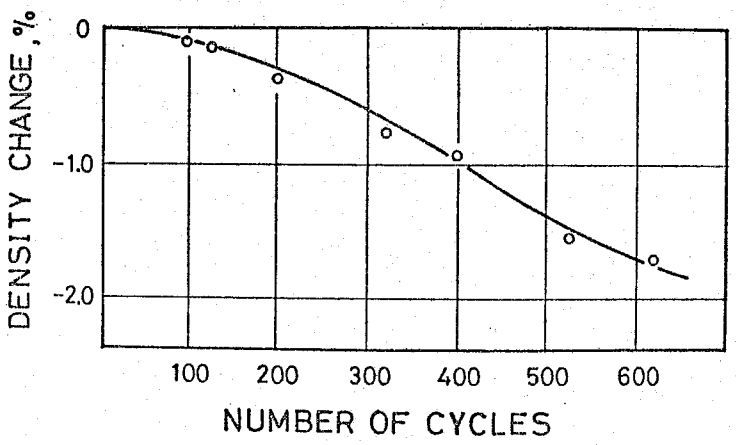


Fig. 5.6-Density changes vs number of thermal cycles (Type C in Fig. 4.1) in a W/Cu composite specimen.

5.2.3 まとめ

W/Cu繊維強化複合材料における熱サイクリング変形の原因となる界面すべりについて、熱サイクリング後の界面の組織変化を調べ、検討した。得られた結果を要約すると、0.35～0.8Tmの温度域、最高温度保持時間10分の条件で、複合材料を熱サイクリングすると、W/Cu界面のマトリックス部に、10μm程度の楕円形状をしたボイドが形成される。このボイド量は、熱サイクル数の増加とともに増大し、さらに合体して界面接着面積の減少を招く。

5．3　引張変形挙動と界面でのボイド形成

5．3．1　はじめに

前節において、熱サイクリングによりW/Cu界面にボイドが形成されることを明らかにした。そこで熱サイクリング変形の原因となる界面すべりは、以下の様に考えられる。熱サイクリングに伴ない界面に集中的に形成されるボイドによって、W/Cu界面の接着面積は減少する。このため界面の荷重伝達能力は、ボイド量の増加にしたがい、劣化するであろう。したがって界面すべりは、荷重伝達能力の劣化、すなわち界面すべりに対する抵抗力が減少するために、より容易なものとなるであろう。

そこで本節では熱サイクリング後の試料を用いて引張試験を行ない、界面ボイド形成量と引張変形挙動の関連について調べ、界面での荷重伝達能力（界面接着力）に及ぼす熱サイクリングの影響を明らかにする。特に、界面接着力の低下は、繊維破断時のアスペクト比に顕著に現われると予想されるため、AE法を用いて引張試験中での繊維破断回数を測定し、応力－歪曲線と対応させて検討する。

5．3．2　実験結果と考察

Fig. 5.7は、室温での歪速度$7\times10^{-5}/s$の引張試験により得られた、熱サイクル数の異なる3種類の応力－歪曲線と、同時に測定したW繊維の1秒間あたりの破断数とを示す。（a）は熱サイクリング前のもの、（b）は熱サイクル数320回後、（c）は熱サイクル数620回後の結果である。各々特徴のある応力－歪曲線を示している。（a）では、3％歪近傍で著しいAE発生があり、多数の繊維破断が生じていることを示している。これに対応して応力－歪曲線上にセレーションが認められる。この繊維の破断による応力降下量は、熱サイクル数の多いものほど大きく、とくに620回の熱サイクル後の（c）では、100MPa以上となっている。次に繊維破断の歪に対する頻度を見ると、（a），（b）では、3％歪近傍の著しい繊維の破断以外、ほぼ一様なものとなっている。一方（c）では、5％近傍の極めて著しい破断を除いては、ほとんど認められない。したがって、繊維の全破断数も極端に減少している。この相違は、Fig. 5．8に示すように、引張試験後の試料形状に顕著な差として現われている。写真で、熱サイクル前、及び320回の熱サイクル後の試料は、ゲージ部分全体にわたりほぼ均一な変形を示している。一方620回の熱サイクル後の試験片では、破断部近傍での局部的な変形を呈し、このことが破断歪の減少に対応するものと考えられる。

以上の結果について、熱サイクリングに起因する界面でのボイド形成との対応を検討する。試料中の連続繊維は、初期の繊維破断により、不連続繊維となる。この短くなった繊維への荷重伝達は、主として繊維端付近から伝わるマトリックスのせん断応力によってなされるものと考えられる。したがって試料中のこの短繊維は、臨界アスペクト比程度になるまで、さらに破断を繰り返すであろう。このことは、Fig.5.7（a）及び（b）において、個々の試料の破断に至るまで繊維の破断を繰り返していること、3％近傍での著しい繊維破断後も応力－歪曲線が加工硬化を示し、短繊維でも強化に寄与していること、さらに破断後の試験片形状がほぼ均一変形を示していること、から明らかである。

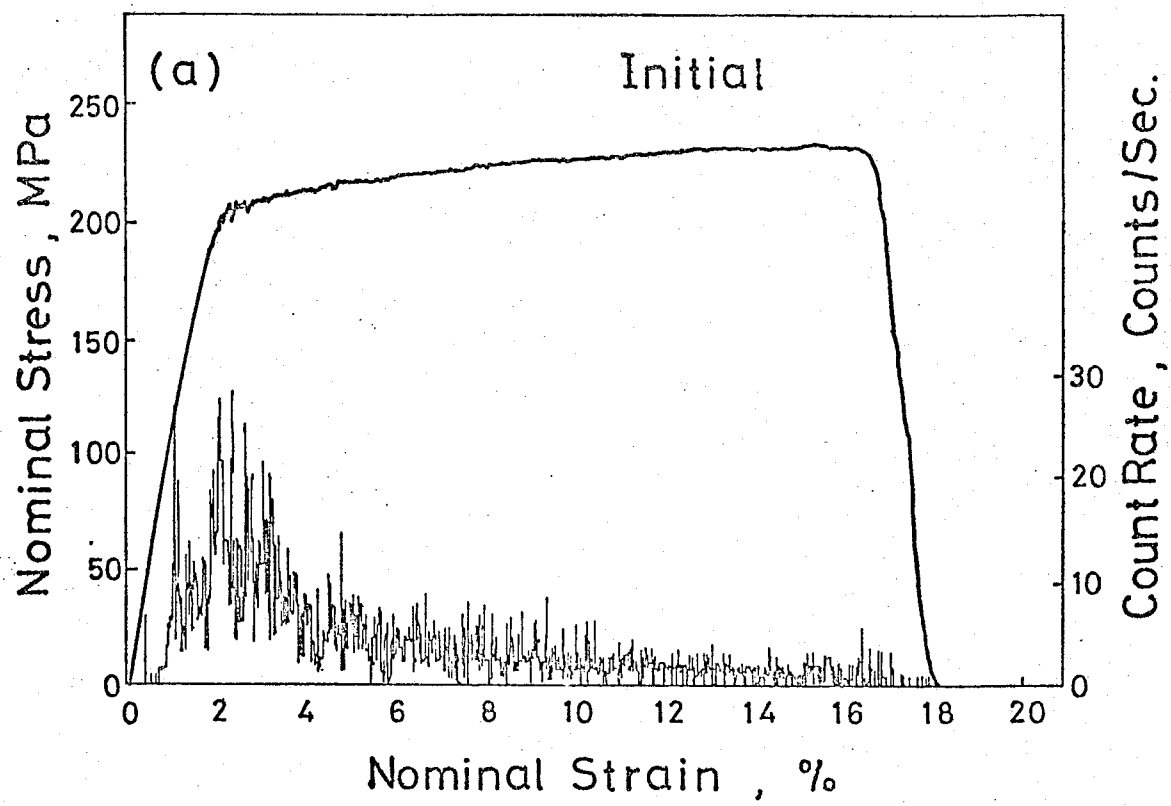


Fig. 5.7-Tensile stress-strain curves and acoustic emission of W/Cu composite specimen at room temperature with a strain rate of 7×10^{-5}/sec. (a) Uncycled, total counts of AE; 4055.

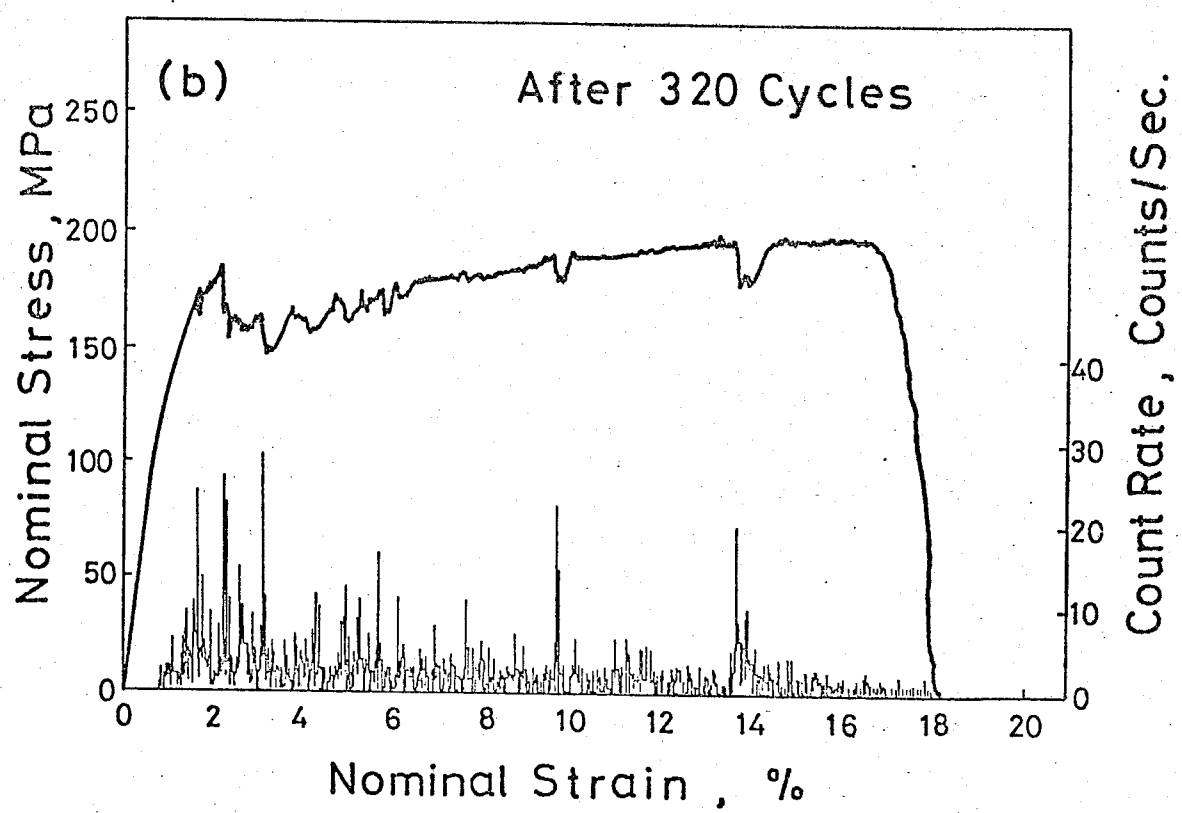


Fig. 5.7-Tensile stress-strain curves and acoustic emission of W/Cu composite specimen at room temperature with a strain rate of 7×10^{-5}/sec. (b) After 320 thermal cycles, total counts of AE; 2796.

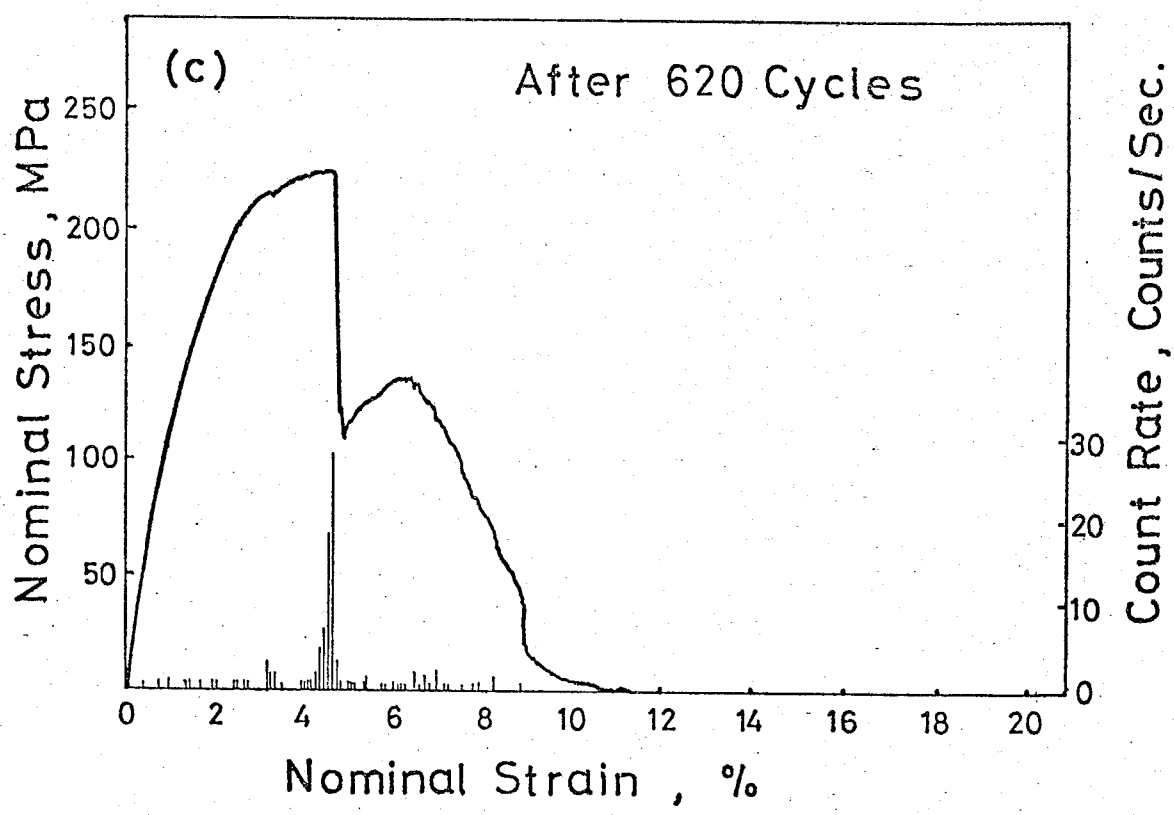


Fig. 5.7-Tensile-strain curves and acoustic emission of W/Cu composite specimen at room temperature with a strain rate of 7×10^{-5}/sec. (c) After 620 thermal cycles, total counts of AE; 220. Thermal cycling was performed between 473 K and 1073 K.

一方、熱サイクリング後の試料では、界面でのボイド形成が、繊維/マトリックスの接着面積を減少させるため、界面の荷重伝達能力は低下している。したがって、試料破断時における繊維の長さは、熱サイクリングによる界面強度の劣化に伴ない増加するものと予想される。そこでゲージ長さを考慮して、繊維の全破断数から（a），（b），（c）の平均的な繊維長さ、いわゆる臨界長さを求めると、それぞれ1.3mm，2.1mm，25.2mmとなる。この結果は、破断後の試料の表面観察結果とほぼ一致するものであった。ここで、Kelly－Tysonのモデル[8]により界面でのせん断応力を求めてみる。熱サイクリング前の試料から抽出した繊維の破断応力の平均値は2180MPaであり、この値を用いると、界面におけるせん断応力として、各々85MPa，52MPa，4MPaの値を得る。この結果から界面の荷重伝達能力の劣化が明らかとなる。さらにこのことと、界面接着面積の減少との関連について、（a），（b）を比較して検討する。320回の熱サイクル後の試料では、全界面のうちの約60％で接着している。この接着部でのせん断応力として、熱サイクリング前の値85MPaを用いれば、320回の熱サイクル後の全界面で平均化した界面のせん断応力は、50MPa程度となり、先に求めた320回の熱サイクル後の値と極めて良い一致を見る。一方算出した620回の熱サイクル後の界面のせん断応力は、極めて小さな値となった。この界面の接着面積は10％程度に減少しているため、破断した繊維をもはや拘束できず、界面ですべりが生ずるものと考えられる。このことは、Fig.5.9のSEMによる破面観察結果に示される。（a）は熱サイクリング前のもので、繊維軸に対し、垂直な方向からの観察である。一方（b）は、620回の熱サイクル後のもので、著しい変形を示すために、繊維軸方向からの観察結果を示してある。熱サイクル前の破面と比較して、（b）には著しい繊維の引き抜けが認められる。この様に繊維の破断後界面でのすべりが生ずるために、繊維破断部近傍のマトリックスの局部変形が著しくなるものと考えられる。さらにFig.5.7での試料破断時における延性的な挙動は、繊維の引き抜けによるものである。

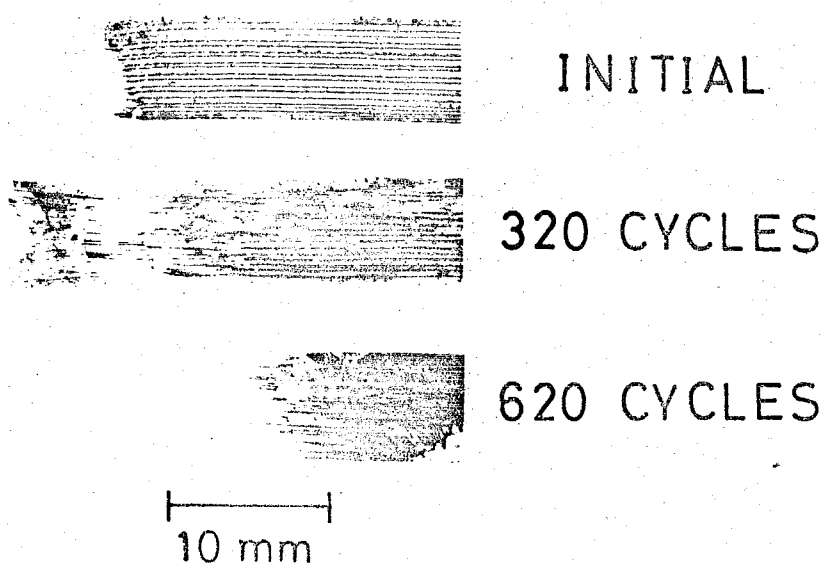


Fig. 5.8-Optical micrographs of W/Cu composite specimens showing feature of failure. The specimen cycled by 620 times showing severe pull out of fibers.

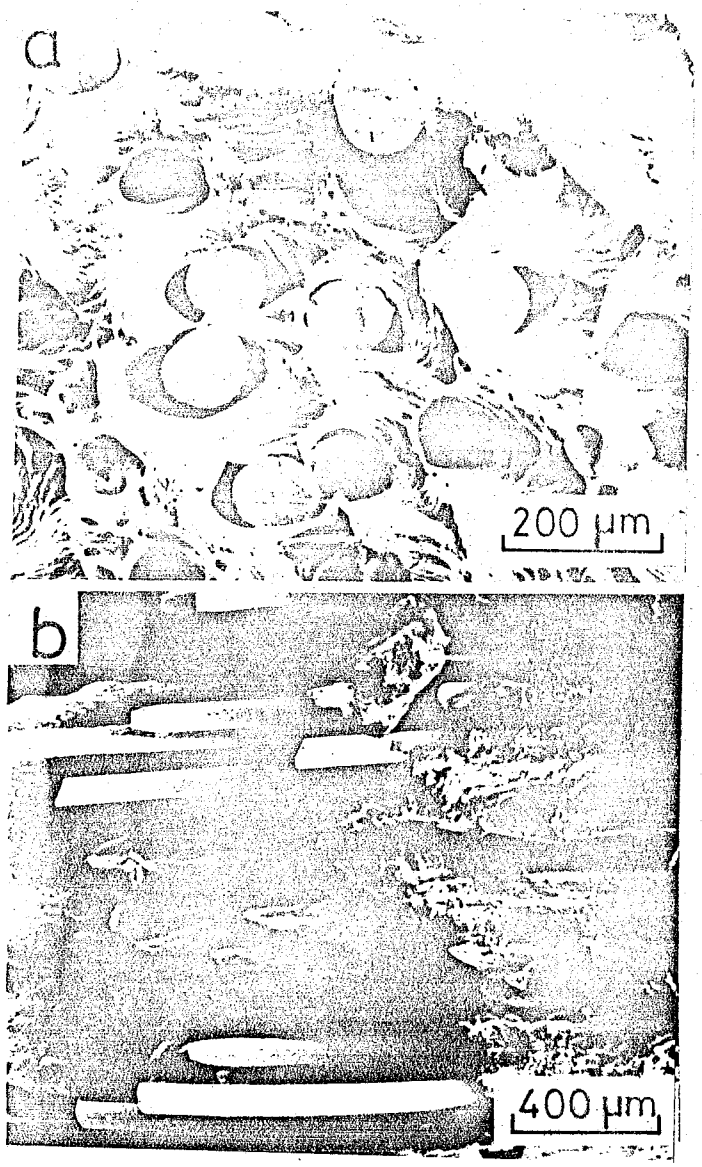


Fig. 5.9-Scanning electron micrographs showing (a) a relatively flat fracture surface of uncycled specimen, and (b) fibers pulled out from the matrix and eneven fracture surface of specimen cycled by 620 times.

以上の結果、熱サイクリング後の引張変形挙動の相違は、界面でのボイド形成に伴なう界面接着力の劣化に基づくものであることが明らかとなった。さらにこのことから、熱サイクリング変形における界面すべりは、ボイドの形成に伴ない、容易になるものと考えられる。

620回の熱サイクル後の引張強さは、熱サイクリング前、及び320回後に比べて多少の増加が認められる。そこで620回後の試料から硝酸により銅マトリックスを溶かし去り、タングステン繊維を抽出し、繊維の引張試験を行なった。その結果、繊維強度に相違が認められ、熱サイクリング前のものが2180MPaであるのに対し、620回の熱サイクル後のものの平均値は、2450MPaと多少の増加が認められた。これは、タングステン繊維が、熱サイクリングに伴なう熱応力によって、加工硬化したものと思われる。このため、引張強さの増加は繊維強さの増加によるものと考えられる。

5．3．3　まとめ

熱サイクリングによる界面接着力（荷重伝達能力）の劣化を明らかとするために、引張試験を行ない界面ボイド量と引張変形挙動の関連について調べた。結果を要約すると、熱サイクリング後の試料の引張変形挙動は、熱サイクリング前のものと比較して、

i) 繊維破断による応力低下量（セレーション）の増大

ii) 繊維破断総数の減少

iii) 複合材料全体の破断歪の減少

が認められた。

iv) 熱サイクリング後の試料破断面には、著しい繊維の引き抜けが認められた。

これらの諸結果は、熱サイクリングに起因する界面でのボイド形成により接着面積が減少するため、界面での荷重伝達能力が劣化することから生ずるものである。

熱サイクリング変形の原因となる界面すべりは、ボイド形成による界面での荷重伝達能力の低下に伴ない、容易なものとなる。

5．4　界面すべりモデルの修正

5、4、1　はじめに

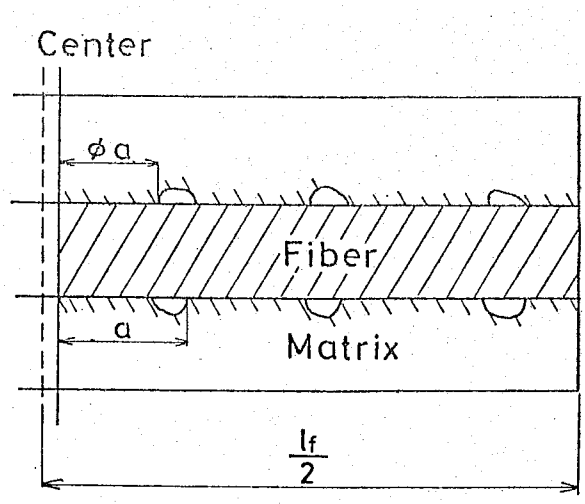
前節までに、熱サイクリングによりW/Cu界面にボイドが形成し、このため界面での荷重伝達能力が低下することを明らかとした。すでに4章で述べた一次元モデルによる熱サイクリング変形の理解には、この熱サイクル数増加に伴なう界面の荷重伝達力すなわち界面すべりに対する抵抗力（τ^*）の低下は考慮していない。

そこで本節では、ボイド形成による変化を考慮してτ^*の再評価を試みる。

5．4．2　考察

Fig. 5．8に示すように、熱サイクリングによって界面にボイドが形成し、$a(1-\phi)$だけ界面はくりが生じたものとする。ここで、繊維軸方向に沿って一定の間隔で細分化した長さをaとし、この長さaの部分ではボイド形成により、長さ$a(1-\phi)$の部分だけ界面はくりが生じるものと仮定しよう。なお、これ以降使用する文字は、すべて4章で用いたものと同様である。

Fig. 5.10-Schema of W/Cu interface showing debonding due to void formation on thermal cycling.



繊維軸方向に沿って細分化した部分の個数は、

$$N = \left(\frac{l_f}{2}\right)/a \qquad \text{--- Eq.(1)}$$

となる。

これから、界面すべりによって散失される仕事の変化分δW^sは、はくりの分だけ減少するため以下の様に表わされる。

$$\delta W^s = \frac{2n(\dot{\varepsilon}^s)^2 d_f \mu_0 \pi}{h}\left\{\int_0^{\phi a} x^2 dx\,\delta t + \int_a^{a+\phi a} x^2 dx\,\delta x + \cdots\cdots + \int_{(N-1)a}^{(N-1)a+\phi a} x^2 dx\,\delta t\right\}$$

$$= \frac{2n(\dot{\varepsilon}^s)\, d_f \mu_0 \pi}{h} \sum_0^{N-1} \left[\frac{1}{3}x^3\right]_{ka}^{ka+\phi a} \delta t$$

$$= \frac{2n\cdot\pi\cdot(\dot{\varepsilon}^s)^2\cdot d_f\cdot\mu_0\cdot a^3}{3h}\sum_{0}^{N-1}(3k^2\phi+3k\phi^2+\phi^3)\delta t$$

--- Eq.(2)

となる。ここで $0<\phi<1$ であるから、ϕ の2次以上を無視すると、($\phi^2\simeq 0$, $\phi^3\simeq 0$)

$$\delta W^s = \frac{2\cdot n\cdot\pi\cdot(\dot{\varepsilon}^s)^2\cdot d_f\cdot\phi\cdot a^3\cdot\mu_0}{3h}\left\{\frac{l_f}{2a}\left(\frac{l_f}{2a}-1\right)\left(\frac{l_f}{a}-1\right)\right\}\delta t$$

$$\simeq \frac{n\cdot\pi\cdot(\dot{\varepsilon}^s)^2 d_f\cdot\phi\cdot l_f^3\cdot\mu_0}{12h}\delta t \qquad \text{--- Eq.(3)}$$

ここで $n = 4V_f/\pi\cdot d_f^2\cdot l_f$ であるから

$$\delta W^s = \frac{\phi\cdot V_f\cdot\mu_0\cdot l_f^2}{3d_f\cdot h}(\dot{\varepsilon}^s)^2\delta t \qquad \text{--- Eq.(4)}$$

となる。したがって、τ^*は、

$$\tau^* = \frac{\phi\cdot\mu_0\cdot l_f^2}{3h}|\dot{\varepsilon}^s| \qquad \text{--- Eq.(5)}$$

と表わされる。さらに緩和時間βは、

$$\beta = \frac{\phi}{3}(V_f/k)(l_f^2/d_f)(\mu_0/h)\exp(Q/RT) \qquad \text{--- Eq.(6)}$$

となる。ϕはボイド形成に伴ない減少するために、熱サイクル数の増加とともに緩和時間βは減少する。

Fig. 4.6に示す様な熱サイクル数の増加に伴なう1熱サイクルあたりの伸び歪量の増大現象は、熱サイクリングに伴なう界面ボイド形成によりβが減

少することに起因するものである。すなわち4章でのEq.(28)におけるexp項の伸び歪量に与える寄与が熱サイクル数の増加に伴ない減少することとなり、このため伸び歪量はほぼ一定の値 $(V_m/k)\delta_0$ に近いものとなる。

最後に界面ボイド量増加による伸び歪量に及ぼす効果について、より容易な理解を得るために、次の様に考えてみよう。Eq.(6)で δ は、パラメーター V_f, l_f, d_f に関係している。すなわち、ボイド量の増加は、V_f, l_f の減少及び d_f の増加と同じ効果を持つ。すでにFig. 4.7に示すように、このことは、1サイクルあたりの伸び量の増加を招く。したがって、熱サイクルを行なうことは、現象的には、繊維体積率 (V_f), 繊維長さ (l_f) を減少させ、あるいは、繊維直径 (d_f) を増加させることに対応する。

1. J. E. Burke and A. M. Turkaza: Trans. AIME, (J. of Metas), (1952), 651.

2. S. Yoda, Nobuya Kurihara, K. Wakashima, and S. Umekawa: Met. Trans. A, 9A(1978), 1229.

3. S. Umekawa, K. Wakashima, and S. Yoda: Proc. of the 1978 Inter. Conf. on Comp. Mater., Ed. by B. Noton, AIME, April, 16-20, (1978).

4. K. K. Chawla: Phil. Mag., 28(1973), 401.

5. R. O. williams: Acta. Met., 5(1974), 2199.

6. K. G. Kreider, L. D. Dardi, and K. Prewo: AFML-70-193, (1970).

7. H. F. Volk, H. R. Nara, and W. H. Chang: AFML-66-310, 1(1971), Pt. V.

8. A. Kelly and W. R. Tyson: High Strength Materials, John Wiley & Sons, (1965), 578.

第6章

Al-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形

概要

第6章は，一般に界面接着力がきわめて強固であるとされている共晶複合材料を用いて，この材料の熱サイクリング変形を調べ，検討した結果をまとめたものである。　本章は，次の3節より成る。

6.1　実験方法：ここでは共晶複合材料の作製法，熱サイクリング試験および熱サイクリング条件，試料形状，組織観察，熱サイクリング変形の測定等，について述べる。

6.2　熱サイクリングによる試料形状および内部組織の変化：ここでは，凝固軸に垂直面内での熱サイクリングによる試料形状変化と内部組織との対応関係について述べる。　さらに熱サイクリングによる内部組織変化について明らかとする。

6.3　熱サイクリングによる凝固軸方向の寸法変化：ここでは3種類の繊維間隔の異なった試料を用いて凝固軸方向の熱サイクリングによる寸法変化を詳細に述べた結果について述べる。　この結果に基づき，共晶複合材料の熱サイクリング変形機構について考察した。

6.1 実験方法

6.1.1 試料作製

Al-Al_3Ni共晶合金の組成は，Al-6.2 wt.%Ni である。この共晶合金の溶解原料としてAl-9.9 wt.%合金と99.99%の純Alを用いた。これらを上記の組成に調合し，純度99.99%の乾燥Ar雰囲気下でムライトるつぼを用いて共晶組成の母合金を作製した。

一方向凝固には，幾つかの方法[1,2,3,4,5]がある。本実験ではブリッジマン法，および高周波誘導加熱によるZone melt法を用いた。まずブリッジマン法による一方向凝固について説明する。この装置の概略を，Fig.6.1に示す。全長12cm，内径8mmφの黒鉛割型るつぼ中に共晶組成の母合金を収め，これを水冷銅パイプ上に支持し，電気抵抗炉を用いAr雰囲気下で再溶解した。その後，電気炉を一定の速度で上方に引上げることにより一方向凝固を行なった。温度勾配は図の様に凝固軸方向に沿って等間隔(20mm)にセットしたA.C.熱電対によって測定した。その結果，溶液中の温度勾配は，固・液界面の上昇と共に変化し，チル部に近い部分で85 K/cm，上部で55 K/cmであった。このため試料の内部組織は凝固軸に沿って変化し，チル部に近い部分から順にAl_3Ni強化相が，板状，繊維状，セル状の組織を呈していた。なお詳細は後に述べる。

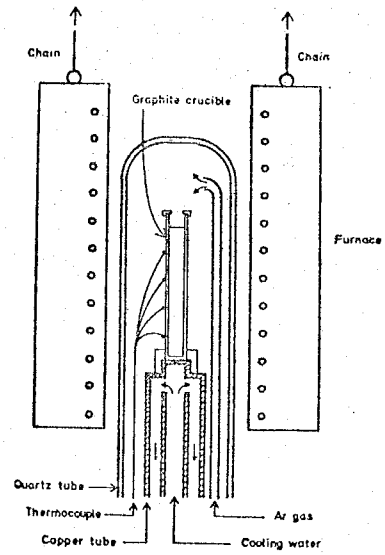


Fig. 6.1-Schematic representation of apparatus used in the unidirectional solidification of the eutectic ingots. (Bridgman method).

次にZone melt法の概略図を，Fig.6．2に示す。まず長さ300mm，外径8mmφの共晶合金ロッドを，金型へ鋳込むことによって作製した。これを長さ300mm，内径10mmφのるつぼに黒鉛チューブを被せて，400KHzの高周波誘導コイルによって黒鉛チューブを誘導加熱し，一定の速度で降下させることにより，一方向凝固を行なった。なお温度勾配は，高周波により熱電対に誘導電流が発生するため熱電対を用いずに，光学パイロメーターを用いて測定した。このため正確な測定は困難であったが，温度勾配はおよそ50℃/cm程度であることが認められた。なおこのZone melt法では凝固方向に沿った温度勾配の変化はなく，このためほぼ凝固方向に沿って均一な内部組織を有する試料が得られた。

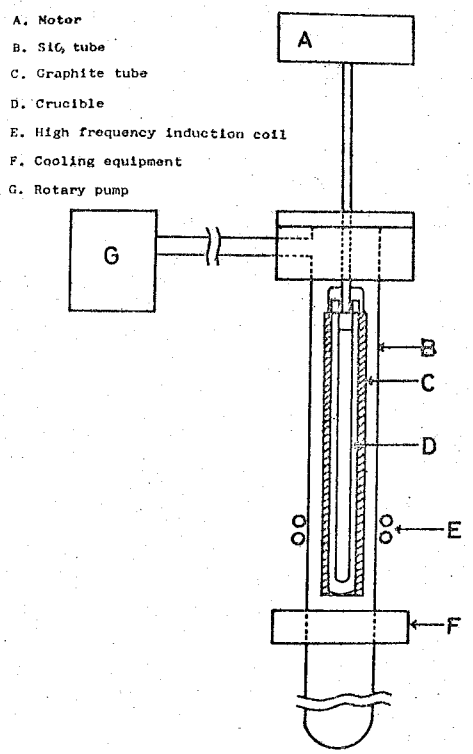


Fig. 6.2-Schema of an apparatus for unidirectional solidification. (Zone melt method)

6．1．2 熱サイクリング試験

試料の熱サイクリングは，448Kと748Kの温度域で約1400回まで行なった。この温度域は共晶温度T_mに対しておよそ0.5 T_mと0.8 T_mになる。加熱には真空理工株式会社の赤外線瞬間加熱炉を用いた。この炉の利点は，二つの赤外線ランプと楕円体の反射鏡によるライン集中加熱により速かな加熱速度と，炉が水冷されているために比較的早い自然冷却速度が得られる点にある。炉の制御には，加熱・冷却速度および最高温度での保持時間を任意に設定可能

な，SCRプログラムレギュレーターを用いた。 なお試料温度を正確にコントロールするために，試料端面中心部に直径1.6 mmφ，長さ20 mmの穴をあけここにAC熱電対をセットした。

本章の実験で用いた熱サイクリング条件を，Fig. 6.3に示す。

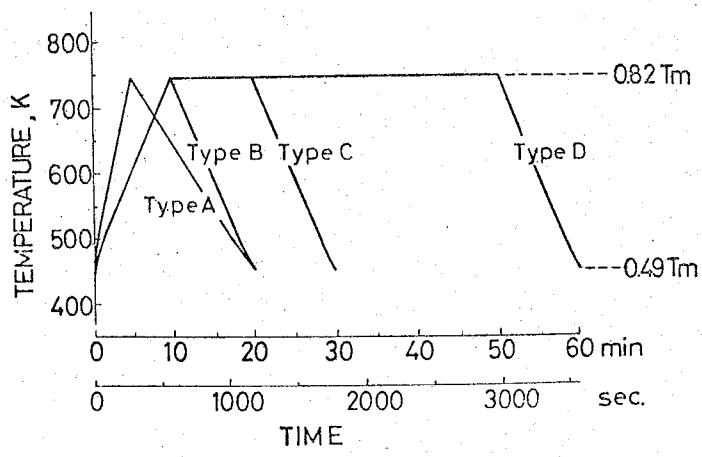


Fig. 6.3-Types of temperature cycle used in the experiment. (T_m: the eutectic temperature.)

6．1．3 熱サイクリングによる試料形状および組織変化の観察

本実験では形状の異なった2種類，すなわち熱サイクリングによる試料形状変化の観察用および内部組織変化の観察用，の試料を用いた。 以下これについて述べる。

6．1．3．1 試料形状変化の観察

試料形状は，8 mmφ×50 mmのロッド状である。 前もって測定した試料の自然放冷曲線から，熱サイクリングにおける冷却速度を20K/minと決め，さらに1熱サイクルに要する時間を20分とした。(Fig. 6．3，Type A)
熱サイクリングは，差動トランスを用いた示差熱膨張計内で行ない，適当な熱サイクル数後の凝固軸方向の熱膨張収縮挙動をX-Yレコーダーに自動記録した。 この際中性体として共晶複合材料の作製した純Alロッド(8 mmφ×50 mm)を用いた。

6.1.3.2 内部組織変化の観察

熱サイクリングによる形状変化と内部組織との対応関係を明らかとするために，Fig.6.4に示す形状の試料を用いた。これは，一方向凝固材から外径8mmΦ×10mmのロッド状に切断，研摩成形したのち，凝固軸に沿って中心部から縦割り状に切断したものである。試料表面は円周表面部を除いてすべてエメリー紙の1200番まで研摩後，さらに電解研摩を行なった。この試料を用いて熱サイクリング前後の凝固軸に平行な面（ABCD），およびこれに垂直な面（$\widehat{AC}$）の同一部分を光顕により観察し，組織変化を調べた。同一部分の観察には，熱サイクリング前にマイクロビッカースで圧コンを付け，これを目安にして行なった。なお観察の必要性に応じて，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた。

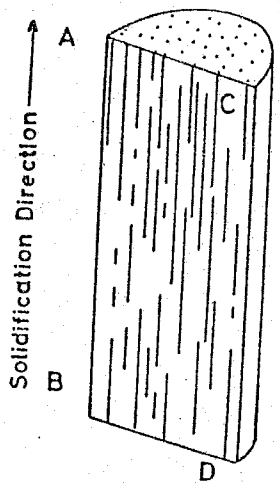


Fig. 6.4-Schema of a eutectic composite specimen for observing microstructural changes.

なおこの実験は，Al_3Niが板状，繊維状およびセル状を呈する3種類の試料について行なった。

6.1.4 熱サイクリングによる凝固軸方向の試料寸法変化

繊維間隔（内部組織）と凝固軸方向の寸法変化の関係を明らかとするために本実験を行なった。試料形状は，5mmΦ×30mmのロッド状である。形状変化観察用試料に比べて形状が小さいために，自然放冷速度が早くなる。このため熱サイクリングの冷却速度を30K/minとし，1熱サイクルに要する時間は20分とした。この実験に用いた熱サイクリング装置の概略図をFig.6.5に示す。熱サイクリングの最高および最低温度における凝固軸方向の寸法変

化をダイアルゲージにより読み取った。

熱サイクリング中の雰囲気としては，流動Arまたは大気中とした。なお熱サイクリングによる試料形状の変化および寸法変化に及ぼす雰囲気の影響は，認められなかった。

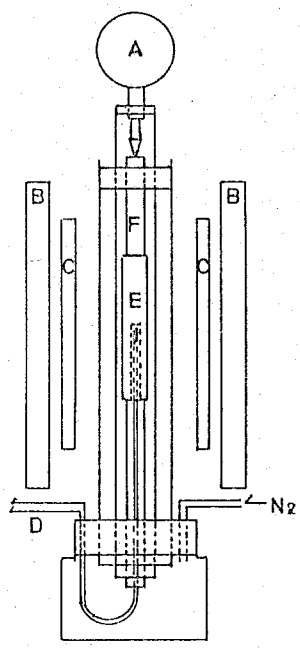


Fig. 6.5-Thermal cycling apparatus for dimensional change in the solidification direction of the eutectic composite specimens.
(A) Dial gage, (B) image furnace, (C) qurtz tube, (D) thermocuple, (E) composite specimen, (F) qurtz tube.

6．2 試料形状および内部組織の変化

6．2．1 はじめに

共晶一方向凝固材料（共晶複合材料）が，将来の耐熱材料として最も注目されている理由は次の2点にある。 まず高温においても組織[*1]が比較的安定[6-8]であること，次に強化相（第2相）とマトリックス界面が化学的接着なために，きわめて強固[7-9]であると考えられていることである。 そしてこのために，共晶複合材料の高温特性[10-26]はきわめて優れている。

これまでの共晶複合材料に関する熱疲労の研究を要約すると，(i)強化相の形状変化[38]とこれによるクリープ強さの劣化[39] (ii)強化相の破壊による強化の劣化[40] (iii)試料形状変化[41] 等である。 これらの中には相反する結果[38,42]等もあり，複合材料の熱疲労に関する研究が今だ不十分な点の多いことを示している。

熱サイクリングによる試料形状変化について，G. Garmang[41] らの行なった研究は興味深い。 彼らは，Al_2Cu-Al，Al-Al_3Ni 共晶複合材料の Wedge 形状をした試料を用い，熱サイクリングによる Wedge 部のねじれ現象を見い出している。 しかしながら，彼等は試料内部組織と変形との対応関係について何も示していない。 さらに，凝固軸方向への変形についても明らかにされていない。 すでに前節までで明らかにした様に，W/Cu 複合材料の熱サイクリング変形はこの材料の有する異方性のために生じた。 そこで同様に大きな異方性を有する共晶複合材料にも，凝固軸方向への熱サイクリング変形があるものと思われる。

以上の点に鑑み，本節では熱膨張計を用いて熱サイクリングを行ない，凝固軸方向の変形および試料形状変化，さらに試料形状変化と内部組織の対応について詳細に調べる。 なお試料として用いた Al-Al_3Ni 共晶複合材料は，実用材としてはほとんど価値をもたないであろう[*2]。 しかしながら，この材料は現在まで多くの研究に用いられており，実用化が期待される Ni基および Co基共晶複合材料の共通な材料特性を代表するものである。

*1 Ni基耐熱材料の強化には，γ′相が用いられる。ところで1000℃以上の高温では γ′相が凝集粗大化するために強化に寄与しなくなる。共晶複合材料でも その融点直下では 強化相の粗大化を生じるが，γ′相に比べれば極めて安定である。

*2 実用化が期待されているタービンブレード材料の使用温度は1000℃以上であり，この試料の融点は640℃である。

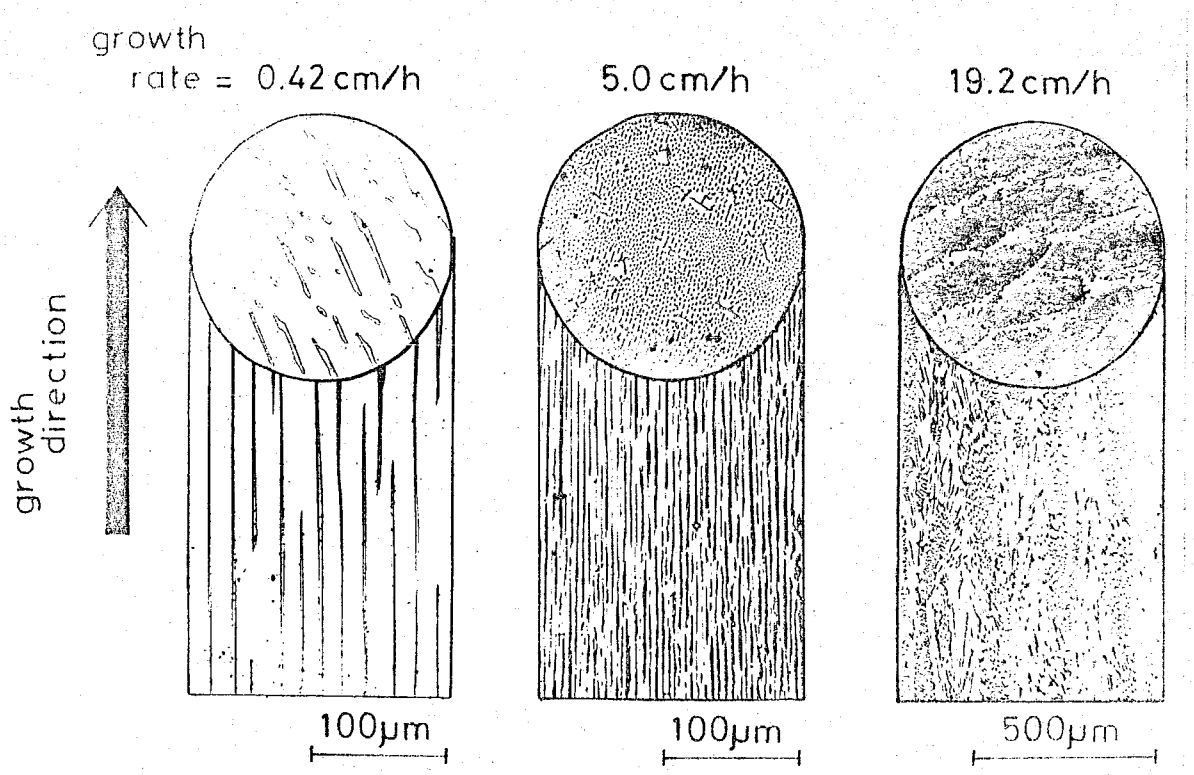


Fig. 6.6-Three typical microstructures of eutectic composite specimens solidified at various rates.

6.2.2 実験結果と考察

共晶一方向凝固材料の大きな特徴は，凝固速度を制御することによりその組織を変化できる点にある。一般に凝固速度が遅いほど強化相（オス相）は組大化し，早いものほど微細なものとなる。本研究では，Zone melt法によりAl-Al_3Ni共晶複合材料を作製した。この凝固速度の相異によるAl_3Niモフォロジィーの変化をFig.6.6に示す。Al-Al_3Ni共晶複合材料では，Al_3Niの形態が凝固速度の遅いものから順に板状，繊維状，セル状（繊維上のものが集まってコロニーを作ったもの）の3種類となる。そこで本研究では，この3つの代表的な内部組織を有する試料を作製し，熱サイクリングによる試料形状変化と内部組織の関係を明らかとする。

Fig.6.7に1400回までの適当な熱サイクル数におけるAl_3Niが板状組織（Fig.6.6における(a)）を呈する試料の凝固軸方向における熱膨張収縮挙動を示す。各熱サイクル数での温度－歪曲線は加熱・冷却曲線が異なったヒステリシスループを描いている。この様なループの形成は，強化相が一方向に整列した複合材料では一般的なものである。さらにこの形状は，試料内の熱応力状態に対応する。すなわち熱応力によってAlマトリックスが弾・塑性変形することに起因する。ここで，次の2点に注目したい。まず熱サイクリングと共にこのループの位

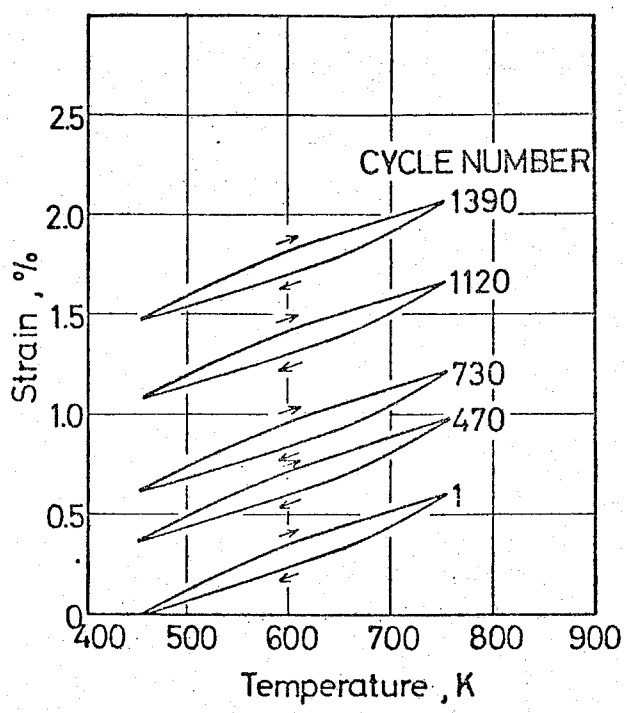


Fig. 6.7-Strain-temperature curves at various numbers of thermal cycles in the solidification direction of an Al-Al_3Ni eutectic composite specimen cycled between about 0.5 and 0.8 T_m (T_m: the eutectic temperature).

置が上昇している。　このことは，Al-Al_3Ni 共晶複合材料試料が凝固軸方向に熱サイクリングと共に伸長することを示している。　次に，この様な凝固軸方向への変形にもかかわらずヒステリシスループの形状は，熱サイクル数によらず終始ほぼ一様なものとなっている。　ループの形状，すなわちループの大きさや形は試料の内部応力状態に影響されるため，ループ形状が熱サイクル数にかかわらずほぼ一様なものであることは，熱サイクリングによって内部応力状態が変化しないことを意味している。　すなわち，加熱・冷却に伴なうAlマトリックスの圧縮・引張の塑性変形がくり返されても，Alマトリックスは何んらの加工硬化も生じないことになる。　これは熱サイクリングの高温部でAlマトリックスの応力緩和が生じていることを示唆している。　以上の結果をまとめると，

(i) Al-Al_3Ni共晶複合材料をおよそ0.5T_mと0.8T_m（T_mは共晶温度）の温度域で熱サイクリングすると，各サイクルで連続的にその凝固軸方向へ伸長する。なおこの現象はタングステン／銅複合材料における熱サイクリングでの繊維軸方向への変形ときわめて類似したものであることは興味深い。

(ii) 熱サイクル数にかかわらず熱膨張ループの形状は終始ほぼ一様なものであった。

これは1熱サイクル中での試料の内部応力状態が各温度で熱サイクル数にかかわりなくほぼ一定のものにあることを示している。　すなわち，マトリックスの応力緩和が生じていることを示唆している。

なおAl-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形機構については次節で述べる。　ところで，Fig. 6.8に3つの試料の凝固軸方向への伸び歪を熱サイクル数に対して示す。　この図から，次の2点の事柄が判る。

(i) 内部組織の相異により凝固軸の熱サイクリングによる伸び歪量が異なる。一定熱サイクル数後の伸び量は，内部組織がセル状のものが最も大きく，繊維状，板状Al_3Ni組織の順に小さくなる。

(ii) 伸び歪－熱サイクル曲線は，伸び歪量が約1％を超えた当たりから急な上昇

を示している。

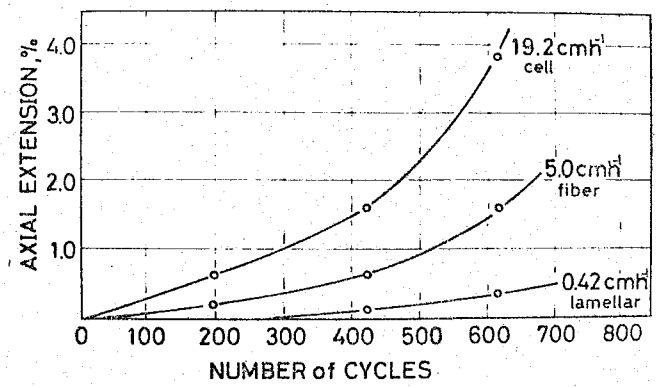


Fig. 6.8-Effect of thermal cycling (Type A) on axial extension of the eutectic composites containing different microstructures.

この様な凝固軸方向への変形についての詳細は次節にゆずることとして，ここでは凝固軸に対して垂直方向（横方向と呼ぶことにする）の変形についてこれ以降明らかとしていくことにする。 Fig. 6.9に各試料の1400回の熱サイクリング（Type A）による試料形状変化を示す。

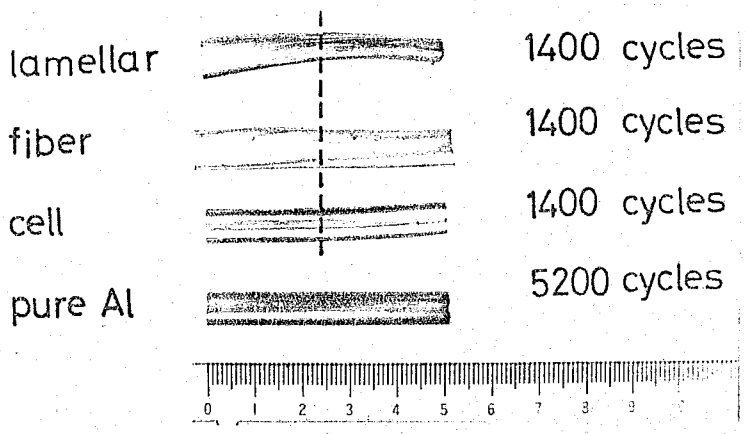


Fig. 6.9-Macrograph showing specimen distortion of eutectic composites containing different microstructures due to thermal cycling (Type A).

比較のために，共晶複合材料と同様の方法により作製した純Alロッド（形状 8mmφ×50mm）も示してある。 これは熱膨張測定での中性体として使用していたために5200回の熱サイクリング後のものである。 写真から明らかなように，このロッドには何んらの形状変化も認められない。 一方，熱サイクリング前に純Alロッドと同形状であった共晶複合材料試料には著しい横方向変形が認められる。 とくにAl_3Niが板状，および繊維状の内部組織を有する試料の変形が著しい。 横方向変形を明らかとするためFig. 6.9に示す破線部で試

料を切断し，この表面を研摩後NaOHで腐食して光顕・SEMにより観察した。この結果を，Fig. 6.10～6.12に示す。 Fig. 6.10はAl_3Niが板状のもの，Fig.6.11は繊維上のもの，Fig.6.12はセル状の内部組織を有する試料の結果である。各々(a)には光学顕微鏡による外形変化，(b)はSEMによる微視構造，(c)には(b)での特徴的な部分（(b)で○印をつけた部分）のSEM観察の結果を示してある。 以下のFig.6.10～Fig.6.12における(a)～(c)の比較で，内部組織と試料形状変化の関係を明らかとしょう。 まず巨視的な試料形状変化(a)の比較において，Al_3Niが板状および繊維状組織を有する試料の変形が著しい。 この様な著しい試料の形状変化にもかかわらず，内部組織(b)には，この倍率程度では熱サイクリング前のものとの比較において何んらの組織的相異も認められない。

次に，(a)の変形の特徴的な部分を拡大した写真(c)において，横断面における形状変化は内部組織の異方性に関係していることが判る。 これをまとめると

(1) Al_3Niが板状の試料では，その横断面における外形変化がAl_3Niの板に対して平行に生じている。 すなわちAlマトリックスが熱サイクリングによってAl_3Niの板に沿って変形するものと認められる。（Fig. 6.10(c)に矢印で板状Al_3Niの向きを示す。） Fig. 6.10(a)の外周部の不規則な変形は，熱サイクリング前の試料中に部分部分（結晶粒ごと）で異なった方向の板状Al_3Niが存在していたことに対応する。

(2) Fig. 6.12に示すセル状組織を有する試料形状変化は，楕円形状をしたセルの長手方向（Fig. 6.12(a),(c)中に矢印でセルの長手方向を示す）にAlマトリックスが変形したことに対応する。

繊維状Al_3Ni（Fig.6.11）を有する試料の形状変化は，上記2つの試料における内部組織との対応関係ほど明瞭ではない。 しかしながら，Fig.6.11(c)に示す様な著しい突起部には(b)に示す境界（粒界）が認められた。 この境界を境として繊維状Al_3Niの繊維密度および方向が異なっている。 このため写真(b)では明るい部分と暗い部分とに分かれて観察されている。 したがって繊維状Al_3Niを有する試料形状変化は，この様なAl_3Niの整列方向と繊維密度が異な

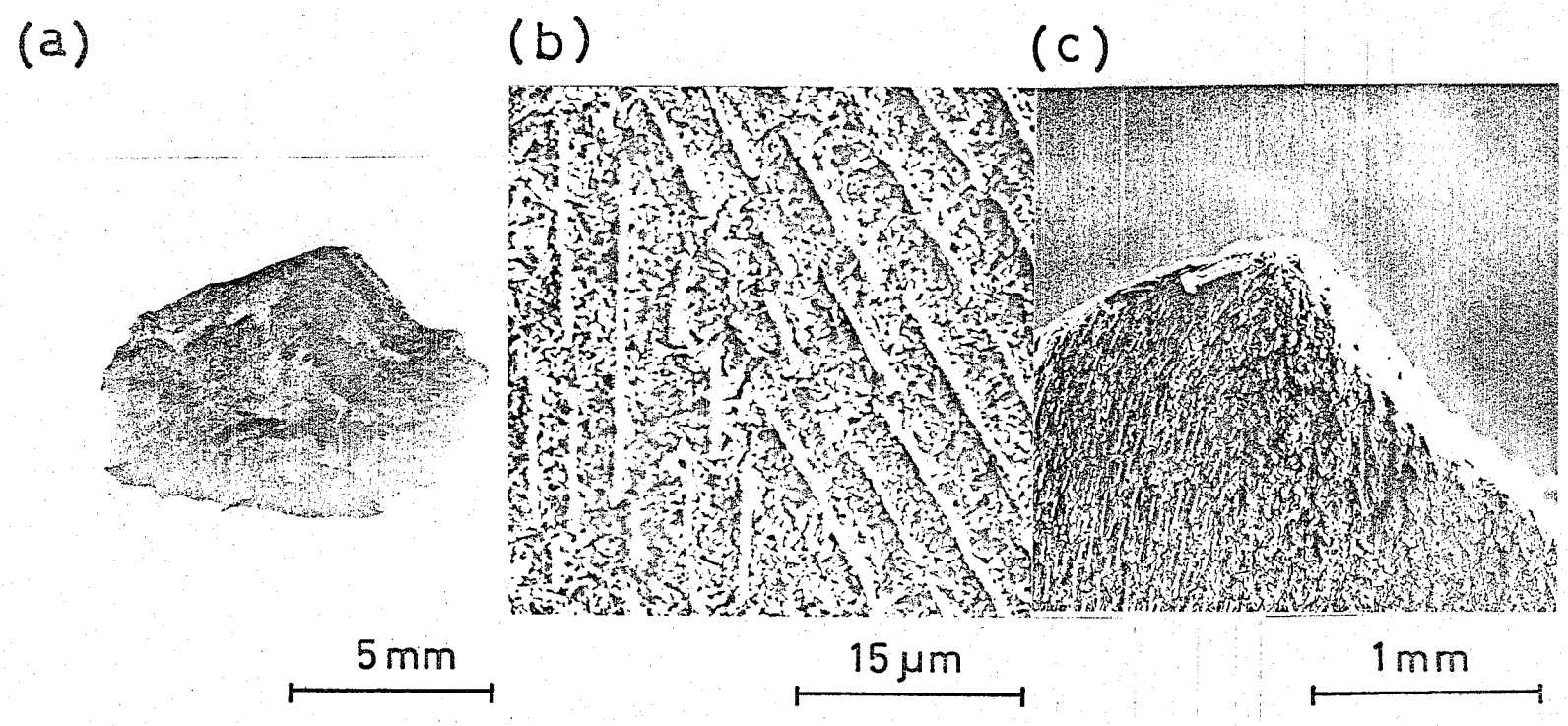


Fig. 6. 10-(a) Macrograph showing thermal cycling induced-deformation in the cross section of the eutectic composite specimen in Fig. 6.9 containing lamellar platelets of Al_3Ni phase. Thermal cycling was performed between 0.5 and 0.8 T_m by Type A. (b) A higher magnification of (a) showing Al_3Ni lamellar platelets. (c) The particular section indicated by a circle in Fig. 6.10(a) showing preferential extension of the Al matrix along the lamellae.

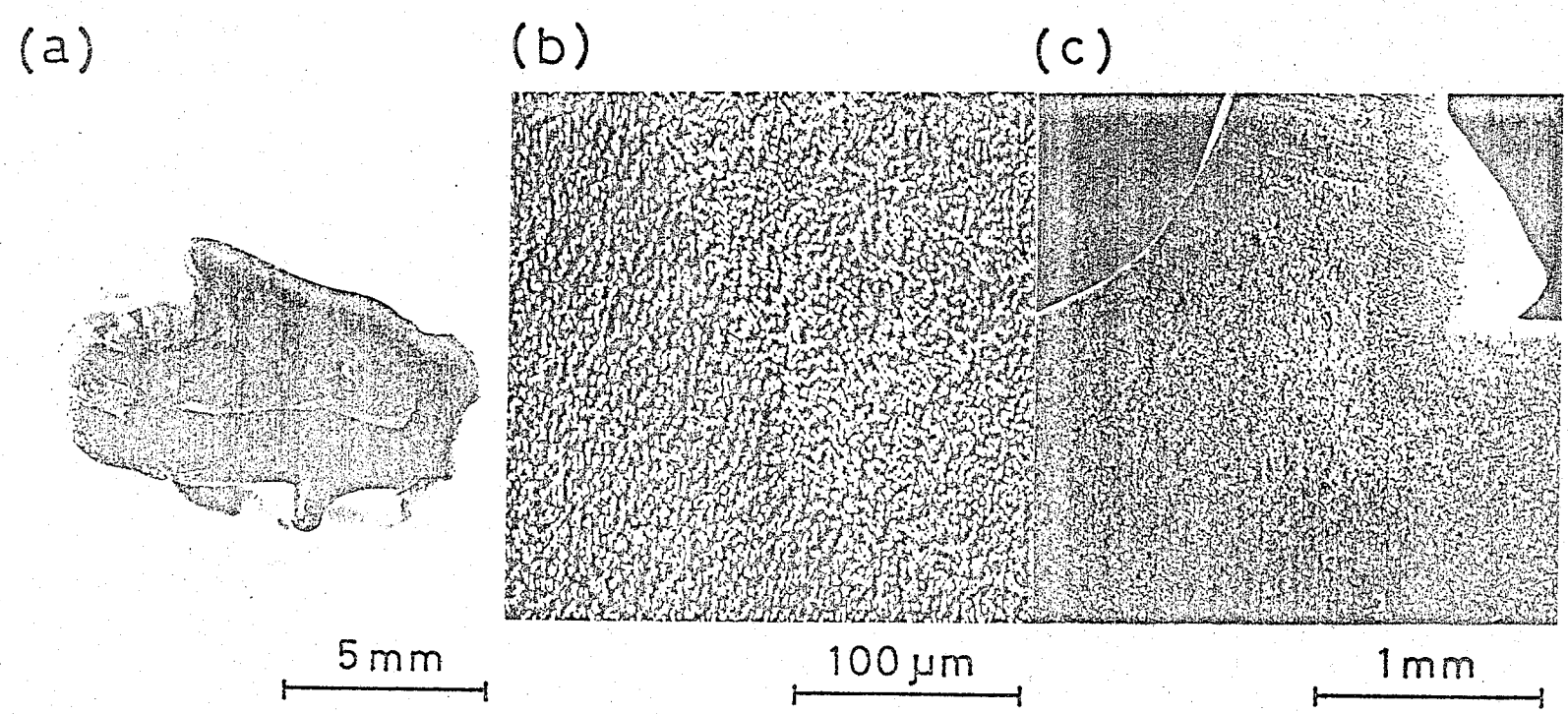


Fig. 6. 11-(a) Macrograph showing thermal cycling induced-deformation in the cross section of the eutectic composite specimen in Fig. 6.9 containing fibrous Al_3Ni phase. Thermal cycling was performed between 0.5 and 0.8 T_m by Type A. (b) A higher magnification of (a) showing fibrous Al_3Ni phase. (c) The particular section indicated by a circle in Fig. 6.11(a) showing preferential growth of the Al matrix, due to thermal cycling.

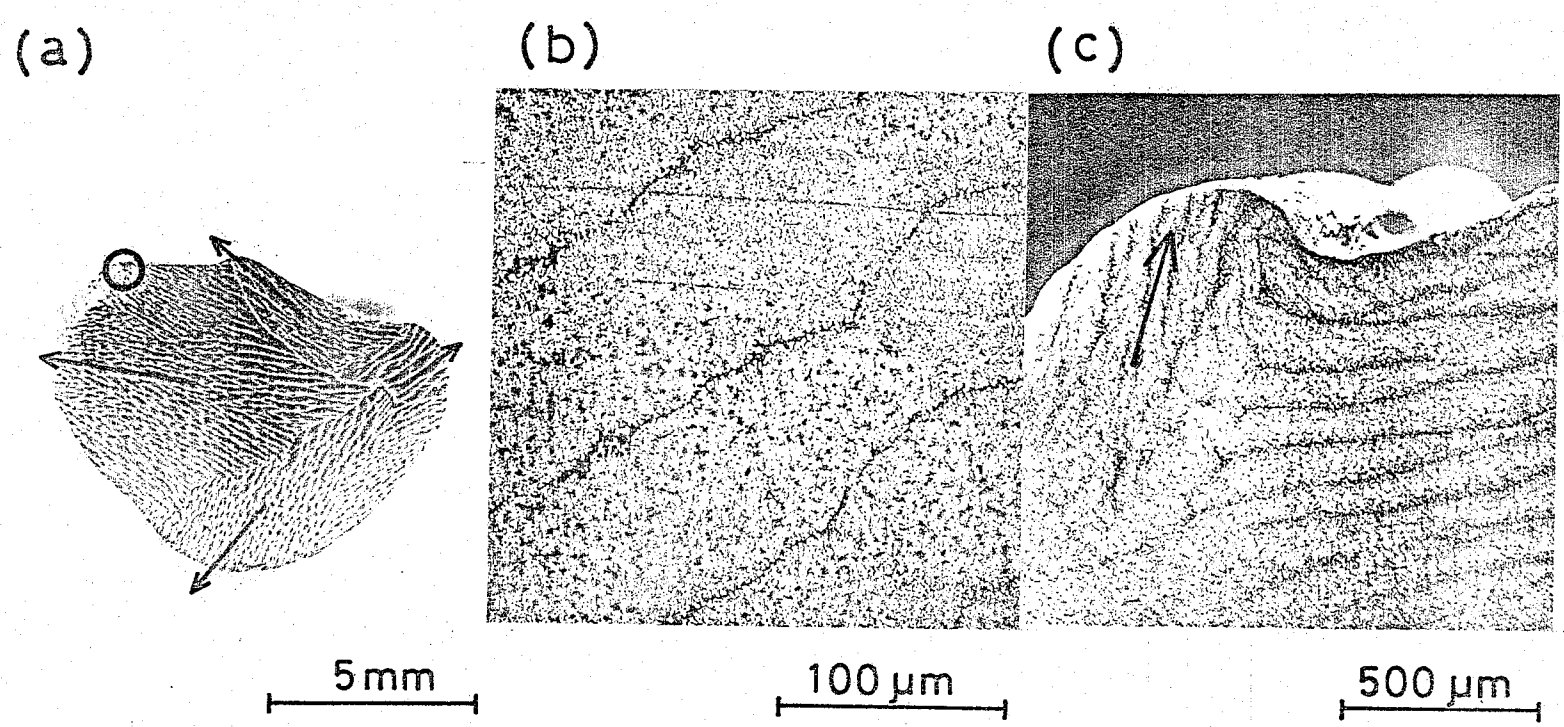


Fig. 6.12-(a) Macrograph showing thermal cycling induced-deformation in the cross section of the eutectic composite specimen in Fig. 6.9 containing cellular structure of Al_3Ni phase. (b) A higher magnification of (a). (c) The particular section indicated by a circle in Fig. 6.12(a) showing preferential growth of Al matrix, due to thermal cycling(Type A).

った部分が相接していることに起因するものと思われる。

以上の様に熱サイクリングによる横断面の試料形状変化は，内部組織の異方性に関係するものであることが判った。 次に熱サイクリングによる内部組織変化について調べてみよう。 Fig.6.4に示す形状の試料を熱サイクリングさせ，所定の熱サイクル数ごとに光学顕微鏡により横断面（AC）と凝固軸に平行な面（ABCD）の同一部分を観察した。

まずFig.6.13に板状Al_3Niの試料の結果を示す。 組織観察(a)で，特徴的な板状Al_3Niに注目し，板に平行な2つのAl_3Niおよび垂直なAl_3Niを各々A－B，C－Dとする。 これらAl_3Niの形状および間隔を一連の写真(a)～(c)で比較すると，以下の事が判る。

(i)Al_3Niの形状には，熱サイクリングを行なってもほとんど変化が認められない。 さらに，板状Al_3Niの板に平行方向（A－B），および垂直方向（C－D）の熱サイクル数増加に伴なう長さ変化を写真から測定し熱サイクル数に対してプロットした結果がFig.6.14に示してある。

(ii)熱サイクリングによりAlマトリックスは，板状Al_3Niに平行な方向に伸長し，垂直な方向に縮少する。このことは，前述した巨視的変形がこの微細組織変化に対応していることを示している。

次に，この試料の凝固軸方向の微細組織変化をFig.6.15（これは板状Al_3Niの板厚方向断面である。）に示す。 一連の写真Fig.6.15(a)～(c)の比較において，Al_3Niの形状に変化は認められない。 さらに，Fig.6.15(b)(c)において，熱サイクリ

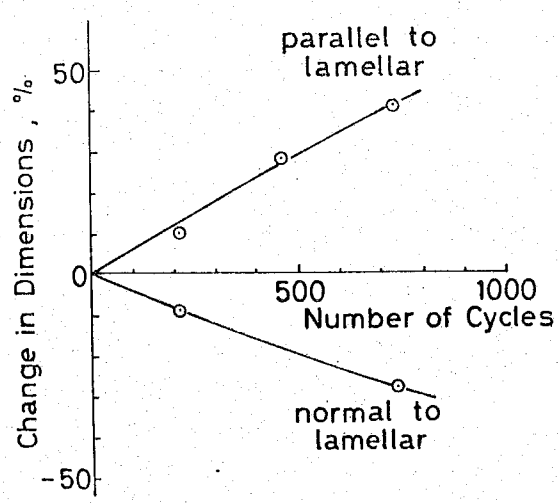


Fig. 6.14-Dimensional changes of the direction parallel and normal to lamellar platelets of the eutectic composite specimen containing lamellar Al_3Ni phase, due to thermal cycling (Type A).

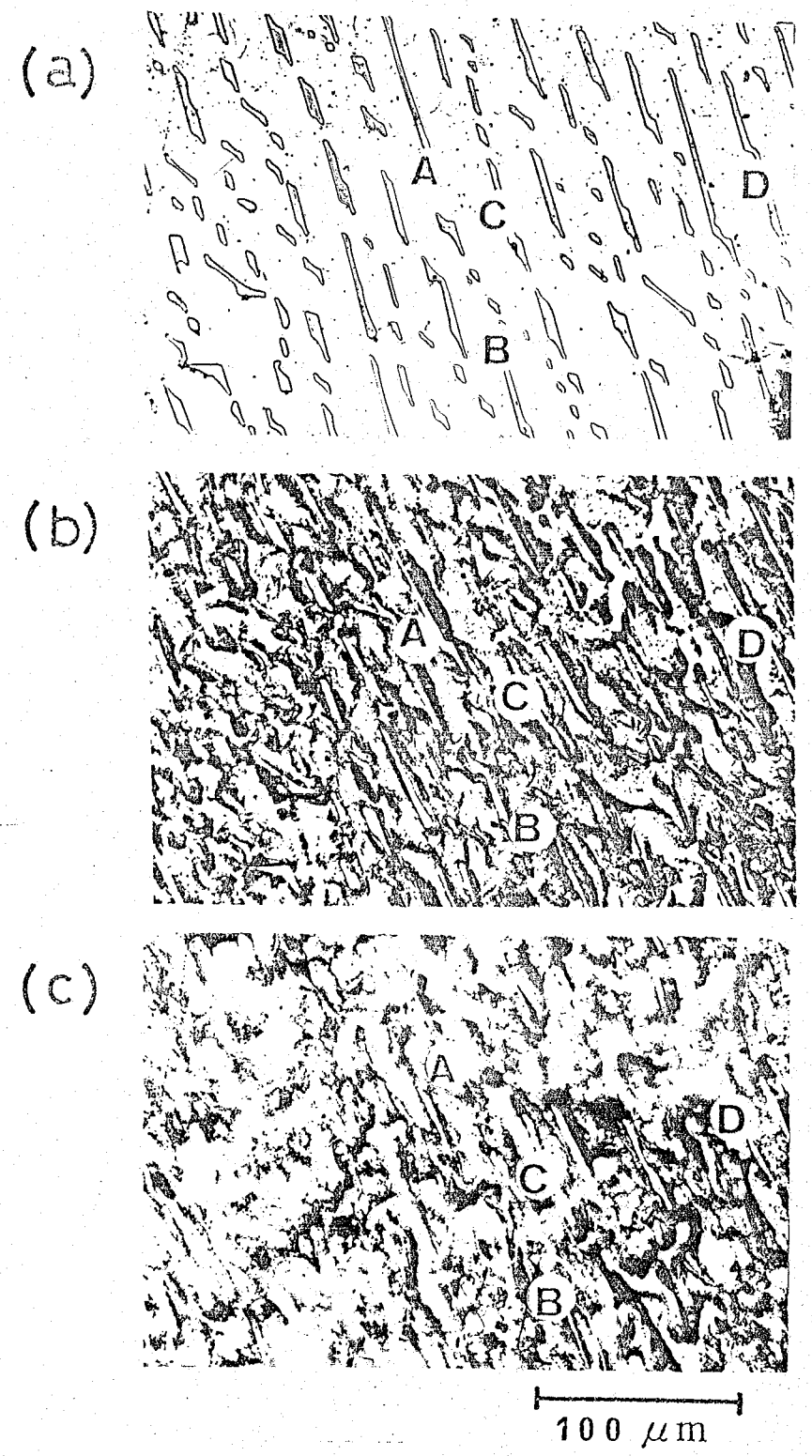


Fig. 6.13-Optical micrographs showing dimensional changes in the same cross section of the eutectic composite specimen containing lamellar Al_3Ni phase, due to thermal cycling (Type A). (a) Initial, (b) after 220 thermal cycles, (c) after 460 thermal cycles.

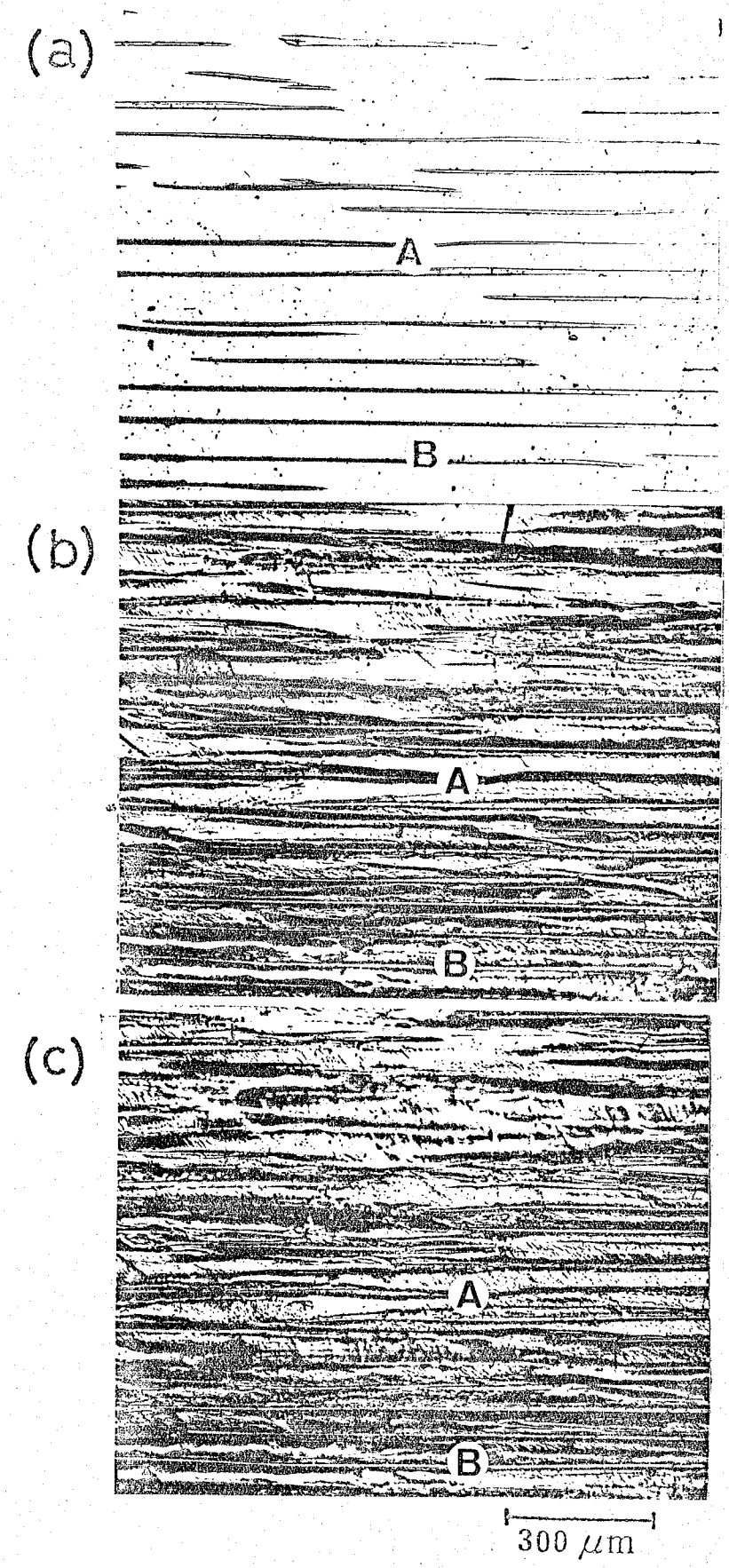


Fig. 6.15-Optical micrographs showing dimensional changes in the same longitudinal section of the eutectic composite containing lamellar platelets, due to thermal cycling (Type A). (a) Initial, (b) after 290 thermal cycles, (c) after 560 thermal cycles

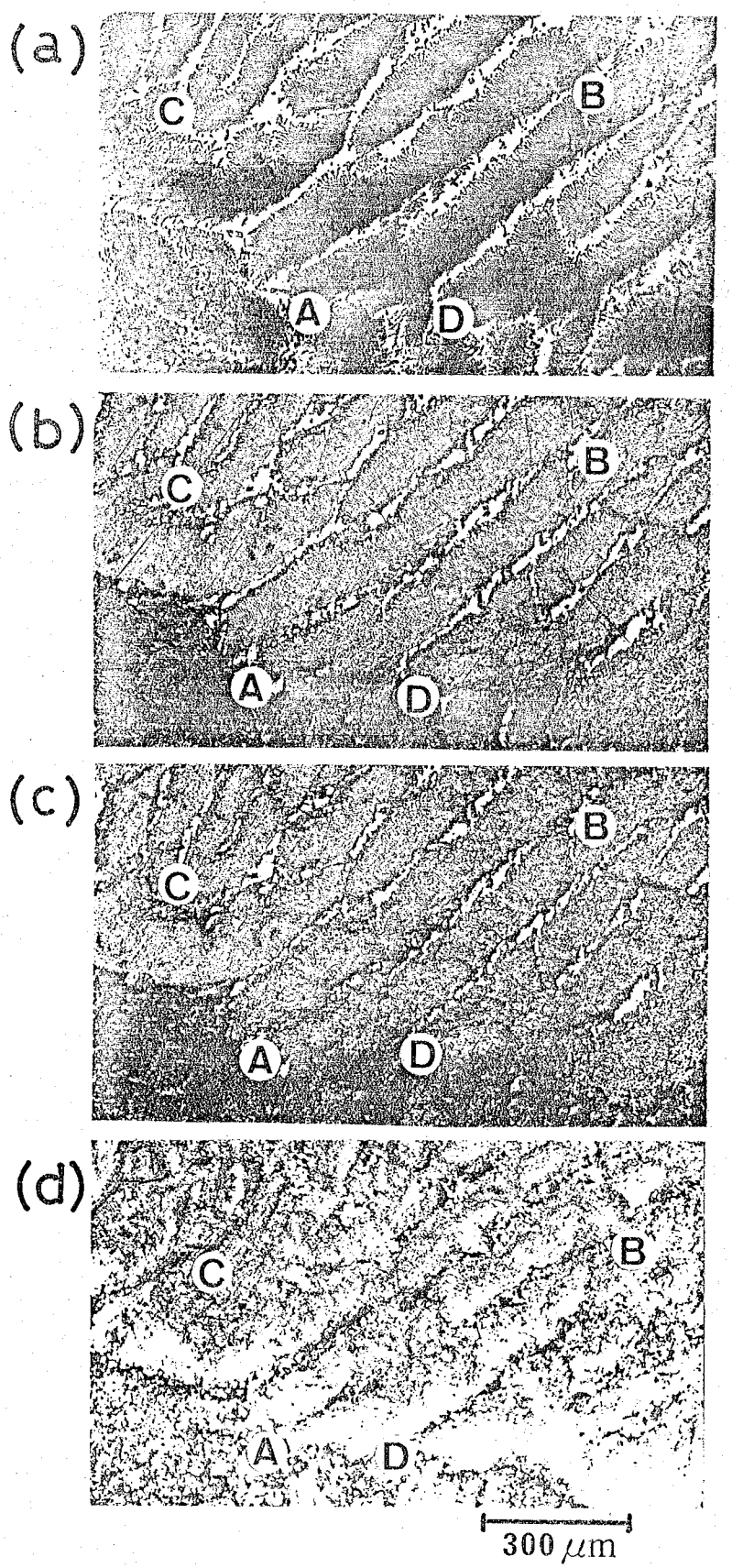


Fig. 6.16-Optical micrographs showing dimensional changes in the same cross section of the eutectic composite specimen containing cellular structure, due to thermal cycling (Type A). (a) Initial, (b) after 570 thermal cycles, (c) after 760 thermal cycles, (d) after 1400 thermal cycles.

ング前（Fig. 6.15.(a)）に平滑であったAlマトリックスに，熱サイクリングによる明らかな変形模様が認められる。　また，板状Al_3Ni A，B間の間隔が熱サイクリングと共に減少しているのが認められ，これは先の横断面観察結果に対応するものである。

次に，セル状Al_3Ni組織を有する試料の横断面変化の観察結果をFig. 6.16に示す。　この場合には，特徴的な部分がかなり巨視的に判別しやすいため1400回の熱サイクル数まで観察が可能であった。　セルの長軸方向に沿ってA－B，これに垂直方向にC－Dと印す。　熱サイクリングに伴なう各々の間隔を写真上から測定し，熱サイクル数に対してプロットした結果をFig. 6.17に示す。

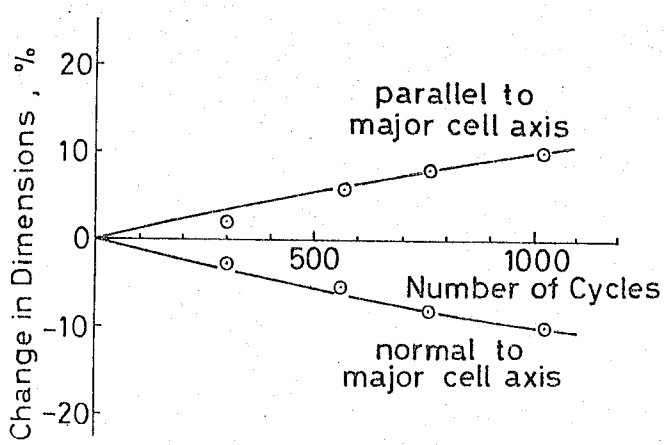


Fig. 6.17-Dimensional changes of the direction parallel and normal to major cell boundaries in the cross section of the eutectic composite specimen, due to thermal cycling (Type A).

明らかに，熱サイクリングによってセルは長手方向へ伸長し，これに垂直方向へ縮少して行くことが判る。

次に，凝固軸方向の断面における組織観察結果をFig. 6.18に示す。　この断面は，セルの短軸方向に平行して切断した面である。　凝固方向に沿ってA－B，これに垂直にA－Cを取り，この寸法変化を見ると，Fig. 6.19となる。横断面観察結果と同様にセルの短軸方向は，熱サイクリングにより減少している。　さらに，凝固軸方向では，A－Bの長さの増加が認められる。　このことは，Fig. 6.8の熱サイクリングによる凝固軸方向への伸長と対応するものである。　セルが横断面で長軸および短軸方向に異方性を有することを考慮すれば，以上の結果から，熱サイクリングによる変形は微細組織の異方性に起因し

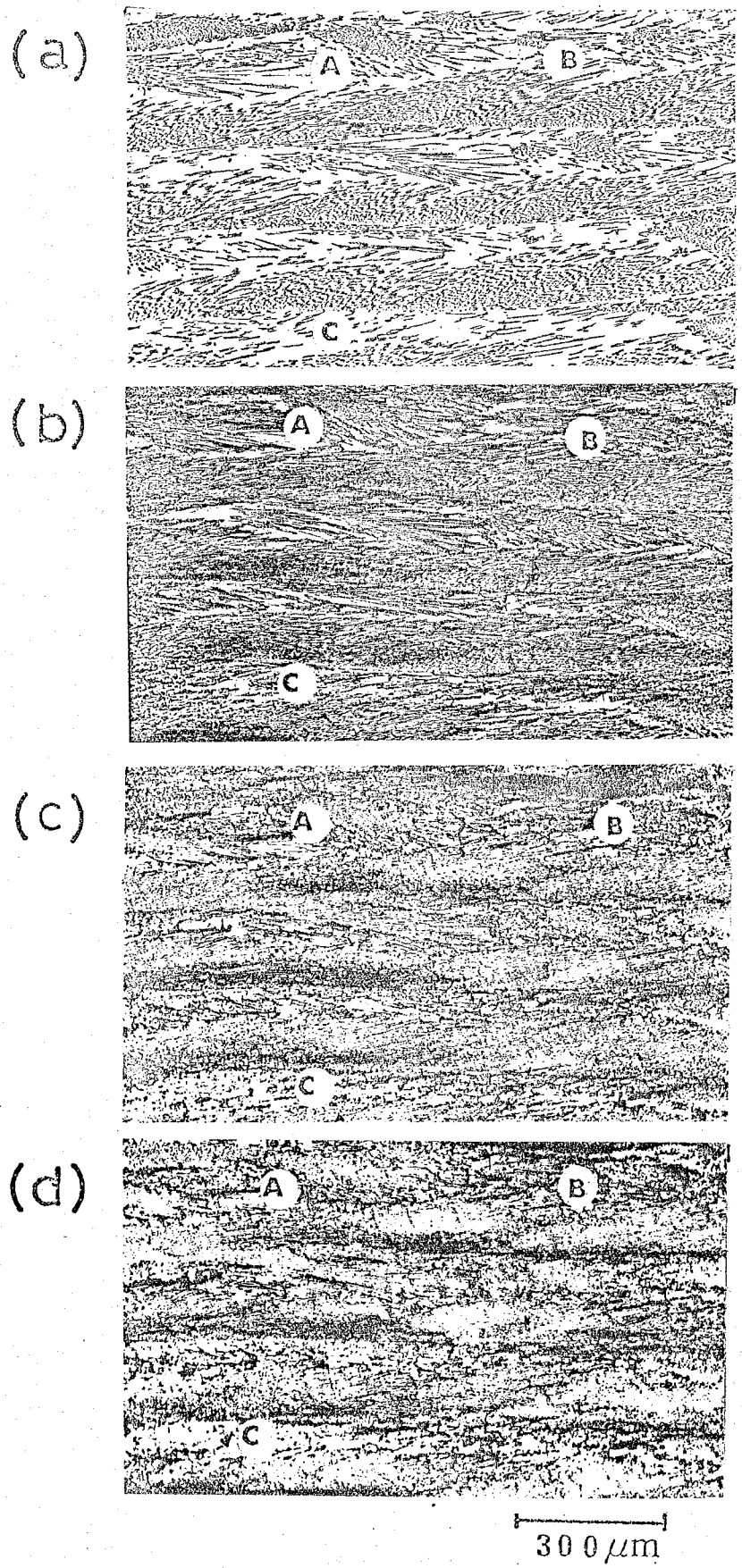


Fig. 5.18-Optical micrographs showing dimensional changes in the same longitudinal section of the eutectic composite specimen containing cell structure, due to thermal cycling (Type A). (a) Initial, (b) after 320, (c) after 710, and (d) after 1050 thermal cycles.

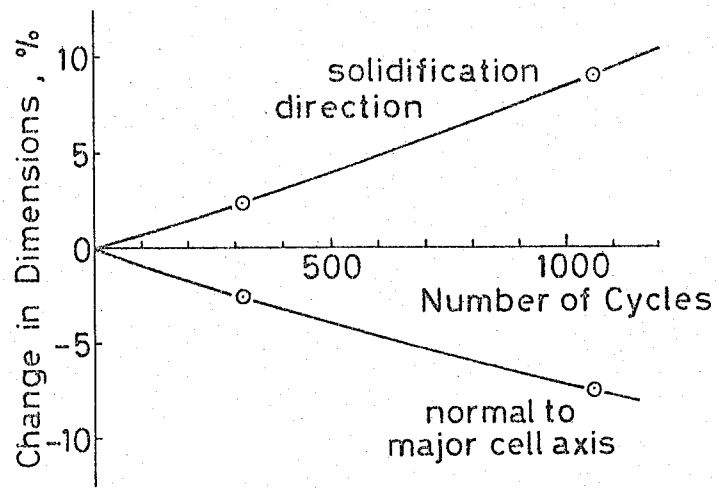


Fig. 6.19-Dimensional changes of the solidification direction and the direction normal to major cell axis in the same longitudinal section of the eutectic composite specimen containing cell structure, due to thermal cycling (Type A).

これらの異方性を有する微細組織が集合体（結晶粒）を形成することにより，巨視的形状変化を生ずることと結論される。　なお繊維状Al_3Niを有する試料でも同様の観察を行なった。　しかし，繊維状Al_3Niの組織が微細なため特徴的なAl_3Niに注目し難いことと，組織が微細なために変形によって注目していた特徴的なAl_3Niが判別困難となることの2点により満足な観察結果は得られなかった。　しかしこの試料の変形は次の様に推察できる。　前述した様に変形の著しい部分には，Fig. 6.11(c)に示す繊維状Al_3Niの繊維密度およびその方向が相異なった集合体が隣接している。　このため熱サイクリングによる各々の集合体の変形量は当然異なるであろう。　この様な集合体が相接して存在するためにこの両者に生じる拘束が，著しい熱サイクリング変形を生じさせるものと思われる。

次に，熱サイクリングにおける温度幅（$T_{max}-T_{min}$）と形状変化について述べよう。　すでに4章で明らかとした様に，Cu-W複合材料の熱サイクリングにおいて温度幅の増加は熱サイクリング変形量の増大を招いた。　そこで板状Al_3Niおよびセル状組織を有する試料を用い，熱サイクリングの最大温度を748K，最小温度を300Kとして熱サイクリングを行なった。　この実験により得られた板状Al_3Niおよびセル状組織を有する試料の横断面形状変化を各々Fig. 6.20，Fig. 6.21に示す。　両者の比較から，明らかに板状Al_3Niを有する試料の

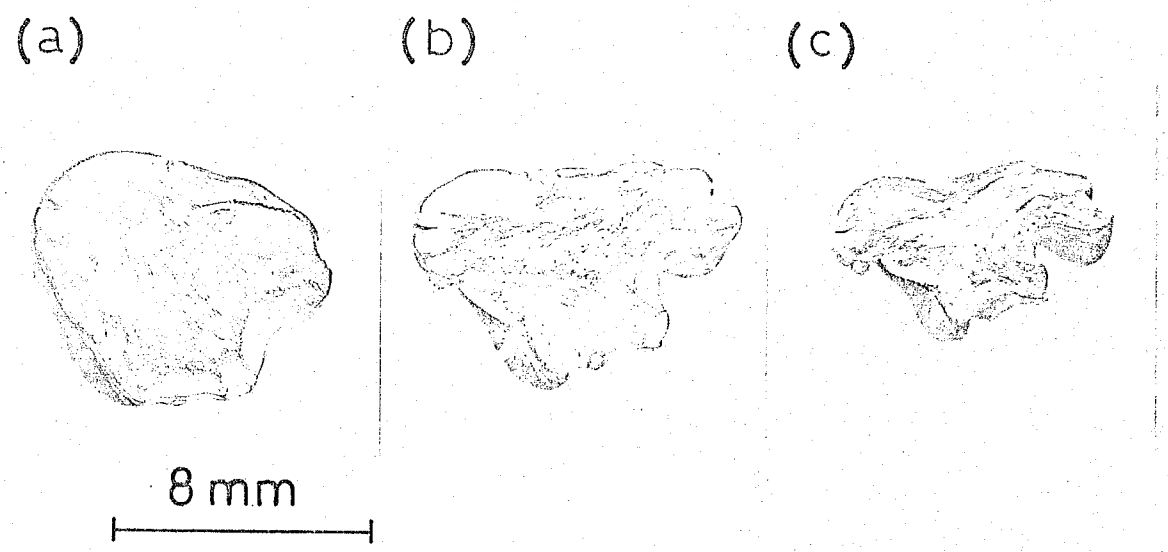


Fig. 6.20-Macrographs showing thermal cycling induced-shape changes of the cross section of the eutectic composite specimen containing lamellar platelets. Thermal cycling was performed between 300 and 748 K. (a) After 370, (b) 900, and (c) 1570 thermal cycles.

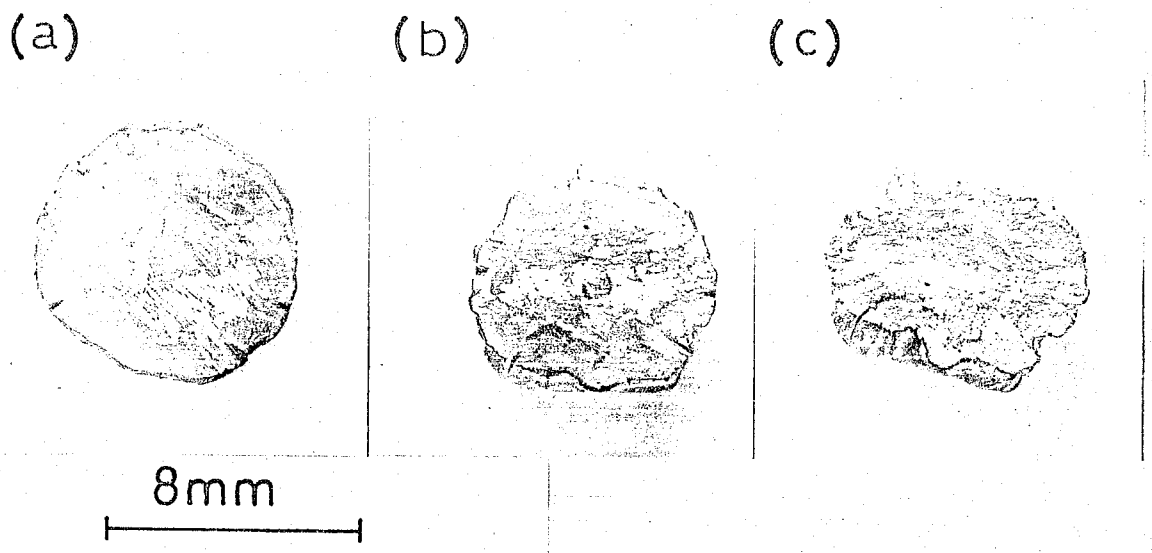


Fig. 6.21-Macrographs showing thermal cycling induced-shape changes of the cross section of the eutectic composite specimen containing cell. Thermal cycling was performed between 300 and 748 K. (a) After 370, (b) 900, and (c) 1570 thermal cycles.

方がセル状組織を有する試料よりも変形が著しい。 さらに，Fig.6.10およびFig.6.12との比較から，温度幅の増加が著しい変形を生じさせていることが明らかとなる。

最後に，共晶複合材料がジェットエンジン等のタービンブレードとして実用化された場合を想定して次の様な問題を考えてみよう。 現在商用化一方向凝固装置としては，P.D.[34]（Power down）法および高速凝固法[35,36]が最も期待できる。 ところでP.D.法では，凝固軸方向に沿って温度勾配が異なるために，内部組織はチル部から遠のくに従ってセル状組織を呈する。 さらに，すでに報告されている様にタービンブレードのごとく複雑な形状をした鋳型における一方向凝固では，鋳型の部分部分で成長速度，温度勾配，固－液界面の曲率が異なるために，板状，繊維状，およびセル状組織の混在したものとなる。 そこで，ブリッジマン法により一方向凝固した場合に，凝固軸方向に沿って温度勾配が変化することを用いて，3つの組織を含む試料を得ることができる。 これを用いて3つの組織を有する場合の熱サイクリング実験（Type A）を行なった。 1400回の熱サイクリングによる形状変化をFig.6.22に示す。 始め8mmφの円柱に近い部分ほど著しい変形を呈している。 写真中のA.B.Cはそれぞれセル状，繊維状，板状組織を有する部分を示しており，変形の著しい部分は繊維状および板状組織部である。 このことから，熱サイクリングによる形状変化を極力押えるためにはセル状組織を有する材料を作製すべきであると結論される。

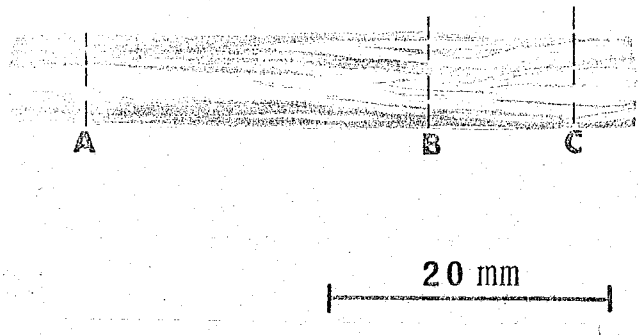


Fig.6.22 - Macrograph showing irregular shape changes induced by thermal cycling (Type A) of the eutectic composite containing three typical microstructures, lamellar, fiber, and cell, along the solidification direction. After 1400 cycles in the tempera-ture range of about 0.5 and 0.8 T_m.

6.2.3 まとめ

Al-Al_3Ni共晶一方向凝固材料（共晶複合材料）の熱サイクリングによる形状変化とくに横断面（凝固軸に垂直）の変化を詳細に調べ以下の事柄を明らかにした。

(1) Al-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリングによる横断面の形状変化は微細組織の異方性に関係する。

すなわち

(a) セル状組織を有する試料の形状変化は，セルの長軸方向に伸長し，短軸方向に縮小するものである。

(b) 板状Al_3Ni組織では，このAl_3Niと平行にAlマトリックスが伸長し，これと垂直な方向に縮小する変形となる。

(c) 繊維状Al_3Ni組織における変形は，繊維密度，及び繊維方向の異なった結晶粒が相接することにより生ずるものと思われる。

(2) セル状組織を有する試料の形状変化が，他の2つの組織のものに比べて最も少ない。

したがって，必然的に熱サイクリングを被る様な部材（タービンブレード等）に使用される場合には，できるかぎりセル状組織を有する材料を作製すべきであると結論される。

6．3　凝固軸方向の寸法変化

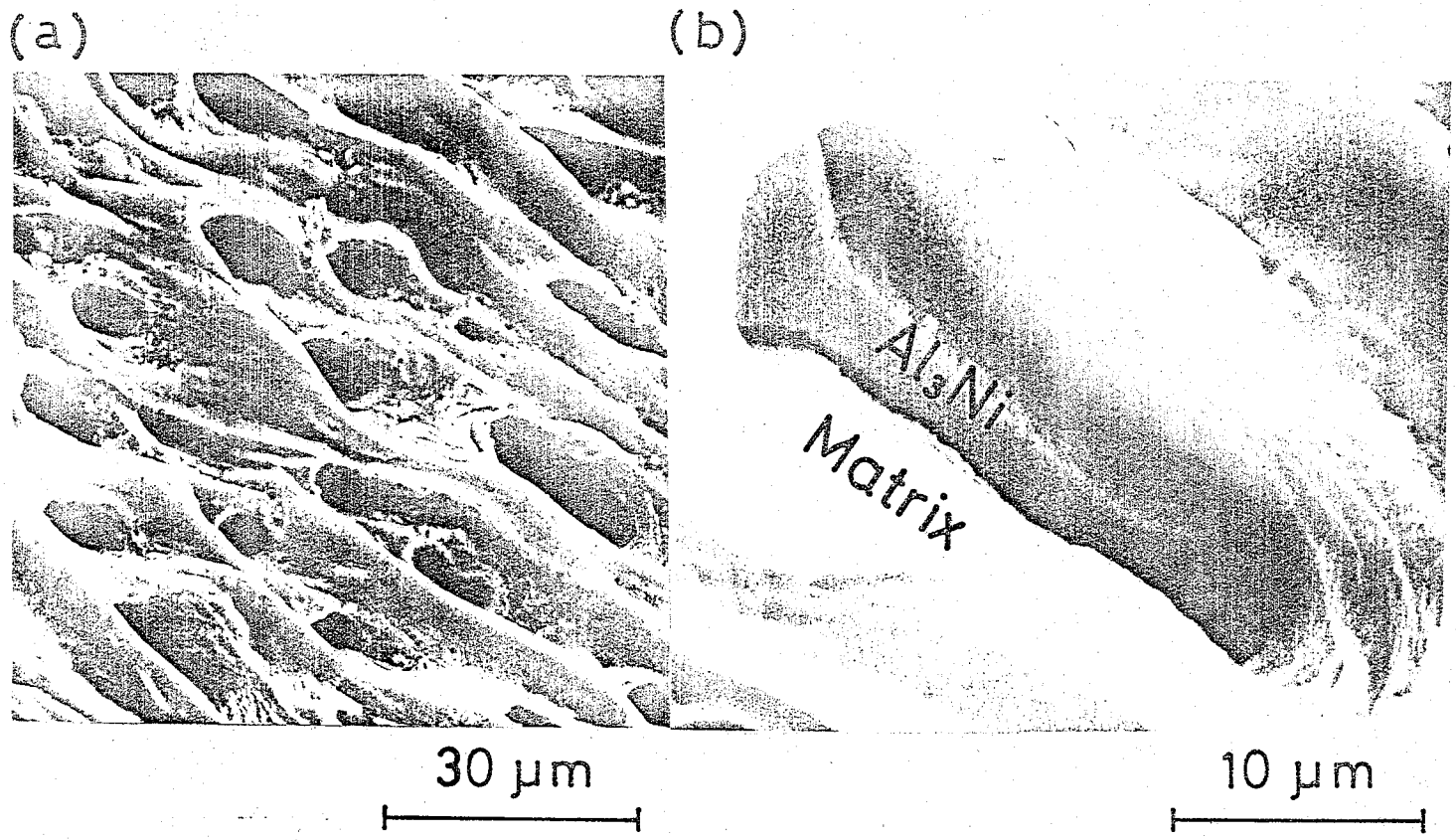
6．3．1　はじめに

前節で熱サイクリングによる$Al-Al_3Ni$共晶複合材料の形状変化，特に横断面での形状変化について詳細に調べ，内部組織と形状変化との関連について明らかとした。　そこで，この節では熱サイクリングによる凝固軸方向への試料寸法変化について調べ，凝固軸変形量とAl_3Ni繊維間隔との関係について明らかとする。　さらにSEMによる試料端面部の組織観察によりW／Cu複合材料での界面すべりと類似したAl_3Ni繊維／Alマトリックス界面のすべりを見い出した。そこで$Al-Al_3Ni$共晶複合材料の熱サイクリング変形機構について，W／Cu複合材料の熱サイクリング変形機構と同様に高温における応力緩和機構を考慮にいれ検討した。

6.3.2 実験結果

Al-Al_3Ni一方向凝固材料（共晶複合材料）の熱サイクリングにおいて，Al_3Ni繊維軸（凝固軸）方向へ試料が伸長することを前節で述べた。この現象は，4章でのW/Cu複合材料の熱サイクリングによるW繊維軸方向への変形ときわめて良く類似したものである。そこで共晶複合材料の熱サイクリングによる繊維軸方向の伸長現象が，W/Cu複合材料の界面すべり機構により生ずるものであるか否かをまず明らかとしょう。このために熱サイクリング後の板状Al_3Ni繊維を有する組織観察用試料の端面部（Fig.6.5 $\widehat{AB}$部）をSEMにより観察した。Fig.6.23は，1200回の熱サイクリング（Type A）後の上記試料の端面部の写真である。熱サイクリング前に平であった試料表面上に，W/Cu複合材料と同様な界面すべりにより生じたAl_3Ni板状繊維の陥没穴が見られる。Fig.6.23(b)は，(a)を拡大したものでありAl3Ni繊維が認められる。この様な界面すべりの痕跡は，熱サイクリング後の繊維状，およびセル状組織観察用試料の端面部に認められた。

そこで共晶複合材料の熱サイクリング変形機構が，Cu/W複合材料と同様な界面すべりにより生ずるものか否か確めるために以下の事を調べた。もし界面すべりにより変形が生じるものであれば，繊維間隔の増加は界面すべりを容易にするであろう。すなわち，第2相Al_3Niの体積率は一定であるから，繊維間隔の増加は，界面面積の減少に対応する。すでに4章で明らかとしたように界面面積の減少は界面すべりの摩擦力の減少を招き，そのために界面すべりはより容易なものとなる。このことは，4章のFig.4.7でW/Cu複合材料によりすでに実験的に明らかとした事実である。そこで，Al_3Niの繊維間隔を変化させた試料を作製し，繊維間隔と繊維軸方向への熱サイクリングによる変形量を詳細に測定した。試料は，Zone melt法により繊維間隔の異なった3種類のものを作製した。凝固速度は，2 cm/hr，4.5 cm/hr，22.5 cm/hrで行なった。繊維間隔は，横断面の光顕写真から繊維の本数を数え，繊維が六方整列しているものとして平均繊維間隔（d_f）を算出した。この結果，上記凝


(a)
(b)
Al_3Ni
Matrix
30 μm
10 μm

固速度に対応するd_fは各々5.5μm，3.7μm，1.6μmとなった。なお22.5cm/hrの凝固速度で作製した試料の内部組織はセル状であった。試料形状および熱サイクリング装置については，すでに6.2.4に述べてある。

Fig.6.24に，3つの繊維間隔の異なったAl-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリングによる繊維軸（凝固軸）方向の伸び歪と熱サイクル数の関係を示す。図中の時間は，最大温度（748K）での保持時間を表わしている。この図で以下の3点に注目したい。

まず，同じ保持時間0分の熱サイクリング（Type B）における伸び歪量を3種類の異なった平均繊維間隔（d_f）どうしで比較すると，明らかに

(i) d_f の小さなものほど伸び量が増加している。

さらに，同じd_fの試料において，伸び歪量の最高温度での保持時間依存性を比較すると

(ii)保持時間の増加にしたがい伸び量が増加していることが判る。

最もd_fの小さな試料における40分間の保持時間の効果はきわめて大きく，たとえば約400回の熱サイクリング（Type D）で伸び量が約7%以上にも達するものである。また，伸び量は熱サイクル数に対して二段階の傾きを示し，熱サイクル数前半の傾きはほぼ1に近く，後半ではほぼ2に近いものである。またこの前半の部分で，保持時間0の熱サイクリングにおける1サイクル当たりの伸び歪は，3種類の異ったd_fの試料すなわち1.6μm, 3.7μm, 5.5μmのd_fに対して，各々2.6×10^{-5}, 5.1×10^{-6}, 2.4×10^{-6}/cycle の結果が得られた。これは，ほぼ次の関係を満たす。

(iii) 1サイクル当たりの伸び量は，平均繊維間隔の−2乗に比例する。

以上の結果に基ずくと，Al-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形機構は，界面すべりにより生ずるものではないと結論される。すなわちd_fの増加が伸び量の増大に結びつかないことから明らかとなる。このためにFig.6.23に示す様な界面すべりの現象は，おそらく試料端面部のきわめて局部的な現象と思われる。しかしながら，界面接着力がきわめて強固であるとされている共晶複合材料に，界面すべりが生ずることは，今後これらの高温変形挙動を解析する上で重要な要因になるものと思われる。

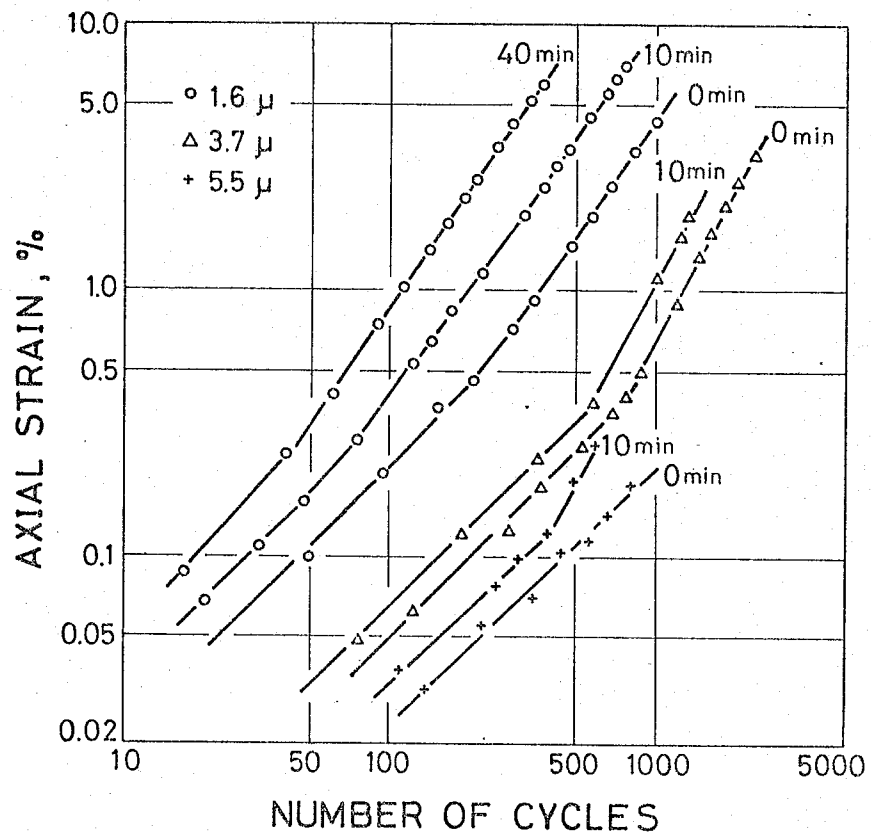


Fig. 6.24-Strain vs number of cycles diagram showing effects of thermal cycling with various holding times on axial strain of eutectic composite specimens for different fiber spacings.

6.3.3 考察

Al-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形もW/Cu複合材料における界面すべりと同様に高温における応力緩和のために生ずるものと思われる。そこで共晶複合材料における応力緩和の機構について考えてみよう。

まず熱サイクリングの最大温度(T_{max})で長時間保持することによりマトリックスとAl_3Ni繊維間にミスフィットはないものと考える。この状態から冷却し，再び加熱しT_{max}とした場合には両相間に熱膨張係数[*1]の相異があるために冷却・加熱時にマトリックスが塑性変形し，Fig.6.25(a)に示す様なミスフィット[*2]が生ずる。ここで繊維の形状は，熱サイクリング中で繊維が弾性的にのみ変形するものと考えているために，熱サイクリング前でマトリックスから繊維を取り出した後に生じる穴の形状と同じものである。1熱サイクル後の共晶複合材料では，Fig.6.25(a)に示す繊維をマトリックスの穴にむりやりおし入れた状態(Fig.6.25(b))であるために内部応力状態にある。ここで高温における応力緩和を熱サイクリングによる繊維軸方向への伸長現象と共に考えてみる。

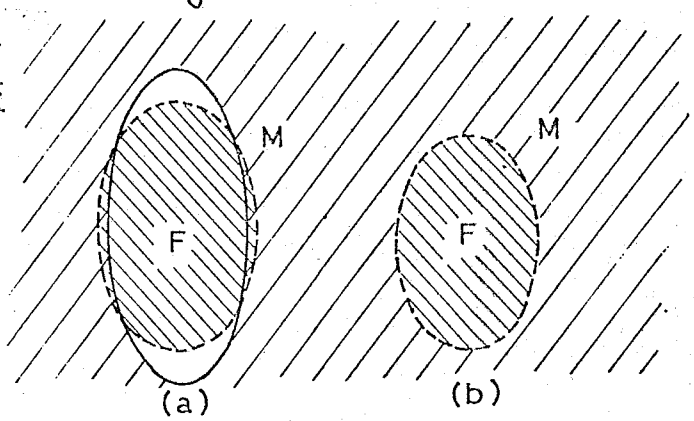


Fig.6.25 - (a) Schematic representa-tion of misfit between Al_3Ni and the matrix at T_{max}. (b) constrained state.

基本的には，次の2つが考えられよう。まず，(i)繊維がFig.6.25(a)に示すマトリックスの穴と同じ形状に塑性的になる方法(繊維のクリープ)又は，(ii)マトリックスの穴が繊維と同形状になる方法である。この状態をFig.6.26(a)(b)に示す。この時の熱サイクリングによる繊維軸方向の寸法変化を考えてみると，(i)の場合には熱サイクリングごとに繊維軸方向の寸法は増加する。しかしながら，前節で明らかとしたごとく熱サイクリングによってもAl_3Ni繊維の形状が変化しないことから，Al_3Ni繊維は終始弾性的にのみ変形するものであると考えられ，応力緩和はこの様な方法で行なわれていないであろう。

*1 Al_3Niの熱膨張係数，ヤング率は，複合則より求めたものがあり，各々16×10^{-6}/K，1.38×10^{-3} MN/m²である。

*2 熱膨張係数の差によるミスフィットは，T_{max}では存在しない。

(ii)の場合には，内部応力0の状態が熱サイクリング前の状態に対応し試料形状が熱サイクリング前のものと一致するために，熱サイクリングによる繊維軸方向への伸長現象は生じない。 さらに特殊な場合としてFig. 6.25(c) に示すように繊維上部で剥離が生じ，熱サイクリングによってこの様な状態がくり返され伸長現象となることも考えられる。 当然この場合には繊維端面にボイドが生じるため，試料密度が変化するはずである。 そこで熱サイクリングによる試料密度の変化を調べたが，実験誤差以上の有意差は認められなかった。 さらに熱サイクリング後の試料の組織観察からも上記のボイドは認められず，この機構によるものではないと結論される。

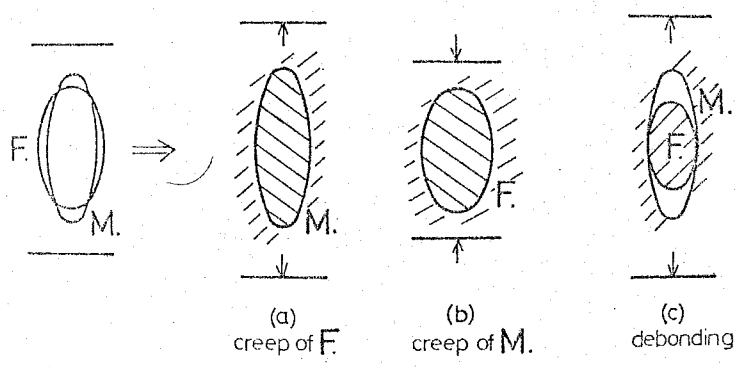


Fig.6.26 - Stress relaxation mechanisms at T_{max}.

そこで次の様な機構を考えてみる。 Fig. 6.25(a) で繊維とマトリックスの物質の重なった（斜線の交差した）部分のマトリックスが，繊維端部の物質の空白の部分に入れこむ方法である。 今，熱膨張差によるミスフィットは考えず，塑性変形により生じたミスフィットのみを考えているために，空白部分と物質の重さなった部分の体積は等しい。 このため斜線の重さなったマトリックスから空白部分への移動後は内部応力が0となる。 さらに繊維の横方向から軸方向へマトリックスが移動するために，繊維軸方向へは試料寸法は伸長し，横方向は縮小する。 これは1熱サイクルによって生じるために，熱サイクリングを行なえば軸方向へ伸長しつづける。 ところで実際の共晶複合材料中では，隣接した繊維間の相互作用についても考える必要がある。 すなわち繊維間隔d_fに比べて繊維長さl_fはきわめて大きい。 Fig. 6.27にd_f = 3.7μmの試

料のAl_3Ni繊維形状を示す。　写真から判る様に繊維直径aに比べてl_fはおよそ$10^2 a$程度である。（$a \simeq 1\,\mu m$）
すなわち$l_f/a \simeq 10^2$*1 以上となる。
このためマトリックス物質の移動は繊維間相互で生ずる方が，1つの繊維表面を流れるよりも有利であろう。　この関係を，Fig.6.28に示す。　この様な物質移動の経路をとれば，当然熱サイクリングによる伸び量は，繊維間隔d_fに関係したものとなる。

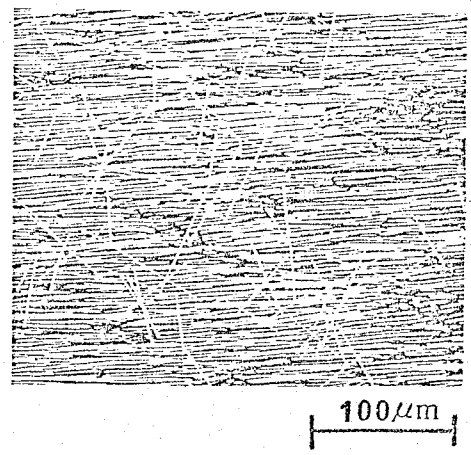


Fig.6.27 - Scanning electron micrograph showing Al_3Ni fibers of the eutectic composite specimen.

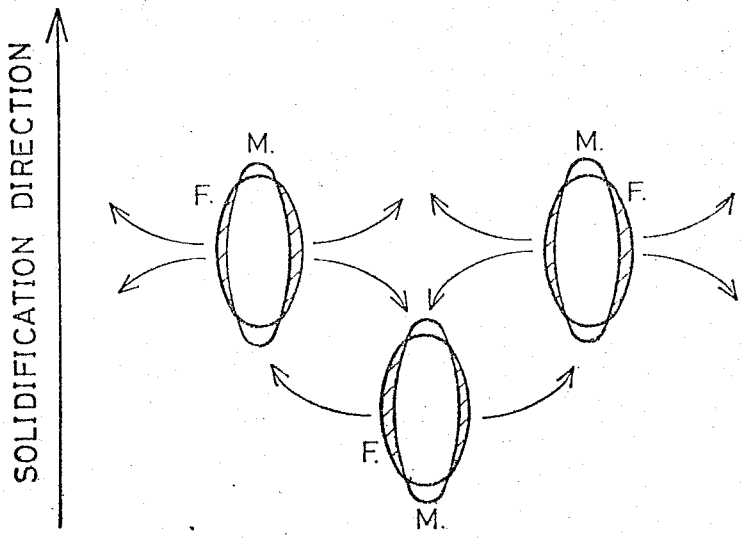


Fig.6.28 - Diffusion path of the matrix at T_{max}.

そこでこの機構についてより深い理解を得るために少し定量的に取り扱うことにする。　繊維とマトリックスとのミスフィットε_Bは，塑性変形のため生じたミスフィットε_pからdiffusionによって緩和されるミスフィットε_{diff}を引いたものである。
すなわち，

*1 l_f/a すなわちアスペクト比は，組織観察の結果よりどの凝固速度で作製された試料でもほぼ$l_f/a \simeq 10^2$程度であった。このことは，Al_3Ni繊維直径が減少すると繊維長さも減少することを示している。

$$\varepsilon_B = \varepsilon_p - \varepsilon_{diff} \qquad Eq.(1)$$

となる。

ここで体積Vの繊維1個当たりの弾性エネルギーE_{el}は次式で表わされる。

$$E_{el} = \frac{A}{2} V \varepsilon_B^2 \qquad Eq.(2)$$

Aは繊維の形状すなわちアスペクト比，両相のポアソン比，およびヤング率に関係した定数である。

diffusionによってδVだけの原子が移動したとすると$\delta V = V \cdot \delta\varepsilon_B$で表わされるため，$E_{el}$の減少は，

$$\delta E_{el} = V A \varepsilon_B \delta\varepsilon_B \qquad Eq.(3)$$

となる。 移動した原子数をn個，原子容Ω，拡散距離をdとすると，

$$n = V \cdot \delta\varepsilon_B / \Omega \qquad Eq.(4)$$

となる。 そこでcarrierとしてvacancyを考えると，vacancyに働く力Fは，

$$F = -\frac{1}{n}\frac{\delta E_{el}}{d} = \frac{-A\Omega\varepsilon_B}{d} \qquad Eq.(5)$$

となる。 さらにvacancyの速度vは，μをmobilityとして

$$v = \mu F \qquad Eq.(6)$$

と表わされる。 このmobilityは,

$$\mu = D / kT \qquad \text{Eq.(7)}$$

の関係にある。 ここでDは, vacancyの拡散係数, kはボルツマン定数, Tは絶対温度を表わす。

よって, vは

$$v = \frac{D}{kT} \cdot F = A \cdot \varepsilon_B \cdot \frac{\Omega}{d} \cdot \frac{D}{kT} \qquad \text{Eq.(8)}$$

となる。 単位時間のvacancyのflux Jは,

$$J = -C \cdot v = A \cdot \frac{C}{d} \cdot \frac{D\Omega}{kT} \cdot \varepsilon_B \qquad \text{Eq.(9)}$$

となる。 ここでCは, vacancyの濃度を表わす。 Jは, 実際に移動する物質の単位時間, 単位面積当たりの体積を表わしていることになる。 さらにマイナスの符号は, vacancyの流れとmassの流れが逆方向なためにつけてある。 vacancyの拡散係数Dは, 自己拡散係数D^*と次の関係にある。

$$D = D^* / C \qquad \text{Eq.(10)}$$

今体積拡散が繊維の表面積程度の大きさで生じ, 拡散距離が繊維間隔程度と仮定しよう。 微少時間δtの間に移動するvacancyの数Nは, 次式で与えられる。

$$N = l_f \cdot a\pi \cdot J/\Omega \cdot \delta t = a \cdot l_f \cdot \pi A \cdot \frac{D_v^*}{d \cdot k \cdot T} \qquad \text{Eq.(11)}$$

ただしD_v^*は体積拡散係数，l_fは繊維長さである。　拡散により緩和されるミスフィットに換算すると，

$$\delta\varepsilon_{diff} = \frac{N\cdot\Omega}{V} = \frac{\Omega}{(\frac{a}{2})^2\cdot\pi\cdot l_f}\cdot a\cdot l_f\cdot\pi\cdot A\cdot\frac{D_v^*}{dkT}\cdot\varepsilon_B\,\delta t$$

$$= \frac{4\Omega\cdot A\cdot\varepsilon_B\cdot D_v^*}{a\cdot d_f\cdot k\cdot T}\cdot\delta t \qquad \text{Eq.(20)}$$

さらに，繊維が六方整列しているものとすると，

$$a = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{V_f}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot d_f \equiv B\cdot d_f \qquad \text{Eq.(21)}$$

となる。　これを用いてEq.20を書き換えると

$$\dot{\varepsilon}_{diff} = \frac{4\Omega A D_v^*}{B\cdot d_f^2\cdot kT}\cdot\varepsilon_B$$

$$= \frac{1}{\tau}\cdot\varepsilon_B \qquad \text{Eq.(22)}$$

となる。　但し

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\Omega A D_v^*}{B\cdot d_f^2\cdot kT}$$

ここで4章のFig.4.8に示す様なステップ状の熱サイクリングを考えよう。そして最大温度T_{max}に達した瞬間を$t=0$とする。　するとEq.(1)とEq.(22)より次式が導かれる。

$$\varepsilon_{diff} + \tau\,\dot{\varepsilon}_{diff} = \varepsilon_p \qquad \text{Eq.(23)}$$

この線形微分方程式は簡単に解けて，

$$\varepsilon_{diff} = \varepsilon_p \{ 1 - \exp(-\frac{t}{\tau}) \} \qquad Eq.(24)$$

となる。

熱サイクリングにより生じる繊維軸方向の伸び歪は，この拡散によって緩和された量 ε_{diff} に比例した量となる。

ここでさらに最高温度 T_{max} の保持時間 Δt がきわめて短い場合を考えてみよう。 すると Eq.(24)は，

$$\varepsilon_{diff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \cdot \Delta t$$

$$= \frac{4 \Omega A D_v^*}{B \cdot d_f^2 \cdot kT} \cdot \Delta t \qquad Eq.(25)$$

となる。 すなわち伸び歪量 ε_{diff} は繊維間隔 d_f に対し，

$$\varepsilon_{diff} \propto (d_f)^{-2} \qquad Eq.(26)$$

の関係が得られる。

ここまでの議論には，加熱，冷却過程および熱サイクリングの最低温度における逆向きの緩和について考慮していない。 しかしながら，この緩和過程が熱活性過程に従うものであるために，高温度における緩和現象が著しく大きく，この高温部での緩和現象が支配的なものであると容易に結論できよう。 このことから，熱サイクリングの加熱・冷却過程での緩和量は T_{max} 近傍で著しいために，保持時間0の熱サイクリングは，近似的に保持時間がきわめて短いステップ状の熱サイクリングと考えられよう。 すると保持時間0の熱サイクリングより得られた結果，すなわち"伸び歪量 ∝ (繊維間隔)$^{-2}$"の関係と，マト

リックス物質の繊維間の拡散による緩和過程を考慮したモデルとの定性的一致が得られる。　そこでさらに，この考え方の妥当性をEq.(25)における活性化エネルギーQを求めることから示す。　このため繊維間隔1.6μmの試料を用いTmaxを798Kおよび698K，加熱・冷却速度を本節での実験と同様にした2つの熱サイクリングを行なって，熱サイクル数初期の傾き1に近い領域での伸び歪速度（1/cycle）を測定した。　この結果，最大温度Tmaxを798Kとした場合には，伸び歪速度が7.1×10⁻⁵/cycle，Tmaxを698Kとした場合では5.0×10⁻⁶/cycleの値が得られた。

ここでEq.(25)を次のように書きなおす。

$$\varepsilon_{diff} = \frac{4\Omega A D_0}{B d_f^2 k T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\cdot \Delta t$$

$$= \frac{K}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\cdot \Delta t \qquad \text{Eq.(27)}$$

但し，$D^* = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$，$K = \frac{4\Omega A D_0}{B d_f^2 k}$ である。　ここで，同じ繊維間隔を有する試料を用いたために，Kの値は等しい。

$T_1 = 798K$，$T_2 = 698K$におけるε_{diff}を各々ε_1，ε_2とする。　すなわち

$$\varepsilon_1 = \frac{K}{T_1} \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)\Delta t \qquad \text{Eq.(28)}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{K}{T_2} \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)\Delta t \qquad \text{Eq.(29)}$$

となる。　これより，

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{T_2}{T_1} \exp\left\{\left(\frac{Q}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\}$$

よってQは，

$$Q = \frac{R \ln(\varepsilon_1/\varepsilon_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \qquad \text{Eq.(30)}$$

より求まることになる。 前述の値をこれに代入してQを求めると，およそ30kcal/mol程度の値が得られた。 これはAlのbulk diffusionのための活性化エネルギー*1にきわめて近いものである。 このことから共晶複合材料の熱サイクリングによる凝固軸方向への伸長現象は，両相の熱膨張係数の差により発生した内部応力を，隣接した繊維間近傍のマトリックス物質の拡散によって緩和することに起因するものと結論される。

*1 純Alの体積拡散の活性化エネルギーは，およそ34kcalである。丸善：金属データーブック

6.3.4 まとめ

本節では，熱サイクリングによる繊維軸方向への伸び歪量について，3種類の繊維間隔の異なる試料を用いて詳細に調べた。 得られた結果を以下に要約する。

1熱サイクル当たりの繊維軸方向の伸び歪量は，繊維間隔d_fの減少に伴ない増大した。 この伸び歪量と繊維間隔との間には，"伸び歪量∝(繊維間隔)$^{-2}$"の関係がほぼ成立した。 さらに熱サイクリングの最高温度での保持時間の増加は，1サイクル当たりの伸び歪量の増大を生じた。

以上の結果に基ずき，モデルを用いて共晶複合材料における繊維軸方向への熱サイクリングによる伸長現象の理論的説明を試みた。 この結果，共晶複合材料の熱サイクリング変形は，隣接繊維間近傍におけるマトリックス物質の拡散による応力緩和現象であることが明らかとなった。 さらにこのモデルより拡散の活性化エネルギーを求めたところ，約30Kcal/mol の値を得た。 これは，Alの体積拡散の活性化エネルギーと良い一致を示し，このモデルの妥当性が明らかとなった。

1. F. W. Crossman, A. S. Yuei: Met. Trans., 2(1970), 2243.
2. G. F. Bolling, R. H. Richman: Met. Trans., 1(1970), 2095.
3. J. L. Walter, H. E. Cline: Met. Trans., 4(1973), 1775.
4. A. F. Glamei, J. G. Jschinkel: Met. Trans. A, 7A(1976), 1427.
5. F. L. VerSnyder, M. E. Shank: Mater, Sci. Eng., 6(1970), 213.
6. F. D. Lemkey and E. R. Thompson: Met. Trans., 2(1971), 1537.
7. G. Garmong: Met. Trans., 5(1974), 2183.
8. R. W. Hertzberg and R. W. Kraft: Trans., AIME, 227(1963).
9. R. W. Hertzberg: Comp. Mater., Ed. by A. G. Metcalfe, Academic Press, (1974), p. 330.
10. R. W. Hertzberg, F. D. Lemkey and J. A. Ford: Trans. AIME, 233(1965), 342.
11. E. R. Thompson and F. D. Lemkey: Comp. Mater., Ed. by K. G. Kreider, Academic Press, (1974), p. 104.
12. B. Soutiere and H. W. Kerr: Trans. AIME, 245(1969), 2595.
13. R. Kossowsky and W. C. Johnston: Trans. AIME, 245(1969), 1826.
14. F. W. Crossman, A. S. Yue, and A. E. Vidoz: Trans. AIME, 245(1969), 397.
15. H. E. Cline and D. F. Stein: Trans. AIME, 245(1969), 841.
16. K. D. Sheffler, R. W. Hertzberg and R. W. Kraft: Trans. ASM, 162(1969), 105.
17. J. C. Hubert, F. R. Mollard, and B. Lux Proceeding of

the Conference on In-Situ Composites, (1973), p. 323.

18. A. Pattnaik and A. Lamley: ibid, p. 281.

19. R. S. Palvani, W. S. Tzeng and P. R. Strutt: Met. Trans. 7(1976), 33.

20. B. R. Noton: Comp. Mater. vol. 4, (1974), 145.

21. E. R. Buchanan and L. A. Tradshis: Met. Trans., 14(1973), 1895.

22. J. L. Walter, and H. E. Cline: Met. Trans., 14(1973), 1775.

23. M. F. Herry: Proc. of the Conf. on In-Situ Comp. (1972) vol. II, p. 173.

24. E. R. Thompson and F. D. Lemkey: Comp. Mater. vol. 4, (1974), p. 134.

25. D. A. Woodford: Met. Trans. A, 8A(1977), 639.

26. V. M. Patarini and T. Z. Kattamis: Proc. of the Conf. on In-Situ Comp., (1972)

27. D. A. Koss and S. M. Copley: Met. Trans. 2(1971), 1557.

28. K. Wakashima, T. Kawakubo and s. Umekawa: Met. Trans. A, 6(1975), 1755.

29. K. Wakashima and S. Umekawa: Met. Trans. A, 7A(1976), 1952.

30. A. R. T. de Silva and G. A. Chadwick: J. Mech. Phys. Solids., 17(1969), 387.

31. G. Garmong: Met. Trans., 5(1974), 2183.

32. K. Wakashima, M. Otsuka, and S. Umekawa: J. Comp. Mater., 8(1974).

33. S. Yoda, K. Wakashima and S. Umekawa: JSCM, 2(1976), 63.

34. F. L. Versnyder and M. E. Shank: Mater. Sci. Eng., 6(1970), 213.

35. M. M. Farag and M. C. Flemings: Met. Trans. A, 7A(1976), 215.

36. N. A. Fl-Mahallamy and M. M. Farag: Met. Trans. A, 10A(1979), 707.

37. R. W. Hertzberg, F. D. Lemkey, and J. A. Ford: Trans. TMS-AIME, 233(1965), 342.

38. F. H. Harf and S/ N/ Tewari: Met. Trans. A, 8A(1977),202.

39. F. M. Danlevey and J. F. Wallace: Met. Trans., 5(1974), 1351.

40. B. M. Breinan, E. R. Thompson and F. D. Lemkey: Proc. of Conf. on In-Situ Comp. vol., 2, p.201, (1973).

41. G. Garmong and C. G. Rhodes: Proc. of Conf. on In-Situ Comp., vol. I, p. 251, (1973).

42. D. A. Woodford: Met. Trans. A, 8A(1977), 2016.

第７章

Al-Al_3Ni共晶複合材料の荷重付加状態下における熱サイクリング変形

7.1 緒言

共晶複合材料が実際にタービンブレードに使用される場合を想定してみる。この場合，ブレード材料の凝固軸方向は，回転軸に垂直である。このため共晶複合材料の凝固軸方向には，ブレードの回転によって生じる遠心力が常に付加された状態にある。

外力付加状態下にある熱サイクリング変形挙動（熱サイクリングクリープ変形）は，一般の耐熱材料においてはすでに研究されている。これらの結論を要約すれば次の様になる。熱サイクリングの最大温度で一定時間保持した材料のクリープ速度は，熱サイクリングした場合よりも早い。[1-3] このことは，すでに一般的知見である。

この様に一般に認められている挙動が複合材料の外力付加状態での熱サイクリングにも適用できるかどうかを，以下に述べる理由のために，検討する必要がある。すなわち 6章で明らかとしたように，Al-Al_3Ni 共晶複合材は，無荷重状態の熱サイクリングによって凝固軸方向に伸長した。そこで，引張荷重で熱サイクリングを行なえば，この伸長現象はより著しくなるものと予想できる。これを明らかとすることは，一般耐熱材料における結果とはまったく相反するという点で，工業的意味からもきわめて重大なことと思われる。

本章は，この点に着眼して実験的に調べたものである。

7.2 実験方法

7.2.1 試料

共晶母合金の素材，組成については，すでに6.2.1に述べた。内径5.5mmφの金型を用い，長さ300mm，外形5.5mmφの共晶合金ロッドを作製した。一方向凝固は，6.2.1に述べたzone melt法により，内径6mmφ，長さ300mmの溶融アルミナるつぼを用いて行なった。なお凝固速度は，5mm/hr（1.39×10^{-3}mm/sec），10mm/hr（2.78×10^{-3}mm/sec），45mm/hr（1.25×10^{-2}mm/sec）の3種類で作製した。この一方向凝固材を長さ55mmに切断後，研磨，成型して，定荷重下での熱サイクリング試験用試料とした。この試料形状は，一方のチャック部が直径5.8mmφ，長さ15mmで中心部にAC熱電対を挿入するため直径1.2mmφ，長さ10mmの穴をあけてある。さらにもう一方のチャック部は直径5.8mmφ，長さ10mmであり，ゲージ部は長さ30mm，直径2.52mmφである。なおゲージ部の長さは，試料成形後測長器により測定し正確を期した。

7.2.2 荷重下での熱サイクリング試験

本実験は，次の様に行なった。炉は，6.2.2に述べた赤外線瞬間加熱炉を用いた。これをアングルに固定し，試料を炉の中心部にセットして，ラダーチェーン，滑車を用いて，49Nのデッドウェイトを試料に負荷した。なお荷重負荷方向と繊維軸方向は一致する。炉の制御は，チャック部の穴に挿入したAC熱電対により行なった。なお炉の温度勾配は，試料長さ程度ではほとんど認められなかった。熱サイクリング条件は，第6章で用いたものと同じである（Fig.6.3）。試料の伸び量は，次の様にして測定した。下方のチャック部に内径4mmφのステンレスチューブをセットし，さらにこのチューブの一端に差動トランスを取り付けた。このチューブ内に外径3mmφの石英チューブを通し，差動トランスのスプリングによって上方のチャック部にこの石英チューブを押しつけた。熱サイクリング中の変位をXYレコーダーを用い，時間-温度曲線とともに自動記録した。なお試料はすべて，熱サイクリングの最大温度748Kで約60分間保持し，その後荷重を付加して熱サイクリング実験を行なった。

試料の形状および組織変化を，光顕，走査電顕により観察した。

7．3　実験結果

本実験で用いた試料のAl_3Ni繊維間隔は，5mm/hr，10mm/hr，45mm/hrの凝固速度で作製した試料において各々11.7μm，8.7μm，3.8μmであった。

Fig.7.1は，荷重付加状態下での3種類の熱サイクリングにより生じた，3種類の凝固速度の異なった試料の伸び歪量と熱サイクル数との関係を示す。この図において，次の3点に注目したい。　まず，伸び歪量の繊維間隔依存性がほとんど認められないという点である。　これは6章で述べた無荷重下での熱サイクリングによる繊維軸方向の変形では明らかな繊維間隔依存性が認められたという結果と異なる。　次に熱サイクリングでの最高温度保持時間の相違によって1熱サイクル当たりの伸び歪量が著しく異なる点である。　すなわち荷重付加状態下での熱サイクリング変形においては，最高温度(T_{max})での保持時間の増加は，1熱サイクル当たりの伸び歪の減少を招く。　このことは，本実験における最高温度での保持時間の効果は，無荷重状態での熱サイクリング変形の結果とは相反するものであることを示している。　さらに興味深いのは，熱サイクリング形状により破断歪が異なることである。　すなわち最高温度での保持時間の増加は，破断歪の減少を生じさせている。

Fig.7.2は，時間に対する荷重付加状態下での熱サイクリング変形歪（熱サイクリングクリープ歪）とT_{max}でのクリープ歪とを示す。　このクリープ試験は，5mm/hr，10mm/hrの凝固速度で作製した共晶複合材料を用いて行なった。なお荷重は，熱サイクリングクリープ試験と同様に9.8MPaである。　この両者のクリープ歪量は，5mm/hrで作製した試料で100時間後に約0.66%，1cm/hrのもので100時間後に約0.25%であった。　Fig.7.2から次の事柄が明らかとなる。　すなわちT_{max}でのクリープ歪速度に対して，熱サイクリングクリープ歪速度が著しく大きい。　この事実は，一般耐熱材料における同様な実験より得られた結果とは全く相反する。

熱サイクリングにおいて，T_{max}における保持時間の相違による試料の破断歪の違いは，実験後の試料形状に顕著に表われている。　Fig.7.3には，保持時

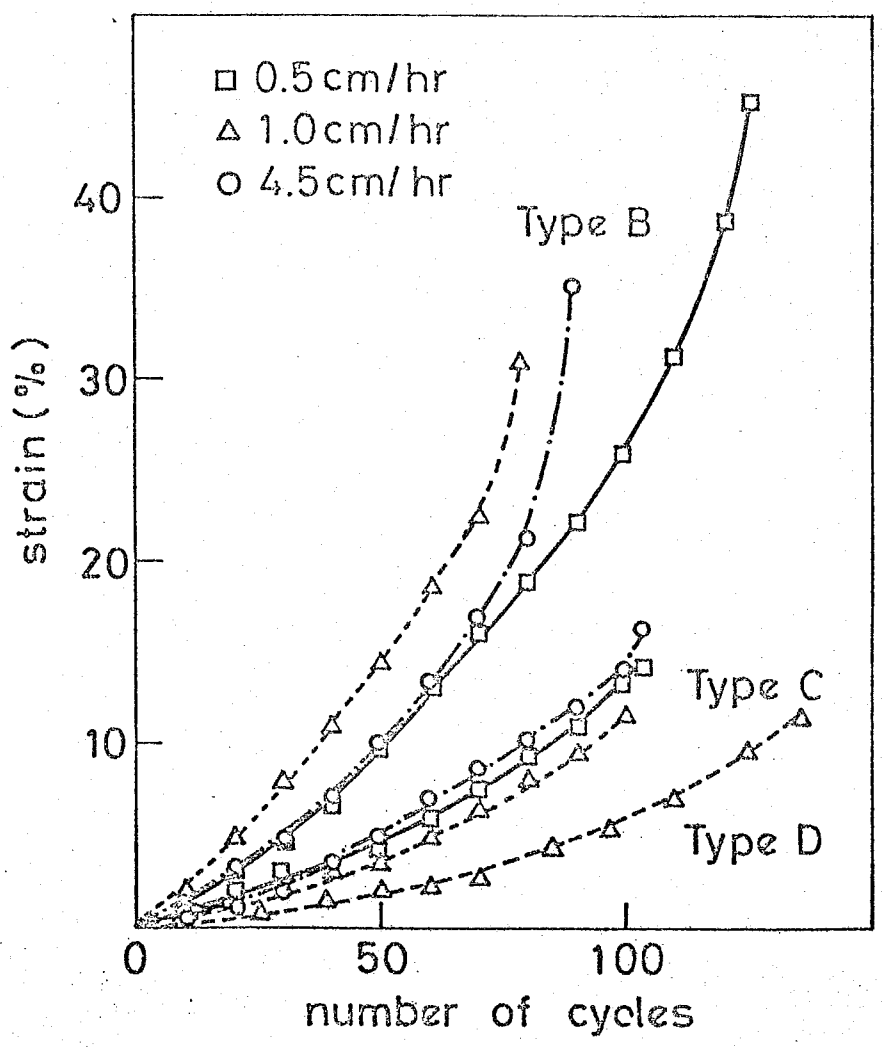


Fig. 7.1-Axial strain vs number of cycles diagram showing effects of thermal cycling on axial elongation of eutectic composite specimen for different conditions. Thermal cycling was performed between about 0.5 and 0.8 T_m with different holding times. Applied stress was 9.8 MPa.

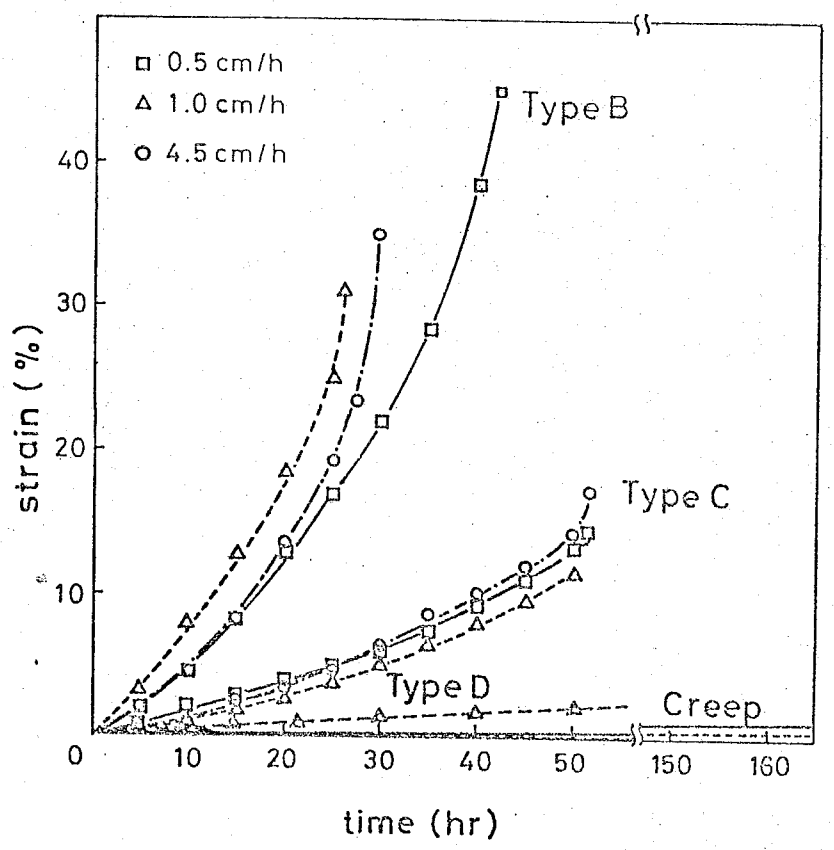


Fig. 7.2-Thermal cycling creep and creep curves for the eutectic composites. Thermal cycling was performed between 0.5 and 0.8 T_m with different holding times. Applied stress was 9.8 MPa.

間0分および10分の熱サイクリングクリープ実験後の試料形状を示す。 Fig. 7.3(a) が保持時間0分 (Fig.6.3のTypeB, p.100) の場合であり, (b)が保持時間10分の場合である。 両者の比較において, (b)が比較的破断部近傍での局部的変形であるのに対し, (a)ではゲージ部全体にわたりほぼ均一な変形を呈している。 すなわち両者の破断歪の相異は, この変形形態の違いに基ずいているものと思われる。

Fig.7.4 に, (a) の試料の光学顕微鏡写真を示す。 これは, 破断部からおよそ10mm 程度離れたゲージ部分の内部組織を示したものである。 写真から, 多数のAl_3Ni 繊維の破断が認められる。 すでに6章で述べたように, 無荷重状態での熱サイクリングにおいては, Al_3Ni 繊維の破断は認められなかった。 このことから, 繊維の破断が外力付加の影響によるものであると結論される。 さらに写真に示す様なAl_3Ni の繊維破断は, 破断近傍の変形の著しい部分を除いて, ゲージ部全体にわたってほぼ均一に生じていた。 これに対して (b) の試料では, 破断部近傍を除けばAl_3Ni 繊維の破断数は(a)に比べて比較的少なかった。

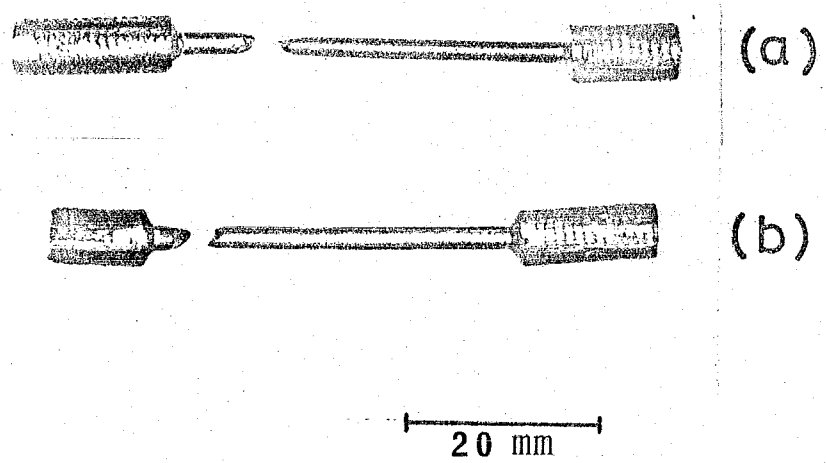


Fig. 7.3-Effects of holding times at upper cycling temperature on final appearence of eutectic composites. (a) 0 min, (b) 10 min.

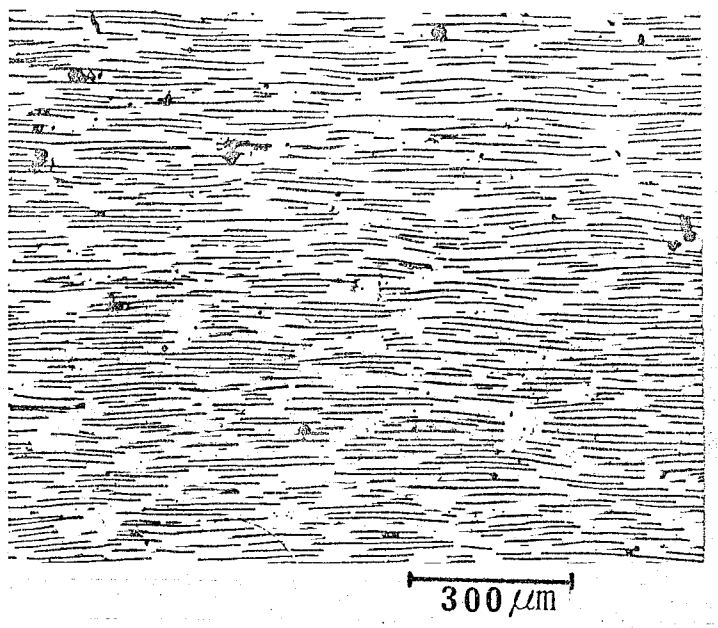


Fig. 7.4-Optical micrograph showing multiple cracking of Al_3Ni fibers in gage section of the eutectic composite specimen (a) during thermal cycling.

7.4 考察

タービンブレード材料は，常に回転により生ずる遠心力付加状態で使用される。この様な状態下での熱サイクリング変形挙動については，一般耐熱材料を用いてすでに研究[1-3]されており，次の様な定性的理解が可能である。すなわち，定常クリープ速度$\dot{\varepsilon}$は，一般に付加応力σと次の様な関係式で表わされる。

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^{n}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ここで，A，nは定数，Qはクリープの活性化エネルギーを表わしている。クリープ速度は，この様な熱活性過程に従うため，高温ほど早くなる。一方熱サイクリングの場合には，T_{max}以外の温度におけるクリープ速度$\dot{\varepsilon}$は常に，$\dot{\varepsilon}_{(T_{max})} > \dot{\varepsilon}_{(T)}$の関係にある。このために，$T_{max}$で一定保持したもののクリープ速度は，熱サイクリングのものよりも早くなる。

ところで本実験で得られた結果は，上記の様な一般的理解が複合材料においては適用できないことを示唆している。すなわちFig.7.2に示すごとく，T_{max}で一定温度保持した試料のクリープ速度は，明らかに熱サイクリングを行なったものよりも遅くなっている。さらに興味深いことは，6章で述べた無荷重状態での熱サイクリング変形の特徴と以下の点で異なっていることである。すなわち，伸び歪量に及ぼす繊維間隔の影響がないこと。さらにT_{max}における保持時間の効果が，まったく逆になっていること（保持時間の増加は伸び歪量の減少となる），の2点である。このことは，9.8MPaの荷重付加状態下における熱サイクリング変形の機構が，もはや6章で述べたモデルで説明できないことを示唆している。現在の所，この特異な挙動について明解な説明を行なうことはできない。しかしながら，次の様な可能性について検討することは意味のあることと考える。まず複合材料におけるクリープ変形について考えてみよう。外部応力σ^{A}は，マトリックスの応力σ_mと繊維に生じる応力σ_fを用いて次式で結ばれる。

$$\sigma^{A} = V_m \sigma_m + V_f \sigma_f$$

ここでV_fは，繊維体積率を表わす。（$V_f = 1 - V_m$）、ここでマトリックスがクリープすることにより生じる繊維の応力の増加分は，

$$\partial\sigma_f = -\frac{V_m}{V_f} \cdot \partial\sigma_m$$

となる。　マトリックスの回復による応力低下により（$\partial\sigma_m < 0$），繊維には上に示される応力の増加が見込まれる。　さらにマトリックスは応力低下により伸びを生じ，このために歪硬化が生じるであろう。　しかしながらこの様な歪硬化は，高温におけるマトリックス回復現象のために緩和される。　したがってこのようなマトリックスの回復，歪硬化のくり返しによって繊維が負担する応力は増大する。　この繊維にかかる応力の増大は，繊維破断を引き起こす。このため，破断した繊維近傍のマトリックスは，著しい歪硬化を生ずる。　この歪硬化はさらに時間とともに回復し，破断した繊維近傍の他の繊維へ，先に破断した繊維が負担していた応力分だけの増加を生じさせる。　このため繊維破断が新たに生ずる。　以上述べた繊維破断，マトリックスの歪硬化，次にこの回復，さらに他の繊維の破断をくり返すことにより複合材料試料は破断する。　このため初期に生じた繊維破断は，複合材料にとって致命的なものとなり，複合材料のクリープ破断歪を，一般材料[*1]に比較して小さくしている理由である。

さて荷重付加状態における熱サイクリングについて考えてみよう。　熱サイクリングの加熱時に生ずる熱応力は，繊維に引張応力を生じさせる。　このため繊維には，外力の他にこの熱応力分だけ余分に引張応力が加わる。　したがって繊維破断の可能性は，クリープ試験の場合と比較して大きいものとなる。このため生じた繊維破断により，この近傍でのマトリックスは著しい加工硬化を生ずるであろう。　この著しい加工硬化は，高温で回復する。　しかしなが

*1 Al-Al_3Ni共晶複合材料のクリープ破断歪は，およそ2％以下である。

ら熱サイクリングを行なっているために，回復するのに必要な高温での十分な時間はないであろう。　さらに熱サイクリングの低温域において，マトリックスは温度の降下とともにflow stressの増大を生じるために，熱サイクリングの低温域では繊維破断部は複合材料のクリープ破断にとって致命的な欠陥とはなりえない。　さらに熱サイクリングの加熱時に繊維に生ずる引張応力は，繊維破断部がこの近傍のマトリックスの局部的な加工硬化により強化されているために，他の部分の強度的に弱い繊維の破断を生じさせる。　このため試料全体にわたり均一な繊維破断が生じ，試料の破断歪は増大する。　以上の事は，本実験における保持時間0分の熱サイクリング変形挙動に対応するものである。

一方最高温度での保持時間の長い熱サイクリングでは，繊維破断部近傍のマトリックスの局部的な加工硬化は高温での保持時間の間に回復される。　このため一部の繊維破断部は，クリープ試験の場合と同様に試料の破断を生じせしむる欠陥となりうる。　したがってごく一部の繊維破断部が，試料のクリープ破断に結びつくために，破断歪は少さなものとなる。　本実験における熱サイクリングの最大温度保持時間10分および40分の場合がこれに相当する。

すなわち最高温度での保持時間の長いものでは，繊維破断部近傍のマトリックスの加工硬化が時間とともに回復し，このため繊維破断部近傍の他の繊維の破断を生じ，試料のクリープ破断の欠陥となりうる。　したがって試料の熱サイクリングクリープ破断歪は小さくなる。　すなわち一定温度保持のクリープ試験は，熱サイクリングの最高温度での保持時間をきわめて長くしたものとして理解される。

一方熱サイクリングの最高保持時間の短いものでは，繊維破断部近傍のマトリックスの加工硬化は高温域での時間が短いので回復しない。　さらに加熱時には，このマトリックスの加工硬化によって繊維破断部が強化されているために，他の部分で繊維破断が生ずる。　このため試料全体にわたり繊維破断が生じ，試料の熱サイクリングクリープ破断歪は増大する。　このことは本実験に

おいて，熱サイクリングの最高温度での保持時間0分の試料が，10分のものに比べてゲージ部全体にわたって比較的均一な繊維破断が生じていたことに対応するものと考えられる。

以上の議論における問題は次の点にある。すなわち繊維破断部近傍のマトリックスの加工硬化は，高温においてすみやかに回復により緩和されるのではないかという疑問である。このことは，次の様に考えられる。本実験におけるクリープ試験において，200hrでも試料破断は生じなかった。もし回復現象がきわめて顕著であれば，最高温度での保持時間の最も長いクリープ試験によって試料破断が生じてもよいはずである。Fig.7.3に示す結果は，上記の事に反し，繊維破断部近傍のマトリックスの著しい加工硬化は，比較的おだやかなマトリックスの回復によって緩和されることを示唆していると理解すべきであろう。

以上議論をまとめると次の様な熱サイクリングクリープ現象が明らかとなる。熱サイクリングの最高温度における保持時間の増加は，この最高温度で一定保持したすなわちクリープ試験を行なった場合の変形挙動に近ずく。したがって，保持時間の増大は，試料の破断歪の減少に結びつく。以上の事柄は，本実験における観察結果と定性的に一致する。

この考え方が，正しいものであるか否かを決定するためには次の様な実験を行なえばよいと思われる。すなわち熱サイクリングの最高温度を本実験で行なったよりもさらに高くして行ない得られた結果を，本実験での結果と比較すればよい。最高温度の上昇は，繊維破断部近傍のマトリックスの回復をさらに促すであろう。このため初期に生じた繊維破断部では，近傍のマトリックスの回復が著しいために，この近傍の繊維の破断を生じさせる。このためこの繊維破断部は，熱サイクリングクリープにとって致命的欠陥となりうる。したがって熱サイクリングの最高温度を本実験よりも上昇させた場合の破断歪は，本実験よりも小さくなることが予想される。

最後に，6章で述べた無荷重状態の熱サイクリング変形理論を，本実験すな

わち荷重下での熱サイクリング変形への適用について述べよう。 6章での理論が本実験において適用できなかった理由は，荷重下での熱サイクリングによって繊維破断が生じてしまった点にある。 荷重下での熱サイクリング変形において繊維破断が生じない様な低い荷重付加状態であれば次の様な解析が意味あるものとなる。

6章での解析と同様に熱サイクリングの最高温度における，マトリックス物質の拡散による応力緩和を考える。 以下，文字は6章でとり扱ったものと同様である。 6章でのEq.(2)は，外部応力σ^Aが作用するために，繊維1個当たりのGibbsの自由エネルギーは，次の様に表わされる。

$$G = \frac{A}{2} \cdot V \varepsilon_B^2 - \sigma^A \varepsilon_{diff} \qquad Eq.(1)$$

diffusionによってδVだけの原子が移動したとすると$\delta V = V \cdot \delta \varepsilon_B$で表わされるため，Gの減少は，

$$\delta G = VA\varepsilon_B \delta\varepsilon_B - \sigma^A \delta\varepsilon_{diff}$$

$$= VA\varepsilon_B \delta\varepsilon_B + \sigma^A \delta\varepsilon_B \qquad Eq.(2)$$

となる。 但し，$\delta\varepsilon_B + \delta\varepsilon_{diff} = 0$
以下6章と同様な取り扱いにより，次式が容易に導かれる。

$$\varepsilon_{diff} = \left(\varepsilon_P + \frac{\sigma^A}{AV}\right)\left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right\} \qquad Eq.(3)$$

熱サイクリングの高温保持により生ずる繊維方向の伸び歪は，この拡散によって緩和された量に比例したものとなる。 すなわちEq.(3)で表わされた量は，1回の熱サイクルにより生じる量である。 このEq.(3)は外部応力σ^Aの関数と

なっている。　すなわち$\theta^{\wedge}$の増加は，熱サイクリングによる伸び量の増大に結びつく。　さらに最高温度での保持時間の増加は，伸び量の増大となる。

もしも繊維破断が生じないような小さな外力であれば，以上の解析となるはずである。　これを明らかとするためには，本実験で行なったよりも小さな荷重で行なえばよいであろう。

7.5 小括

荷重付加状態下におけるAl-Al_3Ni共晶複合材料の熱サイクリング変形（クリープ）挙動を調べ，以下の結果を得た。

748Kのクリープ実験において，公称応力9.8MPaでの共晶複合材料のクリープ歪は，100hr後で約0.5%であった。これに対して公称応力9.8MPaの付加状態において748Kと478Kの温度域で3種類の異なった最高温度での保持時間を有する熱サイクリングを行なうと，試料のクリープ歪速度およびクリープ破断歪は著しく増大した。

さらに熱サイクリングクリープ試験における試料のクリープ歪速度と破断歪は，熱サイクリングの最高温度における保持時間依存性を示した。すなわち保持時間の減少は，試料のクリープ歪速度および破断歪の増大傾向を示した。

以上の結果は，一般耐熱材料における熱サイクリングクリープ試験より得られた結果とは，相反する。つまり，応力付加状態下での熱サイクリングを必然的に被るジェットエンジンのタービンブレード等の熱機関部材として複合材料の使用にとってきわめて重大な問題であると考えられる。

1. G. A. Webster and B. J. Piercey: Trans. ASM, 59(1966), p. 847.

2. G. A. Webster and C. P. Sullivan: J. Inst. Metals, 95(1967), p. 138.

3. N. Nir (Kushnir), D. Eylon, and A. Rosen: 2(1971), p. 2237.

第8章
総　括

本論文は，繊維強化金属系複合材料の熱履歴の影響と熱サイクリング変形に関して基礎的研究を行なったものである。すなわち，W/Cu複合材料と$Al-Al_3Ni$共晶複合材料を用い，熱履歴の複合材料に及ぼす影響，くり返し加熱冷却が複合材料に及ぼす影響について調べ，今まで知られなかった複合材料の熱サイクリング変形を明らかにし，さらにその原因と機構について解明を試みたものである。本研究で得られた結果は次の様に要約される。

第1章では，繊維強化金属系複合材料の熱履歴および熱疲労問題について，概観し，本研究の目的と意義を述べた。

第2章では，熱履歴により生ずる熱応力の機械的性質に及ぼす影響を繊維配列状態に基ずき，$Al-Al_3Ni$共晶合金および一方向凝固材料の熱膨張試験および引張試験を行ない調べた。その結果，繊維の一方向整列した試料では，熱応力によりマトリックス中に巨視的塑性歪が存在する。このため一定温度において2つの異なる残留応力（熱応力）状態が存在する。複合材料における熱膨張挙動，および熱履歴による機械的変形挙動の相違は，この2つの異なる熱応力状態が存在することに起因していることが明らかになった。一方無秩序配列の試料では，巨視的に等方性物体であるために，熱応力による巨視的塑性歪は存在しえない。このため，一定温度では唯一の熱応力状態しかありえず，熱履歴の影響は認められない。以上の結論は本研究で用いた試料における繊維形状（直径1μm，繊維間隔3μm）程度においては十分に意味あるものであると考えられる。

第3章では，低温域（0.5T_m以下；T_m：マトリックスの融点）と高温域（0.5T_m以上）の2種類の熱サイクリングを行ない，W/Cu複合材料を用いて温度域の相違に基ずく熱サイクリングの複合材料に及ぼす影響を調べた。低温域熱サイクリングにより複合材料のマトリックスは加工硬化を示し，このため定応力くり返し試験により生ずる残留歪量は，十分に焼鈍した試料の場合よりも少なくなった。一方高温域熱サイクリングの場合には，マトリックスの回復により加工硬化が生ぜず，このため定応力くり返し試験による挙動は十分

に焼鈍した試料と一致したものであった。高温域熱サイクリングでのマトリックスの回復は，マトリックスに再結晶が生じていることから明らかとなった。さらに，高温域熱サイクリングにおいて，マトリックスの回復による応力緩和の他にW/Cu界面がすべることにより応力緩和する現象のあることを見い出した。

第4章では，繊維強化金属系複合材料の熱サイクリングによって生ずる寸法変化について，界面接着の極めて良好とされているW繊維/Cu複合材料を用いて，473Kと1073K（マトリックスの融点に対して0.35Tmと0.8Tm）の温度域で約5000回までの熱サイクリングを行ない調べた。熱サイクリングした試料には，繊維軸に沿ってマトリックスの伸長が認められた。さらにこの伸長量は熱サイクル数の増加とともに増大するものであった。この異常な伸長現象は，強化相とマトリックス間の熱膨張係数の相違により生ずる内部応力を，高温において界面で粘性的なすべりが生ずることにより緩和するものと仮定した一次元モデルにより，現象論的に説明された。

第5章では，W/Cu複合材料における熱サイクリング変形の原因となる界面すべりについて，熱サイクリングに伴なう界面の組織変化を調べた。0.35Tmと0.8Tmの温度域でW/Cu複合材料を熱サイクリングすると，W/Cu界面のマトリックス部に，10μm程度の楕円形状をしたボイドが形成される。このボイド量は，熱サイクル数の増加とともに増大し，合体して界面接着面積の減少を招くことが明らかとなった。さらにボイド形成に伴なう界面接着力の劣化を明らかとするために，引張試験および繊維破断挙動のAE測定を行ない，界面ボイド量と引張変形挙動の関連について調べた。熱サイクリング後の試料の引張変形挙動は，繊維破断による応力低下量の増大，繊維破断総数の減少，複合材料の破断歪の減少，が認められた。熱サイクリング後の試料破断面には，著しい繊維の引き抜けが認められた。これらの諸結果から，熱サイクリングに起因した界面でのボイド形成により接着面積が減少するため，界面での伝達力が劣化することが明らかとなった。さらに熱サイクリング変形

界面すべりは，ボイド形成による界面での荷重伝達能力の低下に伴ない，容易なものとなると説明した。界面でのボイド形成を考慮して第4章で用いた一次元モデルを修正し，熱サイクル数の増加に伴なう伸び量の増大がボイド形成を考慮することにより説明できることを示した。

第6章では，$Al-Al_3Ni$共晶一方向凝固材（共晶複合材料）の熱サイクリングによる試料形状変化，すなわち凝固軸に垂直な断面および凝固軸方向の変化について，光学顕微鏡，走査電顕を用いて組織観察を行ない内部組織との対応を，また熱サイクリングに伴なう寸法変化を詳細に調べ，以上の事柄を明らかとした。共晶複合材料の熱サイクリングによる横断面（凝固軸に垂直方向）の形状変化は，微細組織の異方性に関係する。すなわち，セル状組織を有する試料の形状変化は，セルの長軸方向に伸長し，短軸方向に縮少するものである。また板状Al_3Niの組織では，このAl_3Niと平行にAlマトリックスが伸長し，これと垂直な方向に縮少する変形となる。セル状組織を有する試料の形状変化が他の2つの組織のものに比べて最も少ない。このためセル状組織を有する試料は，熱サイクリング変形を抑制するという点で，極めて有効である。

第7章では，$Al-Al_3Ni$共晶複合材料の荷重付加状態下における熱サイクリング変形について調べた。これは，たとえばタービンブレード材料が常に遠心力の付加状態下で使用されることを想定したものである。公称応力10MPa負荷状態下での熱サイクリング（$0.5T_m$ー$0.8T_m$）による試料のクリープ速度は，熱サイクリングの最高温度で一定保持した試料のクリープ速度よりも著しく増大した。この結果は，一般耐熱材料による同様な実験から得られた結果とは相反しており，複合材料のタービンブレード材料への適用にとって，極めて重大な問題となる。1サイクル当たりの伸び量，試料の破断歪は，熱サイクリングの最高温度での保持時間の増加に伴ない，減少した。

本研究では，今まで知られなかった複合材料の熱サイクリング変形を明らかとし，さらにその変形機構について考察した。複合材料にこの様な熱サイクリング変形があることは，複合材料の実用化にとってまた新たな障害となると考

えられる。本研究においては，主としてモデル材料につき，複合材料の実用化にとって特に障害となる現象を強調して調べたが，さらに複雑な実用材料を開発するにあたって熱サイクリングによる変形の抑制法について基礎的知見を得ることが出来たものと考える。

謝辞

本研究を行なうにあたり，東京工業大学精密工学研究所の梅川荘吉教授には終始変らぬ温かい御指導を賜わった。先生の常に工学的見地に立脚した大局的な物の見方は，狭い視野に陥いることから免がれ，今後の私の研究者としての思想に多大な影響を与えられた。さらに東京工業大学精密工学研究所の鈴木朝夫助教授，並びに東京工業大学金属工学科の布村成具助教授には，温かい御助言と叱咤激励を賜わった。鈴木先生の広範囲にわたる教訓は，私にとって得るところの多いものであった。さらに布村先生の温厚な励ましは私にとって心の支えとなった。また梅川研究室助手の若島健司博士には，大学院入学以来常に変らぬ情熱で御指導を賜わった。同助手の実験，研究に対する態度は常に私の模範であり，その厳密な思考過程は今後の私にとってかけがえのないものとなった。また梅川研究室助手の山本襄博士には，多くの励ましと技術的助言を賜わった。さらに，布村研究室助手の肥後矢吉博士には，実験上適切な助言を賜わった。鈴木研究室技官の大矢義博氏には，実験上適切な数多くの助言を頂き，さらに大学院生活を有意義なものにして頂いた。以上の方々に心より謝意を表する。

本研究は多くの方々の協力より成り立っている。第4章に関しては，現日産自動車株式会社の栗原信誠氏に実験上御協力頂いた。第5章のボイドの発見に関しては，現東京芝浦電気の高橋玲樹氏の貢献による所大である。さらにAE測定に関しては，布村成具助教授が快くAE装置を提供して下さった。また，高島和希氏は熱意をもって測定に協力された。第6章の熱サイクリングによる組織変化に関しては，現日本オイルシールの丸山野守氏の努力による所が極めて大であった。7章の実験に関しては，田辺孝治氏の精力的な努力による所が多い。以上の方々の御協力に感謝を表する。

また本論文をまとめるに当たり多くの方々の御協力を賜わった。まず4，6，7章の清書を田辺孝治氏にして頂いた。さらに，1，2章は井岡郁夫氏に，3，8章は現三菱金属株式会社の野口修身氏，5章は高橋玲樹氏にお願いした。

この方々の親身となった御協力に心からの感謝を表する。さらに実験，その他本論文の作製に関して常に協力をおしまず御尽力下さった吉沢広喜氏ならびに李智煥氏に心からの謝意を表する。

また，写真，図面の作製に関して鶴田広海氏，藤田明次氏，土肥義治氏の多大な御協力を賜わった。

最後に，私をとりまく布村，鈴木両研究室の多くの方々の常に変らぬ友情と温かい励ましは常に私の心の支えであった。

1979. 12. 10.　915号室にて

依田眞一