粉末缶押出による VGCF 強化アルミニウム基複合材料の 作製とその強化機構の検討

小川 文男*・増田 千利*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 63, No. 10 (2013), 350–357
© 2013 The Japan Institute of Light Metals

Fabrication of VGCF reinforced aluminum matrix composites by powder can extrusion and investigation of their reinforcing mechanism

Fumio OGAWA* and Chitoshi MASUDA*

Aluminum matrix composites reinforced by vapor grown carbon fibers (VGCF) were fabricated by powder can extrusion. Extrusion ratio was 9 or 16. Temperature and heating duration were changed to investigate the effect of extrusion condition on properties of composites. Measurement of micro-Vickers hardness, tensile strength was conducted and microstructure such as VGCF orientation was characterized. When extrusion temperature was higher or when heating duration was longer, mechanical strength was lower, but fracture strain was higher. In addition, reinforcing efficiency to aluminum was higher for longer heating duration and higher extrusion ratio, due to improved VGCF orientation. Strength was modeled considering load bearing by VGCF, VGCF orientation, work hardening of matrix due to thermal expansion mismatch of VGCF and aluminum and Orowan looping mechanism. From those results and the observation of aluminum grain in composites, reinforcing mechanism of VGCF reinforced composites was discussed.

(Received June 10, 2013 Accepted July 28, 2013)

Keywords: Vapor grown carbon fiber, aluminum matrix composites, powder can extrusion, microstructure, reinforcing mechanism

1. 緒 言

気相成長炭素繊維 (VGCF)¹⁾ およびそれに類似した構造を持つ多層カーボンナノチューブ (多層CNT) でアルミニウム (Al) を強化した複合材料 (CNT強化Al複合材料) は非常に軽量で高い強度、延性、熱伝導率が期待できる。このため、近年、高圧鋳造法、強化材の表面処理法、粉末冶金法による方法などさまざまな作製法が研究されている^{2)~13)}。

複合材料の工業的な利用という観点では比較的簡易なプロセスで優れた性能を有する複合材料を大量に作製する方法が望まれる。粉末冶金法はAl溶湯とCNTの濡れ⁶⁾の影響を受けることがなく、また、CNTの含有率やAl結晶などの組織を比較的に制御しやすい。これまでにさまざまな研究がなされ、ボールミルによりAlとCNTを混合して得られた粉末を焼結、あるいは押出、圧延加工することにより複合材料を作製する手法が確立されている^{8),9),11),13)}。一方、優れた性能を有する複合材料を作製して、その適用範囲を拡大するためには機械的性質、物理的性質の発現機構、すなわち強化機構を明確にすることが重要である。複合材料の機械的性質、物理的性質は強化材の形状、配向、空間分布、母材金属の結晶といった微視組織の影響を強く受ける。材料の微視組織はその作製プロセスに強く支配されているために、優れた複合材料

を作製するとともにその適用範囲を拡大するためには、(1) 材料作製法と微視組織の関係を明らかにする、(2) 組織と機械的性質、物理的性質の関係を明確にすることが必要であるとされている^{14)~18)}。

複合材料の機械的性質については過去に多くの報告がなされている。ChoiらはCNTとAlの混合粉末を銅管に真空封入して減面率12%の熱間圧延を27回行い、複合材料を作製した¹¹⁾。CNTがAlとの界面を介して応力を分担するとしたKelly-Tysonモデルにより求めた値と引張強さを比較した結果、よい一致を示した。これは加工により材料内の気孔が低減されるとともに、CNTの配向が加工方向に一方向に揃ったためであるとしている。一方、Georgeら¹²⁾はCNTとAlの混合粉末を焼結して作製した複合材料を押出加工して引張強さを測定し、理論値と比較した。その結果、CNTによるAlの強化は、(1) CNTによる応力分担、(2) CNTとAlの熱膨張係数差のために作製時 (冷却時) に導入された転位によるAlの加工硬化、(3) オロワン機構といった複数の強化機構によることを示唆している。これはChoiらの報告と相反するが、作製法が異なるためにCNTの配向、結晶組織なども異なっていると考えられ、引張強さを単純に比較できるものではない。

CNT強化Al複合材料において上記の (1), (2) を明らかに

* 早稲田大学各務記念材料技術研究所 (〒169-0051 東京都新宿区西早稲田2-8-26)。Kagami Memorial Institute for Materials Science & Technology, Waseda University (2-8-26 Nishi-Waseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0051). E-mail: f.ogawa@akane.waseda.jp

するために、まずは、作製した複合材料についてCNT長さ、配向、空間分布、Alの結晶粒径といった微視組織の詳細な観察、定量化を行い、作製条件、機械的性質、物理的性質との適切な関連付けを行うことが重要であると考えられる。

本研究では比較的繊維径の大きいVGCFを用いて複合材料の作製条件とその特性の関係について検討した。まず、ボールミルでAlとVGCFを混合して混合後のVGCF長さ、Al結晶粒径を評価した。次に、混合粉末をAl容器に封入し、粉末缶押出により複合材料を作製した。その際、押出温度、速度、押出比などを变化させた材料を作製し、それぞれの硬さ、引張強さを測定して作製条件による違いを検討した。また、VGCF配向などの微視組織の定量化を行って、材料性能との関係について検討した。また、その結果を強度予測理論と比較することで複合材料の強化機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 AlとVGCFの混合

気相成長炭素繊維VGCF (昭和電工) とAl粉末 (高純度化学研究所; 純度99.8%) を遊星ボールミル (Fritsch; Pulverisette5) で機械的に混合した。Table 1にAl, VGCFの寸法、機械的性質¹⁹⁾を示す。ただし、Alについてはバルク材の性質を示してある。Al粉末とVGCFを合計で40gになるように秤量し、ステンレス製容器にステンレス製ボールとともに装入した。VGCF体積含有率は0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5%とした。粉末にはミリング助剤としてステアリン酸 ($C_{17}H_{35}COOH$) を0.6g添加した。また、ステンレスボールと混合粉末の重量比は20:1とした。混合条件は回転数200rpm、混合時間3hとした。ただし、混合はアルゴン雰囲気で行い、20min混合を行った後、40min空冷するというサイクルを繰返した。混合終了後に走査型電子顕微鏡 (SEM) で粉末の形態、表面の性状を観察した。また、エポキシ樹脂に粉末を樹脂埋めして、研磨し、硝酸水溶液で腐食して粉末の内部の観察を行った。また、X線回折 (XRD) により粉末中のAl結晶粒径を測定した¹⁰⁾。ただし、標準試料には真空雰囲気中で500°C 10h熱処理したAl粉末を用いた。

2.2 粉末缶押出による複合材料の作製

粉末缶押出¹³⁾により複合材料を作製した。粉末をA1050製の缶に真空封入してビレットとした。ただし、A1050製の缶は外径40mm、内径24mm、高さ40mmあるいは外径50mm、内径34mm、高さ35mmである。缶に粉末を挿入した後、放電プラズマ焼結装置 (SPS シンテックス) を用いて真空引きを行い、荷重を負荷して粉末を圧密した。このプロセスを3回に分けて行い、最後に高圧を負荷してふたをした。この缶を旋盤で直径30mm (40mmから30mm) あるいは40mm (50mmから40mm) に切削したのち、ダイス半角60°のコニカルダイスを用いて温間で直径10mmへと押出加工した。Table 2に押出加工条件を示す。

低温では加工中に材料の割れが生じやすく、押出速度は低いことが好ましいため、500°Cでは2mm/minとした。ただし、500°CではVGCF含有率1%, 3%の複合材料のみの作製を行った。一方、550°Cでは温度が高く流動性に優れ、加工しやすいために押出速度をより速い20mm/minとした。押出温度に到達したのちに30min加熱保持して押出加工した。ただし、押出比16については押出比が高く、かつ押出速度が速

Table 1 Properties of aluminum and VGCF.

Property	Aluminum	VGCF
Geometry (μm)	Average diameter 30	Average diameter 0.15 Average length 15
Density (Mg/m^3)	2.7	2
Young's modulus (GPa)	76.0	516.5
Tensile strength (MPa)	100	3100 ¹⁹⁾
Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	23.6 ¹²⁾	4.0

Table 2 Extrusion condition.

Extrusion condition No.	Extrusion temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Extrusion ratio R	Ram speed (mm/min)	Heating duration (h)
1	500	9	2	0.5
2	500	16	2	0.5
3	550	9	20	0.5
4	550	16	20	1.5

いたために押出荷重が非常に高い値となって割れが発生しやすくなる。押出比16では割れの発生を防ぐために押出温度に到達した後に1h30min加熱保持してから押出加工した。

2.3 機械的性質の評価

複合材料を厚さ3mmに切断、研磨した後、マイクロビッカース硬さを測定した。硬さ測定の荷重は0.5kgfとした。また、複合材料を旋盤により切削加工し、丸棒試験片を作製して引張強さを測定した。ひずみは箔超大ひずみゲージ (共和電業) を標点間に接着して測定した。引張試験は引張速さ0.5mm/minで行った。

2.4 複合材料組織の観察と定量化

複合材料を厚さ1.5mmの半月形に切断した後、鏡面研磨を行って、クロスセクションポリリッシャ (CP: 日本電子) で表面仕上げした。これを電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM: 日本電子) で観察し、Al結晶粒を調査した。また、VGCFの配向を測定した。複合材料を厚さ3mmの半月形に切断して、鏡面研磨を行ったのち、硝酸で腐食してVGCFを露出させた。露出したVGCFの押出方向に対する角度を測定し、VGCFの配向角分布を算出した。観察本数は250本を目安とした。

3. 実験結果

3.1 混合粉末の観察

Fig. 1にボールミルしたAlおよびVGCF含有率3%の粉末の形状のSEM像、3%の粉末内部の観察結果を示す。Alは混合により粉末粒径が大きくなっており、そのばらつきも大きくなっていった。一方、VGCFを添加した粉末では総合的に粒径は小さくなり、粒径のばらつきも小さくなっていった。また、粉末内部の観察結果から内部にVGCFが取込まれていることが確かめられた。VGCFはほぼ元の形状をとどめており、比較的分散された状態であった。さらに、腐食時に遊離したVGCFの平均長さを測定したところ約6 μm であった。Table 3にAlの結晶粒径をVGCF含有率ごとに整理した結果を示す。VGCF含有率3%までは多少実験誤差があるものの結晶

Fig. 1 SEM image of ball-milled powder (a) pure Al, (b) VGCF 3.0 vol% powder, (c) inside VGCF 3.0 vol% powder.

Table 3 Al grain size in milled powders.

VGCF volume fraction (%)	0	0.5	1	2	3	4	5
Al Grain size (nm)	87.4	88.8	89.5	78.7	80.4	103.7	95.6

Fig. 2 Relative density of composites.

粒径はほぼ近い値であり、平均粒径85 nmであった。一方、4%、5%では103.7 nm、95.6 nmであり、結晶粒径は大きくなっていた。これはVGCF含有率が増加したことによってVGCFの切断、分散に費やされるエネルギーが増加し、Al結晶粒の微細化が抑制されたためと考えられる。

3.2 複合材料の機械的性質の評価および組織観察結果

3.2.1 機械的性質

まず、Fig. 2に条件2, 3, 4で作製された複合材料の密度を示す。条件2は最も密度が低く、特にVGCF含有率3%では95.9%と著しく低い値だった。条件3は2と比べて押出温度が高いため密度は全体的に高くなっている。VGCF含有率が高いほど密度が高くなっているが、これはVGCFの添加量が多いほど混合粉末の粒径が小さくなったためであると考えられる。条件4で作製された複合材料は密度が総合的に最も高いが、これは加熱保持時間が長いこと粉末の流動性がよく、押出加工により緻密な複合材料が作製できたためである。

Fig. 3に硬さの測定結果を示す。550°Cで作製した材料は押出比9、押出比16ともに500°Cと比較して総合的に硬さが高かった。押出比16は押出比9よりも硬さが低いが、この理由としては押出加工までの保持時間が長いこと結晶組織の粗大化が起きたことが挙げられる。

Fig. 4に条件2で作製した複合材料の公称応力-公称ひずみ線図を示す。VGCF含有率1%と比較して3%では破断ひずみが極めて低く、また強度向上もほとんど見られない。ただ

Fig. 3 Micro-Vickers hardness of composites.

し、1%では弾性域のひずみは正確に測定できなかった。3%で強度向上がほとんど見られず、破断ひずみが低くなった理由として押出温度が低いこと、粉末間の接合が十分でなく、内部欠陥が多く存在したことが考えられる。Fig. 5に条件3で作製した複合材料の公称応力-公称ひずみ線図を示す。図中にはボールミルによる混合を行わずに押出加工したAl（以下、A_Alと記す）およびボールミルで混合を行ってから押出加工したAl（以下、B_Alと記す）の応力-ひずみ線図も示してある。ボールミルでの混合によりAlの引張強さは約3倍に向上している。逆に、破断ひずみは著しく低下している。これは結晶粒が微細化されたためである。VGCF含有率0.5%、1.0%では破断ひずみは平均18.5%、13.5%と非常に高く、0.5%ではA_Alの平均破断ひずみ18.9%に匹敵する値だった。また、0.5%、1.0%では材料に絞りが生じていた。一方、1.5%以上では破断ひずみは急激に低下した。引張強さは4%で最大だった。500°Cで作製した複合材料（Fig. 4）と比較すると、引張強さはやや低いものの、破断ひずみは総合的に高くなっていた。これは加熱温度が高いために粉末間の接合、VGCFの配向が改善されたためであると考察される。

Fig. 6に条件4で作製した材料の公称応力-公称ひずみ線図を示す。Fig. 5と比較して押出比はより高いが、加熱保持時間が長いこと引張強さは全体的に低くなった。これは硬さと同様の傾向である。引張強さはVGCF体積含有率3%が最も高かった。Fig. 5と比較してVGCF含有率が高い領域においても総合的に破断ひずみは高い値となっていた。

Fig. 7にそれぞれの材料のヤング率をまとめた結果を、Fig. 8に引張強さと破断ひずみをまとめた結果を示す。ただし、Fig. 7の理論線は以下の式²⁰⁾を用いて算出したものである。

$$E_c = V_f E_f \left(1 - \frac{\tanh(ns)}{ns} \right) + (1 - V_f) E_m \quad (1a)$$

$$n = \left[\frac{2E_m}{E_f(1 + \nu_m) \ln(1/V_f)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1b)$$

V_f , E_f はVGCFの体積含有率、ヤング率、 s はVGCFのアスペクト比、 E_m はAlのヤング率、 ν_m はポアソン比である。550°Cでは押出比9、16とも多少の実験誤差はあるものの、2%までは理論値とよい一致を示した。押出比9ではVGCF含有率

Fig. 4 Stress-strain curve of composites extruded at extrusion condition 2 (500°C R16 Heating duration 0.5 h).

Fig. 5 Stress-strain curve of composites extruded at extrusion condition 3 (550°C R9 20 mm/min Heating duration 0.5 h).

Fig. 6 Stress-strain curve of composites extruded at extrusion condition 4 (550°C R16 20 mm/min Heating duration 1.5 h).

Fig. 7 Young's modulus of composites.

Fig. 8 Tensile strength and fracture strain of composites.

Fig. 9 Yield strength of composites.

4%以上ではヤング率は著しく低下した。一方で、押出比16ではVGCF含有率3%でわずかに押出比9よりも低いものの、5%においてもヤング率は低下していない。500°Cではヤング率は理論値よりもかなり低い値となっており、材料内に気孔が多く存在する、あるいはVGCFの配向が他の条件ほどそろっていないことを示唆している。次に、Fig. 8について述べる。500°Cで作製した複合材料はVGCF含有率1%では他の条件に比較して最も強度が高い一方、破断ひずみは最も低い。さらに、3%においても破断ひずみは全材料作製条件中で最も低くなっている。550°Cで作製した複合材料では押出比9が押出比16に対して総合的に引張強さが高い結果となった。一方、押出比16では強度は低いものの総合的に破断ひずみは高い。以上から、本研究で作製した材料では引張強さと破断ひずみはお互いに両立せず、引きかえの関係にあることがわかった。次に、550°Cで作製した複合材料について降伏応力を算出した結果をFig. 9に示す。ただし、Fig. 5, Fig. 6においては明確な降伏点はみられないことから、0.2%耐力を求めて降伏応力とした。押出比16では押出比9よりも降伏応力は総合的に低いが、Al母材に対する強化効率は高い結果となった。

3.2.2 破面の観察結果

Fig. 10に条件2で作製したVGCF含有率1%, 3%の複合材料の破面を示す。1%ではFig. 10(a)の破線で囲むようにVGCFが破断した箇所が多く見られ、そのまわりにディンプルが形成されていた。一方で、より低倍で観察するとFig. 10(b)の矢印で示すAl粒子が抜けたような穴およびそのままだの形状で残存している粒子が多く観察された。加工温度が低いために粉末同士が十分に接合せず、破壊の起点になって

Fig. 10 Fracture surface of composites extruded at condition 2 (500°C R16 2 mm/min Heating duration: 0.5 h).

(a), (b) VGCF 1 vol%, (c), (d) VGCF 3 vol%. White dashed lines show broken VGCF and white arrows indicate aluminum particles that remain on the fracture surface or holes from which aluminum particles pulled out. And black dashed lines show VGCF oriented perpendicular to extrusion direction and VGCF pulled out from fracture surface.

いる。粉末同士が十分接合している箇所においては応力分担が高く、VGCFの破断が多く観察されるが、そうでない箇所においてはAl粒子間のはく離、抜けが起きる。このために複合材料の破断ひずみは低くなったと考えられる。3%においてはFig. 10(c)の白い破線で囲まれたようにVGCFが破断

Fig. 11 Fracture surface of composites extruded at condition 3 (550°C R9 20 mm/min Heating duration: 0.5 h).

(a) VGCF 0.5 vol%, (b) VGCF 1.5 vol%, (c), (d) VGCF 3 vol%. Black dashed line indicates VGCF oriented perpendicular to extrusion direction. And black arrows show holes from which aluminum particles pulled out.

した箇所と黒い破線で囲まれたようにVGCFが引抜けたり、引張方向に垂直にVGCFが配向している箇所が同時に観察される。また、Fig. 10(d) 内の矢印で示すようにAl粒子が抜けた穴が観察された。これらが3%において破断ひずみが非常に低くなった要因である。

次に、Fig. 11に条件3で作製した複合材料の破面を示す。Fig. 11(a)は破面の凹凸が激しく、延性に富む破面である。また、VGCFの破断に伴うディンプルが多く観察され、VGCFの引抜けはほとんどみられない。VGCF含有率1.5%の破面(Fig. 11(b))では0.5%と同様にVGCFの破断、それに伴い形成されたディンプルが観察される。一方で、矢印で示すように粒子が抜けた穴や、黒い破線で囲まれたようにVGCFが引張方向に垂直に配向している箇所も観察された。3%ではFig. 11(c)のように粒子が抜けたり、はく離している箇所が観察される一方で、Fig. 11(d)のようにVGCFが引張方向に配向し、破断している箇所も多く観察された。550°C押出比9の条件で作製された複合材料では500°C押出比16と比較するとVGCF含有率が低い範囲では空隙が低減されていることが明らかになった。一方で、VGCF含有率が高いと(Fig. 11(c))依然として粒子間の接合が不十分だった。本稿では図は省略するが、XRDの結果、500°Cで作製した複合材料では炭化アルミニウム(Al_4C_3)のピークがまったく観察されないのに対し、550°Cではほぼすべての含有率で検出されていた。これまでの研究でCNT表面に析出、形成された Al_4C_3 の存在によってAlとCNTの界面強度が改善されるとの報告がなされている⁴⁾。本研究においても550°CではVGCFの引抜けがほとんど観察されず、VGCFの破断が多く観察されたのは Al_4C_3 が形成されたことと関係があると考えられる。

Fig. 12に条件4で作製した複合材料の代表的な破面を示す。VGCF含有率1.5%ではFig. 12(a)に示すように550°C押出比9に比較して、破面の凹凸が激しく、VGCFの破断およ

Fig. 12 Fracture surface of composites extruded at condition 4 (550°C R16 20 mm/min Heating duration: 1.5 h). (a), (b) VGCF 1.5 vol%, (c), (d) VGCF 3 vol%.

びその周りに形成されたディンプルが非常に多く観察された。また、Al粒子が抜けた、あるいははく離したあとはほとんど見られなかった。より高倍の観察結果であるFig. 12(b)では破面にそって引延ばされたディンプルが観察され、非常に延性に富んでいる。3%でも550°C押出比9と比較すると粒子の抜け、はく離はまったく観察されず、やはり延性的な破面であった。

3.2.2 VGCFの配向評価

Fig. 13に代表的なVGCF配向のSEM観察結果および観察結果をもとに算出した配向角分布を示す。VGCFの配向の観察、配向角分布の算出を各押出条件、VGCF含有率について行い、その結果をもとに以下の繊維配向を考慮した複合材料の強度予測理論であるFukuda-Chouのモデル²¹⁾における配向係数 C_0 を算出した。ただし、Fukuda-Chouモデルは配向係数 C_0 を1とすることで短繊維が完全に一方向に並んだとするKelly-Tysonモデル²²⁾へと帰着する。

$$\sigma_L = V_f \sigma_f F\left(\frac{l_c}{l}\right) C_0 + (1 - V_f) \sigma_m \quad (2a)$$

$$F\left(\frac{l_c}{l}\right) = \begin{cases} 1 - \frac{l_c}{2l} & (l > l_c) \\ \frac{l}{2l_c} & (l < l_c) \end{cases} \quad (2b)$$

$$C_0 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} g(\theta) \cos \theta d\theta \int_0^{\theta_0} g(\theta) \cos^3 \theta d\theta \times \int_0^{\theta_0} \left(1 - \frac{\beta}{\cos \theta}\right) g(\theta) d\theta \quad (2c)$$

ただし、 σ_f はVGCFの強度、 l, l_c はVGCFの長さ、臨界長さ、 $g(\theta)$ は配向角分布である。Fig. 14に各押出条件、VGCF含有率における配向係数 C_0 を示す。

条件2では配向係数 C_0 は他の条件と比較して低い値を示していて、配向が最も揃っていない。さらに、VGCF含有率3%では1%と比べて配向係数は大きく低下していた。3.2.1

Fig. 13 Orientation of VGCF in VGCF 1.0 vol% composites extruded at condition3 (550°C R9 20 mm/min Heating duration: 0.5 h). (a) etched surface, (b) orientation distribution.

Fig. 14 Orientation factor of composites.

項で述べた引張強さがほとんど向上しなかったのはこのためである。条件3では条件2 (500°C 押出比 16) と比べて C_0 は総合的に向上していた。 C_0 は 2% でいったん低下し, 3, 4% で再び増加した。VGCF 含有率が変化することにより粉末の寸法以外に形状や VGCF の分布状態が変化することなどが考えられるが, 正確な理由は明らかになっていない。条件4では条件3と比較してより配向が揃っており, これが条件4において降伏応力の強化効率が高くなった一つの要因であると考えられる。ただし, VGCF 含有率 4% では C_0 は大きく低下していた。本稿では省略するが 4% の複合材料の組織を観察した結果, 小さな割れが多く見られ, 押出比は高いものの, 母材の割れが支配的になって配向はあまり揃っていなかった。

4. 考 察

4.1 強化機構の検討

VGCF による Al の強化機構を明らかにするために強度と降伏応力について理論的な予測を行った。複数のモデルによる予測を行い, 複合材料の強化機構について検討した。短繊維が完全に一方向に並んだとする Kelly-Tyson モデル, VGCF の配向を考慮した Fukuda-Chou モデル (式 (2)) による予測を行った。ただし, 上記の 2 つのモデルでは VGCF による応力分担のみを考慮しており, Al と VGCF の熱膨張係数差により材料作製時 (冷却時) に Al 母材に残留した転位による加工硬化, VGCF による転位のピン止め (オロワン機構) の効

果^{23),24)} が考慮されていない。さらに, Al と VGCF の界面の完全接着を仮定しており, 界面はく離の発生, 進展についても考慮されていない。以下に Al と VGCF の熱膨張係数差により作製時に残留した転位による加工硬化およびオロワン機構について述べる。Al と VGCF の熱膨張係数差により母材に導入される転位の密度 ρ は式 (3) で表され, 転位による複合材料の強度増分は式 (4) で表される。

$$\rho = 4V_f \epsilon / (bD(1 - V_f)) \quad (3a)$$

$$\epsilon = \Delta \alpha_{CTE} \times \Delta T \quad (3b)$$

$$\Delta \sigma_{thermal} = \alpha \mu \rho^{\frac{1}{2}} b \quad (4)$$

ここで, ϵ は冷却時に発生する残留ひずみ, b は Al のバーガスベクトルの大きさ (0.283 nm), D は VGCF の直径, $\Delta \alpha_{CTE}$ は Al と VGCF の熱膨張係数差, ΔT は押出加工温度と常温 (25°C) の温度差である。また, α は係数であり, 本研究では 1.25 を用いた。

次に, オロワン機構による強度増分を式 (5) に示す。

$$\Delta \sigma_{Orowan} = \frac{0.8 G_m b M}{L_p} \quad (5a)$$

$$L_p = \sqrt{\frac{\pi D^2}{2 V_f}} \quad (5b)$$

ただし, G_m は Al のせん断ヤング率, L_p は強化材間の距離, M は Taylor 因子であり, 本研究では 3 を用いた。式 (2) の VGCF 配向を考慮したモデルに式 (4), (5) の応力増分を考慮した式 (6) による強度, 降伏応力の予測も行っており, 実験結果と比較した。

$$\begin{aligned} & \sigma_{Load_orientation} + \Delta \sigma_{thermal} + \Delta \sigma_{Orowan} \\ &= V_f \sigma_f F \left(\frac{l_c}{l} \right) C_0 + (1 - V_f) \sigma_m + \alpha \mu \rho^{\frac{1}{2}} b + \frac{0.8 G_m b M}{L_p} \end{aligned} \quad (6)$$

Fig. 15 に降伏応力の実験結果と Kelly-Tyson モデル, 式 (2), (6) により求めた理論値の比較を行った結果を示す。ただし, 降伏応力は母材のそれで正規化した値を示してある。Kelly-Tyson モデル, 式 (2) による VGCF の応力分担のみを考慮した予測結果は実験結果を大きく下回っており, VGCF の応力

Fig. 15 Comparison of experimental result and theoretical prediction for composites extruded at 550°C. (a) normalized yield strength R9, (b) normalized yield strength R16.

分担以外の強化機構が存在することを示している。一方、材料作製時に母材に残留した転位による応力増分、オロワン機構（分散強化）を考慮した式（6）による理論値はVGCF/Al界面におけるはく離、材料内の製造欠陥を考慮していないため実験結果を上回るものの比較的近い値を示した。このことは上記の2つの強化機構の寄与が大きいことを示している。550°C押出比16で作製した複合材料の降伏応力と理論値は550°C押出比9で作製した複合材料のそれらと比べてよりよい一致を示しているが、この理由としては550°C押出比16で作製した複合材料の方が加工までの加熱保持時間が長くかつ押出比が高いために密度が高く緻密であることが挙げられる。ただし、VGCF含有率が高い領域（押出比9で3%以上、押出比16で4%以上）では双方とも実験値は理論値を大きく下回り、材料内の欠陥による影響が大きいことを示している。また、550°C押出比16で作製した複合材料は550°C押出比9で作製した複合材料よりも降伏応力の母材に対する強化効率が高いが、式（6）に実験的に測定した配向係数（Fig. 14）を考慮することで、強化効率の向上を説明することが出来た。今後の課題としては透過電子顕微鏡（TEM）により実際に転位ループを観察して材料内の転位密度を定量化すること²³⁾、その場観察により破壊過程を明らかにすること²⁵⁾が挙げられる。

4.2 複合材料におけるAl結晶構造の検討

前節の理論予測では母材の降伏応力、強度として同一の条件で作製したAlのそれらを用いており、Alと複合材料中の結晶構造が完全に同じであるという仮定に基づいていた。一方、VGCFを添加したことで押出加工時および冷却時にAlの

Fig. 16 FESEM image of composites extruded at condition 3 (550°C R9 20 mm/min Heating duration 0.5 h). (a), (b) Al with milling (B_Al), (c), (d) 0.5 vol% VGCF composites. White arrows indicate extrusion direction. White dashed lines indicate aluminum grains elongated along extrusion direction. And black arrows show VGCF in cross-section of composites.

結晶構造が変化することも予測される。実際に複合材料中のAlの結晶構造を観察、評価することは強化機構について検討するうえで重要である。本節では複合材料におけるAlの結晶構造を観察した結果について述べる。

Fig. 16に条件3（550°C押出比9）で作製したB_AlおよびVGCF含有率0.5%の複合材料の代表的なFESEM像を示す。図中の白矢印は押出方向を示している。まず、B_Al（Fig. 16(a), (b)）について述べる。B_Alでは白い破線で示すように、押出方向に伸長された結晶が多く観察された。また、Al結晶の寸法は大きくばらついていた。原料として用いた混合粉末の寸法がばらついていることから混合粉末と作製された複合材料の結晶粒径には相関があることが示唆される。また、結晶の長手方向は完全には押出方向に揃っておらず、押出方向に対して傾いている結晶も多く観察された。結晶粒の寸法を測定したところ、短径、長径の平均値はそれぞれ266.4 nm, 562.1 nmであった。次に、VGCF含有率0.5%の複合材料について述べる。Fig. 16(c), (d)中の黒矢印はVGCFを示している。Fig. 16(c)の結晶粒はFig. 16(a)に示したB_Alの結晶ほどではないが、押出方向に伸長された構造をしていた。また、Fig. 16(d)においてはVGCFの近傍の結晶ほど粒径が小さく、押出後の冷却過程で再結晶が生じたことを示唆している。また、VGCFが再結晶核の生成を促進した、あるいは再結晶粒の成長を抑制した可能性もあり²⁶⁾、この点については今後さらに研究を行う必要がある。寸法は短径、長径の平均値がそれぞれ243.2 nm, 401.3 nmであり、B_Alと比較してわずかに小さくなっていた。また、アスペクト比も小さくなっていた。さらに、寸法のばらつきを調べたところ、複合材料ではB_Alと比較して長径のばらつきが非常に小さくなっていた。Fig. 5, Fig. 8でB_Alの破断ひずみが6.7%であるのに対して、VGCF含有率0.5%の複合材料の破断ひずみは18.9%と大幅に向上していたが、これはVGCFを添加する

Table 4 Al grain size of Al and 0.5 vol% VGCF composites extruded at condition 3 (550°C R9 20mm/min Heating duration 0.5 h).

	Grain size Short axis (nm)	Grain size Longitudinal axis (nm)	Theoretical value σ_{Y1} (MPa)	Yield strength (MPa)
Al	266.4	562.1	146.2	247.1
0.5 vol% VGCF composite	243.2	401.3	151.7	281.4

ことにより結晶粒が変化していることと関係があると考えられる。B_{Al}とVGCF含有率0.5%の複合材料について短径の平均値を用いてHall-Petchの式¹¹⁾から降伏応力を算出した。その結果をTable 4に示す。

Table 4において実験値と理論値 σ_{Y1} には大きな差がみられた。過去の研究において強ひずみ加工されたAlおよび複合材料ではHall-Petch曲線の傾きが従来報告された係数とは異なることが報告されている^{27)~30)}。これは加工により導入された転位、結晶の方位差分布が考慮されていないためであると考えられ、これらを考慮して係数を修正するための理論も提案されている^{27),28),30)}。本研究ではボールミルによりAlとVGCFを混合した後、押出加工しており、複合材料の作製を通してAl結晶には巨大なひずみが負荷されている。本研究で作製した材料においても結晶粒径以外に、上述した加工による転位密度の上昇、結晶の方位差が複合材料中のAlの性質そして複合材料の強度に影響を及ぼしていると推測される。

本研究では押出加工により複合材料を作製して機械的性質を測定するとともに、VGCFの配向角の定量化、Al結晶構造の観察を行った。複合材料の強化機構の検討を行った結果、VGCFによる応力分担以外にMMC特有の金属組織による寄与が認められた。塑性加工による複合材料の加工、作製は強化材の配向を揃える効果があると同時に加工によってAl結晶の変化、転位の蓄積などが起こる複雑なプロセスであることが示唆された。複合材料の作製プロセスと機械的性質の関係そして強化機構を明らかにするためには塑性加工で変化した強化材の配向のほかに各加工法によるAl結晶の変化、母材の特性変化を適切に評価、考慮することが今後の課題であると考えられる。

5. 結 言

粉末缶押出により複合材料を作製して機械的性質を評価するとともに組織の観察を行った。さらに、作製条件とそれらの関係を調べ、複合材料の強化機構について検討した。その結果を以下にまとめる。

(1) 条件(押出温度、押出比、加熱時間)を変化させて複合材料を作製し、硬さ、引張強さを測定した。加工温度が低いと強度が高い一方、破断ひずみが低くなった。温度が低いと粉末間の接合が十分でなく粉末間の境界が破壊起点になること、加熱温度を高くし、加熱時間を長くすることで強度は下がるものの、欠陥が低減されて材料の延性は大きく改善することがわかった。

(2) VGCFの配向角分布を測定した結果、配向は完全には

揃っていないが、加工温度、加熱時間、押出比が高いほど配向は揃うことが確かめられた。配向角の分布、作製時に母材に残留した転位による強度増分、オロワン機構を考慮した強度予測と実験結果を比較した結果、比較的よい一致を示し、実験結果を説明することができた。また、複合材料におけるAl結晶を観察し、塑性加工による金属組織の変化という観点から強化機構について検討した。

最後になりましたが、本研究は文部科学省科学研究費補助金(課題番号:22560685)、また、2011年度三菱マテリアル-早稲田大学理工学術院包括協定研究助成、日本アルミニウム協会アルミニウム研究助成の助成を受けて行われたものです。ここに記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. Endo: Carbon, **39** (2001), 1287-1297.
- 2) G. Sasaki: Mat. Sci. Forum, 561-565 (2007), 729-732.
- 3) K. C. Chang, Z. F. Xu, K. Matsugi and G. Sasaki: Mater. Trans., **50** (2009), 1510-1518.
- 4) H. Kwon, D. H. Park, J. F. Silvain and A. Kawasaki: Compos. Sci. Technol., **70** (2010), 546-550.
- 5) S. R. Bakshi and A. Agarwal: Carbon, **49** (2011), 533-544.
- 6) H. Uozumi, K. Kobayashi, C. Masuda and M. Yoshida: Adv. Mater. Res., **15-17** (2007), 209-214.
- 7) L. Jiang, Z. Li, G. Fan, L. Cao and D. Zhang: Scr. Mater., **66** (2012), 331-334.
- 8) A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A. A. Gawad and P. Borah: Mater. Sci. Eng. A, **508** (2009), 167-173.
- 9) A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher and S. Lanka: Compos. Sci. Technol., **70** (2010), 2237-2241.
- 10) D. Poirier, R. Gauvin and R. A. L. Drew: Compos. Part A, **40** (2009), 1482-1489.
- 11) H. Choi, J. Shin, B. Min, J. Park and D. Bae: J. Mater. Res., **24** (2009), 2610-2616.
- 12) R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul and S. Yamdagni: Scr. Mater., **53** (2005), 1159-1163.
- 13) 結城潤一, 川崎 亮, 曲尾 章, 野口 徹, 別府潤一, 関 正幸: 粉体および粉末冶金, **54** (2007), 627-634.
- 14) T. Christman, A. Needleman, S. Nutt and S. Suresh: Mater. Sci. Eng., **A107** (1989), 49-61.
- 15) T. Christman and S. Suresh: Acta Metall., **36** (1988), 1691-1704.
- 16) J. N. Hall, J. W. Jones and A. Sachdev: Mater. Sci. Eng., **A183** (1994), 69-80.
- 17) J. E. Spowart and D. B. Miracle: Mater. Sci. Eng., **A357** (2003), 111-123.
- 18) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内 庸: 軽金属, **38** (1988), 633-639.
- 19) N. Hu, Y. Li, T. Nakamura, T. Katsumata, T. Koshikawa and M. Arai: Compos. Part B, **43** (2012), 3-9.
- 20) H. L. Cox: Br. J. Appl. Phys., **3** (1952), 72-79.
- 21) H. Fukuda and T-W. Chou: J. Mater. Sci., **17** (1982), 1003-1011.
- 22) A. Kelly and W. R. Tyson: J. Mech. Phys. Solid, **13** (1965), 329-350.
- 23) R. J. Arsenault and N. Shi: Mater. Sci. Eng., **81** (1986), 175-187.
- 24) Q. Li, A. Viereckl, C. A. Rottmair and R. F. Singer: Compos. Sci. Technol., **69** (2009), 1193-1199.
- 25) L. Qian, H. Toda, S. Morita, T. Kobayashi and Z-G. Wang: Mater. Trans., **46** (2005), 34-41.
- 26) 金武直行, 金子隆久, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **61** (1997), 1153-1159.
- 27) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji and N. Hansen: Acta Mater., **57** (2009), 4198-4208.
- 28) J. R. Bowen, P. B. Prangnell, D. J. Jensen and N. Hansen: Mater. Sci. Eng., **A387-389** (2004), 235-239.
- 29) H. Asgharzadeh, A. Simchi and H. S. Kim: Mater. Sci. Eng., **A528** (2011), 3981-3989.
- 30) T. D. Topping, B. Ahn, Y. Li, S. R. Nutt and E. J. Lavernia: Metall. Mater. Trans. A, **43A** (2012), 505-519.