研究論文

平織り SiC 連続繊維/ADC12アルミニウム合金
複合材料の引張特性河原 一郎*・中川 昌也*
青柳 成俊**・小島 陽***Tensile properties of ADC12 aluminum alloy
reinforced with woven SiC continuous fiberIchiro KAWAHARA*, Masaya NAKAGAWA*
Naritoshi AOYAGI** and Yo KOJIMA***

The tensile strength in parallel direction (parallel-TS) and in perpendicular direction (perpendicular-TS) to woven fiber surface of woven SiC continuous fiber reinforced aluminum alloy composites were investigated. The composites were fabricated by melt infiltration process using a die casting. Effect of fiber volume fraction (V_f), fiber orientation angle (θ), and a heat treatment temperature in vacuum on strength were also examined and discussed. Parallel-TSs of the all composites are superior to that of matrix metal. The fiber orientation angle affects the parallel-TS of composites. When orientation angle is over 30 degree, the parallel-TSs are significantly decreased. Perpendicular-TS under as-cast condition was approximately 12 MPa. Parallel-TS and perpendicular-TS in the composites with V_f 2%, $\theta=0$, gradually decreases at heat treatment temperature up to 350°C, however, in case of the heat treatment at 500°C, these strength significantly increases. The fiber pull-out was observed in fracture surface after tensile test in parallel direction under as-cast condition, and the fracture surface of specimen after heat treatment at 500°C tends to be flatter with less fiber pull out. It is considered that tensile strength in parallel direction depend on the matrix strength and that in perpendicular direction depend on the adhesive strength.

Keywords: woven SiC continuous fiber, tensile strength in parallel direction to woven surface, tensile strength in perpendicular direction to woven surface, ADC12 aluminum alloy, heat treatment temperature

(Received July 8, 1993)

1. 緒 言

連続繊維強化複合材料は高比強度、高比弾性率を特徴とする構造用先端複合材料である。従来から、種々の繊維とマトリクスを組合わせて複合材料が作製され、それらの高温特性、耐衝撃特性、耐酸化性、破壊機構等についての研究が行われてきた。たとえば、一方向配列型の

アルミニウム合金基複合材料では、強度に及ぼす引張軸と繊維の配向角の影響¹⁾や、複合材料の破壊過程²⁾などが報告されている。しかし、これら金属基複合材料の研究の多くは、一方向配列した繊維強化複合材料の特性に関する研究で、繊維の異なった配列形態をもつ金属基複合材料の特性についてはほとんど報告されていない。強化繊維の形態としては、連続繊維のほかフェルト状繊維

* 長岡技術科学大学大学院 (長岡市)。Graduate School, Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

** 長岡工業高等専門学校 (長岡市)。Department of Mechanical Engineering, Nagaoka National College of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

*** 長岡技術科学大学 (長岡市)。Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

Table 1 Chemical composition of ADC12 aluminum alloy (mass%)

Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	Sn	Al
2.44	10.19	0.79	0.73	0.25	0.28	0.12	0.016	bal.

Table 2 Characterization of SiC continuous fiber

filament diameter	15 μm
filament /yarn	500
ultimate tensile strength	3.23 GPa
elastic modulus	205.8 GPa
elongation	1.4%
density	2.55 g/cm ³
coefficient of thermal expansion	$3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
composition of elements (atomic ratio)	Si 1.00 C 1.29 O 0.38 H 0.10

維等があり、連続繊維は一方向繊維、二次元および三次元編み織り繊維に区別できる。編み織りされた連続繊維は、強化材プリフォームとしての使用が可能で^{3),4)}、その複合材料の強度特性は、マトリクスや繊維の強度とともに、繊維の形態が重要な因子となる。また、一方向連続繊維に比較して編み織り繊維は異方性を小さくできる利点があり、これらの繊維を使用した複合材料の強度特性を調べることは重要と考えられる。

本研究では、以上のことから平織りの SiC 連続繊維で強化したアルミニウム合金複合材料の強度特性と、それに及ぼす熱処理温度の影響を調査することを目的とした。強度特性は平織り繊維面に平行な方向と垂直な方向について評価した。

2. 実験方法

2.1 複合材料の作製

本実験には、強化繊維として平織りの SiC 連続繊維 (Nicalon, 日本カーボン製:有機けい素重合体のポリカルボシランから製造された連続繊維。以下、繊維と略記) を使用し、マトリクスとして ADC12 アルミニウム合金を使用した。ADC12 合金の化学組成を **Table 1** に示し、繊維の諸特性⁵⁾と化学組成を **Table 2** に示す。繊維は SiC を主成分とし SiC, SiO₂, C の超微粒子が緻密に結合した構造となっている⁶⁾。なお、繊維は受入れ状態においてはサイジング剤 (集束剤) が塗布してあるため、これを熱分解除去する目的で、あらかじめ真空中 750°C で 1 h の熱処理を施した。この温度は、繊維の開繊性あるいは酸化が問題にならないように決定した⁷⁾。熱処理後の SiC 繊維の外観を **Fig. 1** に示す。

Fig. 1 Appearance of the woven SiC continuous fiber (SEM).

(a) low magnification, (b) high magnification.

複合材料は、繊維を金型にはさんで固定し、熔融アルミニウム合金を加圧浸透させる方法で作製した。具体的には、ADC12 合金を黒鉛のつぼ中で溶解しておき、繊維をダイカスト機の金型にセットした後に通常のダイカスト操作により複合材料を作製した (このとき、平織り繊維 1 枚を複合化すると繊維体積率 V_f は約 2%, 繊維 2 枚重ねて複合化すると V_f は約 4%, 3 枚ならば V_f は約 6% となる)。なお、繊維は大気中 200°C の温度で予熱した。ダイカスト条件は溶湯温度 800°C, 射出速度 0.6 m/s, 加圧力 52.3 MPa, 加圧保持時間 20 s とした。製造した複合材料の V_f は、0, 2, 4, 6% の 4 種類である。 V_f 2% 複合材料については、引張軸に対する繊維の配向角度 (以下、単に配向角度と呼び θ で示す) の影響を調べる目的で、**Fig. 2** のように θ を 0, 15, 30, 45° とした試料も準備した。これ以外の試験はすべて $\theta=0^\circ$ とした。

2.2 試験方法

複合材料の引張特性は、繊維面に平行な方向 (以下、平行方向と呼ぶ) ならびに垂直な方向 (以下、垂直方向と呼ぶ) について、 V_f あるいは θ を変数として評価した。

平行方向の引張試験は、インストロン万能試験機を使用し、歪速度 $2.92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (クロスヘッドスピード 1 mm/min) で行った。このとき、引張試験は各条件について 3~5 本行い、その平均値を求めた。引張試験片の寸法は、直径 6.35 mm, 標点間距離 50.8 mm で ASTM 規格 (JIS H 5301) に準拠している。なお、平行方向の引張強さを、図中では parallel tensile strength または parallel-TS と表記する。一方、垂直方向の引張試験は、同様の試験機を使用してクロスヘッドスピード 1 mm/min で行った。なお、垂直方向の引張強さは、引張試験時の最大荷重をはさまれている繊維の平面面積で除した値と定義し、各条件で 5~10 本の平均値で示した。なお、これらの試料は引張試験片平行部から切出して、繊維面に対して垂直にねじを取付けて試験に供した。このとき、試料作製時のねじ孔加工による繊維とマトリクス間のはがれはないことを確認した。なお、垂直方向の引

Fig. 2 Schematic illustration of orientation angle of woven SiC continuous fiber in composites against tensile direction.
(a) $\theta=0^\circ$, (b) $\theta=15^\circ$, (c) $\theta=30^\circ$, (d) $\theta=45^\circ$.

張強さを、図中では perpendicular tensile strength または perpendicular-TS と表記する。

平行方向および垂直方向の引張強さに及ぼす熱処理温度の影響を調べた。試験片は代表として V_f 2%, $\theta=0^\circ$ の複合材料を使用し、熱処理温度は100, 200, 300, 350, 500°Cの5種類で、真空中で各温度1h保持後に水冷とした。引張試験後の破面は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 平織り繊維/ADC12合金複合材料の組織

θ がそれぞれ 0, 15, 30, 45° の V_f 2% 複合材料における繊維付近の研磨後の組織を Fig. 3 に示す。なお、組織は0.5% 塩酸水溶液で10 s エッチング処理後に光学顕微鏡で観察した。Fig. 3 より繊維配向が正しくかつ繊維間隙にはアルミニウム合金の溶湯が十分浸透していることがわかる。ただし、繊維と繊維の接触している箇所、または繊維間隙の微細な巣は引張試験中の亀裂の発生点になりやすいと推測される。 $\theta=0^\circ$ の V_f 4% 複合材料と V_f 6% 複合材料は、基本的には繊維を2枚あるいは3枚重ねた状態で複合化しており、Fig. 3(a) の状態が2層あるいは3層となっている。しかし、 V_f が増加してもマトリクス組織に変化はなく、繊維束中と外のマトリクス組織でも明らかな違いはない。すべての複合材料において、繊維は試験片中央部で複合化された。

3.2 繊維面に平行あるいは垂直方向の複合材料の引張特性

最初に、平行方向の引張特性に及ぼす V_f および θ の影響を Fig. 4 に示す。本複合材料の V_f は最高約6%と小さく、 V_f 増加による強度の著しい向上は期待できない。しかし、すべての複合材料の引張強さと耐力は、マトリクス材料と同等以上である。このとき、伸びはマト

Fig. 3 Polished section of woven SiC fiber/ADC12 composites with volume fraction of 2%.
(a) $\theta=0^\circ$, (b) $\theta=15^\circ$, (c) $\theta=30^\circ$, (d) $\theta=45^\circ$.

Fig. 4 Tensile properties in parallel direction to woven surface of the composites as a function of SiC fiber volume fraction V_f , orientation angle θ .

リクス材料で平均2%, 複合材料で平均1%とわずかに低下した。一方、平行方向の引張強さに及ぼす θ の影響は、 θ が15°のときに300 MPaとマトリクス材料強度と同程度で、 θ が30°あるいは45°のときには約250 MPaと急激に低下している。このような平行方向の引張強さと θ の関係は、平織布の炭素繊維強化プラスチックを用いた場合の実験結果と一致する⁸⁾。すなわち、平行方向の引張強さは、 θ が0°から30°まで増加すると急激に低下するが、30°を超えると θ の増加につれて緩やかに低下している。また、 θ の増加による強度の低下は、一方向配列した複合材料の場合よりも小さいと推察される。一方、複合材料の耐力は θ に関係なく180~190 MPaの範囲にあり、伸びについても θ に依存せず約1%一定であった。0°と90°の交差織りした積層複合材料では、その弾性率が0°と90°方向で高く、45°方向で低いということが知られている^{9),10)}。しかし、本結果では、平行方向の引張強さでは θ の依存性がみられるが、耐力に対しては θ の影響はみられない。そこで、伸び計を使用して弾性率の θ 依存性を調べてみた。その結果、 $\theta=0, 15, 30, 45^\circ$ での弾性率はそれぞれ75, 74, 72, 72 GPaと算出され、本複合材料の弾性率は θ 依存性が小

Fig. 5 Tensile strength in perpendicular direction to woven surface of the composites as a function of SiC fiber volume fraction V_f , orientation angle θ .

Fig. 6 Microstructure of matrix in the composites (V_f 2%, $\theta=0^\circ$) under as-cast condition and after heat treatment of 500°C.

さいことがわかる。この原因は、本複合材料の V_f が小さいために弾性率に寄与する繊維の影響が小さいためと考えられ、 V_f が増加すれば弾性域から破壊に至るまでの応力は、基本的には θ に依存すると考えられる。引張破面の観察結果では、 V_f 2, 4, 6% の各複合材料で違いはなく、破壊形態はいずれも繊維の引抜けを示した。これは、 θ を変えた複合材料の破面でも同様である。

垂直方向の引張強さに及ぼす V_f および θ の影響を Fig. 5 に示す。 V_f が増えると垂直方向の引張強さは低下するが、これは、 V_f の増加により繊維と繊維の接触部が増加することや繊維束がつくる格子 (約 0.3 mm × 0.3 mm) に浸透したマトリクス部の減少によるものと考えられる。しかし、すべての V_f に対して、垂直方向の引張強さは 10~13 MPa の範囲にあり、この値は as-cast 状態の一向炭素繊維/Al-Si 合金複合材料の横方向引張試験⁽¹⁾で示された約 15 MPa にほぼ等しい。一方、垂直方向の引張強さに及ぼす θ の影響は、繊維面とマトリクスの接触面積が θ に関係なくほとんど等しいため 12~13 MPa と一定である。

3.3 繊維面に平行あるいは垂直方向の引張強さに及ぼす熱処理温度の影響

ここでは、代表的に V_f 2%, $\theta=0^\circ$ の複合材料と比較

Fig. 7 Tensile properties in parallel direction to woven surface of composites (V_f 2%, $\theta=0^\circ$) as a function of heat treatment temperature. (circle: parallel-TS, triangle: 0.2% P.S.)

材料であるマトリクス材料を使用して、平行方向あるいは垂直方向の引張強さに及ぼす熱処理の影響を調べた。 V_f 2%, $\theta=0^\circ$ 複合材料中のマトリクス組織は、Fig. 6 に示すように as-cast 状態では初晶と共晶および針状晶出物と塊状晶出物で構成され、500°C で熱処理した状態では、これらの晶出物と粒状化した Si で構成されている。なお、100, 200, 300, 350°C で熱処理した組織を観察した結果では、as-cast 状態の組織とほとんど同様であった。複合材料およびマトリクス材料の平行方向の引張強さに及ぼす熱処理温度の影響を Fig. 7 に示す。両材料とも 350°C までは引張強さが低下するが、500°C では向上する。たとえば複合材料の引張強さは、室温で 315 MPa を示し、350°C で約 250 MPa に低下する。しかし、500°C では 340 MPa と室温引張強さよりも向上する。一方、複合材料の耐力については同様に 500°C の熱処理で向上するが、室温の耐力よりも小さい。複合材料の伸びは、熱処理温度の上昇とともに向上する傾向を示し、室温で 1%, 500°C で 4% を示した。全体として、複合材料の平行方向の引張特性は、マトリクス材料特性と同様の傾向を示している。

垂直方向の引張強さと熱処理温度の関係を Fig. 8 に示す。平行方向の引張強さと同様に 350°C まで強さは低下するが、低下する大きさは数 MPa でしかない。そして、350°C までの垂直方向の引張試験では、Fig. 9 に示すように破壊が、ほとんど繊維/マトリクス界面で起きている。一方、Fig. 8 中の 500°C における垂直方向の引張強さは、室温のそれに対して約 40% 向上しており、平行方向の引張強さと同様、500°C で強度は向上している。

Fig. 8 Tensile strength in perpendicular direction to woven surface of composites (V_f 2%, $\theta=0^\circ$) as a function of heat treatment temperature.

Fig. 9 Polished section of the composites (V_f 2%, $\theta=0^\circ$) after tensile test in perpendicular direction.

3.4 熱処理による複合材料の強度変化と破壊形態

ここでは、3.3で述べた熱処理による複合材料の強度変化を、①破壊形態、②マトリクス強度の変化（すなわちマトリクスのせん断応力の変化）、そして③界面性質の変化の3点から考えてみる。

as-cast 状態ならびに500°Cで熱処理した試料の平行方向および垂直方向の引張試験後の破面を Fig. 10に示す。as-cast 状態の平行方向の引張試料では、マトリクスと繊維間の剝離および繊維の引抜けにより破断したことがわかる。一方、500°Cで熱処理した試料中に繊維の引抜け跡はなく、フラットな繊維の破断面を呈している。この結果は垂直方向の引張試験でも同様で、as-cast 状態では繊維/マトリクス界面で破壊するが (Fig. 9 および Fig. 10), 500°Cで熱処理した試料は繊維自身が

Fig. 10 Fracture surface of the composites (V_f 2%, $\theta=0^\circ$) after tensile test (in parallel or perpendicular direction) under as-cast condition and heat treatment temperature of 500°C.

破断している (Fig. 10)。一方、垂直方向の引張試験後の繊維表面ならびに繊維のはがれた跡のマトリクス表面を Fig. 11に示す。すべての熱処理温度の繊維表面に微量の付着物が存在するが、マトリクス内破壊ではない。また、マトリクス表面は、as-cast と350°Cの試料で滑らかな繊維跡であるが、500°C試料では細かく荒れた表面となっている。この原因を調べるため、破面に露出した繊維ではなく、複合材料中の繊維を観察してみた。観察は、試料を5N NaOH 水溶液中に300 s 浸漬後、洗浄してSEM 観察する方法とした。その結果、Fig. 12に示すように、500°Cで熱処理した試料中の繊維表面には多数の粒状物が付着していた。これは、マトリクス組織が350°CまではAl-Mn-Fe系、Al-Si-Mn-Fe系化合物（晶出物）と共晶（針状Si）で構成されるのに対し、500°Cでこれらの化合物と粒状化Siで構成されること、またFig. 6中の粒状化Siの大きさと一致することから粒状化Siが繊維表面に付着したものと判断した。

さらに、熱処理による繊維の微細構造の変化や繊維近傍でのマトリクス元素の偏析の有無をX線回折ならびにEPMAにより測定した。X線回折用の繊維試料は、複合材料破面から抽出した。測定結果をFig. 13に示す。サイジング剤を除去した繊維のX線回折パターンは、 β -SiCの結晶面(111), (220), (311)に対応する $2\theta=35.6, 60, 72^\circ$ でブロードなピークを示す。また、熱処理温度350°Cまでは繊維およびマトリクスからのAl, Siピークが認められる。そして、熱処理温度500°Cでは、若干、繊維の構造変化が示唆されるものの、 Al_4C_3 などの反応は認められない。一方、500°Cで熱処理した複合材料のEPMA分析結果をFig. 14に示す。Fig. 12の結果を裏付けるように、繊維束中で粒状化Siが存在する。また、塊状のAl-Fe-Si系化合物も存在することがわかる。さらに、部分的にはMgが繊維周囲に偏析している。

Fig. 11 Scanning electron micrographs of fracture surface after tensile test in perpendicular direction. (a) fiber surface, (b) matrix surface.

Fig. 12 Scanning electron micrographs of SiC fiber surface in the composites after various heat treatment. (a) as-cast, (b) 350°C-1 h, (c) 500°C-1 h.

以上の結果より、引張強さの強度変化は次のように考えられる。まず平行方向の引張試験で、350°Cまでの破面は引抜けを示すことから、界面接着強度は低く¹²⁾かつその強度に変化はないと考えられる。一方、500°Cでは繊維上に付着したSiが界面接着強度を向上させ、このSiあるいは化合物にクラックが発生したとき、繊維にノッチ効果を与えて急速に破壊すると考えられる。すなわち、マトリクス組織の変化による繊維強度の低下が、このような破壊形態を起こしたと判断される。しかし、本複合材料では V_f が小さいため、500°Cでは繊維強度の低下よりもマトリクス強度の増加が複合材料強度に寄与したと考えられる。なお、350°Cまでの複合材料の強度

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of SiC fiber extracted from the composites after various heat treatment. (a) SiC fiber after desizing, (b) SiC fiber in as-cast composites, (c) SiC fiber in heat-treated composites (300°C-1 h), (d) SiC fiber in heat-treated composites (500°C-1 h).

Fig. 14 X-ray images of the composites after heat treatment at 500°C for 1 hour. (a) SEI, (b) Al-K α , (c) Si-K α , (d) Mg-K α , (e) Fe-K α .

低下は、マトリクスの軟化によるものと考えられる。

一方、垂直方向の引張強さはマトリクス強度の変化よりも、むしろ界面の接着強度に依存すると考えられる。350°Cまではマトリクス強度に変化があっても、界面接着強度にほとんど変化がないため強度低下は小さく、500°Cでは接着強度が向上したために、結局繊維を破断したと考えられる。

4. 結 言

平織り SiC 連続繊維/ADC12アルミニウム合金複合材料の平行方向と垂直方向の引張特性に及ぼす繊維体積率、配向角度、そして熱処理温度の影響について調査した。得られた結果を以下に示す。

(1) 平行方向の室温引張試験において、 V_f 2%, 4%, 6%複合材料の引張強さと耐力は、マトリクス材料と同等以上である。複合材料の平行方向の引張強さは配向角度に影響され、配向角度30°付近で急激に低下する。垂直方向の引張強さは、 V_f 6%までの複合材料で10~13 MPaを示す。

(2) 平行方向ならびに垂直方向の引張強さは、熱処理温度が350°Cまでは低下する。しかし、500°Cでの熱処理により両方向の引張強さは向上する。平行方向の引張強さはマトリクス強度が、垂直方向の引張強さは界面接着強度が支配的であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Norio Matsuda, Keisuke Matsuura: Science and Engineering of Light Metals (1991), Japan Institute of Light Metals, 501.
- 2) 香川 豊, 大蔵明光: 鉄と鋼, **75** (1989), 305.
- 3) S. M. Bleay, V. D. Scott: J. Mater. Sci., **27** (1992), 825.
- 4) J. M. Yang, W. Lin, C. J. Shih, W. Kai, S. M. Jeng and C. V. Burkland: J. Mater. Sci., **26** (1991), 2954.
- 5) 日本カーボン株式会社; Nicalon カタログ.
- 6) 石川敏功: 炭化珪素セラミックス (宗宮重行, 猪股吉三編) 内田老鶴圃, (1988), 283.
- 7) 今井義一, 田中義和, 市川 宏, 石川敏功: 鉄と鋼, **75** (1989), 1555.
- 8) 村上理一, 山中啓史, 稲葉達一, 高市 浩, 芝山宗昭: 日本機械学会論文集 (A 編), **58** (1993), 883.
- 9) M. F. Ashby, D. R. H. Jones: 材料工学 (堀内良, 金子純一, 大塚正久共訳), 内田老鶴圃, (1989), 312.
- 10) 藤井太一, 座古 勝: 複合材料の破壊と力学, 実教出版, (1979), 18.
- 11) H. M. Cheng, S. Akiyama, A. Kitahara, K. Kobayashi and B. L. Zhou: Materials Science and Technology, **8** (1992), 275.
- 12) 進藤昭男, 本城国明: 日本金属学会会報, **28** (1989), 652.