研究論文

アルミナ短繊維強化 AZ91D マグネシウム合金
複合材料の製造条件と機械的性質中川 昌也*・和田 貴樹*
鎌土 重晴**・小島 陽**Manufacturing conditions and mechanical properties of alumina
short fiber/AZ91D magnesium alloy compositesMasaya NAKAGAWA*, Takaki WADA*
Shigeharu KAMADO** and Yo KOJIMA**

Alumina short fiber/AZ91D magnesium alloy composites are fabricated using a squeeze casting method. In this study, the effect of the graphite lubricant on the preform deformation was investigated. Additionally, macro- and microstructures and mechanical properties of the composites fabricated at the optimum condition are investigated. The preform deformation is caused by the α phase that crystallizes near the surface of a die. Namely, the primary α phase accumulates on the preform and disturbs the molten metal infiltration during squeeze casting. As the result, high compressive pressure acts on the preforms and causes the preform deformation. The coefficient of heat transfer becomes a small value by coating the graphite lubricant on the inside of a die. In this case, no α phase crystallizes near the surface of a die before squeeze casting. Therefore, the preform deformation does not occur. The composites have high tensile strength at the elevated temperature. But the elongation of the composites is very small at temperatures between room temperature and 250°C. The T6 treatment improves tensile strength of the composites at room temperature. However, as tensile test temperature raises, the effect of the T6 treatment decreases and subsequently tensile strength of T6-treated composites is approximately equal to that of as-cast composites at 250°C.

Keyword: alumina short fiber, AZ91D magnesium alloy, preform deformation, squeeze casting, high temperature strength

(Received March 30, 1994)

1. 緒 言

近年、地球環境問題やエネルギーの有効利用の観点から、航空機や自動車などの軽量化が切実に望まれている。そのような中で、マグネシウム合金の軽量性が見直され、各種機器への活発な応用が展開されてきている。しかし、マグネシウム合金は高温において強度が急激に低下するため、150～200°Cが使用限界とされている。そのため、より高温になるような構造部材、たとえばエンジン部品、その周辺機器への適用には、単一素材である限り困難であると考えられている。そのような問題を解決する方法として高温強度の改善が期待できるウィスカや繊維による複合化がある^{1),2)}。

金属基複合材料 (MMC) に用いられる強化材はその形状、材質により多種多様である。その中から強化材の強度とコストを考慮すると、断熱材などにも使用されて

いるアルミナ短繊維が有望である。一方、MMC の代表的な製造方法としては粉末冶金法と高圧鋳造法がある。そのうち、高圧鋳造法は製造の容易さ、量産性という点で MMC を製造するための経済的な製法の一つといえる³⁾。しかし、この製法はプリフォームの繊維体積率が低い場合、溶湯浸透過程においてプリフォームに大きな変形や割れが生じるという問題点がある。プリフォームの変形・割れは溶湯温度、金型温度を通常の高圧鋳造条件より高温にすることにより改善できることが知られている。しかし、マグネシウム溶湯の燃焼の危険性や金型寿命などの実操業の観点から、これらの温度はあまり高温にはできない。そこで、本研究ではプリフォーム変形の少ない、高強度のマグネシウム合金基複合材料の製造を目的とし、プリフォームの変形に及ぼす黒鉛系潤滑剤の影響を調査し、作製した複合材料について複合化状態、時効硬化特性、高温引張特性を調査した。

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

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

2. 実験方法

強化材としては直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度のアルミナ短繊維 (ICI 社製; SAFFIL RF) を用いた⁴⁾。プリフォームはこの繊維とバインダを水中分散させた後、脱水、成形、乾燥、焼成の手順で作製した。バインダにはアルミナゾルを用い、その量は繊維に対して $5\text{ mass}\%$ とした。作製したプリフォームは直径 54.5 mm 、高さ 28 mm で、その繊維体積率は約 11% である。マトリックスとしては鋳造用マグネシウム合金として最も多く使用されている AZ91D マグネシウム合金 (Mg-Al-Zn 系) を用いた。高圧鋳造はプリフォーム予熱温度 750°C 、溶湯温度 700°C 、金型温度 350°C とし、加圧力 49 MPa の条件で行った。得られた試料寸法は直径 55 mm 、高さ約 45 mm 、複合部高さ約 24 mm である。なお、比較材として、AZ91D マグネシウム合金の溶湯のみを注湯し、高圧鋳造した試料も作製した。以下、この比較材をマトリックス合金と略す。

プリフォームの変形に及ぼす黒鉛系潤滑剤の影響を調査する目的で、潤滑剤なしの状態と金型内に潤滑剤を塗布し、乾燥させた状態で高圧鋳造を行い、その際のプレスラムシリンダ内の圧力変化および金型近傍の溶湯温度変化を測定した。金型近傍の溶湯温度の測定位置は Fig. 1 に示すように金型壁面より 1.5 mm 、プリフォーム上部より 5 mm および 20 mm とした。なお、黒鉛系潤滑剤は Table 1 に示すように主に天然黒鉛と精製鉱物油から成る⁵⁾。

潤滑剤を塗布した条件で作製した複合材料について組織観察、密度分布、硬さ分布を測定し、複合化状態を調査した。密度測定はアルキメデス法により測定し、その結果より複合則を用いて複合部の繊維体積率を求めた。硬さ試験はビッカース硬さ試験機を使用し、荷重 98 N 、時間 15 s の条件で測定した。

Fig. 1 Schematic illustration of measured condition for molten metal temperature.

Table 1 Ingredients of graphite lubricants (%)

refined mineral oil	84.4
natural graphite	14.5
dispersant	0.7
organic clay	0.4

時効特性を調査するための条件は AZ91D マグネシウム合金に適用される熱処理条件を用いた。すなわち、 410°C で 24 h の溶体化処理後、水冷し、オイルバス中で 170°C の等温時効を施し、ビッカース硬さを求めた。その結果よりピーク時効条件を求め、as-cast 材とピーク時効材について引張試験を行った。試験片は得られた高圧鋳造材の底部から高さ 7 mm の位置で、加圧方向に対して垂直な方向から 10 mm 角、長さ約 50 mm の角柱を 2 本切出し、それらから直径 6 mm 、平行部長さ 25 mm に機械加工した。標点間距離は 20 mm とした。引張試験は室温、 150°C 、 250°C の温度で、初期ひずみ速度 $3.33 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ の条件にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 プリフォームの変形・割れに及ぼす黒鉛系潤滑剤の影響

Fig. 2 に作製した複合材料の加圧方向に平行な断面のマクロ組織を示す。潤滑剤なしの場合、複合部の外周部分は大きく押され、中心部分に割れが生じる。一方、潤滑剤を塗布した場合、複合部に大きな変形は認められない。Fig. 3 に Fig. 2(a), (b) の金型壁面近傍の複合部と未複合部の境界部分の光学顕微鏡組織を示す。潤滑剤なしの場合、未複合部には、AZ91D 合金のミクロ組織で通常観察される低融点の共晶化合物 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ がほとんどなく、初晶 α 相だけで構成される領域が観察される。これは、後述するように、潤滑剤なしの場合、加圧前に金型壁面近傍の試料温度が凝固開始点以下の温度となり、加圧前にマグネシウム固溶体 (α 相) と液相が共存する状態になる。そのため、溶質濃度の高い液相のみがプリフォーム中へ浸透し、プリフォーム上部には浸透できなかった α 相のみが残留し、共晶化合物が観察されないものと考えられる。一方、潤滑剤を塗布した場合、

Fig. 2 Macrostructures of longitudinal cross section of composites.

Fig. 3 Microstructures of boundary between matrix part and composite part near the surface of die.

そのような領域は観察されず、複合部直上にも共晶化合物が多く観察される。Fig. 4 にプレスラムシリンダ内の圧力と時間の関係の略図を示す。図中の a, b, c 点はそれぞれ加圧開始、溶浸終了、設定圧力を示す。a 点までの圧力変化はプランジャーチップ降下のための作動圧力である。これより、溶湯がプリフォーム内に浸透するために必要な圧力は加圧開始から溶浸終了までの圧力差 (a 点～b 点) であり、この間にプリフォームに変形・割れが生じるものと考えられる。Table 2 に Fig. 4 の各点の圧力を示す。溶湯浸透に必要な圧力は、潤滑剤なしの場合 2.3 MPa、塗布した場合 0.9 MPa であり、潤滑剤を塗布することで半分以下の圧力で溶湯浸透が終了することがわかる。Fig. 5 に溶湯のプリフォーム内への浸透過程を示す。これは、加圧開始直後、溶浸終了直前、それ以降の圧力で、加圧を停止させたときの加圧方向に平行な断面のマクロ組織である。潤滑剤なしの場合、加圧開始直後、すでに外周部分は大きく押された状態になり、中心部分には割れが生じる。また、溶湯は中心部分から外周部分に向かうほど浸透量が少なくなり、金型近傍では極端に少なくなる。このことは、強い圧縮力がプリフォームの外周部分のみに作用することを示している。

Fig. 6 に金型近傍の溶湯温度変化を示す。時間軸の 0 点は注湯開始を意味する。潤滑剤なしの場合、溶湯温度は急激に低下し、プリフォーム上部より 5 mm, 20 mm の測定位置において、それぞれ約 1.2 s, 2 s 後で AZ91D の

Fig. 4 Schematic illustration of pressure curve on squeeze casting.

Table 2 Comparison of the pressures with/without lubricant

lubricant	press start a (MPa)	infiltration finish b (MPa)	infiltration pressure b-a (MPa)	setting pressure c (MPa)
without	3.8	6.1	2.3	32.5
with	3.8	4.7	0.9	32.1

Fig. 5 Macrostructures during infiltration step of molten metal. (a) immediate after press start. (b) before infiltration finish. (c) after infiltration finish.

凝固開始温度よりも低くなる。一方、潤滑剤を塗布することにより急激な温度低下は抑制され、5 mm の位置では 3.5 s まで、20 mm の位置では 5 s 以降も凝固開始温度以上である。

以上の観察および測定結果より、プリフォームの変形・割れは金型近傍での固相の晶出に起因すると思われる。すなわち潤滑剤なしの場合、注湯されるとすぐに溶湯の熱が金型に奪われ、 α 相の晶出が起り、金型近傍

Fig. 6 Temperature changes of molten metal near the surface of die.

Fig. 7 Microstructures of the cross section. (a) in the radial direction. (b) in the longitudinal direction.

では固液共存状態となる。つぎに加圧が開始されると固液共存部分の固相粒子はブリフォーム内に浸透できずに、ブリフォーム上部に堆積し、その部分ではブリフォーム内への溶湯浸透が困難になる。その結果、ブリフォーム上部の外周部分に強い圧縮力が作用し、変形が生じるものと考えられる。また、この変形によりブリフォーム上部が半径方向に引張られるために、中心部分に割れが生じるものと考えられる。一方、潤滑剤を塗布した場合、黒鉛系潤滑剤の断熱効果により、金型と溶湯間の熱伝達係数が小さくなり、金型壁面近傍での急激な溶湯温度の低下が抑制される。そのため、固相の晶出がない、あるいは極少量の固相を伴った状態でブリフォーム内への溶湯浸透が終了するために、複合部には大きな変形および割れが生じないものと考えられる。

3.2 複合化状態

Fig. 7 に加圧方向に垂直ならびに平行な断面のマイクロ組織を示す。加圧方向に垂直な断面では、それぞれ方向性の認められない針状の繊維が多く観察される。一方、加圧方向に平行な断面では点状および加圧方向に垂直に

Fig. 8 Relationship between density, fiber volume fraction and measured positions.

Fig. 9 Distribution of Vickers hardness in composite part and matrix part.

配向した針状の繊維が観察される。これより複合部の繊維はほぼ二次元ランダムに配向していることがわかる。この繊維配向はブリフォーム成形時に水中分散させた繊維を沈降、脱水させる過程で生じるものと考えられる。

Fig. 8 に密度測定ならびにそれにより算出した体積率の結果を示す。測定は図中に示すように中心軸と、その軸から半径方向に20 mm 離れた箇所で、それぞれ底部から7 mm, 11 mm, 15 mm の位置を中心として切出した試料を用いた。複合部の密度は中心部分より外周部分で、また底部に向かうほど若干高くなる傾向があり、最大で約2.01 Mg/m³ から最小で1.99 Mg/m³ 程度である。平均すると密度は2.00 Mg/m³、また繊維体積率は12.5 %程度となる。なお、マトリックス合金の密度は約1.81 Mg/m³ である。

Fig. 9 に硬さ分布を示す。測定位置は中心軸とその軸から半径方向に14 mm および26 mm 離れた位置で、複合部の底部から上に向かって2 mm 間隔とした。Fig. 8 に示した繊維体積率の分布を反映するような測定位置に

Fig. 10 Aging curves of composites and unreinforced matrix at 170°C.

よる硬さの大きな相違は認められず、かたさの平均は複合部で104、未複合部で63である。このことは、本製法によりほぼ均質な複合材料を得ることができることを意味する。

3.3 時効特性

Fig. 10に複合部およびマトリックス合金の時効曲線を示す。複合部とマトリックス合金の時効硬化挙動はほぼ同じで、64 hの時効により最大硬さが得られる。その値は複合部で約130、マトリックス合金で約85である。時効による硬さ増分は、マトリックス合金、複合部ともに約30である。

Fig. 11に as-cast 材ならびにピーク時効材のマイクロ組織を示す。SEM 観察には複合部のマトリックスを

Acetic Glycol 液で深腐食させた試料を用いた。as-cast 材では低融点の共晶化合物が複合部のマトリックスに単体あるいは繊維に接触した状態で観察される。この繊維に接触した状態で観察される共晶化合物は、SEM 観察により繊維表面にかなり多量に付着する。一方、ピーク時効処理後では、微細な析出が α 相の粒界ならびに粒内で観察される。また、SEM 観察により繊維表面上にも微細な析出物が認められる。

3.4 高温引張特性

Fig. 12にマトリックス合金ならびに複合部の高温引張特性を示す。as-cast 材ではマトリックス合金、複合部ともに、試験温度が高くなるにつれて引張強さが低下する。しかし、複合部ではその傾向がマトリックス合金に比較して緩やかであり、その値は室温で約192 MPa、250°Cでも約136 MPaである。また、マトリックス合金の伸びは試験温度が高くなるにつれて大きくなるが、複合部の伸びは室温から250°Cまで0.5%程度で、ほとんど変化を示さない。一方、ピーク時効材では、マトリックス合金、複合部ともに室温での引張強さが大きく改善される。その値は複合部で258 MPa と as-cast 材に比較して66 MPa 向上する。しかし、試験温度が高くなるにつれて熱処理の効果は減少し、250°Cでの引張強さは複合部、マトリックス合金ともに as-cast 材の引張強さにほぼ等しくなる。

Fig. 13に引張試験後の破面を示す。as-cast 材、ピーク時効材とも、引張方向に配向した繊維の大きな引き抜けはないが、それ以外の方向に配向している繊維ではマ

Fig. 11 Microstructures and scanning electron micrographs of composites in (a) as-cast and (b) peak-aged conditions.

Fig. 12 Tensile properties of unreinforced matrix and composites as a function of temperature.

トリックスとの剝離が観察される。また、繊維表面には複合化によるダメージや、組織観察で認められた共晶化合物、析出物などの付着物はあまり観察されず、なめらかな表面を保っている。これより、繊維とマトリックスの反応性は低く、破壊起点は引張方向以外に配向している繊維とマトリックス界面、繊維と共晶化合物あるいは析出物界面で生じるものと考えられる。一方、試験温度による破面の相違は as-cast 材では認められないが、ピーク時効材ではマトリックスに細かいディンプルも観察される。

4. 結 言

高圧鑄造法によりアルミナ短繊維強化 AZ91D 合金複合材料を作製した。溶湯浸透過程におけるプリフォームの変形に及ぼす黒鉛系潤滑剤の影響について調査し、得られた複合材料について複合化状態ならびに時効硬化特性、高温引張特性を調査した。その結果以下のことが明らかとなった。

(1) プリフォームの変形は金型近傍での固相の晶出に起因する。そのため、黒鉛系潤滑剤を金型内面に塗布し、その断熱効果を利用することにより、固相の晶出が抑制され、プリフォームの変形の少ない複合材料が作製できる。

(2) アルミナ短繊維で AZ91D 合金を強化することにより引張強さが向上する。また、熱処理を施すことにより室温での引張強さを大きく改善できる。しかし、試験温度が高くなるにつれて熱処理の効果は小さくなり、250°Cでは as-cast 材に近い引張強さとなる。

参 考 文 献

- 1) 小島 陽, 鎌土重晴: 金属, 10 (1993), 19.
- 2) Jun Su Kim, 金子純一, 菅又 信: 日本金属学会誌, 56 (1992), 819.
- 3) 日本材料学会編: 先端材料の基礎知識, オーム社, 199.
- 4) SAFFIL カタログ, ICI 社.
- 5) プランジャーハイト TG-Y カタログ, 日本黒鉛工業.

Fig. 13 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of (a) as-cast and (b) peak-aged composites.