SiC_w/6061 アルミニウム合金複合材料の組織と機械的性質に及ぼす複合化プロセスの影響†

柳 承 均†† 菅 又 信 金子 純 一

日本大学生産工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 10 (1994), pp. 1206-1212

Influence of Fabrication Method on the Structure and Mechanical Properties of SiC_w/6061 Aluminum Alloy Composites

Seungkyun Ryu, Makoto Sugamata and Junichi Kaneko

Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino

SiC whisker reinforced composites with 6061 aluminum alloy matrix were fabricated by three different processing routes, high pressure infiltration, high pressure infiltration & hot extrusion and powder metallurgy (P/M) & hot extrusion. The structure, age hardening behavior and mechanical properties were compared on the composites obtained. The extruded composites by the P/M process show less uniform distribution of SiC whiskers, but a higher aspect ratio than those by high pressure infiltration. However, the uniformity of whiskers distribution in the P/M composites is improved by using finer alloy powders for the matrix. Tensile strength and elastic modulus of the composites increased with increasing whisker V_f . At room temperature, the highest tensile strength is obtained in the extruded P/M composites from finer matrix powders. Elastic modulus of the cast and extruded composites is higher than those by the P/M route. At 573 K, the cast composites exhibit higher tensile strength than the hot-extruded composites.

(Received April 4, 1994)

Keywords: metal matrix composite, SiC whisker, aluminum alloy, powder metallurgy, pressure infiltration, hot extrusion

I. 緒 言

繊維強化金属基複合材料は比強度、比弾性率および耐摩耗性が高く、高温領域まで高強度を示す構造材料として注目されている⁽¹⁾。ウィスカーなどの短繊維で強化した複合材料は長繊維強化複合材料に比べて異方性が少なく、圧延、押出などの2次加工が可能な点で実用化に有利である。短繊維強化複合材料の複合化プロセスは高圧鋳造法または粉末冶金法が一般的である。高圧鋳造法では、強化材のブリフォームの空隙に溶湯金属を含浸させるため、強化材の比較的均一な分布が得られ、生産性にも優れており、すでにピストンの強化⁽²⁾などに実用化されている。しかし、高圧鋳造による強化材の折損⁽³⁾や、熔融金属と強化繊維との反応生成物⁽⁴⁾によって、繊維の強度低下が起こることが指摘されている。一方、粉末冶金法では複合化の温度は熔融温度より低いいため界面での反応はおきにくく⁽⁵⁾、強化材の体積率の制御が容易であるが、完全な緻密化の達成には真空ホットプレス工程などの複雑な製造工程を必要とし、体積率の高い複合材料を得ることに限界がある⁽⁶⁾。なお、粉末冶金法においては、繊維の配向が高圧鋳造法に比べて制御できる⁽⁷⁾。近

年、短繊維および粒子で強化した金属基複合材料の組織や機械的性質について多く研究が行われているが⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾、高圧鋳造法と粉末冶金法による複合材料の特性を直接比較した研究は極めて少ない。

本研究ではSiCウィスカーで強化した6061アルミニウム合金基複合材料を3通りの方法で作製し、その材料特性を比較した。すなわち、SiCウィスカーのブリフォームの空隙に合金溶湯を高圧鋳造法によって含浸させた鋳造複合材料、それを熱間押出した押出複合材料、マトリックス粉末とSiCウィスカーのホットプレス体を熱間押出したP/M複合材料の3種類である。P/M複合材料においてはホットプレスの加圧方向と熱間押出方向を直角とすることによりウィスカーの折損が少なくなるように工夫した。これらの材料について、ウィスカーの分布および配向状態、常温および高温における引張特性を比較し、複合材料の製造プロセスと材料特性との関係を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

1. 供試材料

実験に用いた強化繊維は、立方晶構造の β -SiCウィスカー(東海カーボン(株)製)である。SiCウィスカーの寸法は平均直径

† 1993年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

†† 日本大学大学院生

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy.
(mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Ingot	0.63	0.31	0.27	0.04	0.88	0.09	0.05	0.04	Bal.
Powder	1.07	0.25	0.35	0.05	1.01	0.12	0.04	0.01	Bal.

0.45 μm 、長さ 5~15 μm であり、バインダーなしで成形したプリフォームを高圧鋳造法に用いた。鋳造複合材料のプリフォームは 12 mm $\times$ 48 mm $\times$ 90 mm の直方体であり、押出複合材料には ϕ 35 $\times$ 90 mm の円柱形を用いた。プリフォーム中のウィスカの空間充填率を 10% (鋳造複合材料では 13%), 20%, に設定して、複合材料中の SiC ウィスカの体積率 (以後、Vf とする) を 2 段階に変化させた。粉末冶金法では SiC ウィスカと 6061 合金の空気アトマイズ粉末を使用した。高圧鋳造に用いた合金地金およびアトマイズ粉末の化学組成を Table 1 に示す。

2. 複合材料の製造

各複合材料の製造プロセスを Fig. 1 に示す。高圧鋳造法では SiC ウィスカのプリフォームを 1133 K で 1.2 ks 間大気中で予熱した後、573 K に加熱保持した内径 50 mm、高さ 250 mm の金型の下部にセットして、1083 K の溶湯を注入した。注湯後、ただちにプランジャーを 3 mm/s の速度で降下させて、100 MPa 圧力下でプリフォーム中のウィスカの間隙に溶湯を高圧浸透させ凝固させた。得られた鋳塊の複合化部分を 12 mm $\times$ 48 mm $\times$ 100 mm の角柱形に切り出して鋳造複合材とした。押出複合材料のビレットは ϕ 32 $\times$ 80 mm の円柱形

に切削した。ビレットを熱間押出加工 (押出温度 653 K、押出速度 1~2 mm/s、押出比 12:1) して、直径 10 mm の押出複合材を作製した。また、マトリックス合金のみを同一条件で熱間押出を行い Vf が 0% の比較材とした。

粉末冶金法ではマトリックス粉末の粒径が複合材料の性質に及ぼす影響を調べるため、330 mesh 以上とそれ以下の 2 種類にふるい分けした。粉末冶金法においては、SiC ウィスカの凝集をはぐしてマトリックス粉末と均一に混合することが重要である。そこで SiC ウィスカ 23 g に対して IPA (Isopropyl Alcohol) 1000 cc の割合で加え、出力 200 W の超音波処理装置で 2 h 処理して凝集をはぐした。上澄みの IPA を約 600 cc 取り除き、6061 合金粉末を強化材の Vf が 10%, 20% になるように加え、スラリー状態で回転数 3000 rpm の高速攪拌機で 10 min 間処理した。混合スラリー中の IPA を真空ポンプで吸引し、均一混合体を得た。

Fig. 2 に粉末冶金法による複合材作製工程中の強化材の配向状態の変化を模式図で示す。すなわち、混合体中ではウィスカは 3 次元ランダムに配向しているが、ホットプレスにより加圧方向に対して直角方向の 2 次元ランダム配向になる。押出方向をホットプレス方向に対して直角とすることによって、一方向配向する際に、ウィスカの折損が少なくなることが期待される。ホットプレスは長方形の金型 (長さ 90 mm、幅 35 mm、高さ 150 mm) を用いて行った。ホットプレス条件は温度 773 K、圧力 100 MPa、保持時間 1 h とした。押出条件は押出複合材と同一条件で行い、P/M 複合材を作製した。マトリックス粉末のみからの押出材もホットプレス体より作製した。

Fig. 1 Flow chart of fabrication processes of SiC whisker reinforced 6061Al alloy composites.

Fig. 2 Change of SiC whisker directionality in P/M processes of composites.

3. 材料特性の測定

各複合材料の比重をアルキメデス法によって測定した。高圧鋳造法による複合材料の相対密度を100%として、その複合材料中のウィスカの体積率を複合則にしたがって算出した。粉末冶金による複合材についてはウィスカ体積率は複合化によって変わらないことから、相対密度から材料中の残留気孔率を推定した。

各押出複合材のマトリックスを Keller 溶液で溶解して抽出した SiC ウィスカを SEM によって観察し、ウィスカのアスペクト比を測定した。

複合材料中の SiC ウィスカの分布状態を光学顕微鏡で観察した。ウィスカの配向は、押出方向に平行な表面のマトリックスを Keller 溶液で溶かし、SEM を用いて観察した。

各複合材の時効硬化挙動を次の熱処理条件で調べた。各材料を 773 K のソルトバスで 3.6 ks 溶体化処理し、氷水中に焼入れした後、443 K で焼戻して時効硬化曲線を求めた。ビッカース硬さを押出材については押出方向に平行面で測定した。引張試験片は、標点間距離 25 mm、平行部直径 5 mm とし、最高硬さまで時効硬化処理 (T6 処理) した引張試験片を用いて、引張速度を 0.05 mm/s として行った。試験温度は常温および 473, 573 K とし、常温試験においては 10 mm のクリップタイプのひずみゲージを取り付けて弾性係数を測定した。高温引張試験は、所定の温度に達してから 300 s 保持の条件で行った。

引張破断面を SEM で観察し破壊形態を検討した。TEM を用いてマトリックスの微細組織およびウィスカ表面の生成化合物を観察した。

III. 実験結果および考察

1. 比重測定

粉末冶金法による複合材料のホットプレス体およびその熱間押出材の比重測定結果を Table 2 に示す。粉末冶金法による材料の相対密度は高圧鋳造法による複合材より低くなり、強化材の Vf の増加とともに相対密度は100%に達しなくなる。しかし、細かいマトリックス粉末を用いることによって相対密度は高くなり、Vf が20%の P/M 押出複合材で相対密度99.7%に達している。高圧鋳造材では、Table 3 に示すようにウィスカの実測 Vf がプリフォームの空間充填率より大きい値になっている。これは、高圧鋳造の際にプリフォームが圧縮変形されたためであり、空間充填率が高くなると圧縮変形による Vf の増加率が小さくなる。

以下においては、プリフォーム中のウィスカの空間充填率を高圧鋳造による複合材料の公称 Vf として表記している。

2. 複合材の組織およびウィスカのアスペクト比

Vf が20%の各押出複合材の光学顕微鏡観察による強化材の分布状態を Fig. 3 に示す。高圧鋳造法では、強化材がマトリックス中に均一に分布している。粉末冶金法による複合材料中で黒い部分はウィスカが高密度に分布している部分である。したがって、P/M 押出複合材では、ウィスカがほとんど分布していない領域と、ウィスカが分布している領域とに分かれており、各領域が押出方向にバンド状に伸びている。このようなウィスカの不均一な分布は、マトリックスに細かい粉末を用いることによっていくぶん抑制されている。

Fig. 4 に各材料中のウィスカのアスペクト比の分布ヒストグラムを示す。Vf が20%の各複合材より抽出したウィスカ

Table 2 The relative density of P/M composites.

Materials		Vf(%)			
			0(%)	10(%)	20(%)
P/M	+	Hot press	98	99.2	98.5
		Extruded	100	99.5	98.9
	-	Hot press	98.1	99.4	99.2
		Extruded	100	99.7	99.7

Table 3 The volume fraction of SiC whiskers in the high pressure cast composites.

Materials	Volume fraction (%)		
cast	Preform	13.23	21.27
	Composites	16.0	23.0
Cast & extruded	Preform	9.2	20.8
	Composites	11.6	23.6

Fig. 3 Optical micrographs of SiC_w/6061 extruded composites. (*V_f* 20%). Fig. 4 Histogram of the aspect ratio of SiC whiskers in SiC_w/6061Al composites for different fabrication processes. (a) squeeze cast or hot-pressed composites (b) extruded composites

−200本について測定した結果である。高圧鋳造材とホットプレス材の平均アスペクト比は、それぞれ10.94と14.2で、複合化前のアスペクト比10~40(カタログ値)に比べると小さくなっている。高圧鋳造材の平均アスペクト比がホットプレス材に比べてやや低いのは、高圧鋳造時にプリフォームが圧縮されることによる折損がより大きいことを示している。熱間押出によって平均アスペクト比は著しく低下し、鋳造押出複合材で3.1、P/M押出複合材で4.6になった。このようにP/M押出複合材中のウィスカーの折損がやや抑制されるのは、ホットプレス体中のウィスカーが2次元ランダム配向し、押出方向に垂直なウィスカーが少ないためである。また、高圧鋳造材においてはプリフォーム中のウィスカーは互いに接触しているため、押出変形中にウィスカーが折損しやすくなるが、ウィスカーが分散しているホットプレス体の熱間押出においては、ウィスカー同士の接触する確率が少なくなることもアスペクト比の低下を抑制する一因と考えられる。粉末冶金法による複合材料の作製において、ウィスカーの凝集をほぐすためとマトリックス粉

末との均一混合を行う目的で、ボールミル処理も行われているが⁽¹²⁾、ウィスカーの著しい折損は避けられない。

3. 時効硬化特性

マトリックス合金および各複合材料の443 Kにおける時効硬化曲線をFig. 5に示す。溶体化処理後の硬さはウィスカーの*V_f*の増加とともに高くなり、最高硬さも*V_f*に対応して高くなった。溶体化処理直後の硬さとピーク硬さとの差を時効硬化量(ΔH_v)とすると、鋳造複合材において ΔH_v は比較的高い値を示したが、押出を行うことによって低下した。複合材の時効硬化量が低下するのは、ウィスカーの*V_f*が増えると時効硬化するマトリックス合金の体積率(1−*V_f*)が減少することが主な原因と考えられる。また、最高硬さに達する時間は複合材の*V_f*の増加とともにより早くなっている。P/M押出複合材は高圧鋳造押出材とはほぼ同じ硬さレベルであるが、より短時間で最高硬さに達している。押出複合材においては転位線が多く導入されていること⁽¹³⁾、細かい結晶粒組織による粒界の増加⁽¹⁴⁾、

Fig. 5 Age hardening curves at 443 K of SiC_w/6061Al composites for different fabrication processes.

マトリックスとウィスカーの界面が析出のサイトになって析出現象が促進されている。P/M 複合材料は高圧鋳造材に比べて析出現象がより促進されており、転位密度がより高く、結晶粒組織も細かいことが予想される。

4. 引張特性

T6 処理した各複合材料の引張特性の SiC ウィスカーの体積率に対する変化を Fig. 6 に示す。鋳造複合材料は Vf が 23% で 580 MPa の高い引張強さを示すが、これを熱間押出を行うことによって引張強さは 520 MPa に低下した。これは、3 次的に配向している SiC ウィスカーの方が、一方向に配向し

ているものの、アスペクト比が 1/4 程度まで小さくなったウィスカーよりも強化効率が大きいことを示している。P/M 複合材料の引張強さはマトリックス粉末の粒度によって影響され、細かい粉末を用いることによって高くなり、Vf が 20% で 616 MPa である。伸びはいずれの材料も Vf の増加により急激に低下し、Vf が 20% ではほぼ同じ値を示した。

6061 アルミニウム合金をマトリックスとしウィスカーで強化した複合材料の引張強さは、複合材料の製造方法および体積率によって異なるが複合化を粉末冶金法で行った材料では 420~550 MPa⁽⁸⁾⁽⁹⁾、高圧鋳造法では 500~520 MPa⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ と報告されている。細かい粉末からの P/M 複合材料の強度が、

Fig. 6 Tensile properties of various SiC_w/6061Al composites at room temperature.

高圧鋳造法による複合材および他の複合材料に比べて高いのは、1)細かい粉末を用いたことによるウィスカーのより均一な分布、2)ホットプレス方向と押出方向を互いに垂直としたことによるウィスカーの折損の抑制、3)6061合金粉末表面の酸化皮膜がマトリックス中に分散する O.D.S 効果などが強度の増加をもたらしたと考えられる。

各複合材のウィスカーの体積率に対する弾性率の変化を Fig. 7 に示す。いずれの材料もウィスカーの体積率の増加とともに弾性率は増加したが、高圧鋳造押出材が粉末冶金押出材よりも高くなり、Vf が 23% で 118 GPa の比較的高い値を示した。複合材の弾性率に対するウィスカーのアスペクト比の影響は少なく、ウィスカーの Vf と材料欠陥による影響が大きい。P/M 押出複合材料では比重測定でも明らかなように残留気孔の存在が弾性率の向上を抑制していると判断される。

Fig. 8 に公称 Vf が 20% の各複合材料の試験温度に対する引張特性の変化を示す。いずれの材料も試験温度の上昇とともに引張強さは低下し、伸びは高くなる。細かい粉末を用いた P/

Fig. 7 Elastic modulus of SiC_w/6061Al alloy composites at room temperature.

Fig. 8 Change in tensile properties of the composites with testing temperature.

M 押出複合材料は常温で他の押出複合材料よりも 100 MPa 以上高い引張強さを示したが、この差は温度の上昇とともに小さくなり、473 K では各複合材の強度はほぼ同じになった。573 K では鋳造複合材が押出複合材よりも引張強さが高くなり、199 MPa を示した。押出複合材では P/M 押出複合材がやや高い値を示した。鋳造複合材の強度が高温域で高いのは、平均アスペクト比が大きく、また、マトリックスの結晶粒径が比較的大きいためと思われる。

伸びはいずれの材料とも試験温度の上昇とともに増加する。中でも細かい粉末を用いた P/M 押出複合材は 573 K で 13.5% の伸びを示した。P/M 押出複合材料が高い伸びを示すのは、鋳造押出複合材に比べて、マトリックスの結晶粒が微細になっており、高温で粒界すべりが起こり易くなることによると考えられる。

5. マトリックスと SiC_w の反応生成物

Fig. 9 は両押出複合材料中のウィスカーの表面反応物の

Fig. 9 TEM micrographs of (a) cast & extruded and (b) P/M & extruded SiC_w/6061Al alloy composites.

TEMによる観察結果である。鋳造押出複合材料では、ウィスカーとマトリックス合金との反応生成物と見られる粒子がウィスカーの表面に観察される。一方、P/M押出複合材ではウィスカー表面に反応生成物は認められない。これらの生成物の分析は行っていないが、SiC繊維とAlとの複合材では、Alの融点(933 K)に近い923 KでSiCが分解して Al_4C_3 が生成し始め、この反応はAl溶湯温度の上昇とともに促進されると報告されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。SiCと Al_4C_3 のそれぞれの生成自由エネルギーの比較からAlの存在下ではSiCが分解して、Alと炭化物を生成する可能性が十分にあるからである⁽¹⁷⁾。また、SiCウィスカーは高温のAl溶湯中で反応して Al_4C_3 を形成し、強度を低下する可能性がある。また、これとは違ってウィスカー表面に SiO_2 が存在する場合は熔融Al中のMgと反応を起こして、スピネル($MgAl_2O_4$)または MgO などを形成する場合もある⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。このような反応によりウィスカーと熔融Alとの濡れ性は改善される⁽²⁰⁾。

以上の実験結果においては、粉末冶金法によるSiCウィスカー強化複合材料は高圧鋳造法に比べてわずかではあるが性質的に優れた材料が得られた。しかし、粉末冶金法による複合材料においては、製造プロセスの一層の改善を行って、強化材のより均一な分布と材料欠陥の低減を図ることにより、さらに優れた性質の複合材料を得る可能性が残されている。

IV. 結 言

$SiC_w/6061Al$ の鋳造複合材、鋳造押出複合材およびP/M押出複合材の組織と機械的特性を比べた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 高圧鋳造法では溶湯の加圧浸透の際にブリフォームが圧縮変形され、 SiC_w の体積率が増加する。
- (2) ウィスカーのブリフォームを用いて高圧鋳造法によって作製した複合材では、粉末冶金法による複合材料に比べて、より均一なウィスカーの分布が得られた。粉末冶金法では、微細なマトリックス粉末を用いることによってウィスカー分布の均一性は向上した。
- (3) 粉末冶金法で作製した押出複合材の SiC_w の平均アスペクト比は高圧鋳造押出材に比べてやや高い値が得られた。
- (4) 粉末冶金法では強化材の体積率の増加とともに相対密度は低下し、体積率が高い複合材では100%の相対密度を得るこ

とが難しい。

- (5) 粉末冶金法によって作製した複合材では引張強さが高いものが得られるが、弾性係数は高圧鋳造法による複合材より低い傾向を示した。

- (6) 高圧鋳造法を用いて作製した複合材料は製造温度が高いため、ウィスカーの表面にマトリックスとの反応生成物の存在が観察されたが、複合化温度が比較的低い粉末冶金法ではこのような反応生成物は見られなかった。

文 献

- (1) F. H. Froes and J. R. Pickens: J. Met., Jan, **36**(1984), 14.
- (2) P. Rohatgi: J. Met., April, **43**(1991), 521.
- (3) 金 埜 洙, 菅 又 信, 金子純一: 日本金属学会誌, **55**(1991), 521.
- (4) V. Laurent, D. Chatain and N. Eustathopoulos: J. Materials Science, **22**(1987), 244.
- (5) K. Suganuma: *Proceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress*, Ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993), 630.
- (6) 小原嗣朗, 朝田修司: 軽金属, **37**(1987), 483.
- (7) 山本 勉, 浅野 誠, 上野和夫, 玉利信幸: 粉末および粉末冶金, **36**(1989), 859.
- (8) R. B. Bhagat, M. F. Amateau, M. B. House, K. C. Meinert and P. Nisson: J. Composite Materials, **26**(1992), 1578.
- (9) D. L. McDanel: Metall. Trans., **16A**(1985), 1105.
- (10) T. Lim, Y. H. Kim, C. S. Lee and K. S. Han: J. Composite Materials, **26**(1992), 1062.
- (11) 戸田裕之, 小林俊郎, 新家光雄: 日本金属学会誌, **58**(1994), 468.
- (12) J. H. Haar and J. Duszczek: Mat. Sci. and Eng., **A135**(1991), 65.
- (13) Z. Zhao, S. Zhijian and X. Yingkun: Mat. Sci. and Eng., **A132**(1991), 83.
- (14) E. Arzt and J. Rosler: *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, Ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, The Minerals and Materials Society, (1988), 31.
- (15) D. J. Lloyd and I. Jin: Metall. Trans., **19A**(1988), 1307.
- (16) J. C. Viala, P. Fortier and J. Bouix: J. Materials Science, **25**(1990), 1842.
- (17) 金 錫 胤, 李 智 煥, 山本 襄, 梅川莊吉: 日本複合材料学会誌, **9**(1983), 22.
- (18) S. R. Nutt and R. W. Carpenter: Mater. Sci. Engineer., **75**(1985), 169.
- (19) R. J. Arsenault and C. S. Pande: Scripta Metall., **18**(1984), 1131.
- (20) M. Shimbo, N. Naka and I. Okamoto: J. Mater. Sci. Lett., **8**(1989), 663.