溶湯鍛造法により作製した β - Si_3N_4 ウィスカ 強化 6061Al 合金複合材料の超塑性特性

栃木 勲* 今井恒道** 愛 恭輔***

*神奈川高度技術支援財団

**工業技術院名古屋工業技術研究所

***神奈川県産業技術総合研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 11 (1997), pp. 1147-1152

Superplastic Characteristics of β - Si_3N_4 Whisker Reinforced 6061Al Alloy Composite Fabricated by Squeeze Casting

Isao Tochigi*, Tsunemichi Imai** and Kyosuke Ai***

*Kanagawa High Technology Foundation, Kawasaki 213

**National Industrial Research Institute of Nagoya, Nagoya 462

***Kanagawa Industrial Technology Research Institute, Yokohama 236

β - Si_3N_4 whisker reinforced 6061 aluminum alloy composite fabricated by squeeze casting was extruded with the extrusion ratios of $R=44$ and $R=100$ at 773 and 803 K. The tensile strength and superplastic characteristics of the composite were investigated. The composite indicates the tensile strength of 400 MPa at room temperature and about 250 MPa at 573 K. The composite extruded with $R=100$ exhibits the m value of 0.31 in the strain rate range from 0.01 to 1.07 s^{-1} and the total elongation of 173% at the strain rate of 0.02 s^{-1} . The whisker reacted with 6061 aluminum alloy so as to synthesize AlN and make Si soluble to the matrix at interfaces. Therefore, an interfacial sliding in semi-solid condition might occur during superplastic deformation. The grain sizes of the composite heated up at 818 K and deformed superplastically was under 3 μm which is almost the same size of the composite fabricated by PM method before extrusion. The difference of superplastic characteristics in the composite between squeeze casting and PM method routes might be associated to subgrain behavior.

(Received April 10, 1997)

Keywords: β - Si_3N_4 whisker, 6061 aluminum alloy, composite, squeeze casting, superplasticity

I. 緒 言

セラミックスウィスカ強化アルミニウム合金複合材料は比強度・比弾性率が高く、耐熱性・耐摩耗性に優れ、しかも熱的寸法安定性があるため、自動車用のエンジン部材や人工衛星・ミサイル等の構造材料・機械部品として実用化されている。これらの複合材料の製造技術としては、溶湯鍛造法、ポルテックス法、コンボキャスト法などの鋳造法、粉末冶金法および *In-situ* 法がある。鋳造法において、溶湯鍛造法は部分的に複合化でき、短時間に凝固するので強化材料の損傷が少ない高強度・高品質な製品を効率的に製造できる実用的複合材料製造法として利用されてきた。溶湯鍛造法で製造した複合材料を精密機械部品に加工する2次加工法としては、切削、塑性加工等があるが、切削加工の場合、複合材料に含有するセラミックスが非常に硬いため通常の工具では摩耗し易く、またダイヤモンド工具の使用は製造コストを上げるこ

とになる。

SiC ウィスカ強化 2124Al 複合材料は 776 K、ひずみ速度 0.1 s^{-1} で約300%の全伸びの高速超塑性を示す。ここでの変形速度は従来の超塑性合金に比べ100~1000倍も速いので、効率的に精密で複雑な製品形状のニヤネットシェイプ成形が期待される⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾。セラミックスウィスカ強化複合材料はウィスカの方向を制御することにより機械的性質の向上が図ることを期待できるので、最適超塑性発現条件や適切な塑性流れを見いだすことにより高強度・高弾性率や優れた超塑性特性の高機能複合材料を製造することが可能であると考えられる。

現在まで、炭化けい素、窒化けい素ウィスカと2124, 6061, 7475アルミニウム合金との複合材料に、アルミニウム合金マトリックスの固相温度付近において、0.1~10 s^{-1} の高ひずみ速度で300~600%の大きな伸びを発現する高速超塑性が報告されてきた⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。これらの超塑性複合材料の多くは粉末冶金法(PM)で製造されたものである⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾⁽¹¹⁾。また、近年、溶湯鍛造法で製造された複合材料についても優

れた高速超塑性が生ずることが報告されている⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、溶湯鍛造で製造した複合材料の高速超塑性特性と製造プロセスとの関連やその高速超塑性変形機構については十分明らかではないと思われる。

本研究の目的は、溶湯鍛造法により、 β 相窒化けい素ウィスカと6061アルミニウム合金の複合材料(β - Si_3N_4 /6061Al)を製造し、その高温引張強さや超塑性特性を調べるとともに、高速超塑性変形機構を検討することである。

II. 実験方法

1. ウィスカと複合材料の製造

強化材料として宇部興産焼製の β 相窒化けい素ウィスカ(β - Si_3N_4)を、マトリックスには6061アルミニウム合金(Al-Mg-Si系)を用いた。それらの材料特性をTable 1に示す。水中にウィスカを分散させ、有機バインダとしてごく微量のPVAを添加し、吸引成形法により、ウィスカのプリフォームを作製し、溶湯鍛造法により、プリフォーム中にアルミニウム合金を浸透させ複合材料を製造した。製造条件は、プリフォームおよび溶湯温度を973 K、金型温度を823 K、加圧力を100 MPa、加圧保持時間を60 sとして圧力負荷中に溶湯を凝固させた。このようにして製造した複合材料に対し熱間押し出し加工を行った。押し出し条件としては、押し出し比44(以下R44と記す)および100(R100)の2種類とし、温度は773 K, 803 Kとした。

2. 高温引張試験

引張試験片の平行部の直径を押し出し比が44の場合には3.5 mm, 100の場合には2.5 mmとし、平行部長さはいずれも約30 mmである引張試験片を用いた。高温引張試験はオートグラフを用い、試験温度を818 Kの一定として、初期ひずみ速度を $1.1 \times 10^{-2} \sim 1.046 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化させた。そして、ひずみ速度に対する変形応力と全伸びの変化、超塑性特性の一つの目安となるひずみ速度感受性指数(m 値)を求めた。また、複合材料の引張強さを室温から673 Kまでの温度範囲で測定した。いずれも引張方向は押し出し方向と一致するようにした。

Table 1 Characteristics of β - Si_3N_4 whisker.

Diameter	0.5~1.5 (μm)
Length	10~30 (μm)
Aspect ratio	20~100
Crystalline phase	β -phase
Chemical compositions (in mass)	
N	38%
O	0.53%
Fe	70 ppm
Ca	90 ppm
Al	20 ppm
Y	0.53%

3. 組織観察

ウィスカの配向を調べるため、鋳造材と熱間押し出し後の複合材料の組織および押し出し材の引張試験後の破面および破面付近の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)により、また、結晶粒径や界面状態を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。

また、引張試験を818 Kの高温で行うため、ウィスカとマトリックスの反応により界面状態の変化が予想されるので、853 Kに2 h保持した後、マトリックスを希塩酸により溶解させ、ウィスカのみを抽出し、X線回折により反応物の同定を行った。

III. 実験結果と考察

1. 複合材料の組織と機械的性質

強化材料として用いたウィスカの体積含有率(V_f)は、複合化前のプリフォームの状態で20%になるように作製した。しかし、アルミニウムを浸透させる過程でプリフォームが圧縮変形を受け、最終的な複合材料中のウィスカ体積含有率は $V_f=29\%$ となった。

Fig. 1は鋳造材の組織と押し出し加工後のSEM組織

Fig.1 SEM microstructures of (a) as-cast and (b) as-extruded ($R=100$) β - Si_3N_4 /6061 aluminum composites.

(R100)を示す。鋳造材ではウィスカの方向性は認められない。一方、熱間押し出し後にはウィスカは押し出し方向へ配列している。また、押し出し加工前後のウィスカを比べると押し出し後のウィスカは短くなっている。これは比較的アスペクト比の大きいウィスカが押し出し加工により分断されたためと考えられる。

Fig. 2 には複合材料の室温から 673 K までの引張強さを示す。押し出し比による引張強さの変化はほとんどなかった。また、引張強さは 573 K で 250 MPa, 673 K で 100 MPa であり、耐熱性の優れた複合材料といえる。

2. 超塑性特性

Fig. 3(a) には溶湯鍛造法で製造し押し出しを行った β - Si_3N_4 /6061Al 複合材料(IM 材)の 818 K の温度での変形応力とひずみ速度の関係を両対数表に示す。ここで変形応力は応力-ひずみ曲線における最大応力とした。Fig. 3 では粉末冶金法(PM 材)により製造し、同じ条件で押し出し加工を行った β - Si_3N_4 /6061Al 複合材料(PM 材)の超塑性特性と比較している⁽³⁾⁽⁴⁾⁽¹¹⁾。両対数グラフにおいて、溶湯鍛造法で製造した複合材料の変形応力もひずみ速度の増加とともに、直線的な増加傾向を示しており、また、押し出し比44の場合に僅かであるが押し出し比100よりも変形抵抗は高めである。R44 の場合 m 値は0.29であり、R100 材の場合 $m=0.31$ を示し、超塑性発現を示す $m=0.30$ をほぼ満たしている。

Fig. 3(b) には全伸びとひずみ速度の関係を示す。溶湯鍛造法で製造した複合材料は R44 の場合、全伸びはひずみ速度に係わらず約70%であった。これに対し R100 材では $0.01 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度領域において100%以上の全伸びを示し、これより高速側では全伸びは徐々に低下の傾向を示している。また最大の全伸びはひずみ速度 0.02 s^{-1} で173%であった。

Fig. 2 Tensile strength of β - Si_3N_4 /6061 aluminum composite by squeeze casting and extrusion.

Fig. 4 は R100 材の引張試験前と試験後の試験片形状を示したものである。試験片には顕著なネッキングは見られず、超塑性の特徴である一様な変形が起こったことが分かる。

以上のように押し出し比の高い R100 の場合に、高い伸びを示していることから、(1)熱間押し出し加工に複合材料にかなり高い静水圧が加わり、複合材料中の欠陥が減少した、(2)ウィスカとマトリックスの界面の結合力が向上する、(3)マトリックスの結晶粒径が再結晶により微細化する、などにより高延性を示したと考えられる。特に、超塑性を生じたのは熱間押し出し加工により複合材料の結晶粒径が微細化したことが考えら

Fig. 3 Superplastic characteristics of β - Si_3N_4 /6061 aluminum composite fabricated by squeeze casting before extrusion as compared with those of the composite by PM method.

Fig. 4 Tensile specimen of β - Si_3N_4 /6061 aluminum composite. (a) undeformed, and pulled (b) at 0.02 s^{-1} , (c) at 0.21 s^{-1} and (d) at 1.1 s^{-1} , and 818 K.

れる．そこで，Fig. 5(a), (b)に示すように，押し出し後試験温度に加熱した場合と超塑性変形後の TEM 組織を示す．これよりウィスカは結晶粒の成長を抑制していることが分かる．結晶粒径はほぼ $3\ \mu\text{m}$ 以下である．押し出し比の高い程，ウィスカの周囲のマトリックスの転位密度は高くなり，ウィスカにより高温変形中での結晶粒成長が抑制されるので，再結晶による微細化が促進したと考えられる．また，Fig. 5(a), (b)に示されているように，超塑性変形中での結晶粒径の変化は小さいものと思われる．

溶湯鍛造法で製造した複合材料(IM 材)の押し出し加工後の平均の結晶粒径は粉末冶金法で製造し同じ条件で押し出し加工した複合材料(PM 材)とほぼ同一であった⁽¹¹⁾．しかし，PM 材($V_f=30\%$)と IM 材($V_f=29\%$)の超塑性特性を比較すると，ほぼ同じ体積含有率であるが，Fig. 3に示したように PM 材の方が変形抵抗ははるかに低い値である．更に，Fig. 3に示した PM 材の全伸びは $0.2\ \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で，最大でおよそ 300% の全伸びを示している．このように製造方法によって超塑性特性に大きな相違を生じた．すなわち，IM 材の最適ひずみ速度 ($0.02\ \text{s}^{-1}$) は PM 材の約 1/10 と遅く，しかも，全伸びは 2/3 より小さい．この IM 材と PM 材の超塑性特性の相違について検討した．

Fig. 5 TEM microstructure of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{w}/6061$ aluminum composite (a) heated up at 818 K and (b) deformed super-plastically.

高速超塑性変形機構としては，(1)結晶粒界すべり変形，(2)液相界面でのすべり変形，(3)動的再結晶が考えられる．(1)の場合，超塑性変形におけるひずみ速度と結晶粒径との関係は結晶粒径が微細な程ひずみ速度が速くなることを示している⁽¹⁾⁽¹¹⁾．PM 材は，急冷凝固粉末 ($45\ \mu\text{m}$ 以下)を用い，焼結も IM 材よりも比較的低温 (773 K) で複合材料を製造しており，ウィスカへの熱的損傷は少なく，急冷凝固粉末の表面の酸化膜が押し出し加工中にアルミナやマグネシアの微細な粒子となりマトリックス中に分散すると考えられる．このように， $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な酸化物粒子とウィスカとが分散しているため，PM 材では IM 材よりも高傾角粒界を有する結晶粒の数や微細なサブグレインが多いと考えられる．(2)の場合，複合材料はウィスカ等の強化材料を含むため多くの界面が存在する．界面はクラックの発生場所であり，200~600% の大きな伸びを達成するには界面でのクラックの発生を抑制できる補償機構が必要である． $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{w}/6061\text{Al}$ 複合材料は IM 材，PM 材とも 818 K が最適温度であり，6061Al 合金の固相線に近い高い温度で超塑性が生じている．PM 材においては界面で部分的液相が存在し滑り変形が生じていることが指摘されている⁽¹⁾⁽¹¹⁾．したがって，PM 材と IM 材との最適ひずみ速度の違いを明らかにするため，ウィスカとマトリックスの界面が高速超塑性に及ぼす影響に関する検討，すなわち，液相界面の存在の検討が必要である．そこで，ウィスカの X 線解析，超塑性変形後の破面観察を行い界面状態を調べた．

3. X 線回折

Fig. 6 は複合化前のウィスカ (a) と複合材料から抽出したウィスカ (b), (c) の X 線回折パターンを比較したものである．試験温度の 818 K (b) およびマトリックスの固相線である 853 K に熱処理した (c) 後，希塩酸により複合材料中からウィスカを抽出した．図中の (a) と (b) の比較では，ほぼ同一のパターンを示している．したがって，本試験条件の範囲では反応相が認められないことからウィスカとマトリックス

Fig. 6 X-ray diffraction profiles of (a) as-received whisker, and the whiskers taken out from $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{w}/6061$ aluminum composite heated up (b) at 818 K and (c) at 853 K, respectively.

の界面状態は比較的安定であると考えられる。これに対し (c) の 853 K に熱処理したものには、ウィスカ自体のパターン以外に、新たにシリコンと窒化アルミニウム (AlN) の存在が認められる。これらのピークの存在に関して菅沼¹⁰⁾も報告している。これらのピークの生成、特に、AlN の生成は複合材料の高温暴露によりウィスカとマトリックスの界面で化学的な反応を生じ、生成されたと考えられる。すなわち、

Si_3N_4 とアルミニウムとの反応の自由生成エネルギーを計算すると、573~873 K において $-500 \sim -473$ kJ であった。したがって、573 K 以上の温度において窒化けい素はアルミニウムと非平衡状態にあり、式 (1) の化学反応が進行することが分かる。アルミニウムが液相状態では上記の反応は促進すると考えられる。したがって、複合材料の界面には AlN が生成し、界面近傍のアルミニウムに Si が溶け、界面のアルミニウム固溶体では Si の濃度が界面から遠い Al マトリックスに比べ、高くなっていると考えられる。

4. 破面観察

Fig. 7 は SEM による R100 材の引張試験後の破面を示したものである。Fig. 8(c), (d) の高ひずみ速度領域破面は粒

子状の細かい組織が混在した繊維状の破壊を呈している。一方、Fig. 7(a), (b) の低ひずみ速度領域の破面では、ディンプルパターンと超塑性変形後の破面に見られるフィラメントが観察された。このようなフィラメント⁽⁵⁾の形成機構は明ら

Fig. 8 SEM microstructure under fracture surface in β - Si_3N_{4w} /6061 aluminum composite deformed at 0.02 s^{-1} (total elongation=173%).

Fig. 7 Fracture surfaces of β - Si_3N_{4w} /6061 aluminum composite deformed (a) at 0.02 s^{-1} , (b) at 0.11 s^{-1} , (c) at 0.21 s^{-1} and (d) at 1.1 s^{-1} , and 818 K.

かでないが、マトリックスに含まれる Mg, Cu, Si 等がアルミニウムとウィスカの界面や結晶粒界に偏析し界面近傍のアルミニウム固溶体の融点が低下し、界面に局所的に固液共存相が生じさせ、フィラメントが生成されたと考えられる。また、高速ひずみ速度領域での破面では Fig. 5 に示したように変形抵抗が高いことから、高傾角結晶粒界を有する微細な結晶粒径の数が未だ十分でないことも考えられる。

Fig. 8 は最大伸びを示したひずみ速度 0.02 s^{-1} の試験片で、破面に近い表面の SEM 組織を示したものである。ケラー氏液により腐食を行った。表面には島状と思われる部分が見られ、幾つかに分断されている。その周囲には相互のずれを生じたバンドが見られる(写真の矢印)。またウィスカはバンドの部分にはほとんど存在せず、島状の中に多く見られる。これは複合材料中のウィスカが完全な均一分散でないため、体積含有率が 29% よりわずかでも小さな領域で顕著に超塑性変形が進み、更に不均一が進行した結果とも思われるが、マトリックスの結晶粒界での粒界すべりにより高速超塑性変形が生じ、大きな伸びが得られたことを示していると考えられる。

以上のように、溶湯鍛造法で製造した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{6061Al}$ 複合材料においても、部分的液相界面が生じ界面での滑り変形が起こっていることが確認された。したがって、IM 材の最適ひずみ速度が PM 材よりも約 10 倍遅いことの原因は、PM 材に比べ IM 材では高傾角粒界を有する微細な結晶粒の量が少ないためと考えられる。

IV. 結 論

本研究では β 相窒化けい素ウィスカ強化 6061 アルミニウム合金複合材料を溶湯鍛造法により製造し、その後熱間押出

し加工を行い、高温での機械的性質と超塑性特性を調べた。その結果次のことが明らかとなった。

- (1) 複合材料の引張強さは室温で 400 MPa を示し、また 573 K で 250 MPa を示し、優れた高温強度を有している。
- (2) 押出し比 100 の複合材料はひずみ速度の増加により変形抵抗は直線的に増加し、 m 値は 0.31 を示した。
- (3) 全伸びは押出し比 100 の複合材料の場合、試験温度 818 K、ひずみ速度 0.02 s^{-1} で 173% の最大伸びを示した。
- (4) 853 K に熱処理後、複合材料から抽出したウィスカの X 線回折パターンから窒化アルミニウムのピークが認められ、界面に AlN が生成し、Si が界面近傍に固溶する。

文 献

- (1) T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadsworth: *Scripta Metall. et Mat.*, **18**(1984), 1405.
- (2) T. Imai, M. Mabuchi, Y. Tozawa and M. Yamada: *J. Mat. Sci. Letters*, **9**(1990), 255.
- (3) M. Mabuchi, T. Imai, K. Kubo, H. Higashi, Y. Obada and T. Tanimura: *Material Letters*, **11**(1991), 339.
- (4) M. Mabuchi, K. Higashi, Y. Okada, S. Tanimura, T. Imai and K. Kubo: *Scripta Metall. et Mat.*, **25**(1991), 2517.
- (5) I. Tochigi, T. Imai and K. Ai: *Scripta Metall. et Mat.*, **32**(1995), 1801.
- (6) Suk-Won Lim and Y. Nishida: *Scripta Metall. et Mat.*, **31**(1995), 1911.
- (7) Suk-Won Lim and Y. Nishida: *ibid.*, **32**(1995), 1821.
- (8) H. Xiaoxu, L. Qing, C. Yao and Y. Mei: *J. Mat. Scie. Letters*, **10**(1991), 964.
- (9) M. Kon, J. Kaneko and M. Sugamata: *J. Japan STP*, **35**(1994), 823.
- (10) 菅沼克昭, 佐々木 元, 藤田輝昭, 徳勢允宏: *日本金属学会誌*, **55**(1991), 1358.
- (11) M. Mabuchi and K. Higashi: *Advanced Materials '93, 3/B: Composites, Grain Boundaries, Nanophase Materials*, Ed. by M. Sakai *et al.*, Elsevier, (1993), 104.