高圧鋳造法および粉末冶金法による SiC ウィスカー強化マグネシウム複合材料の 組織と機械的特性

柳 承均[†] 金子純一 菅又 信

日本大学生産工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 11 (1997), pp. 1160-1167

Structure and Properties of SiCw/Mg Composites Processed by High Pressure Casting and Powder Metallurgy

Seungkyun Ryu[†], Junichi Kaneko and Makoto Sugamata

Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino 275

SiC whisker reinforced composites with a pure magnesium matrix were fabricated by two different processing routes, high pressure casting and powder metallurgy. The structures and mechanical properties were compared on the obtained composites after hot extrusion. The extruded composites by the P/M process showed slightly higher average aspect ratio and less uniform distribution of SiC whiskers than those by high pressure casting. Increases in hardness and elastic modulus with the whisker V_f were observed to be the same for both composites. However, the P/M composites showed much less increases in tensile strength than those by high pressure casting. In the P/M composites, decohesion at the matrix-reinforcement interface occurred under tensile load. No chemical reaction was observed between the matrix and SiC whiskers in P/M composites, whereas surface oxide of whiskers reacted with magnesium melt in high pressure cast composites. Such an interface reaction is necessary for strong matrix-reinforcement cohesion, and thus the P/M process is considered to be unsuitable for fabrication of SiCw/Mg composites.

(Received April 1, 1997)

Keywords: metal matrix composite, SiC whisker, magnesium, powder metallurgy, high pressure casting, interface reaction

I. 緒 言

実用金属の中で最も低い密度のマグネシウムは、高強度の繊維との複合化によって高比強度、高比弾性の材料が得られることが期待される。マグネシウム合金は473 K以上の温度では強度が著しく低下するが、複合化によって高温強度を改善することもできる。代表的な強化材の一つであるSiCウィスカー(SiCw)は、マグネシウム中では化学的に安定であるため、マグネシウムの強化材に適するものと考えられている⁽¹⁾⁽²⁾。ウィスカーなどの不連続繊維で強化した金属基複合材料の作製法としては高圧鋳造法と粉末冶金法があるが、熔融マグネシウムは酸素との反応性が高いため、高圧鋳造法においては溶湯の酸化防止に特別な配慮が必要である。一方、粉末冶金(P/M)法は複合化温度が低く、マトリックス金属や繊維表面の酸化が起きにくい点では、マグネシウム合金基複合材料の製造に適しているものと思われる。近年、

SiCw/Mg 複合材料について多くの研究が行われているが、そのほとんどが高圧鋳造法によっており⁽³⁾⁽⁴⁾、粉末冶金法による複合材料に関する研究はきわめて少ない。これは、マグネシウム粉末が入手困難であることと、その安全性に注意を要するためであると考えられる。

著者らは、純アルミニウムをマトリックスとして、SiCwを強化材とした複合材料を粉末冶金法と高圧鋳造法により作製し、二つの複合化プロセスの得失を比較検討した結果、粉末冶金法による材料がすぐれた特性を示すことを報告した⁽⁵⁾。本報告は、純マグネシウムをマトリックスとした場合について、その複合化プロセスが材料組織と機械的特性に及ぼす影響をしらべ、マグネシウムに適した複合化プロセスを明らかにすることを目的とした。

II. 実 験 方 法

1. 原材料

本実験に用いた強化材には、東海カーボン焼製のSiCw(β -SiC)を使用した。粉末冶金複合材料においては平均直径

[†] 日本大学大学院生(Graduate Student, Nihon University)

0.45 μm および 1.2 μm の 2 種類の SiCw を用い、高圧鋳造法の場合は平均直径 0.45 μm の SiCw をバインダー無しで成形した $\phi 35 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ の円柱形のプリフォームを用いた。マトリックスには粉末冶金複合材においては純マグネシウムの切削チップのとう(搗)碎粉末をふるい分けして -330 mesh のものを用いた。高圧鋳造複合材においては純マグネシウム地金(99.9%)を使用した。

2. 複合材料の作製

複合材料の製造工程図を Fig. 1 に示す。高圧鋳造法では SiCw のプリフォームを 1263 K で 1.2 ks 間大気中で予熱した後、623 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、1133 K の溶湯を注入した。注湯後直ちにプランジャーを降下させて、100 MPa の圧力下でウィスカーの間隙に溶湯を含浸・凝固させた。溶解および高圧鋳造の際には、 SF_6 と CO_2 の体積比 1 : 3 の混合ガスを流して溶湯の酸化を防止した。得られた高圧鋳造塊の複合化部分を熱間押出(温度 773 K、速度 2.5 mm/s、押出比 25 : 1)して、直径 7 mm の押出複合材を作製した。また、純マグネシウムのみの鋳塊を同一条件で熱間押出を行い $V_f 0\%$ の比較材とした。その他の製造条件は前報⁽³⁾と同じである。

粉末冶金法においては、マトリックス粉末が粗いと、SiCw と均一に混合することが難しいことから、330 mesh 以下にふるい分けした。用いたとう碎粉末は扁平な形状をしているが、ふるい分け後の平均粒径は約 40 μm であった。SiCw 20 g に対して IPA(Isopropyl Alcohol)を 1000 ml の割合で加え、出力 200 W の超音波処理装置で 2 h 処理を行い

凝集をほぐした。その後、純マグネシウム粉末を SiCw が $V_f 10\%$ 、 $V_f 20\%$ になるように加え、高速攪拌機で 7000 rpm の回転速度で攪拌した。真空ポンプによって IPA を吸引ろ過して、均一混合体を得た。さらに、真空加熱炉を用いて温度 473 K、真空度 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ で 2 h の脱 IPA 処理を行った。ホットプレスは真空度 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、温度 813 K、圧力 100 MPa、保持時間 1 h として角形と丸形の金型を用いて行った。SiCw 強化複合材料には 90 mm $\times$ 35 mm の角形金型を用いてホットプレスを行ったが、ホットプレスの加圧方向と押出方向が垂直になるようにした。温度 773 K、押出比 25 として平ダイスを用いた押出加工条件で、直径 7 mm の押出複合材料を作製した。また、マトリックス材の純マグネシウム粉末のみを同一条件でホットプレスおよび熱間押出を行い $V_f 0\%$ の比較材とした。

3. 材料評価方法

各押出複合材料中の SiCw の分布状態を SEM で観察した。各複合材料のマトリックスを Keller 溶液で溶解して抽出した SiCw のアスペクト比を SEM 写真上で測定した。押出複合材の密度をアルキメデス法により測定し、相対密度を求めた。また、ビッカース硬さを押出材について押出方向に平行な断面で、荷重 9.8 N、荷重付加時間 20 s の条件で各試料 10 ポイント測定し、その平均値を求めた。引張試験は押出材について、標点間距離 25 mm、平行部直径 5 mm の試験片を使用して、引張速度 0.05 mm/s、常温および高温(473 K、573 K)で行った。常温試験においては 10 mm のクリップゲージを取り付けて弾性係数を測定した。高温試験に

Fig. 1 Flow chart for fabrication processes of SiCw/Mg composites.

おいては、試験片が所定の温度になってから 300 s 保持した後、試験を行った。同一条件で 3 本の試験を行い、その平均値で結果を表示した。引張破面を SEM で観察し、破壊形態を検討した。TEM を用いて微細組織およびウィスカー表面の反応生成物を観察し、EDX を用いて反応生成物の化学組成を調査した。さらに、マグネシウム粉末とその押出材について、カーボンモノクロメータを用いた $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折を $0.016^\circ/\text{s}$ の走査速度で $2\theta=30^\circ\sim 80^\circ$ の範囲で行った。

III. 実験結果および考察

1. 複合材料の組織

作製した押出複合材料の組織に及ぼす SiCw の直径および製造プロセスの影響を Fig. 2 に示す。P/M 複合材料では、SiCw が高密度と低密度に分布する部分が交互に押出方向に伸びた組織が観察される。とくに、SiCw $1.2\ \mu\text{m}$ 、 $V_f 20\%$ の P/M 複合材では SiCw の分布の不均一性が著しかった。これに対して、高圧鋳造による複合材は均一な SiCw の分布を示している。

2. 複合材料の密度および SiCw のアスペクト比

P/M 押出複合材料の強化材の体積率に対する相対密度を Table 1 に示す。いずれの材料もほぼ 100% の相対密度が得られた。粉末冶金法によるマトリックス材は $1.766\ \text{g}/\text{cm}^3$ を

示し、純マグネシウムの密度 ($1.74\ \text{g}/\text{cm}^3$) よりも高い値を示した。これは、ホットプレスの際の高温酸化による MgO の生成に起因すると考えられる。この $1.766\ \text{g}/\text{cm}^3$ をマトリックスの密度、 $3.20\ \text{g}/\text{cm}^3$ を SiCw の密度として、P/M 複合材の相対密度を求めた。その結果、いずれの材料も 100% 前後の値が得られた。また、 V_f が高いほど相対密度が若干増加する傾向を示した。なお、SiCw の直径による相対密度の差は認められない。

得られた複合材の相対密度を 100% として、密度測定値から高圧鋳造による複合材料中の SiCw の V_f を求めた。充填体積率 13.0% のプリフォームに対して複合材の V_f は 14.9%、20% に対しては $V_f 32.8\%$ になった。これは、プリフォームが高圧鋳造の際に圧縮変形を受けることを示している。このように、P/M 法では強化材の V_f の制御が容易でかつ正確に行えるに対して、プリフォームを用いる高圧鋳造法では V_f

Table 1 Density of P/M extruded SiCw/Mg composites.

Process	Reinforcement	Volume fraction (%)	Density (g/cm^3)	Relative density (%)
Powder metallurgy	—	0	1.766	101.5
	SiCw ($0.45\ \mu\text{m}$)	10	1.906	99.85
		20	2.076	101.1
	SiCw ($1.2\ \mu\text{m}$)	10	1.919	100.5
		20	2.077	101.2

Fig. 2 SEM micrographs of SiCw/Mg composites for different fabrication processes.

の厳密な制御は難しい。高圧鋳造中のプリフォームの変形に関しては多くの報告があるが、変形量はプリフォームの製造条件、鋳造圧力、鋳造条件、溶湯の粘性など種々の条件によって影響される⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

複合材料中の SiCw の平均アスペクト比の測定値を Table 2 に示す。入手した SiCw の平均アスペクト比は、平均径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ では 26, $1.2\text{ }\mu\text{m}$ では 32 であったが、熱間押出を含む複合材料の作製工程中にウィスカーは折損して、平均アスペクト比はすべて 6 以下に低下した。ウィスカーの平均径や V_f による差は小さい。また、P/M 法による複合材料中でのアスペクト比が高圧鋳造によるものより若干大きい値となった。

3. 機械的性質

各複合材料の SiCw 体積率および製造プロセスによる硬さの変化を Fig. 3 に示す。マトリックスの P/M 材では 52.2HV を示し、高圧鋳造材の 32.8HV よりも高い値を示した。P/M 複合材の硬さは V_f の増加とともに高くなり、 $V_f 10\%$ では 66HV 前後、 $V_f 20\%$ ではいずれの材料も 77HV 以上を示した。なお、SiCw の直径による硬さの差は認められない。高圧鋳造による複合材料では、そのマトリックス材に比べて硬さは著しく増加し、 $V_f 32.8\%$ で 122.4HV に達した。しかし、複合材料では二つの複合化プロセスによる硬さの差異はほとんど認められない。

各押出複合材料の常温における引張強さと伸びを SiCw 体

Table 2 Average aspect ratio of SiCw/Mg extruded composites for different fabrication processes.

SiCw diameter	Process	SiCw volume fraction			
		10%	14.9%	20%	32.8%
$0.45\text{ }\mu\text{m}$	P/M	6.1	—	5.5	—
$1.2\text{ }\mu\text{m}$	P/M	5.4	—	5.8	—
$0.45\text{ }\mu\text{m}$	cast	—	4.7	—	5.2

Fig. 3 Vickers hardness of SiCw/Mg composites.

積率に対して示したのが Fig. 4 である。マトリックス材においては P/M 材が 278 MPa 、高圧鋳造材が 208 MPa の引張強さを示した。これは、マグネシウム粉末の表面に形成された酸化膜が押出工程で微細分散することによる分散強化とそれに伴う微細結晶粒組織の形成によるものと考えられる。しかし粉末冶金法による複合材料においては、SiCw との複合化による引張強さの増加はほとんど得られていない。これに対して、高圧鋳造材は SiCw 体積率とともに引張強さが増加し、 $V_f 32.8\%$ では 378 MPa に達した。伸びはいずれの複合材料も体積率の増加とともに低くなり、 $V_f 10\%$ で 2% 以下を、 $V_f 20\%$ では 1% 以下の値を示した。マトリックス材では、P/M 材の方が高い伸びを示した。これは P/M 材の微細な結晶粒組織によるものと考えられる。

各押出複合材料の SiCw 体積率による弾性率の変化を Fig. 5 に示す。粉末冶金法と高圧鋳造法によるマトリックス

Fig. 4 Tensile strength of SiCw/Mg composites at room temperature.

Fig. 5 Elastic modulus of SiCw/Mg composites at room temperature.

ス材は、ともに同じ弾性率を示した。粉末冶金材は体積率による引張強さの増加は小さいが、弾性率は高圧鋳造による複合材料とほぼ同様の増加率を示した。弾性率の向上率は SiCw の平均直径 $0.45\ \mu\text{m}$ よりも $1.2\ \mu\text{m}$ の方が高い。 $V_f 0\%$ の場合の弾性率 $39.2\ \text{GPa}$ に対して、平均直径 $1.2\ \mu\text{m}$ の SiCw を用いた $V_f 20\%$ の P/M 複合材料では $99\ \text{GPa}$ を示した。鋳造複合材も $V_f 32.8\%$ で $130\ \text{GPa}$ を示しており、粉末冶金材とほぼ同じ増加率を示した。

マトリックス材および複合材料の引張強さおよび伸びの試験温度による変化を Fig. 6 に示す。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、伸びは増加した。P/M 複合材料は試験温度の上昇とともに引張強さは低下し $573\ \text{K}$ では $100\ \text{MPa}$ 以下の値を示した。伸びは、高圧鋳造マトリックス材は温度とともに著しい伸びの増加を示し、 $573\ \text{K}$ で 54.3% に達した。P/M マトリックス材も伸びが増加するものの、 $473\ \text{K}$ 以上での伸びの増加はほとんどない。複合材はいずれも、 $573\ \text{K}$ で 3% 以下の低い伸びを示した。

4. 破面形態

製造プロセスに対応する常温引張試験後の破面形態を Fig. 7 に示す。高圧鋳造によるマトリックス材は、粒界破壊による破面を示している。破面にはリバーパタンのような模様が発達しており、異なる方向へ進行している。しかし、P/M マトリックス材は異なる破面形態を示しており、鋳造複合材に比べ小さい凹凸が数多く見られる。これは、旧粉末境界での粒界破壊が起こったことを示唆している。複合材料においては、P/M 複合材の破面の凹凸は小さく浅くなり、脆性的な破面となっている。鋳造複合材の破面も凹凸が細かくなっており、マトリックス材に比べて結晶粒が微細になったことを反映している。また、化合物粒子の界面での割れを示唆する平滑な小領域が波面上に散在している。

SiCw 強化複合材料の常温での引張試験後の破面近傍の組織を Fig. 8 に示す。これは、破断面付近の引張方向に平行な断面で観察した結果である。P/M 複合材では進展中の亀裂が SiCw に出会うと、マトリックスとウィスカーの界面を剥離しながら進展している。一方、鋳造複合材ではこのような界面での剥離はほとんど認められない。これより、P/M 複合材料においては SiCw とマトリックスの接合が不十分で、そのため SiCw/マトリックスの界面が破壊の起点になる。これが、P/M 複合材料で十分な強度が得られなかった原因と考えられる。なお、界面の接合が弱い場合に不連続繊維強化複合材料の引張強さがマトリックス材よりも低下することは、電算機によるモデル実験によっても検証されている⁽⁹⁾。

5. X 線回折および EDX 分析

マグネシウム粉末とその押出材の X 線回折の結果を Fig. 9 に示す。ホットプレス前の粉末の状態では、MgO が認められない。しかし、熱間押出材では MgO のピークが認められた。鋳塊からの押出材では MgO からの回折線は認められなかった。したがって、MgO はホットプレスおよび熱間押出の際の高温酸化によって形成されたと考えられる。

Fig. 10 に各押出複合材料の SiCw とマトリックスの界面の TEM 組織を示す。P/M 複合材では、SiCw 表面での界面反応による生成物はほとんど認められない。しかし、高圧鋳造複合材のウィスカーの表面には厚さ $20\ \text{nm}$ 程度の界面反応層が認められた。これは、高圧鋳造時のマトリックス溶湯と SiCw 表面の SiO_2 との反応によるものと考えられる。SiC はマグネシウムとの反応は起こりにくい⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、大気中で加熱されるとその表面が酸化されて SiO_2 が生成する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。本実験では $1263\ \text{K}$ で $1.2\ \text{ks}$ 間プリフォームを大気中で予熱しており、この際に SiCw 表面に生成した SiO_2

Fig. 6 Tensile properties of SiCw/Mg composites at various temperatures. (a) tensile strength and (b) elongation, $V_f 20\%$ for P/M-extruded and 32.8% for the cast-extruded composites.

Fig. 7 Fractographs of composites tensile tested at room temperature.

Fig. 8 SEM micrographs of parallel section of tensile tested composites near fracture surface.

(a) P/M-extruded and (b) cast-extruded composites.

は高圧鋳造の際溶融 Mg と反応して、 MgO および Mg_2Si が生成する⁽¹²⁾⁽¹³⁾。このような反応はウィスカーとマトリックスの界面の接合を良好にし、複合材料の強度を高めると考えられる。一方、P/M 法においては、Mg 粉末の表面は酸化膜で覆われているが、SiCw の表面は酸化されていない。したがって、Mg 粉末と SiCw との固体接触によって反応は起こらない。界面の接合はホットプレスと熱間押出時の圧縮応力とそれによる変形的作用に期待するしかないが、結果的にはそれでは十分な強度の接合は得られなかったことになる。したがって、P/M 法は SiCw/Mg 複合材料の製造プロセスに適さないことがわかる。なお、アルミニウムをマトリックスとした場合には、P/M 法でも高圧鋳造法と同程度の界面の接合状態を示したが、これは Al の場合表面酸化膜が内部への酸化の進行を抑える効果があるためと考えられる。

Fig. 11 に各複合材料のマトリックス部分の TEM 組織と分散粒子の EDX 分析結果を示す。ウィスカーから離れた個所の組織であり、いずれの複合材料においても直径 10~20 nm 程度の細かい粒子が分散しているが、高圧鋳造複合材の方がやや大きい。EDX 分析により、P/M 複合材料で観察される分散粒子は MgO である。また、高圧鋳造複合材での粒子は SiCw の表面の SiO_2 が高圧鋳造の際に溶融 Mg によって還元されて生成した Mg_2Si である。

N. 結 論

粉末冶金法および高圧鋳造法によって、SiCw 強化マグネ

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the as-received Mg powder and P/M matrix materials.

Fig. 10 TEM micrographs of matrix-whisker interface in SiCw/Mg composites.
(a) P/M-extruded and (b) cast-extruded composites.

シウム複合材料を作製した。得られた複合材料の組織と機械的特性を調べ、この二つの複合化プロセスの得失を比較した。得られた結果をまとめると以下の通りである。

(1) 複合材料の硬さおよび弾性率においては、複合化プロセスの違いによる差はみとめられなかった。

(2) マトリックス材では、P/M 材が粉末の酸化によって形成された MgO の分散強化によって高圧鋳造材よりも高い強度を示した。

(3) P/M 複合材は、鋳造複合材料に比べて SiCw による強化効果は低かった。粉末冶金法ではマグネシウムマトリックスと SiCw との間に良好な接合が得られず、引張荷重下で界面剥離が起こり易いためと考えられる。

(4) 高圧鋳造複合材では、プリフォームの予熱時に SiCw 表面に形成された SiO_2 と溶融マグネシウムとの反応により MgO と Mg_2Si が生成する。粉末冶金材では、マグネシウム粉末の表面酸化によって MgO が形成されるため、SiCw との界面反応は起こらない。

(5) 粉末冶金法は、マトリックスと強化材との界面の接合状態が不十分であるため、SiCw/Mg 複合材料の製造プロセスに適さないと判断された。

おわりに、本実験に卒業研究生として協力された土屋浩幸氏に深く感謝する。本実験に用いたマグネシウムとうり碎粉を提供された中央工産(株)と同社の斎藤定雄社長のご厚意に深謝の意を表する。

Fig. 11 TEM micrographs of the matrix and EDS spectra from the dispersoids.

文 献

- (1) T. W. Clyne and P. J. Withers: *An Introduction to Metal Matrix Composites*, Cambridge Univ. Press, (1993), 194.
- (2) I. J. Polmear: *Light Alloys*, 3rd ed., Arnold, (1995), 327.
- (3) 猪瀬康之, 金子純一, 菅又 信: 軽金属, **40**(1990), 221.
- (4) 金 埃洙, 菅又 信, 金子純一: 日本金属学会誌, **55**(1991), 521.
- (5) 柳 承均, 菅又 信, 金子純一: 日本金属学会誌, **10**(1994), 1206.
- (6) T. W. Clyne and J. F. Mason: *Met. Trans.*, **18A**(1987), 1519.
- (7) 松原弘美, 西田義則, 白柳 格, 山田 守: 軽金属, **39**(1989), 338.
- (8) 山内利夫, 西田義則: 日本金属学会誌, **58**(1994), 552, 1519.
- (9) Y. Termonia: *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 4644.
- (10) 下尾聡夫, 箕 芳治, 柿本健一, 岡村清人: 日本金属学会誌, **56**(1992), 175.
- (11) M. Huger, S. Souchard and C. Gault: *J. Mater. Sci. Letters*, **12**(1993), 414.
- (12) S. P. Rawal and M. S. Misra: *Proc. ICCM6-ECCM2*, Vol. 2, Elsevier Applied Science, (1987), 169.
- (13) Fazal-ur-Rehman, S. Fox, H. M. Flower and D. R. F. West: *J. Mater. Sci.*, **29**(1994), 1636.