高圧鑄造法によるチタン酸カリウム・ウィスカ 強化アルミニウム合金の製造

防衛大学校 材料物性工学教室 菅沼 克昭, 松永 耕二,
佐々木 元, 藤田 輝昭
大阪大学 産業科学研究所 新原 皓一, 中平 敦
チタン工業(株) 原田 秀文
エー・エム・テクノロジー(株) 鈴木 信幸

Katsuaki Suganuma, Kouji Matsunaga, Genn Sasaki, Teruaki Fujita, Koichi Niihara, Atsushi Nakahira, Hidehumi Harada and Nobuyuki Suzuki: Squeeze Casting of Potassium Titanate Whisker Reinforced Aluminum Composites

Squeeze casting of potassium titanate whisker reinforced 6061 aluminum alloy matrix composites was examined. Effects of distribution of whisker in a preform was varied by a milling of whisker in water and by the surface activation treatment of whisker during stirring in water by adding surface activation agent. The surface activation treatment is proved to be the best treatment for make uniform distribution of whisker in a preform, i.e. in a composite. Then, this treatment increased the tensile strength up to 350 MPa and the Young's modulus up to 92 GPa and reduced the thermal expansion coefficient down to $16 \times 10^{-6} /K$. These properties are desirable for industrial uses of aluminum matrix composite combined with the low cost of composite. Silica binder used to fix the whisker preform was reacted aluminum melt during casting and disappeared from the FRM. Instead, small particles of alumina was formed on the whisker by the reaction between whisker and aluminum.

(Received August 3, 1990)

I 緒 言

近年、6チタン酸カリウムウィスカが一般工業材料を目的としたアルミニウム基複合材料（以下FRMと称する）の強化ウィスカとして注目を集めている。これは、FRMの強化素材となる他のセラミックス・ウィスカが何れも高価であるのに対し、チタン酸カリウムウィスカは比較的安価で、FRM自体の製品コストも下がり幅広い実用が期待されるためである。一方、製造方法としては得られるFRMの性質とコストの面から高圧鑄造法が最も優れている。これは、短時間で複合化が終了するために反応の問題が少ないことや、大がかりな製造装置を必要としない利点によるものである。従来、チタン酸カリウムウィスカはアルミニウム溶湯と激しく反応することが報告されているが¹⁾、最近筆者らの一部のグループにより、改良された6チタン酸カリウムウィスカは高圧鑄造法によっても比較的良好に複合化できることが判明した^{2,3)}。

高圧鑄造では、ウィスカをプリフォームとして予め成形し、これに高圧でアルミニウム溶湯を注入するというプロセスを経る。この時、プリフォーム中でのウィスカの分布の均一性は、そのまま複合材中での均一性、即ち複合材の諸物性に大きく影響する。また、プリフォームが高圧鑄造中に変形や割れを生じてはいけな。前者のためには、まずプリフォームを如何に均一に作製するかがポイントになる。後者のためにはプリフォームをある種の無機バインダーで固定する必要がある。今のところ、FRM用のプリフ

ォーム成形に用いる無機バインダーは、ほとんどの場合シリカである。しかし、シリカは必ずしもプリフォーム作製に適した材料であるわけではなく、アルミニウム溶湯と激しく反応するために、その複合化後の存在状態には注意を必要とする。

そこで本研究では、改良型の6チタン酸カリウムウィスカを用いて高圧鑄造法によりアルミニウム・マトリックスの複合材料を製造し、プリフォーム製造時のウィスカ分散処理の効果、及びシリカバインダーの状態変化を明らかにすることを目的とした。マトリックスにはアルミニウム合金のモデル合金として主に6061合金を用いた。

II 実験方法

6チタン酸カリウムウィスカはチタン工業製HT300 ($K_2O \cdot 6TiO_2$)を用いた。マトリックスは主に市販の6061合金 (Al-Mg-Si) とし、バインダーの変化を調べる場合に1050純アルミニウムを用いた。

プリフォームはウィスカを水に分散した後、シリカ・ゾルとポリ・ビニル・アルコールを微量添加し、ウィスカ沈降・濾過・成形・乾燥・焼成 (800°C・10分間) の順で処理し作製した。ウィスカの分散状態の影響を調べるために、ウィスカを手状状態で何も添加しない場合 (以下未処理材)、メーカー側で湿式かいさい処理を施した場合 (以下かいさい処理材)、更に未処理のウィスカを用いて水中分散時に微量の表面活性剤 (直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸カリウム) を添加

した場合（以下表面活性化処理材）の3種類の影響を調べた。ウィスカの体積率は、最終的に40mm直径で15mm厚さの円板状プリフォーム中に20vol%になるように成形した。

高圧鋳造は大気中で行い、合金溶湯温度を720℃、プリフォームをセットした金型の温度を520℃、鋳造圧力を50MPaとした。この時の鋳造方向は、プリフォーム作製時のウィスカ沈降方向に一致させた。

本研究では、複合材の物理的性質として強度、ヤング率及び熱膨張率を評価した。これら3つの性質は、構造材料への適用を考えた場合にウィスカの複合化効果が期待される代表的なものである。

得られた複合材より以下の各種試験片を採取し、6061合金の場合はT6処理（520℃・30分間処理後水中焼き入れし、175℃・8時間時効）を施した。引張試験片の平行部の断面形状は1.5x6mmとし、歪速度は 1.04×10^{-4} /秒で強度評価した。ヤング率は、1.5x5x30mmの試験片により横振動法で室温で求めた。更に熱膨張率を室温から300℃の間の平均値として求めた。母材（6061合金）のみを高圧鋳造しT6処理したときの諸性質を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of 6061 alloy (T6-treated).

Tensile strength	300 MPa
Young's modulus	69 GPa
Thermal expansion coefficient	26×10^{-6} /K

組織観察は、光学顕微鏡によるマクロ観察(OM)と分析及び高分解能電子顕微鏡観察により行った。複合材のTEM試験片は、機械的に200 μ m程度の厚さの板状試料を切り出した後、電解研磨により数十 μ mまで薄くし、最終的にアルゴン・イオンシンニングにより作製した。用いた電顕はJEOL200CXで、分析はSTEMモードでEDX分析により行った。この分析ではMg以上の重元素が検出される。

III 結果と考察

1. ウィスカ分散組織

ウィスカの分散状態に未処理材とかいさい処理材では大きな変化は認められず、部分的に Fig.1(a) のようにウィスカの凝集体が存在している。また、両者ともに特に下部での組織の不均一性（ウィスカ凝集体と未複合化の混在した組織）が認められた。下部にウィスカの凝集体と未複合部が多く存在するのは、プリフォーム作製時の沈降処理の時にウィスカ凝集体が早く沈降するためと考えられる。

これに対し、表面活性化処理材ではウィスカは上部から最下部まで非常に均一に分散していた。Fig.1(b) には表面活性化処理材のウィスカ分散の様子を示した。

以上の観察から、未処理材ではウィスカの凝集体が多く

Fig.1 Microstructures of the composites (OM).

(a)non-treated and (b)surface-activated

存在し湿式かいさい処理のウィスカ分散状態に与える効果は余り無い。一方、表面活性化処理によりウィスカの分散状態が格段に改善され、複合材全体に渡って均一な分散組織が得られることが判った。

2. ウィスカ/マトリックス界面組織と反応

プリフォーム中でのシリカ・バインダーの存在状態を Fig.2 に示した。ウィスカ表面には部分的にシリカが付着しており、この状態では殆どアモルファス状態で存在する。

Fig.2 Microstructure of the whisker in the preform (TEM) and the diffraction from the silica binder.

Fig.3 には高圧鋳造後のウィスカ/純アルミニウムマトリックス界面組織を示した。ウィスカ表面には100nm程度の微細析出物が生じている。また、ウィスカの表面近くがかなり荒れた組織になることが分かる。析出物は数十nmと小さい。抽出ウィスカの表面の析出物からのEDX分析ではAlだけが元素として認められた。また、ウィスカ表面には以前の6061合金をマトリックスとする場合に認められた数nmの厚さのアモルファス層が観察された。以上の観察から、ウィスカ表面に形成する微細析出物はAl以外の重元素を含まず、純アルミニウムであるとは考え難いことから、アルミナであろうと推測される。

Fig.3 Microstructure of the whisker/matrix interface (TEM). Small precipitates were observed on the whisker.

6チタン酸カリウムとアルミニウムの熱力学的平衡条件はほとんど報告されていない。6チタン酸カリウムはTi原子にO原子が6配位した8面体構造をとり、これがトンネル構造を形成して内部にK原子を固定する⁴⁾。従って、トンネル構造の外側はルチル構造のTiO₂と同じ構造を表面に出していると考えられ、ある程度ルチルに近い化学的性質を持つものと考えられる。TiO₂はアルミニウム溶湯により容易に還元される。例えば700°Cでは

の反応が、自由エネルギー変化が $\Delta G = -430 \text{ kJ/mol}$ になる。本系の反応でもこれと類似の反応が進行するものと考えられる。また、ウィスカ表面を薄く覆うアモルファス状の層は、反応の前面として形成されたものになる。

3. 複合材の強度

Table 2 に引張強度、ヤング率及び熱膨張係数をまとめて比較した。かいさい処理は殆ど効果が無く、未処理材と殆ど性質は変化しない。これに対し、表面活性化処理では著しく諸性質が改善され、強度は母材を上回り最高350MPaに達した。また、ヤング率は90MPaを越え、熱膨張率も著しく低下した。これらの結果から、各処理によるウィスカの分散状態と物理的諸性質は良く対応しており、特に表面活性化剤で処理した場合にはウィスカの分散状態が良くなり、強度、ヤング率は増加し、熱膨張率は著しく小さくなることが判った。

IV 結 言

本研究では、アルミニウム合金を中高温範囲の一般工業材料へ適用するためにチタン酸カリウムウィスカによる強化を行った。この時、ウィスカの分散状態の改善を試み、その諸性質へ与える効果を調べ、更にウィスカマトリックス界面のTEM観察を行った。その結果、次の事柄が明らかになった。

Table 2 Effects of pre-treatments of whisker on properties of FRM, σ_t : tensile strength, E: Young's modulus and α : thermal expansion coefficient.

Pre-treatments	σ_t (MPa)	E (GPa)	α ($\times 10^{-6}/\text{K}$)
non-treated	255	76.9	22.3
milled	241	78.7	22.1
surface-activated	337	92.6	16.1

1. ウィスカの分散性は界面活性剤処理をした場合に最も良好である。湿式かいさい処理は殆ど効果がない。
2. ウィスカの分散が悪い場合には試料の切り出し位置により強度が著しく変化する。特に底部の強度は弱く、これはウィスカの凝集体とウィスカ欠乏部の存在によるものと考えられる。
3. 界面活性剤処理を施した場合には、引張強度は最高350MPaに達する。
4. シリカ・バインダーはブリフォーム中ではアモルファス状シリカとしてウィスカ表面に付着しているが、ほとんど高圧鑄造中にウィスカ表面から除去される。
5. ウィスカ/マトリックス界面には10nm程度のアモルファス状の反応層が形成し、更に微細なAl₂O₃と考えられる析出物が生じる。

以上の結果から、表面活性化処理によりウィスカの分散性は改善され、諸性質は向上することが分かった。また、この処理により複合化された材料は安価な複合材料として実用が期待されるものである。

文 献

1. 福永秀治、武市通文、太田進啓：日本複合材料学会誌、8(1982)、66
2. K.Suganuma, T.Fujita, K.Niihara, T.Okamoto and N.Suzuki: J.Mater.Sci.Letters, 8(1989)、808-810.
3. 菅沼克昭、藤田輝昭、新原皓一、鈴木信幸：鉄と鋼、75(1989)、1534-1540.
4. 藤木良規：無機材質研究所研究報告書第34号「チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究」、(1982)、pp.27.