研 究

TiO₂ と Al との反応スクイズキャストによる金属間化合物分散基複合材料の調整福永 秀春^{☆1}, ヨー・グァン・キート^{☆2}^{☆1} 広島大学工学部第一類機械系, 〒724 東広島市鏡山1丁目4-1.^{☆2} 広島大学大学院, 〒724 東広島市鏡山1丁目4-1.Preparation of Intermetallics Dispersed Composites by Reaction
Squeeze Casting of TiO₂ and AlHideharu Fukunaga^{☆1} and Yeoh Guan Keat^{☆2}^{☆1} Faculty of Engineering, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724.^{☆2} Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724.

Received February 27, 1992

The discontinuous ceramic fiber reinforced aluminum alloy composites have been put into practical use, such as the piston and cylinder liner for automobile engines, the vane for rotary compressor and so on. However, they are requested to improve the high temperature strength over 200°C and the wear resistivity. One of authors proposed reaction squeeze casting process to introduce intermetallic compounds into matrix aluminum by utilizing positively the reaction between fibers and molten aluminum. The reaction squeeze casting using the anatase type of TiO₂ with molten aluminum showed that the mixed structure with very high hardness of α -Al₂O₃, TiAl and TiAl₃ was formed, but it was not a homogenous microstructure. In the present paper, the reaction squeeze casting using the rutile type of TiO₂ with molten aluminum was carrying out to prepare the intermetallic compounds distributed matrix composites. The process temperatures and the hardness of composites with intermetallics are discussed.

1 緒言

先進セラミック繊維強化Al合金複合材料(MMC)は、その特徴をうまく発揮させる用途の開発によって、今日、長繊維強化系ではスペースシャトルのトラス構造に、短繊維強化系では自動車エンジン用ピストンやシリンダーライナ、ロータリコンプレッサベーンなどに実用されるようになってきた。しかしながら、短繊維強化系は約200°C以上の高温強さや耐摩耗性が充

分とは言えないので、その向上が期待されている^{1, 2)}。このため、著者の一人はスクイズキャストによってMMCを製造するとき、繊維と溶湯との間に発生する反応を積極的に利用する反応スクイズキャストを提案した³⁾。これによってマトリックスを金属間化合物にしたり、あるいは金属間化合物を分散させて、金属間化合物基複合材料の調整を試みてきた^{2, 3)}。すでにアナターゼ型TiO₂とAlとの反応スクイズキャストによっ

Fig.1 Outline of reaction squeeze casting process.

て、 α - Al_2O_3 、 TiAl 、 TiAl_3 の混在する高硬度の組織を得ることに成功したが、均一な組織を得ることが難しかった。本報ではより均一な組織を得るため、高温で比較的安定なルチル型 TiO_2 を用い、Alとの反応スクイズキャストを行い、得られた金属間化合物分散基複合材料を調査した。

2 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

原料としてはチタン酸カリウムウィスカー($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$)を 1000°C で焼成して得たルチル型 TiO_2 短繊維を用いた。X線回折によりほぼ純粋なルチルであることを確認した。Table 1はこのようにして得たルチルの特性値を示している。溶融金属としては次のような反応が考えられるAl(工業用純Al、99.5%)を用いた。

Table.1 Characteristics of rutile type of TiO_2 short fiber

Diameter (μm)	0.5~1
Length (μm)	0.5~3
Density (Mg/m^3)	4.2
Specific heat ($\text{J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$)	0.95

2.2 実験方法

2.2.1 プリフォームの作成

反応スクイズキャストに先だち TiO_2 短繊維の成形体(以下プリフォームという:直径4.4mm、厚さ10~15mm)を次のようにして作った。 TiO_2 短繊維が複合材の中で占める体積率(以下 V_f と略記する)に相当する重量だけをはかり、約1.5~2.0 cm^3 のアセトンを加えて攪拌する。均一に湿潤した繊維を金型に順次丁寧に充填し、所定の形状になるまで加圧したのち、押し出して型から抜き、アセトンが完全蒸発するまで自然乾燥させてプリフォームを得た。今回、繊維体積率依存性を調べるため、 V_f として30%および45%の2水準を選んだ。

2.2.2 スクイズキャスト装置と複合材の調整条件

Fig.1に反応スクイズキャストの実験装置および簡単な手順を示す。電気炉によってあらかじめダイおよびプリフォームを所定の温度に加熱し、上部より所定の温度に溶解したAlを注入し、プランジャーで湯溶をプリフォームの中に加圧浸透させる方式である。

このとき、浸透に要する時間 t_s および圧力 P_s はそれぞれ(4)および(5)式でおおむね見積もることができる⁶⁾。

$$t_s = (V_f \cdot l_f) / (d \cdot V) \quad (4)$$

ただし、 l_r : プリフォーム長さ
 d : プランジャー直径
 V : プランジャー下降速度

$$P_s \approx 4\gamma_i/d_r \quad (5)$$

ただし、 d_r : 短繊維の直径
 γ_i : 繊維と溶湯の界面エネルギー

今回用いた調整条件(後記)を代入すると t_s は0.5~0.7s、 P_s は5.8~11.6MPa(ただし、 $\gamma_i \approx \gamma_s = 1.45 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{m}^2$ を用いた)となる。スクイズキャストを行うとき、最終加圧圧力は100MPaとし、プランジャーの下降速度は10mm/sとして固定した。またプランジャーが停止してから60秒間加圧保持した。

本実験ではAl溶湯の温度 T_a 、プリフォームの温度 T_b およびプリフォームの V_f をパラメータとして、まず、Al溶湯がプリフォームに浸透する温度条件を求め、つづいてそれらが得られた複合材の硬さおよび反応生成物に及ぼす影響を調査した。

2.2.3 硬さの測定およびX線回折

反応スクイズキャストによって調整した複合材の特性を知るため、硬さ測定およびX線回折を行った。硬さ測定およびX線照射位置としては、炉壁の影響を避けるため、溶湯および熱が一次元流と予想される試料中心部(中心軸より±5mm以内)を選び、浸透界面からの距離 l を順次変えて測定した。硬さはマイクロビッカース硬度計(松沢MHT-1型)を用い、負荷荷重300gf、保持時間を15秒で、それぞれの l に対して、5点を測定し、それらを平均した。X線回折は微小領域X線回折装置(日本電子製MAP-II)を用い、硬さ測定点に近いところを約φ0.2mmの照射面積でCuの特性X線の回折パターンを得て、反応生成物および残存するルチルの同定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 浸透温度条件

Photo 1 は一定の溶湯温度およびプリフォーム温度で反応スクイズキャストを行い、調整した複合材断面のマクロ写真である。この場合浸透界面は炉壁界面の影響を受けて炉壁に沿って先に浸透し、中心部から炉壁界面にかけて下にと凸となっていること、および中央部(約φ25mm)は完全底部まで浸透していることが認められる。なお中央部は炉壁の影響を受けず、溶湯

Photo.1 Macrophotograph of longitudinal cross of composites ($V_f = 30\%$).

Fig.2 Process temperatures necessary for complete infiltration of melt into preforms with volume fraction of 45%.

および熱の一次元流れと考えてよいことが分かる。以下中央部に着目し、溶湯およびプリフォーム温度を変化させ、完全に溶湯が浸透したか否かの限界温度を実験的に求めた結果を Fig. 2に示す。同図において一点鎖線は次式によって混合温度 T_n がAlの融点660°Cのときを示す。

$$T_n = (T_a \cdot A + T_b \cdot B) / (A + B) \quad (6)$$

ただし、 $A = (1 - V_f) C_{pm} \rho_m$

$$B = V_f C_{pf} \rho_f$$

C_p :比熱

ρ :比重

ここで、添字mおよびfはそれぞれマトリックスおよび繊維を意味する。

Photo.2 Microphotograph taken from the central of composites ($V_f = 30\%$).

Fig.3 Micro Vickers hardness of composites.

Fig. 2によれば完全に浸透させるには混合温度 T_m を660℃より上昇させるように温度条件を選ばなければならないこと、および浸透距離を長くするには温度を上昇させなければならないことが分かる。アナターゼ型 TiO_2 を用いたときに比べると、この限界温度は約100℃ほど高い²⁾ので、 TiO_2 型の溶湯は(1)-(3)式に示した反応熱が発生するにしても、反応が僅少であると考えられる。

3. 2 複合材の硬さおよびX線回折

Photo. 2は調整した複合材の顕微鏡写真を示したものである。これによると、原料の TiO_2 短繊維の形状よりやや大きい粒子がほぼ均一に分布している組織となっている。スクイズプロセス中に溶湯と繊維との反応が起これば硬さおよびX線回折に変化が現れるので、これらの測定を行った。

Fig. 3は調整した複合材の浸透界面からの硬さ分布を調べた結果を示す。このとき、溶湯Alの温度を860、880および910℃に変え、 $V_f = 30\%$ のときをFig. 3(a)、 $V_f = 45\%$ のときを同図(b)に示した。硬さは浸透距離 l の増加にしたがって急に上昇し、 l が大きくなると一定になる傾向となっている。このときの最大硬さは、 $V_f = 30\%$ のとき210～240 Hvであり、 V_f が45%に上昇すると250～290 Hvに増加した。しかし、アナターゼ型 TiO_2 の場合、最大硬さが1100 Hvに達する²⁾のに比べると著しく低い。なお、Fig. 3において、溶湯温度は、実験した範囲において、硬さに大きな影響を与えず、ばらつきの範囲内であるとみなすことができる。

一定のX線発生条件で複合材にX線を照射し、各化合物からの回折X線を一定時間累積して、そのピーク値を測定した。これらのピークX線強度を、浸透界面からの距離 l の変化と共に $V_f = 30\%$ の場合についてFig. 4に示す。相対X線強度は化合物の含有量に比例すると考えられるので、同図より、ルチル型 TiO_2 量が l の増大とともに減少し、その後、一定量に達することが認められる。この推移は硬さの浸透距離依存性とよく一致している。なお、浸透距離が大きくなると、 $TiAl$ および $TiAl_3$ の生成量が減少し、 Ti_3Al の生成量が増大することが分かる。このことも、浸透距離が大きくなると硬さが増大していくことの一因となっていると考えられる。なお、 V_f を45%に増大させたとき、相対X線強度は TiO_2 からの強度が若干低く、 Ti とAlとの化合物からの強度は若干高いことが判明した。これにより、 V_f が高いとき、スクイズ

Fig.4 Relative X-ray intensity of composite.

キャストプロセス中の反応がわずかに増加すると考えられる。

以上の結果より、調整した複合材の硬さは浸透界面からの距離およびTiO₂短繊維成形体の体積率に大きく依存し、硬さの上昇はTiO₂がAlとの反応によって一部分分解され、複合材中にTiとAlとの金属間化合物が生成するためであることが判明した。

なお、浸透距離の増加にともない硬さが上昇する理由は、1) 浸透圧力の増大によってプリフォームが圧縮変形を受け、若干の繊維体積率の増加をとまうため、2) 浸透距離の増大にともなう、溶湯フロントではTi濃度が高くなり、Ti₃Alの生成を促がしたり、または局所的な温度上昇が存在し、それがTiO₂の分解と化合物の生成を促すためではないかと考えられるが、詳細は今後の検討課題としたい。

反応スクイズキャストプロセスの応用展開を考えると、ここで用いたルチル型TiO₂短繊維はアナターゼ型TiO₂とは違って、溶融Alと爆発的に反応しない

ので、反応スクイズキャストにおける組織あるいは硬さ制御のための添加剤として利用できると思われる。

4. 結 言

ルチル型TiO₂短繊維とAlとの反応スクイズキャストによって複合材を調整した実験結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 反応スクイズキャストによってTiAl₃、TiAlおよびTi₃Alの金属間化合物が分散した比較的均一な複合材が調整できる。
- 2) 実験範囲で完全に浸透した複合材を調整するためには反応熱の発生を考慮しないときのTiO₂とAlの混合温度がAlの熔融温度より高くなるような温度条件を選定する必要がある。
- 3) 複合材の硬さは、プリフォームの繊維体積率と溶融Alの浸透距離に強く依存する。硬さは浸透距離の増大とともに急に上昇し、その後一定の値となる傾向を示し、繊維体積率4.5%のときは、3.0%のときより硬くなる。

文 献

- 1) A. Bose, B. Moore, R. M. German, N. S. Stoloff: J. of Met., 40(1988), 14.
- 2) R. R. Oddone, R. M. German: Adv. Powder Metall., 3(1989), 475.
- 3) 福永 秀春、王 暁光、荒巻 裕二: 日本金属学会講演概要、第106回大会(1990)、99.
- 4) H. Fukunaga, X. Wang: J. Mater. Sci. Lett., 10(1991), 23.
- 5) H. Fukunaga, X. Wang: Proc. JIMIS-6, Sendai(1991), 1045.
- 6) 福永 秀春、栗山 稔: 日本機械学会論文集、C編、47(1991)、1207.