研究報告

アルミニウム—セラミックス複合体における異相界面強度

後藤 正治,* 敦賀 鉄也,** 麻生 節夫,*
田上 道弘,* 武藤 侃*

Interfacial Shear Strength of Aluminum-Ceramic Composites

by

Shoji GOTO†, Tetsuya TSURUGA††, Setsuo ASO†,
Michihiro TAGAMI† and Akira MUTO†,

高強度のアルミニウム—セラミックス複合体 ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}-\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}-\text{SiC}$) を作成するための製造プロセスを検討するために, 1173K でセラミックス棒を溶融アルミニウム中に 0~7.3ks 間浸漬して铸ぐるみ法によって複合体を作成した。それらの複合体の異相界面組織と界面強度の関係について調べた。界面強度の測定は界面せん断変形法によった。その結果以下のことが明らかになった。

- (1) $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ をのぞけば $\text{Al}-\text{SiC}$ と $\text{Al}-\text{Si}_3\text{N}_4$ の複合体には界面にそれぞれ Al_4C_3 と AlN の反応相の形成が認められた。
- (2) 異相界面強度は 1173K で約 0.9~1.2ks の浸漬時間の時が最大であった。このことは反応相に最適な厚さがあることを意味する。
- (3) その時の異相界面強度は純アルミニウム母材強度の約 3~4 倍にも達した。
- (4) 異相界面変形における降伏強度と加工硬化は $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}-\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}-\text{SiC}$ の順に大きかった。これは反応生成物の種類や形態の他にアルミニウム母材に対するシリコンの固溶硬化も一因として考えられる。

In order to investigate a fabrication process for high strength aluminum-ceramic composites ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}-\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}-\text{SiC}$), the composites were made by inserting the ceramic rods into molten aluminum at 1173K for various times up to 7.3ks. The relation between the structure and shear strength of the aluminum-ceramics interface in the composites was investigated. The shear strength was determined from resistance for shear deformation at the aluminum-ceramics interface. It was found that except for $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, the reaction layers of Al_4C_3 and

平成 6 年 4 月 12 日受付

* 秋田大学鉱山学部物質工学科 〒010 秋田市手形学園町 1-1

** 花王 (株) 〒103 東京都中央区日本橋茅場町 1-14-10

† Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University 1-1 Tegata Gakuencho, Akita 010, Japan.

†† Kao Co., Ltd., Tokyo 103, Japan.

AlN are formed at the interface regions of Al-SiC and Al-Si₃N₄, respectively and that the strength depends on the thickness and morphology of the reaction layers. The optimum strength is obtained by heating at 1173K for 0.9~1.2ks, which is about 3~4 times that estimated for shear strength of aluminum matrix. The strength is higher in order of Al-Al₂O₃, Al-Si₃N₄ and Al-SiC.

Key Words : aluminum-ceramic composite, Al-SiC, Al-Si₃N₄, Al-Al₂O₃, interfacial shear strength

1. 緒 言

近年、機械部品の軽量化にともなって、軽合金の使用が多くなるとともに、材料への要求がますます厳しく、強度、耐熱性および耐摩耗性の向上が強く望まれている。こうした要求に応える手段として材料の複合化が注目される。複合化には、目的によっていろいろな方法がとられ、たとえば溶湯攪拌混合法や粉末冶金法などによって微細な強化相を母相内に均一に分散させた複合材料から铸ぐるみ法や固相接合法などによって機械部品の一部のみを高強度物質でおきかえた複合体部材に至るまで様々な複合化が行われてきている。強度を要求される構造材料などでは、こうした複合化において強化相などの強化物質の特性を十分発揮させることが最大の目的であり、それには強化相と母材間での異相界面における応力の伝達が十分行われることが必要となる。特に異相界面におけるせん断変形抵抗の高いことが要求される。すなわち異相界面とその特性が重要となる。そこで最近では複合材の製造過程における異相界面の挙動に関する研究が数多く行われるようになってきた¹⁾。特に溶融アルミニウムと強化相とのぬれ性や反応性に対する時間や温度の影響に関する報告例は多い^{2) 3)}。一方、工業的製造プロセスにおける複合化の一手法である铸ぐるみ法や加圧铸造法等では、瞬時に凝固が終了してしまい、溶湯と強化材が反応する時間がきわめて短いため、上述のような高温・長時間の研究だけでは不十分である。すなわち、強化材と溶湯との反応性等と同時に強度を調べ、最適の結合を得ることが、工学的に重要となる。著者らは、これまでアルミニウム合金を母材とした複合材の異相界面状態と材料特性の関係について研究を行ってきた⁴⁾。そこで本研究では、アルミニウムを母材とし、強化材として3種類のセラミックスを取り上げ、アルミニウム-セラミックス複合材について最良の異相界面強度を得るための条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片

アルミニウムとセラミックスの異相界面強度の測定に要する試料を作成するために、SiC (円柱状, $\phi 4 \times 13^L$), Si₃N₄ (角柱状, $4^W \times 4^W \times 13^L$), Al₂O₃ (角柱状, $4^W \times 4^W \times 13^L$) のセラミックスおよび純アルミニウムインゴット材 (99.7mass%) を素材として用いた。セラミックス材はそれぞれ長さ10mmに切断した。また、純アルミニウム材は機械加工を施すことによって円柱状セラミックスに対しては $\phi 15 \times 10^H$ の円盤状に、また角柱セラミックスに対しては $10^H \times 14^W \times 14^W$ の直方体状に切りだし、さらに中央部にはそれぞれのセラミックス棒が貫通できる寸法形状の穴を施した。これらのアルミニウム材とセラミックス材を組合せてFig. 1に示したようにあらかじめ用意した黒鉛铸型内にセットした。なおこの際、この黒鉛铸型を黒鉛るつば内に挿入し、さらにこれを高周波真空溶解炉内に固定した。炉内は10mPa以上の真空に保持したのち高周波加熱によってアルミニウムを溶解してアルミニウム-セラミックスの複合体を得た。なおこの際黒鉛铸型とアルミニウムの間には離型剤としてアルミナ粉末を充填することによって、アルミニウムの凝固界面に不測の応力がかからないように注意した。こ

Fig. 1 Shape of the graphite mold.

Fig. 2 Shape of the specimen.

うして得られたアルミニウム—セラミックス複合体に切削加工を施すことによってFig. 2に示す形状に仕上げた。異相界面強度の検討には複合体のセラミックス棒部分をアルミニウム側から押し出す際に要する界面せん断強度を測定することによって行った。押し出し試験には島津オートグラフIS-10Tを用い、室温で 8.3×10^{-3} mm/sの変位速度で行った。Fig. 3に押し出し試験の概要を示す。ここで、正確な界面せん断応力を得るために、試験装置の台座部分にはセラミックス棒断面と同じ寸法形状の孔を開け、かつセラミックス棒底部にはこれと同じ形状のものを貼りつけておき、押し出されたセラミックス棒部分が台座の孔部に正しく挿入されるようにガイドした。ここでセラミックス棒が押し出されると、押し出された分だけアルミニウムと接触面積が減少することになる。したがってここでは変形時の接触面で、単位面積当たりにかかるせん断応力を以て異相界面応力と定め、またアルミニウムの最初の厚さに対して押し出された部分の厚さの割合を以てせん断ひずみと定義する。なお、試験に先立ち、異相界面の状態をチェックするために二、三の試料についてセラミックス棒の軸方向に対して垂直に切断して、その切断面における界面部分を走査電子顕微鏡（日本電子JXA-733, 加速電圧15kV）を用いて観察した。

3. 実験結果

3.1 異相界面組織

本実験で得られたアルミニウム—セラミックス複合体試験片の異相界面組織の一例をFig. 4, 5, 6に示す。Fig. 4はAl—SiC複合体について試験片作成時の加熱を1173Kでそれぞれ1.2ksと7.2ks行った場合

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus. 1:push bar, 2:guide, 3:ceramics, 4:aluminum, 5:thin plate, 6:base.

の組織である。アルミニウムとSiCの界面はかなり入り組んだ状態を呈しており、かつ界面には黒い反応層（矢印）の形成が認められる。加熱時間の長い（b）では界面での入り組みが一層激しく、かつ反応層の幅も大きいように見られる。熔融アルミニウムとSiCの反応においては $3\text{SiC} + 4\text{Al} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$ の反応によって Al_4C_3 が形成されることが報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。また反応生成物の Al_4C_3 は斜方晶結晶でリン片状の形で成長することが知られている。本実験の場合も反応層形成と同時にSiC側は凹凸が激しくなっていることから界面には Al_4C_3 が形成されたものと推察される。なおこの反応で生じたシリコンはアルミニウムに固溶したものと考えられる。

Fig. 5はAl— Si_3N_4 複合体の場合の組織である。Al—SiCの場合に比べて界面反応層は非常に薄く、比較的一様な幅で存在していることが確認できる。一般にアルミニウムと Si_3N_4 の反応は非常に遅いとされるが、873K以上の温度では $3\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Si} + \text{AlN}$ の反応によってAlNが形成されることが報告されてい

Fig. 4 Microstructure of matrix and ceramic boundary region in Al-SiC composite: a) holding time 1.2ks and b) holding time 7.2ks at 1173K.

Fig. 5 Microstructure of matrix and ceramic boundary region in Al-Si₃N₄ composite :a) holding time 1.2ks and b) holding time 7.2ks at 1173K.

る⁷⁻⁹⁾。本実験の場合も反応によってAlNが形成されかつシリコンはアルミニウム相に固溶したものと推察される。加熱時間の長い(b)では反応層の幅が幾分厚くなり凹凸をもった結晶の成長が認められるようになる。

次にFig. 6はAl-Al₂O₃複合体の場合の組織である。この場合の異相界面の状態は加熱時間によって変わることはなく、反応層と思われる異相の形成も認められない。Al₂O₃セラミックスは熔融アルミニウム中の不純物元素と反応してスピネル型酸化物を形成することも報告¹⁰⁾されているが、本実験の場合そのようなことは認められなかった。

3.2 異相界面における変形

Fig. 7は本実験で得られたアルミニウム—セラミックス複合体の押し出し試験における荷重—変位曲線の一例としてAl-SiCの場合について示したものである。変位量の増加とともに弾性変形域から加工硬化域を経て、約30%のひずみ量のところで最大応力点に至り、

その後異相界面にははく離が生じたものと思われ応力は低下してくる。曲線上には明瞭な降伏点が観察され難いこと、その後の大きな加工硬化を伴うことが特徴である。本実験で行われた3種類の複合材ともほぼこれと同様の曲線形状を示すことが知られた。異相界面強度を評価するには、降伏強度で検討することが適当と思われるが、降伏点が不明瞭で正確な値を特定し難かったので、ここでは最大応力を以て、異相界面強度と定義して比較検討することとした。

Fig. 8はAl-SiC複合材における異相界面せん断応力の最大応力値と、熔融アルミニウム中の保持時間との関係を示したものである。保持時間が長くなっていくにつれて最大応力値は増加し、約1.2ksで最高値を示している。さらに保持時間を長くすると最大応力値はむしろ減少し、約4.8ks以上ではほぼ一定となり、それ以上保持時間を長くしても応力値は変化しなかった。すなわち界面強度はある保持時間のところで最大となることが明らかとなった。そこで強度最高となる時間

Fig. 6 Microstructure of matrix and ceramic boundary region in Al- Al_2O_3 composite :a) holding time 1.2ks and b) holding time 7.2ks at 1173K.

Fig. 7 Load-displacement curve of Al-SiC composite holding for 1.2ks at 1173K.

の前後で応力-ひずみ曲線にどのような違いがあるかを調べるために、強度が増加してゆく領域の0.18ks、

Fig. 8 Relationship between the shear stress and the holding time at 1173K in Al-SiC composite.

強度最大点の1.2ks、および強度が減少してゆく領域の7.2ksのときの代表的な曲線をFig. 9に示した。なをこの図には最大荷重点までの応力-ひずみ曲線を示した。いずれの場合にも降伏点の値には大差がないように見られるが、1.2ksのものはその他のものに比べて加工硬化が幾分顕著でかつ変形量も大きいことがわかる。つまり1.2ksの強度最大点では最も靱性の高い状態になっていることがわかる。すなわち異相界面に最良の結合状態を得るには熔融アルミニウム内の保持に最適の時間が必要であることを意味している。

Fig. 10はAl-Si $_3$ N $_4$ 複合体の最大応力値について示したものである。この場合もAl-SiC複合体と同様に保持時間が長くなるにつれて強度は増加し、約0.96ks付近で最高値を示し、その後減少する傾向のあることが認められる。この最高値に至る保持時間の前後の領域において最大荷重点までの応力-変位曲線の形状を比較して示したのがFig. 11である。Al-SiC複合体と同様に最高値の場合(0.96ks)の曲線は加工硬化が顕著でかつ界面破壊までの変形量が大きく、最も靱性の高い状態にあることが推察される。

Fig. 12はAl- Al_2O_3 複合体の最大応力値について示したものである。この場合も、上述の2種類の複合体の場合と同様に、保持時間が長くなるにつれて界面

Fig. 9 Comparison of shear stress-strain curves in Al-SiC composites holding for 0.18, 1.2 and 7.2ks at 1173K.

Fig. 11 Comparison of shear stress-strain curves in Al-Si₃N₄ composites holding for 0.18, 0.96 and 7.2ks at 1773K.

Fig. 10 Relationship between the shear stress and the holding time at 1173K in Al-Si₃N₄ composite.

Fig. 12 Relationship between the shear stress and the holding time at 1173K in Al-Al₂O₃ composite.

強度は増加し、約1.2ks 付近で最高値を示している。しかしその後の強度低下はほとんどなく保持時間が増加してもほぼ一定の値を保持している。この最高値に

至る保持時間の前後の領域における最大荷重点までの応力-ひずみ曲線の形状を示したのがFig. 13である。短時間保持の0.18ks の場合は加工硬化が小さいこと

Fig. 13 Comparison of shear stress-strain curves in Al-Al₂O₃ composites holding for 0.18, 1.2 and 7.2ks at 1173K.

Fig. 14 Comparison of shear strength of Al-SiC, Al-Si₃N₄ and Al-Al₂O₃ composites holding for various times at 1173K.

を除けば、最高値の1.2ksとその後の長時間保持の7.2ksの場合は曲線の形状には大差はないことがわかる。したがって、靱性の高い結合状態を得るには約1.2ks以上の加熱保持時間が必要であることを示している。

4. 考 察

本実験では異相界面強度の測定を、Fig. 3に示したようにセラミックス棒をアルミニウム母材から押し出す方法で行った。このような方法では、セラミックス棒が試験装置の台座孔に正しく押し出されることが必要である。ところでアルミニウム—セラミックス間に反応層が形成されればセラミックス棒のサイズが大きくなり台座孔を通過できなくなることが懸念される。しかし、本実験でもっとも反応の大きかった溶融アルミニウムとSiC繊維の反応においては、反応時間とともにSiC繊維自体の直径は減少する反面、反応層の幅は増加する結果、反応層も含めたSiC繊維径は反応の前に比べてごくわずか(1×10^{-3} mm程度)増加することが報告されている⁵⁾。もし反応層の幅が厚く、台座孔を通過できなければ強度は主として脆弱な反応層のせん断破壊で決まってしまうFig. 7に示した曲

線は保持時間の長いものでは加工硬化域はほとんど現われないものと思われる。しかし実際には保持時間によらずいずれの場合もかなりの加工硬化挙動を示したことから、本実験での異相界面強度の測定は比較的正確に行われたものと思われる。ただし、この場合厳密に異相界面上でのみせん断変形が生じていることは考え難いので、むしろ母材を含めた異相界面領域でのせん断変形抵抗を測定しているものと考えられる。本実験によれば、3種類の複合体とも最高の異相界面強度を得るには、セラミックスを溶融アルミニウム中にある時間保持することが必要であることが明らかとなった。3種類の複合体について、同一グラフ上で比較して示したのがFig. 14である。これにより界面強度はAl-SiCが最も高く、次いでAl-Si₃N₄、Al-Al₂O₃の順になっている。第3章で示した異相界面組織の観察結果と合わせて考えると、Al-SiCの場合は界面に反応層が形成されるとともにかなり入り組んだ組織を示しかつその傾向は保持時間とともに顕著になることが示された。したがって、保持時間の短い最高強度点以前では反応層の形成が少なく界面部の結合が強くないために小さな変形量で界面はく離を生じたものと思

われる。一方、最高強度点をすぎた長時間保持ではむしろ反応層の形成が進みすぎて脆弱な反応層が大きく成長したために強度の低下をまねいたものと推察される。Al-Si₃N₄では界面反応が比較的小さく、短時間保持では薄い反応層が形成されて平滑な界面をしていたのでAl-SiCに比べて全体的に強度が低下したものである。一方、長時間保持ではAl-SiCの場合と同様に脆弱な反応の粗大成長によるものと思われる。Al-Al₂O₃は前2者に比べて強度は最も低い。Al₂O₃は溶融アルミニウムに対して安定であり、強力な結合を作らないことが原因と思われる。

ところで純アルミニウム材の最大せん断応力は文献¹¹⁾によると約35MPa程度と推定されている。本実験の結果はこの値よりはるかに高いすなわち反応相の有無にかかわらず界面で正しく結合されていればアルミニウム母材の2～3倍の界面強度が期待されている。特に界面で入り組んだ状態で結合することが望ましい。

次にFig. 9, 11, 13にあげた応力-ひずみ曲線に関して3種類の複合体で比較してみる。降伏応力および加工硬化量はAl-Al₂O₃, Al-Si₃N₄, Al-SiCの順に大きくなる傾向のあることがわかる。この原因として異相界面でかなり完全な結合が得られたこと他に、Al-Si₃N₄とAl-SiCの場合は反応相の形成と同時にシリコンがアルミニウム母相に固溶して固溶強化したことも一因として挙げられるだろう。

5. 結 言

3種類のアルミニウム-セラミックス複合体(Al-SiC, Al-Si₃N₄, Al-Al₂O₃)を鑄ぐるみ法によって作成する際に、最高の異相界面強度を得るための条件について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) いずれの複合体においてもアルミニウム母材に比べて約3～4倍の界面せん断強度が得られる。
- (2) セラミックスの溶融アルミニウム中における保持時間の増加とともに、異相界面せん断強度は増加し、最高値を示したのち次第に減衰して一定値におちつく。この傾向はAl-Al₂O₃, Al-Si₃N₄, Al-SiCの順に強かった。Al-Si₃N₄とAl-SiCではある程度の厚さで反応層が形成された状態が最も強く、反応層が厚くなる

と強度は低下する。すなわち最高強度を得るには最適条件があり、複合体に応じて条件を選択すべきである。

(3) Al-Al₂O₃複合体では異相界面に反応相の形成は認められなかったが、Al-SiCとAl-Si₃N₄複合体ではそれぞれAl₄C₃, AlNと思われる反応相の形成が認められた。

(4) Al-Al₂O₃, Al-Si₃N₄, Al-SiCの順に界面せん断降伏強度も加工硬化量も大きくなる。これは反応相の種類や界面形態の違いの他に、アルミニウム母相に対するシリコンの固溶硬化もその一因として挙げられる。

終わりに、本研究の遂行にあたり、一部軽金属奨学会のご援助を頂いたことを付記し深く感謝の意を表する。また、セラミックス素材を提供していただいた(財)ファインセラミックスセンター幾原雄一氏に深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 素形材技術調査報告：金属基複合材料界面構造評価技術調査部会報告，(財)素形材センター，(1990)，29.
- 2) 軽金属学会研究委員会複合材料部会：複合材料の界面強度，プロセッシングおよび構造部材への適用，(1991)，9，17，25.
- 3) 麻生節夫，志田達美，田上道弘，後藤正治：日本金属学会誌，**57** (1993)，88.
- 4) 文献 2)，31，95.
- 5) 篠田哲守，劉華，三島良直，鈴木朝夫：日本金属学会報，**30** (1991)，191.
- 6) J. C. Schuster, F. Weiter, J. Bauer and H. Nowotny: Mater. Sci. Eng., **A105/106** (1988)，201.
- 7) 黒川一哉：日本金属学会報，**29** (1990)，934.
- 8) 岩本信也，須賀唯知：セラミックス接合工学 (1990)，96.
- 9) 文献 2)，25.
- 10) 軽金属学会：アルミニウムの組織と性質，(1991)，413.
- 11) 横田仁志，興戸正純，沖猛雄：軽金属，**43** (1993)，416.