

纖維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性
に関する基礎的研究

長崎大学大学院 工学研究科

王 通

繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性
に関する基礎的研究

Study on the Wear Resistance of Fiber and Particle
Reinforced
Hybrid Metal Matrix Composites

(2014)

平成 26 年 12 月

長崎大学大学院 工学研究科

王 通

目 次

第 1 章 緒 論	1
1.1 はじめに	2
1.2 複合材料の製造法	4
1.2.1 製造法の分類	4
1.2.2 加圧溶浸法	6
1.2.3 加圧溶浸法の特徴	8
1.3 複合材料の機会的性質	9
1.3.1 複合則	9
1.3.2 弾性率	9
1.3.3 複合材料の強度	10
1.3.4 複合材料の破壊	12
1.4 本研究の目的	13
1.5 結 言	14
参考文献	15
第 2 章 低圧加圧溶浸法の原理と実験手法	16
2.1 はじめに	17
2.2 低圧加圧溶浸法の原理	17
2.2.1 粒子強化複合材料の場合	17
2.2.2 繊維強化複合材料の場合	20
2.2.3 溶浸圧に及ぼす Al 粒子の影響	21
2.2.4 繊維・粒子ハイブリッド強化複合材料	23
2.3 低圧加圧溶浸法の手法	23
2.3.1 マトリックスの作製	23
2.3.2 プリフォームの作製	23
2.3.3 石英管の作製	24
2.3.4 溶浸実験	25
2.4 光学顕微鏡観察および SEM 観察	26
2.4.1 組織観察用試料の作製	26
2.4.2 光学顕微鏡観察	26
2.4.3 SEM 観察	26
2.5 ビッカース硬さ測定	26

2.6	磨耗試験	27
2.7	結言	29
	参考文献	30
第3章	低圧加圧溶浸法により作製した MMC の耐摩耗性に及ぼす 強化繊維長さの影響	31
3.1	はじめに	32
3.2	実験方法	34
3.2.1	試料の配合組成	34
3.2.2	プリフォームの作製	36
3.2.3	MMC の作製	36
3.2.4	組織観察および摩耗試験・3点曲げ試験	36
3.3	結果と観察	37
3.3.1	繊維長さに及ぼす Al 粒子添加量の影響	37
3.3.2	MMC の耐摩耗性に及ぼす繊維長さの影響	39
3.3.3	溶浸方向に垂直・平行な面の組織観察	40
3.3.4	溶浸方向に垂直な平面内における繊維配向	41
3.3.5	FRMMC における繊維の配向性	42
3.3.6	溶浸方向に垂直な面の曲げ強度	43
3.4	結言	45
	参考文献	45
第4章	アルミナ繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の 耐摩耗性	46
4.1	はじめに	47
4.2	実験方法	47
4.2.1	試料の配合組成	47
4.2.2	プリフォームの作製	48
4.2.3	MMC の作製	48
4.2.4	組織観察、ビッカース硬さおよび耐摩耗性の測定	48
4.3	結果と考察	49
4.3.1	Al ₂ O ₃ 繊維量の一定で Al ₂ O ₃ 粒子量を変化させた実験	49
4.3.1.1	組織観察	49
4.3.1.2	溶浸不良の成因	50
4.3.1.3	ビッカース硬さ	51
4.3.2	Al ₂ O ₃ 繊維 + Al ₂ O ₃ 粒子量が 20 vol.%一定で	

Al ₂ O ₃ 繊維と Al ₂ O ₃ 粒子の割合が異なる実験	51
4.3.2.1 組織観察	52
4.3.2.2 MMC のビッカース硬さと耐摩耗性の関係	53
4.3.3 Al ₂ O ₃ 繊維強化 MMC、Al ₂ O ₃ 粒子強化 MMC および Al ₂ O ₃ 繊維・粒子ハイブリッド MMC の耐摩耗性	55
4.3.3.1 MMC のビッカース硬さおよび耐摩耗性	55
4.3.3.2 MMC の耐摩耗性に及ぼす内部組織の影響	57
4.3.3.3 MMC における繊維の配向性	58
4.3.3.4 摩耗痕の観察	59
4.3.3.5 MMC の摩耗面近傍縦断面の観察	60
4.4 MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックスの硬さの影響	62
4.4.1 マトリックスの組織と MMC の耐摩耗性	62
4.4.2 耐摩耗性に及ぼすマトリックスの時効硬化の影響	65
4.5 結 言	68
参考文献	69
第 5 章 SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性	70
5.1 はじめに	71
5.2 実験方法	72
5.2.1 試料の配合組成	72
5.2.2 プリフォームの作製	73
5.2.3 MMC の作製	73
5.2.4 組織観察、ビッカース硬さおよび耐摩耗性の測定	73
5.3 結果と考察	74
5.3.1 組織観察	74
5.3.2 MMC における SiC 繊維の配向性	75
5.3.3 耐摩耗性	76
5.3.4 SiC/マトリックス界面反応の評価	77
5.3.4.1 組織観察	77
5.3.4.2 耐摩耗性	79
5.3.4.3 界面反応の観察	80
5.3.5 MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックスの時効硬化の影響	82
5.3.5.1 組織観察	83
5.3.5.2 時効硬化した A2024 基 MMC の耐摩耗性	86
5.4 結 言	89
参考文献	90

第 6 章 総 括	91
謝 辞	95

第 1 章 緒 論

1.1 はじめに

近年、科学の進歩にともない、軽金属材料に対する要求が高まり、航空機、自動車、エレクトロニクスなどの産業分野において、軽金属材料は広く使用されている。しかし、軽金属は強度や耐摩耗性に問題点があるものが多いことから、その改善のために、セラミックス系繊維や粒子を軽金属に複合化させることにより、高弾性、高強度であり耐摩耗性に優れた金属基複合材料（Metal Matrix Composites: MMC）を製造する技術が開発されてきた。図 1.1.1 に示すように、MMCはシリンダーブロックやブレーキディスクロータなどの自動車関連部品へ応用されている[1,2]。

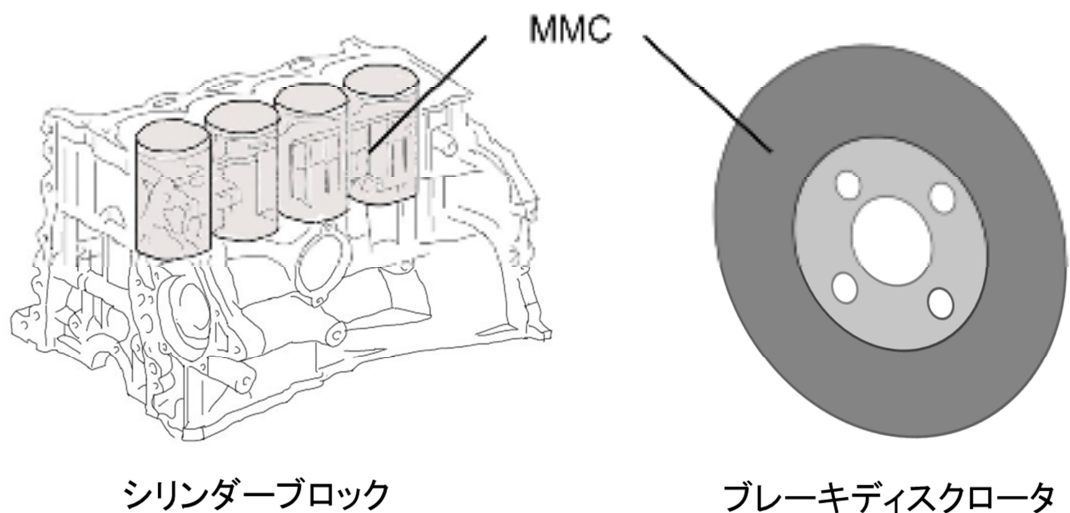


図 1.1.1 金属基複合材料（MMC）の応用例[1,2]

金属基複合材料は金属あるいは合金にセラミックスなどの強化材を複合化させて得られた複合材料であり、金属と強化材の優れた性質を併せ持つため、単一の金属材料の性能を飛躍的に改善することができる。金属基複合材料には、マトリックスとしての金属中に強化粒子を分散させた粒子強化金属基複合材料、長い繊維で強化した連続繊維強化複合材料、短い繊維で強化した短繊維強化複合材料などがある。強化繊維の中でも特に細い繊維をウイスカ（微小な針状の単結晶で内部欠陥が少なく強化効果が高い）という。軟らかいマトリックス金属中に硬いセラミックス系強化材が分散された構造を持つ金属基複合材料は、他の金属より強度や弾性率が高い、母材である金属の塑性変形能が大きいため破壊靱性が高い、耐摩耗性に優れ、熱膨張係数が小さいなどの特徴がある。このように様々な種類の MMC があるが、特に SiC 粒子強化アルミ合金が広く使用されている。この MMC は良好な耐摩耗性を有しており、質量は鋼の 1/3 であり、アルミ合金とほぼ同等であるが、強度はアルミ合金より高く、チタン合金と同等である。

一方、MMC の欠点としては、作製の過程が複雑であり、コストが高いことや大規模な部品を製造することが困難であるといった問題がある。一般的に、セラミックス系の強化繊維は母材金属と親和性が低い、高温にすると急激に反応が起こる。反応性が小さい状態において適当な濡れ性を得ることは困難である。また、繊維・粒子などの強化材を母材中に均一分散させることも困難である。

本章では、複合材料の製造法、機械的特性について述べ、さらに本研究の目的について述べる。

1.2 複合材料の製造法

金属基複合材料の製造法には、様々なプロセスがある。以下に製造法の分類の一例を紹介する。

1.2.1 製造法の分類

1) **固相法**：マトリックス金属を固相状態で強化材と混合する方法である。

■ **粉末冶金法 (powder metallurgy: PM 法)**：この方法は、固相状態で強化材と金属を混合させるため、強化材と金属のぬれ性はあまり問題にならないが、強化材を均一に分散させることが困難である。

■ **メカニカルアロイング法 (mechanical alloying: MA 法)**：ジェットエンジン用耐熱合金であるスーパーアロイの強化方法の一つであるが、この方法は、処理時間が長く大量処理が困難であり、コストが高い。

■ **拡散接合法**：連続繊維強化複合材料の製造法である。この方法では、空隙を十分除くための加圧焼結が重要である。また、繊維分布の異なる複合材料の製造が難しい。

■ **内部酸化法**：高温で酸化性雰囲気中に金属材料を長時間保持して、酸素原子と反応させ、材料の内部に酸化物を形成させる方法である。

2) **液相法**：マトリックス金属を液相状態で強化材と混合する方法である。

■ 溶湯攪拌法：攪拌装置で渦を発生させ、渦の中へ強化材を添加して巻き込ませ、鋳込み、凝固させる方法である。このプロセスの可否は溶湯と粒子のぬれ性に依存する[3]。また、強化材の均一な分散が困難である[4, 5]。

■ 加圧溶浸法：プリフォーム中に熔融金属を高圧（~100 MPa[4]）で溶浸させる方法で溶湯鍛造法とも呼ばれる。

■ 無加圧溶浸法：加圧しなくても熔融金属が自然に含浸される方法を指す。この方法では、適用できる金属と強化材の組み合わせに制限があり、また、加圧溶浸法により作製された MMC ほどの強化材充填度を得ることは難しい。

■ コンポキャストリング法：合金を固相線と液相線の間で固液共存温度に保持し、強攪拌することにより、流動性が良いスラリーを得る。この方法は特別な設備が必要であるため、コストが高くなる。また、粒子と熔融金属をぬれやすくするために、マグネシウム添加が行われている。

■ 一方向凝固法：共晶組成の合金に一定温度勾配を与えて一方向に凝固させると、共晶組成の2相が同時にラメラ状に重なった状態の結晶が成長する。この方法は、対象が共晶系に限定され、汎用性が低い。

3) 気相法：CVD法やPVD法などにより積層させた複合材料を製造する方法である。

■ CVD法（化学蒸着法）：気相として流れている原料ガスが、高温の基材表面で反応を起こし、固体の反応生成物が堆積すること

を利用する方法である。この方法では、特別な設備が必要で大量生産は困難である。

■ PVD 法（物理蒸着法）：真空中で抵抗加熱または電子ビーム加熱によって原料を蒸発させ、これを基材上で凝縮させる真空蒸着に基づいている。この方法では、マトリックス粒子と強化粒子の堆積速度が異なると製造が難しい。

以上の方法と比較して、我々が開発してきた低圧加圧溶浸法（Low Pressure Infiltration : LPI 法、詳細は第 2 章で述べる）は加圧溶浸法の問題点を改良したものである。数気圧で溶浸ができるので、高圧発生装置が不要で、短時間で MMC の作製が可能などのメリットがある。以下の節では、本研究の基礎となる加圧溶浸法の詳細について述べる。

1.2.2 加圧溶浸法

加圧溶浸法は真空下で金属を溶融させ、溶湯表面を加圧することによって、プリフォーム中に溶湯を浸透させて複合材料を得る方法の総称である。これまでは「溶湯鍛造法」と呼ばれる高圧鍛造法であったが、最近では低圧加圧溶浸法、自発（無加圧）溶浸法など様々な方法が開発されている [6-9]。図 1.2.1 に粒子分散複合材料を製造する場合の加圧溶浸法の模式図を示す。

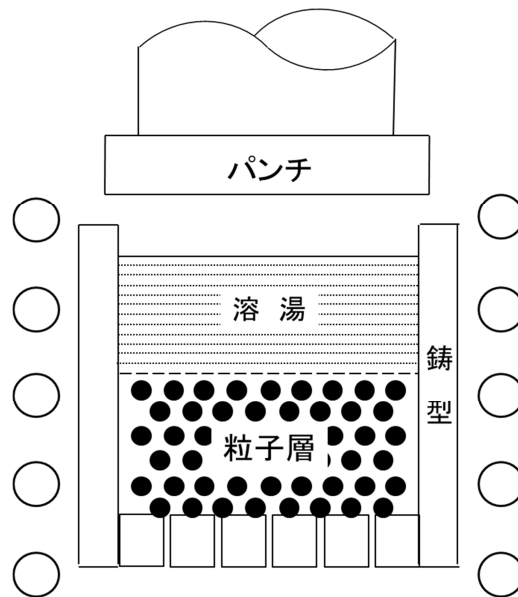


図 1.2.1 加圧溶浸法の模式図[6-9]

熔融金属とぬれにくいセラミックス系の繊維や粒子で成形したプリフォーム中へ熔融金属を含浸させるには、ある臨界圧以上の圧力を加圧しなければならない。今、プリフォーム中の繊維や粒子が均一分布しており、臨界圧を P_c とすると、プリフォームの面積を A とすると、距離 L まで含浸させたときに与えた仕事 W_c は次式のようにになる。

$$W_c = (P_c + dp)A(1 - V_f)L \quad (1.2.1)$$

繊維が十分長い場合、プリフォームの面積 A 中の繊維の占める面積を A_f 、繊維径を d_f 、繊維の数を n とすると、繊維の体積率は次のようになる。

$$\pi\left(\frac{d_f}{2}\right)^2 n = V_f, \quad n = \frac{4V_f}{\pi(d_f)^2} \quad (1.2.2)$$

プリフォームが粒子よりできている場合は、粒子の体積分率は次のようになる。

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_f}{2}\right)^3 n = V_f, \quad n = \frac{6V_f}{\pi(d_f)^3} \quad (1.2.3)$$

これらの理論は Carman[10], White[11]および Mortensen ら[12]により論じられている。

1.2.3 加圧溶浸法の特徴

複合材料は種々の目的に適合する優れた性質を有するが、実用化されている例が少ないのは製造コストが高いためである。そこで、製品に必要な部分だけを複合材料にする部分強化の考え方が提案された。加圧溶浸法は部分強化にも対応できる優れた方法である。加圧溶浸法の特徴を以下に示す。

- ①ぬれ性のよくない強化材でも複合化しやすい。
- ②加圧下での凝固時間が短いため、強化材との化学反応を抑えることができる。
- ③加圧下で急速に凝固するため、マトリックス材料の凝固組織が細かい。
- ④製品の一部だけに複合材料を含む製品を製造することが可能である。
- ⑤複合化と製品成形が同時に行われるため、製造工程が合理的である。
- ⑥最終製品形状に近い形状で製品を製造することができる。

1.3 複合材料の機械的性質

1.3.1 複合則

密度 ρ_m 金属と密度 ρ_f のセラミックス粒子を複合化すると、得られる複合材料の密度 ρ_c は、セラミックス粒子の体積割合を V_f とすると、金属の割合は $(1 - V_f)$ となるから次のようになる。

$$\rho_c = V_f \rho_f + (1 - V_f) \rho_m \quad (1.3.1)$$

これを一般化して、次のように表すことができる。

$$U_c = V_f U_f + (1 - V_f) U_m \quad (1.3.2)$$

ここで、 U_c は複合材料の性質、 U_f は強化材の性質、 V_f は強化材の体積率、 U_m は金属の性質である。この場合の U で示されている性質として、熱膨張係数や弾性率などいろいろな性質を代入することができる。これは複合則 (rule of mixtures) と呼ばれている。アルミニウム合金は熱膨張係数が大きいいため、熱膨張係数の小さい強化粒子と複合化することにより、熱膨張係数の低い高熱伝導率材料が得られる。この場合、必要な強化粒子添加量を決めるために複合則は非常に便利である。この複合則は単純な式であるが、材料開発の方向を決めるために非常に有用な関係式である。

1.3.2 弾性率

弾性率 (ヤング率) は一軸引張における弾性範囲内の単位歪みあたりの応力で定義される物質定数であり、次式で与えられる。

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.3.3)$$

ここで、 σ は応力、 E はヤング率、 ε は歪みである。

長繊維が一方向に配向した複合材料の繊維方向の引張においては、繊維とマトリックスの変形量は等しいと考えてよいから、 $\varepsilon_{CL} = \varepsilon_f = \varepsilon_m$ (f : 繊維、 m : マトリックス、 CL : 複合材料) となる。このような複合材料の繊維に垂直な断面の単位面積に占める繊維とマトリックスの割合は V_f と $(1 - V_f)$ であるから、複合材料の引張応力は次のようになる。

$$\sigma_{CL} = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (1.3.4)$$

また、歪み量は等しいので、全体を歪み量で割ると次式が得られる。

$$E_{CL} = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (1.3.5)$$

しかし、短繊維や粒子で強化した複合材料においては上述の考え方は適用できない。短繊維が一方向にそろって分布している複合材料に対してはシェアラグモデル (shear lag model) と呼ばれる理論がある。繊維の軸方向に応力が加わると、金属マトリックスとセラミックス系繊維とでは弾性率が異なっているため、繊維の伸びは小さく、マトリックスの伸びが大きくなる。繊維とマトリックスの接着が完全であると、繊維に接した部分のマトリックスの伸びは繊維の伸びと等しくなるから、複合材料全体としての伸びとほぼ等しくなる。

1.3.3 複合材料の強度

金属の強化材として用いられる繊維は SiC 繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、カーボン繊維、ガラス繊維などのセラミックス系の高強度繊維である。これらの繊維に応力が加わり、破断限界に達すると繊維は脆性的に破断する。一般的に、セラミックス系繊維は脆性

材料であるため伸びが小さいが、マトリックス金属は延性材料で伸びが大きいいため、繊維が破断応力に達してもマトリックス金属は破断応力に達していない。図 1.3.1 に複合材料の強度における複合則を示す[11-13]。 σ_u はマトリックスの破断応力であり、 V_f は強化繊維の体積分率である。 V_f が V_{min} より小さいとき、繊維が破断しても複合材料自体は破断しないが、複合材料の強度は減少する。したがって、強化効果を向上させるためには、繊維の体積分率 V_{min} 以上の繊維含有率が必要となる。

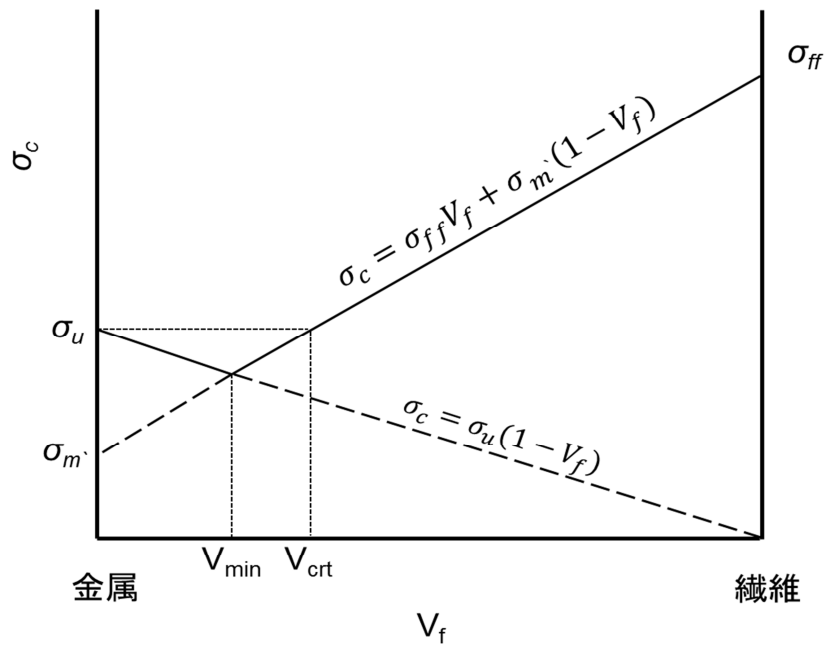


図 1.3.1 複合材料の強度における複合則[11-13]

1.3.4 複合材料の破壊

図 1.3.2 に 3 種類の材料 (a: セラミックス繊維など脆性材料、b: アルミニウムなど延性を有する金属、c: a と b の中間の性質を有する材料) の応力-歪み曲線を示す。曲線 c の下部の斜線部分は、この材料が破断までに吸収したエネルギーである。延性材料の場合の吸収エネルギーは大きいが、脆性材料の場合は、強度が高いものの、破断までに吸収したエネルギーは極めて小さい。

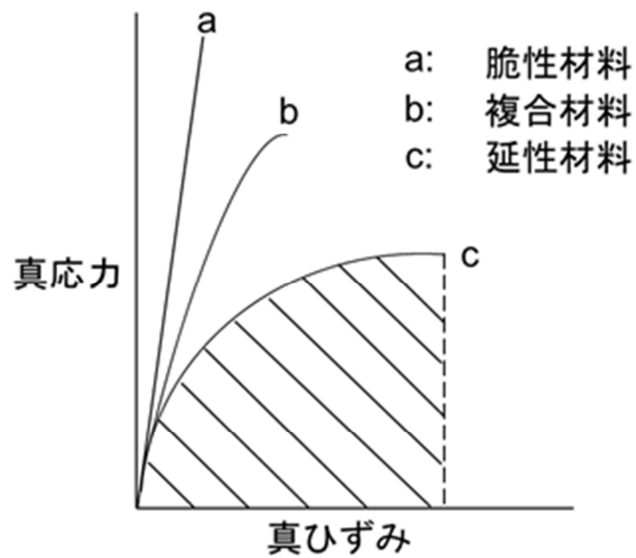


図 1.3.2 脆性材料、複合材料、延性材料の応力-歪み曲線 [14]

1.4 本研究の目的

上述したように、合金をセラミックス繊維または粒子と複合化することにより、合金の機械的特性は向上する。しかしながら、耐摩耗性に関しては不明な点が多い。特に、最適な強化材体積率、繊維配向、強化材とマトリックス合金の界面反応、マトリックスの硬さが MMC の耐摩耗性に及ぼす影響は明らかになっていない。

そこで本研究では、これらを調査するに最適であり、かつ実用的に意義深い系として、Al 基合金をマトリックス [15]、 Al_2O_3 繊維・粒子および SiC 繊維・粒子を強化材として選定し、MMC の耐摩耗性を評価することを目的とする。

1.5 結 言

本章では、複合材料に関する基礎とその製造法、機械的特性を述べ、本研究の目的を述べた。

- 1) 複合材料の諸性質を記述する複合則について述べた。
- 2) 複合材料の製造法の分類として固相法、液相法、気相法等の種々の製造法について述べた。
- 3) 汎用性の高い液相法である加圧溶浸法の理論について述べた。この手法は、本研究における低圧加圧溶浸法の基礎となるものである。
- 4) 複合材料の機械的性質として重要な弾性率と強度の複合則ならびに複合材料の破壊について詳述した。

参考文献

- [1] 牛尾英明, 林直義, 柴田一雄, 海老沢賜寿雄: ハイブリッド繊維強化アルミニウム基複合材料の摩耗特性と自動車エンジンブロックへの応用, 軽金属, **40** (1990) 787-792.
- [2] 初山圭司, 山内和実, 平岩淳伺: 技術報告 アルミニウム基複合材ディスクロータの鑄造技術開発, 鑄造工学, **73** (2001) 391-397.
- [3] H. Sevik, S.C. Kurnaz: Properties of alumina particulate reinforced aluminum alloy produced by pressure die casting, Mater. Des., **27** (2006) 676-683.
- [4] W. Koehler: Untersuchungen zur Benetzung von Al_2O_3 -and SiC-Kristallen durch Aluminium and Aluminiumlegierungen, Aluminium, **51** (1975) 443-447.
- [5] J. J. Brennan and J. A. Pask: Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminum, J. Am. Ceram Soc., **51** (1968) 569-572.
- [6] 長田純夫, 松田公扶: 加圧鑄造法による金属-粒子系複合材の製造における粒子予熱条件について, 鑄物, **53** (1981) 300-304.
- [7] 長田純夫, 松田公扶: 加圧鑄造法による金属-多元粒子系複合材の製造条件とその応用, 鑄物, **54** (1982) 657-663.
- [8] 長田純夫, 松田公扶: 加圧鑄造法により金属-粒子系複合材を製造するときの諸条件と粒子臨界予熱温度との関係, 鑄物, **53** (1981) 686-691.
- [9] 長田純夫, 坂本満, 松田公扶: 加圧鑄造複合法の条件, 日本金属学会会報, **25** (1986) 1026-1033.
- [10] P. C. Carman: Capillary Rise and Capillary Movement of Moisture in Fine Sands, Soil Sci., **52** (1941) 1-14.
- [11] L. R. White: Capillary rise in powders, J. Colloid Interface Sci., **90** (1982) 536-538.
- [12] A. Mortensen and J. A. Cornie: On the Infiltration of Metal Matrix Composites, Metall. Trans., **18A** (1987) 1160-1163.
- [13] A. A. Griffith: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, Phil. Trans. Roy. Soc., **221** (1921) 582-593.
- [14] 西田義則: 金属基複合材料入門, (コロナ社, 2001) p.118.
- [15] A. Sato, R. Mehrabian: Aluminum matrix composite: fabrication and propertis, Metal. Trans., **7** (1976) 443-451.

第 2 章 低圧加圧溶浸法の原理と実験手法

2.1 はじめに

本章では、低圧加圧溶浸法の原理およびプリフォームと低圧加圧溶浸法による金属基複合材料（MMC）の作製法、各種物性の測定方法について述べ、次に、低圧加圧溶浸法における臨界溶浸圧力ならびに強化材とマトリックスの特性について述べる。

2.2 低圧加圧溶浸法の原理

2.2.1 粒子強化複合材料の場合

低圧加圧溶浸法は、数気圧程度の低圧で溶浸が可能であるため、大規模な装置を必要とせず、短時間で溶浸が完了するなどの利点を持つ[1-3]。図 2.2.1 に溶浸中の熔融金属前面における圧力平衡を示す。

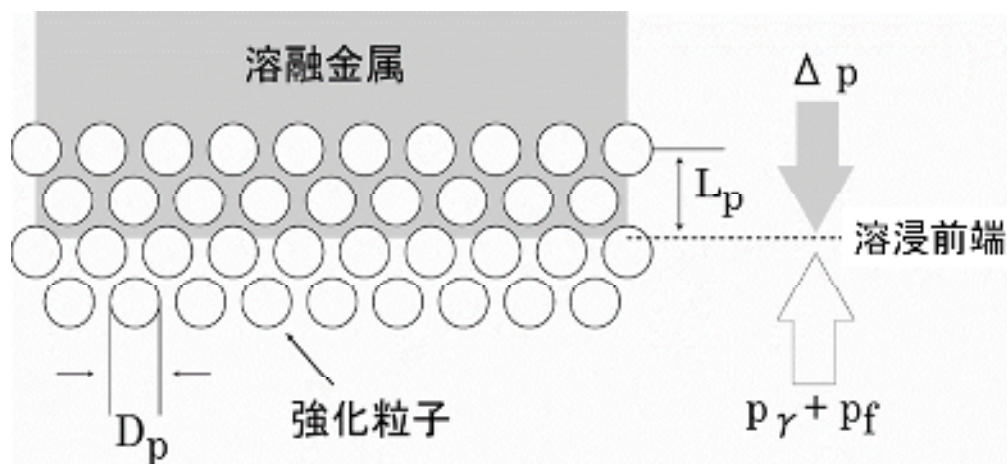


図 2.2.1 粒子強化 MMC における溶浸前面での圧力平衡

図のように、熔融金属を溶浸させると、強化粒子間に毛細管圧 P_r と粘性抵抗 P_f を生じる。溶浸前面においてはそれらの抵抗と溶浸圧力

ΔP がつり合っている。

$$\Delta P = P_\gamma + P_f \quad (2.1)$$

P_γ と P_f は以下の式で与えられる [4,5]。

$$P_\gamma = -(4\gamma_{LV} / D_p) \cos \theta \quad (2.2)$$

$$P_f = (\mu / K) L_p V_p \quad (2.3)$$

上式の透過率 K は次式で与えられる [6-8]。

$$K = D_p^2 \varepsilon^3 / 180(1 - \varepsilon)^2 \quad (2.4)$$

ここで、
 γ_{LV} : 溶湯/ガス界面エネルギー [N/m]
 D_p : 粒子径 [m] L_p : 溶浸深さ [m]
 θ : 接触角 [deg] V_p : 溶浸速度 [m/s]
 μ : 溶湯の動粘度 [Pa·s]

である。

表 2-1 に示したパラメータを用いて、式(2.1)～(2.4) より毛細管圧 P_γ と粘性抵抗 P_f 、臨界溶浸圧 ΔP を算出した結果を図 2.2.2 に示す。強化粒子のサイズが 10 μm 以下になると、溶浸に必要な臨界圧は急激に増大し、一方で、強化粒子径が大きくなると臨界圧は漸減していくことがわかる。次に、強化粒子と Al 粒子の混合粉末層中に溶湯が溶浸する場合の計算を行った。図中の f_R は Al 粒子による強化材粒子の置換率である。この場合、混合粉末層中の Al 粒子は溶浸促進材として働く。つまり、溶浸促進 Al 粒子量が増加するにしたがって、溶浸臨界圧は低下する。図 2.2.3 に示すように、粒子径が 18 μm の Al_2O_3 強化粒子を用いると、置換率が 50% ($f_R = 0.6$) のとき、臨界溶浸圧は置換率が 0% ($f_R = 0$) のときに比べて 1/4 になる。これより、Al 粒子の置換率が増大するほど、溶浸圧力が低下することがわかる。

表 2-1 臨界溶浸圧力の計算に用いたパラメータ [3-5]

アルミ溶湯/気相の界面エネルギー, γ_{LV} (N / m)	0.840
アルミナ繊維/アルミナ溶湯接触角, θ (deg)	155
アルミナ溶湯の動粘度, μ (Pa · s)	1.1×10^{-3}
溶浸深さ, L (m)	1.0×10^{-2}
溶浸速度, R (m / s)	1.0×10^{-2}

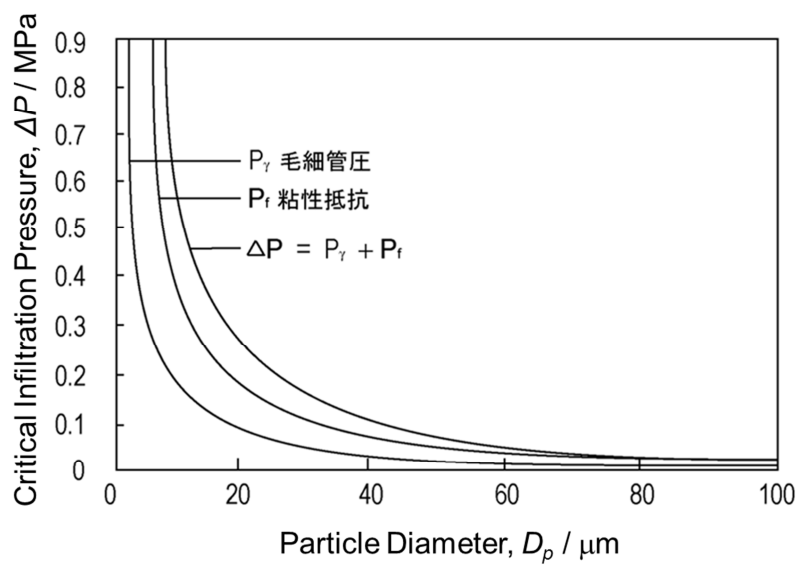


図 2.2.2 溶浸圧力の粒径依存性

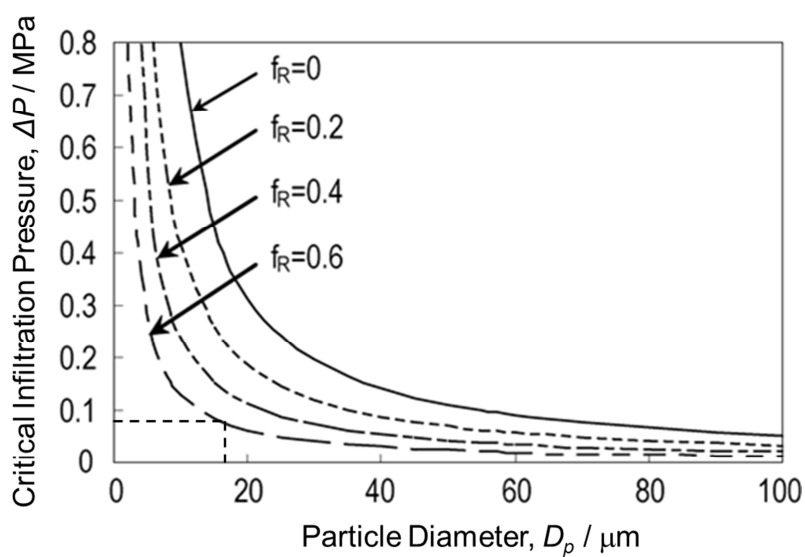


図 2.2.3 Al 粒子置換率の異なる MMC 溶浸圧力の粒径依存性

2.2.2 繊維強化複合材料の場合

繊維強化 MMC における毛細管圧の式を用いた臨界溶浸圧の計算方法を図 2.2.4 に示す[4,5]。

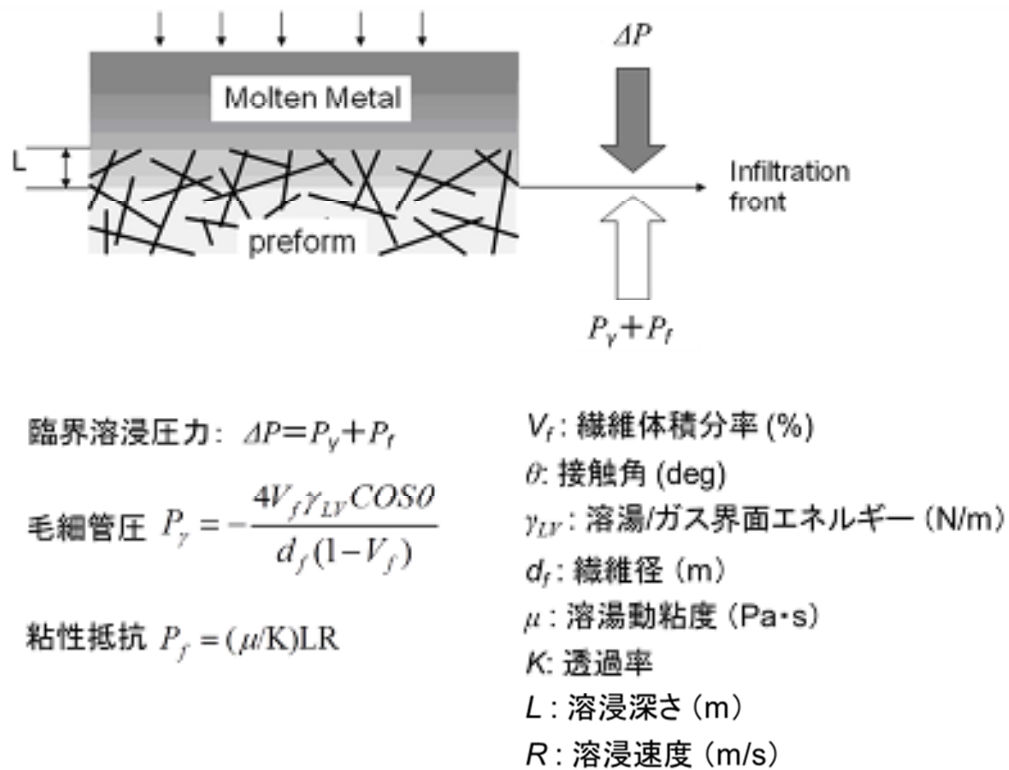


図 2.2.4 繊維強化 MMC における溶浸前面での圧力平衡[4,5]

繊維強化 MMC の場合、毛細管圧 P_v は粒子強化 MMC における毛細管圧とほぼ等しく、粘性抵抗 P_f は、粒子強化 MMC における粘性抵抗の 2/3 であるため、必要な臨界溶浸圧力 ΔP は粒子強化 MMC により低いことがわかる。繊維強化複合材料の透過率 K は、繊維配向が 2 次元的な分布であると仮定し、溶湯の流れが繊維方向に平行な場合の透過率の式 (Langmuir 式) と、垂直な場合の透過率の式 (Happel 式) の平均値を用いた[8]。以上より算出した臨界溶浸圧力の計算結

果を図 2.2.5 に示す。図中の○はプリフォームへ合金の溶浸が可能であり、×はプリフォームへ合金の溶浸が進行しなかったことを示す。図からわかるように、実験結果は計算値と近いものとなった。

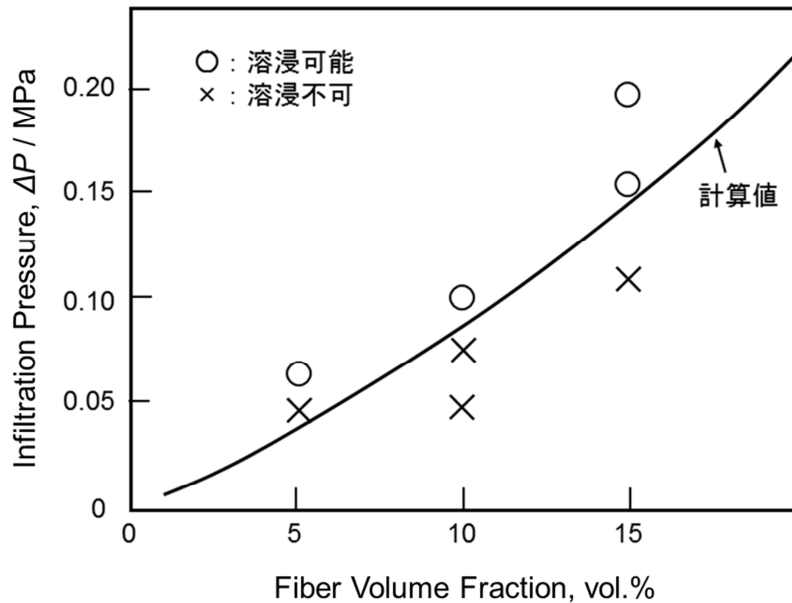


図 2.2.5 FRMMC における溶浸圧力の計算値・実験値

2.2.3 溶浸圧に及ぼす Al 粒子の影響

Al 粉末添加による溶浸促進効果の模式図を図 2.2.6 と図 2.2.7 に示す。まず、強化粒子と Al 粒子を混合し圧縮成形して、プリフォームを作製する。このプリフォームの上部から Al 合金溶湯が加圧溶浸され、溶湯は Al 粒子と接触し、Al 合金溶湯の熱により Al 粒子が加熱溶解される。このとき、溶湯は溶解した Al 粒子と一体となり、強化粒子中の移動を起こすことなく、溶浸前面は Al 粒子の位置まで低圧で進行することとなる。これにより、強化粒子が均一に分布した組

織が得られる。また、繊維強化の場合は Al 粒子を強化繊維に付着させて混合することにより、繊維は Al 粒子によりランダムに配向分布し、同様に Al 合金溶湯が加圧溶浸されることにより強化繊維が均一に分布した組織が得られる。

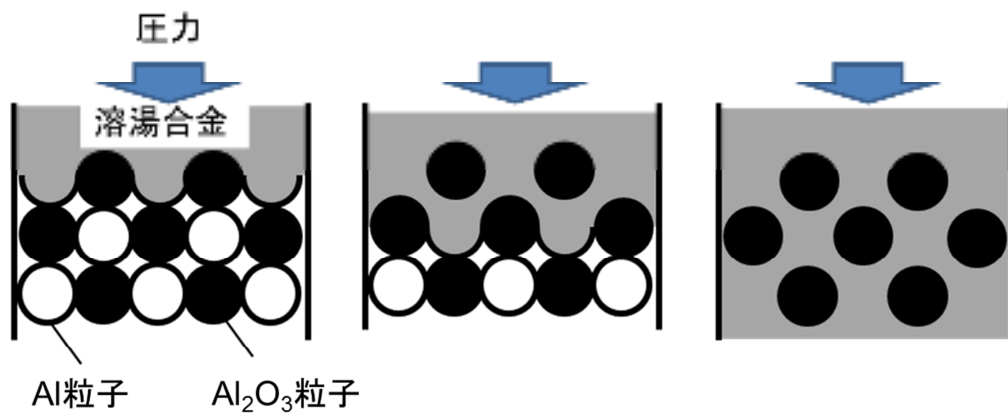


図 2.2.6 粒子強化金属基複合材料 (PRMMC) における溶浸過程

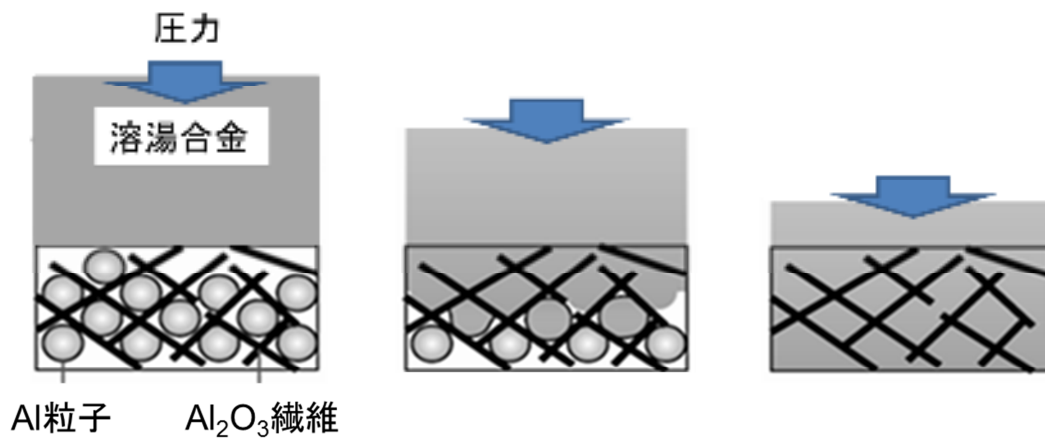


図 2.2.7 繊維強化金属基複合材料 (FRMMC) における溶浸過程

2.2.4 繊維・粒子ハイブリッド強化複合材料

以上に述べた PRMMC と FRMMC の溶浸過程は、繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC においても同様に考えられる。繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の溶浸圧を次のようにして定めた。一般的に、粒子強化 MMC における強化粒子の最大体積率は 50% であり、繊維強化 MMC における強化繊維の最大体積分率は 20% である。よって、繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の体積分率を 20% と仮定し、溶浸促進 Al 粒子が占める空間は $f_R = 0.6$ として計算した。これより、大気圧 0.1 MPa を加えて、本研究で採用する溶浸圧を 0.2 MPa と定めた。

2.3 低圧加圧溶浸法の手法

2.3.1 マトリックスの作製

本研究では、マトリックス合金として Al-4 mass% Cu、Al-4 mass% Mg、Al-12 mass% Si と超ジュラルミン (Al-4.5 mass% Cu-1.5 mass% Mg) を使用した。まず黒鉛るつぼに Al インゴットを入れ、電気炉を用いて 1073 K に加熱し、Al インゴットが完全に融解した後、Cu を 4 mass% 添加して再び溶解し、ディガッサーを Al インゴットに対して 0.5% 添加した。溶湯を内径 14 mm の金型に注湯し、徐冷した。得られた 14 mmφ×150 mm の円柱状試料からのマトリックス合金として約 5 cm に切断して使用した。

2.3.2 プリフォームの作製

図 2.3.1 にプリフォームの圧縮成形の図を示す。まず、ビーカーにエタノール 10 ml を入れて、2 g のポリエチレングリコール (PEG)

と溶浸促進剤としての Al 粒子および所定量の強化粒子・繊維を入れて、攪拌した。さらに、内径 15 mm の石英管に封入し、10 mm の高さに圧縮成形した。次に、ドラフト内に約一日間放置してエタノールを揮発させたのち、電気炉を用いて 773 K で 1 時間 PEG を熱分解してプリフォームを作製した。

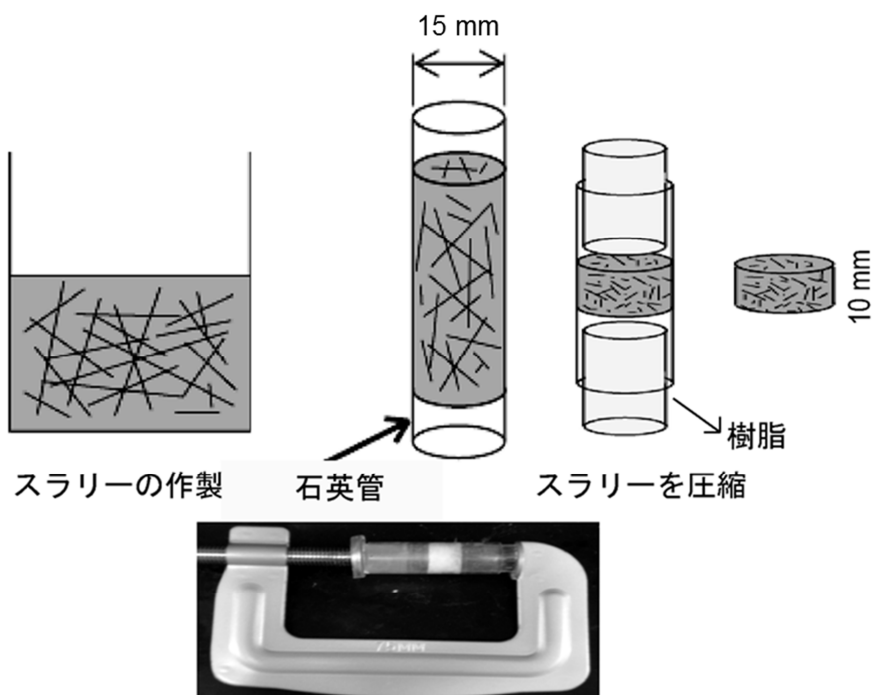


図 2.3.1 プリフォームの作製方法

2.3.3 石英管の作製

外径 18 mm および内径 15 mm の石英管の先端をガスバーナーを用いて加熱しながら、先端を尖らせたタングステン棒を用いて押し出し、突起部を作製した。その後、繊維の脱落を防ぐとともにアルゴンガスが通過できるように石英管の突起部の先端を研磨機で削り、底部に 0.6 ~ 0.8 mm の細孔を空けた。

2.3.4 溶浸実験

図 2.3.2 に低圧加圧溶浸装置の模式図を示す。まず、下部から順にアルミナビーズ、プリフォーム、マトリックス合金を配置して、石英管内部をアルゴンガスで置換した。その後、高周波誘導加熱装置によって上部のマトリックス合金を 1173 K まで加熱して溶解させ、溶解したマトリックス合金表面を溶湯上部から所定の圧力(0.2 MPa)で加圧し、合金溶湯をプリフォーム中に溶浸させ、石英管先端から合金が流れ出すまで加圧し、流れ出した瞬間に加圧を停止した。溶浸後、室温まで徐冷した。

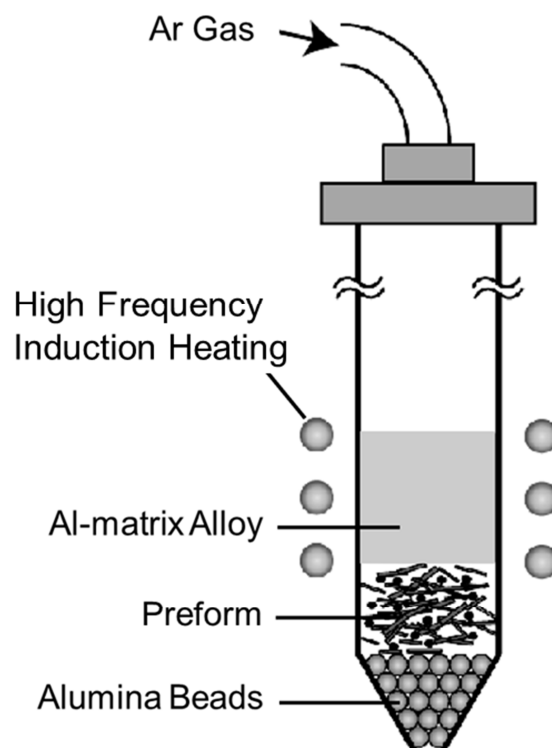


図 2.3.2 低圧加圧溶浸装置

2.4 光学顕微鏡観察および SEM 観察

2.4.1 組織観察用試料の作製

プラスチック製成形型をアセトンで洗浄し、型の内部にワセリンを塗布した。作製した MMC の溶浸方向に対して垂直な面を切り出し、成形型中に試料をセットした。次に、硬化材 1~2 滴を添加した冷間埋込樹脂（主成分：ポリエステル樹脂）で埋め込んだ。1 日間放置して、樹脂が完全に硬化した後、#150 ~ #1500 のエメリー紙を用いて研磨機で粗研磨し、続いてバフ研磨により鏡面に仕上げた。その後、超音波装置を用いて試料の表面を 5 分間洗浄した。

2.4.2 光学顕微鏡観察

作製した MMC 中の繊維の配向性および面積分率を測定するために光学顕微鏡を用いて溶浸方向に垂直な面の組織観察を行った。面積分率の測定は画像解析ソフトを用いて行った。

2.4.3 SEM 観察

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてプリフォームの組織、表面粗さ、応力断面などの観察を行った。また、界面反応および元素分析は電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）に付属しているエネルギー分散型 X 線分析（EDS）を用いて行った。

2.5 ビッカース硬さ測定

アカシ製ビッカース硬さ試験機を用いて、マトリックスの硬さを測定した。ビッカース硬さ測定は、MMC の溶浸方向に垂直な面と平行な面において行った。各試料面に 10 点の圧痕を打ち、その平均値

を求めて硬さの評価を行った。実験条件は負荷荷重 1 kg、保持時間 10 秒とした。

2.6 摩耗試験

摩耗試験は、MMC の溶浸方向に垂直な面において所定の摩耗条件下で摩耗距離ごとの MMC の重量減少を測定することによって行った。相手材は SiC paper (#240, 粒径約 100 μm) とし、摩耗速度 1.56 m/s、摩耗時間 64 秒ごとに試料の重量計測を行った。JIS や ASTM 規格の Pin-on-Disk 型摩耗試験機では試料直径(本研究の試料直径は 15 mm) が大きい場合、内径と外径の摩耗速度が一致しないため、本研究では、図 2.6 に示すような Pin-on-Belt 方式を採用した。

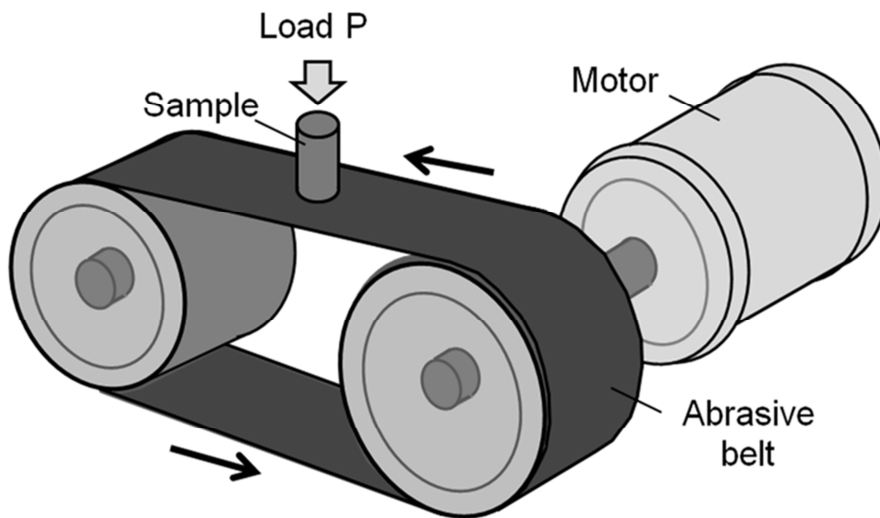
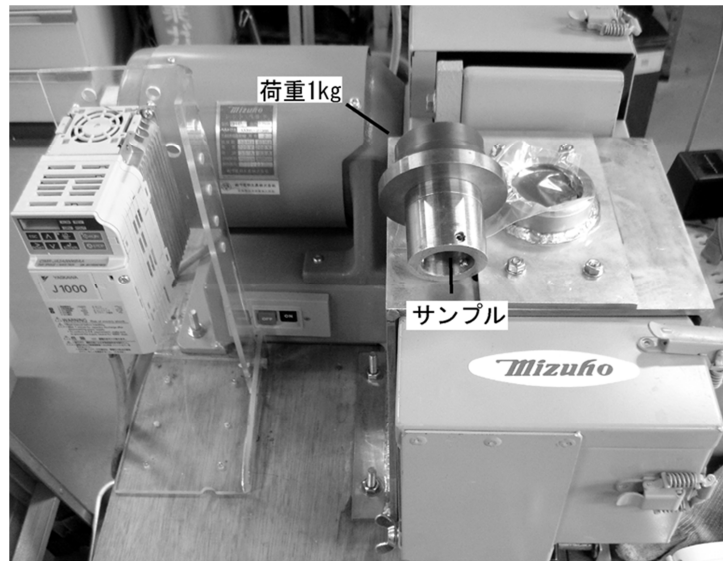


図 2.6 Pin-on-Belt 式摩耗試験機

2.7 結 言

本章では、従来法の高圧加圧溶浸法と比べて、より簡便な手法であり、MMCの主要な製造法として低圧加圧溶浸法（LPI法：Low Pressure Infiltration method）の原理と実験手法について述べた。

- 1) プリフォームおよびMMCの作製法と各種測定法について述べた。また、強化材とマトリックスの特性について述べた。
- 2) 粒子強化MMC（PRMMC）および繊維強化MMC（FRMMC）における臨界溶浸圧力の理論について述べた。
- 3) Al溶浸促進材の添加により溶浸圧力を低下できることを述べた。
- 4) 繊維強化・粒子強化により繊維・粒子ハイブリッド強化MMCにおける溶浸圧力は0.2 MPaで溶浸が可能であることを示した。

参考文献

- [1] M. Mizumoto, T. Murano and A. Kagawa: Microstructure Control of Particle Reinforced Metal Matrix Composites Fabricated by Low-Pressure Infiltration Process, *Mater. Trans.*, **43** (2002) 2629-2634.
- [2] M. Mizumoto, Y. Tajima, A. Kagawa: Thermal Expansion Behavior of SiCp/Aluminum Alloy Composites Fabricated by a Low-Pressure Infiltration Process, *Mater. Trans.*, **45** (2004) 1769-1773.
- [3] M. Mizumoto, H. Ezaki and A. Kagawa: Fiber Orientation Control and Evaluation of Characteristics of Short Fiber Reinforced Metal Matrix Composite Fabricated by Low-Pressure Infiltration Process, *Mater. Sci. Forum*, **475-479** (2005) 2559-2562.
- [4] D. M. Stefanescu, S. R. Giese, T. S. Piwonka and A. M. Lane: Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part I: Physics of Penetration Defects and Penetration Model, *AFS Trans.*, **0104** (1996) 1233-1248.
- [5] A. Mortensen and J.A. Cornie: On the Infiltration of Metal Matrix Composites, *Metall. Trans.*, **A18** (1987) 1160-1163.
- [6] G. W. Jackson and D. F. James: The Permeability of Fibrous Porous Media, *Chem. Eng.*, **64** (1986) 364-374.
- [7] W. Koziicki and C. Tiu: A unified model for non-Newtonian flow in packed beds and porous media, *Rheol. Acta.*, **27** (1988) 31-38.
- [8] D. M. Stefanescu, A. Morita, A. S. Kacar and B. K. Dhindaw: The Influence of Buoyant Forces and Volume Fraction of Particles on the Particle Pushing/Entrapment Transition during Directional Solidification of Al/SiC and Al/Graphite Composites, *Metall. Trans.*, **A21** (1990) 231-239.

第 3 章 低圧加圧溶浸法により作製した MMC の 耐摩耗性に及ぼす強化繊維長さの影響

3.1 はじめに

本研究で用いた昭和電工製 Al_2O_3 繊維は綿状に長繊維が絡まった形状のものであるが、繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC のプリフォームの作製において、図 3.1.1 に示すように、 Al_2O_3 繊維の分断が見られた。この現象を利用すれば繊維の切断工程と繊維の成形を同時に行うことにより作業効率が向上し、低コスト化を図ることができると考えられる。

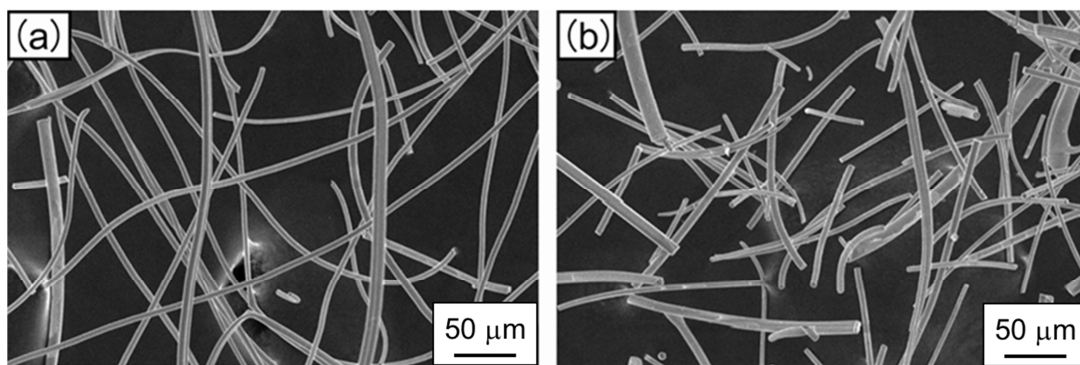


図 3.1.1 プリフォーム内における繊維の形態
(a)成型前試料、(b) Al 粒子添加成型試料

図 3.1.2 に繊維破断機構の模式図を示す。 Al_2O_3 繊維に均一分布した Al 粒子が接触した状態のプリフォームを圧縮すると Al_2O_3 粒子との接触点が応力終点となり、繊維が破断し、均一長さの短繊維が得られる。

MMC の諸性質は繊維配向に大きく依存することが Perrin[1]らや Kelly[2]によって報告されている。Perrin らは、繊維配向は荷重の伝

達 (load transfer) という観点から重要であると示唆している。また、Kelly は 1 本の繊維によって荷重が伝達される最大深さは繊維の長さに等しいことを示唆している。これらの報告より、MMC の耐摩耗性は摩耗面に繊維が垂直に配向しているとき最もよいことがわかる。また、等方的な性質を付与するためには、適当な長さの強化繊維が 3 次元的にランダムに配向した組織が重要であると考えられる。

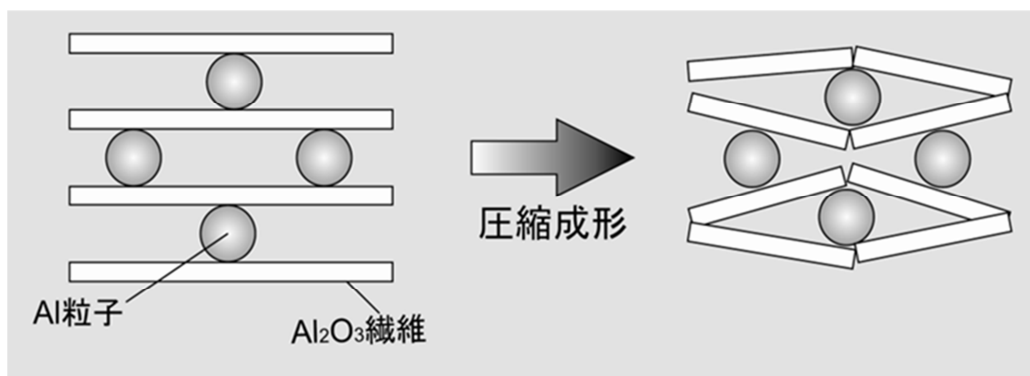


図 3.1.2 Al 粒子によるアルミナ繊維の破断機構

本章では、 Al_2O_3 短繊維強化 MMC を低コストで作製することを考慮し、圧縮成形により短繊維強化 MMC 用プリフォームを作製し、繊維間隙に分散させる Al 粒子の添加量と圧縮成形後の繊維長さの関係を調査し、繊維長さが MMC の耐摩耗性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の配合組成

図 3.2.1 に Al_2O_3 繊維のヤング率、引張強度、モース硬度の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含有量依存性を示す。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含有量の増加にともない、 Al_2O_3 繊維のヤング率は増加することがわかる。一方で、図 3.2.2 に示すように、硬く脆い繊維ほど破断は起こりやすい。そこで本研究では、ヤング率の高い $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含有量が 97% の Al_2O_3 繊維（昭和電工製 BL97）を用いた。本実験における Al_2O_3 繊維、Al 粒子および PEG の配合量を表 3-1 に示す。

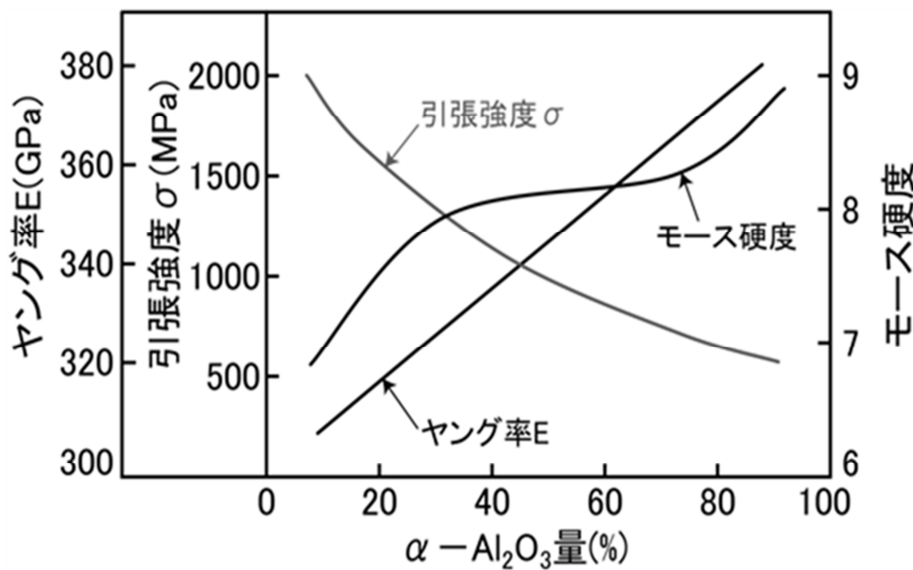


図 3.2.1 Al_2O_3 繊維のヤング率、引張強度およびモース硬度の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含有量依存 [3]

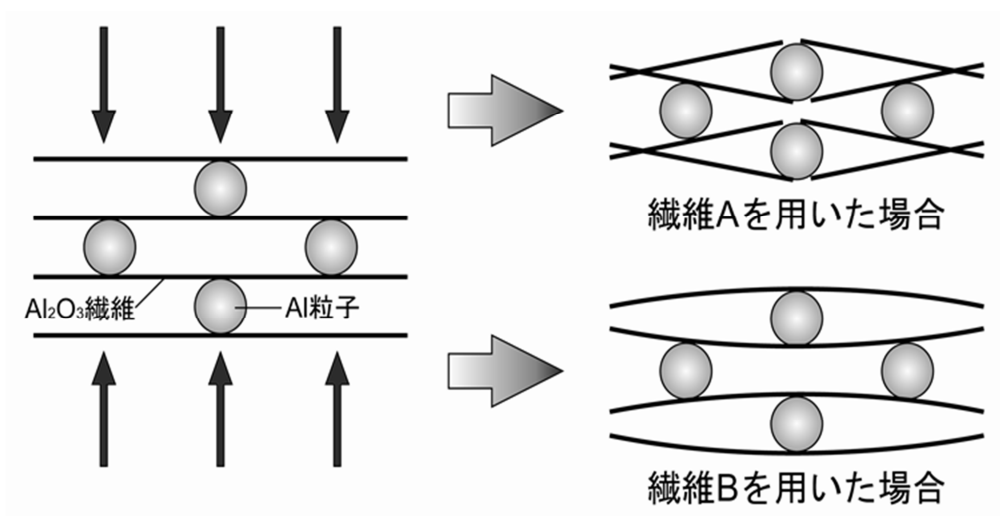


図 3.2.2 ヤング率の異なる繊維の破断機構

表 3-1 プリフォームに用いた試料の配合組成

繊維の体積	Al粒子量	PEG	エタノール
7.5 vol.%	0 g	2 g	10 ml
	0.2 g		
	0.4 g		
	0.8 g		

3.2.2 プリフォームの作製

表 3-1 に示す配合の試料を用いて、プリフォームを作製した。さらに、塩酸を用いてプリフォーム中の Al 粒子を溶解・除去するため、約 1 日間放置し、純水ですすいだ後、乾燥機で乾燥させた。これらの処理を施したプリフォームの SEM 観察を行い、画像解析ソフトを用いて Al_2O_3 繊維長さを測定した。

3.2.3 MMC の作製

3.2.2 において作製したプリフォームと Al-4 mass% Cu 合金を用いて、低圧加圧溶浸法により高さ 1 cm の Al_2O_3 繊維強化 MMC (FRMMC) を作製した。

3.2.4 組織観察および摩耗試験・3点曲げ試験

3.2.3 において作製した FRMMC の溶浸方向に対して垂直な面と平行面の組織を観察した。さらに摩耗試験と 3 点曲げ試験を行い、FRMMC の耐摩耗性および曲げ強度に及ぼす Al 粒子添加量の影響を調査した。

3.3 結果と考察

3.3.1 繊維長さに及ぼす Al 粒子添加量の影響

FRMMC 中の Al_2O_3 繊維長さと Al 粒子添加量の関係を調査するために、 Al_2O_3 繊維量を 7.5 vol.%一定として、Al 粒子量を 0.1 ~ 0.8 g の範囲で変化させて添加し、プリフォーム中の約 3000 本の Al_2O_3 繊維の長さの分布を図 3.3.1 に示す。Al 粒子の添加量が 0 g のとき、 Al_2O_3 繊維の平均長さは 220 μm であり、幅広い分布を示す。 Al_2O_3 繊維の平均長さは、Al 粒子量の増加とともに 0.2 g までは短くなり、Al 粒子量が 0.4 g、0.8 g と増加すると、 Al_2O_3 繊維の平均長さは長くなる。一方、 Al_2O_3 繊維の長さの分布は Al 粒子量が 0.4 g のとき、最も狭いピークを示す。Al 粒子の添加により Al_2O_3 繊維長さが短くなる理由は、図 3.1.2 に示すような Al 粒子と繊維が接触する応力集中点が増大するためであると考えられる。すなわち、Al 粒子量が増加すると、それらの応力集中点間隔が短くなるうえ、応力集中点数が増加するために、応力集中点一点当たりの応力が低下し、応力の分散が繊維の破断を抑制するためであると考えられる。

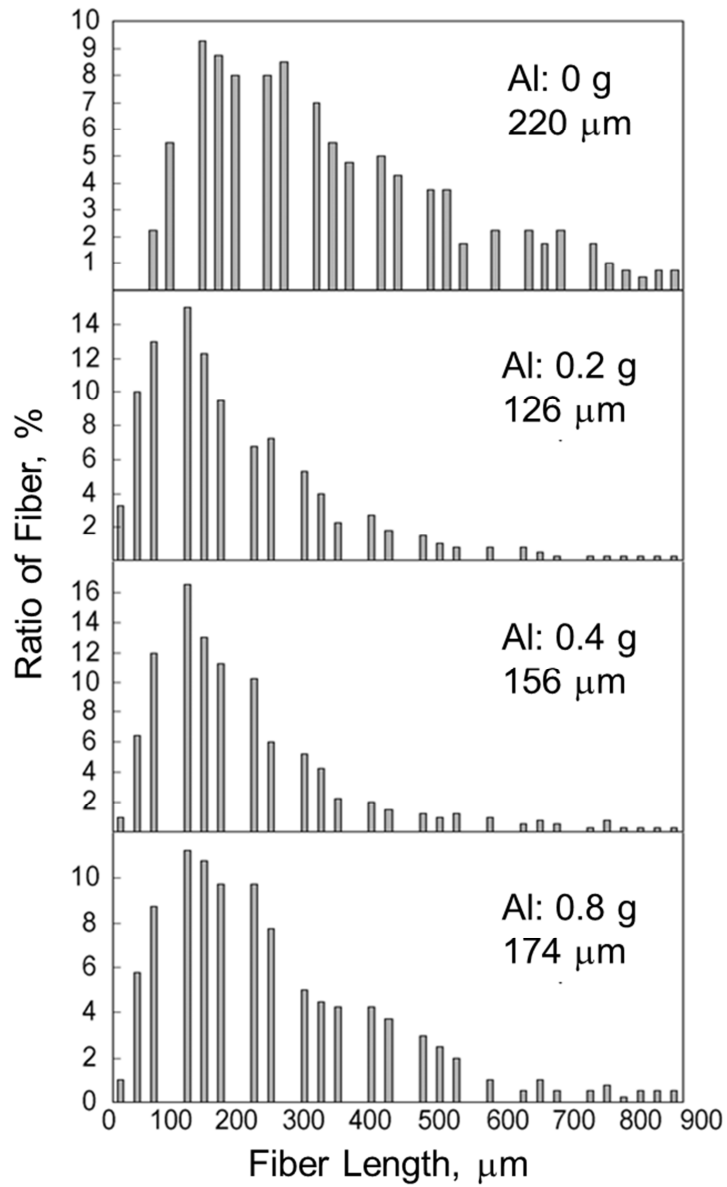


図 3.3.1 プリフォーム中の Al_2O_3 繊維長さの分布

3.3.2 MMC の耐摩耗性に及ぼす繊維長さの影響

Al 粒子無添加および Al 粒子 0.4 g を添加したプリフォームを作製し、Al-4 mass% Cu 合金溶湯をプリフォーム中に溶浸させて Al₂O₃ 繊維量が 7.5 vol.% で等しい FRMMC を作製した。これらの試料に対して、荷重が 9.8 N、摩耗速度が 1.56 m/s、乾式、室温の条件下で摩耗試験を行った。図 3.3.2 に摩耗試験結果を示す。Al 粒子量が 0.4 g を添加して作製した FRMMC（平均 Al₂O₃ 繊維長さ：220 μm）の摩耗減量は Al 粒子無添加の FRMMC（平均 Al₂O₃ 繊維長さ：156 μm）の摩耗減量より小さい。すなわち、Al 粒子を添加して作製した FRMMC の方が Al 粒子無添加の FRMMC より耐摩耗性に優れている。この原因として、比較的長い繊維は溶浸方向に垂直な面上に配向（2次元配向）するが、繊維が短い場合には、繊維配向が 3 次的にランダム配向することが考えられる[4]。この推論の妥当性を検証するために、溶浸方向に垂直な平面内における繊維の傾き α および溶浸方向に対する繊維の傾き β と耐摩耗性の関係を調査した。

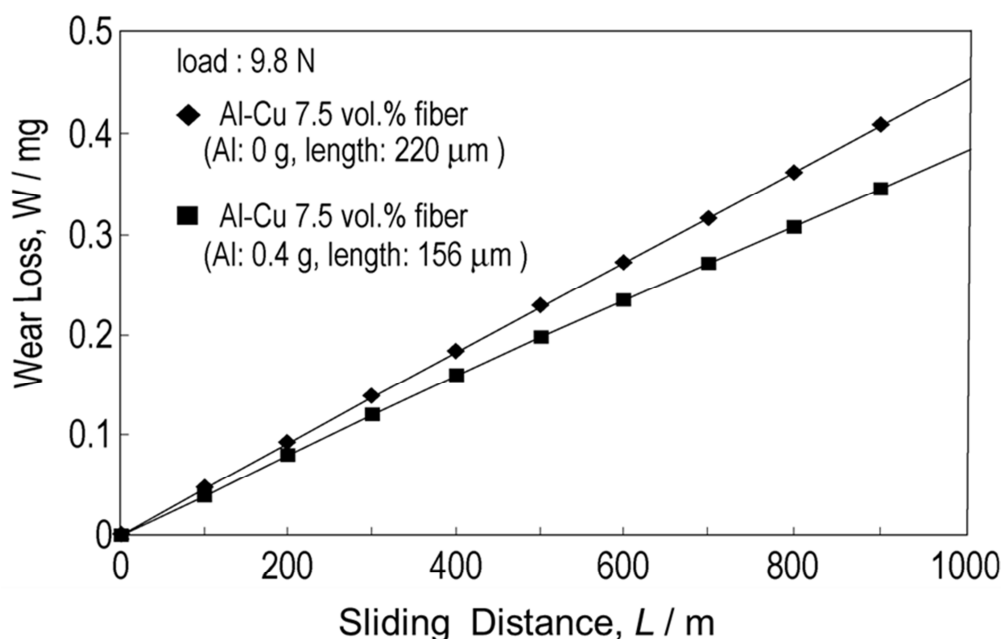


図 3.3.2 Al_2O_3 繊維長さが異なる FRMMC の耐摩耗性

3.3.3 溶浸方向に垂直・平行な面の組織観察

図 3.3.3 に Al 粒子無添加の FRMMC と Al 粒子を 0.4 g 添加して作製した FRMMC の溶浸方向に垂直な断面と平行な断面の組織を示す。溶浸方向に垂直な断面における繊維は細長い形状を呈しているが、溶浸方向に平行な断面においては、繊維は点状を呈している。Al 粒子を 0.4 g 添加して作製した FRMMC の溶浸方向に平行な断面において、Al 粒子無添加の FRMMC に比べ、細長い形状の繊維が多く観察される。また、溶浸方向に垂直な断面においても、短い繊維が多く観察されることから、Al 粒子の添加により、繊維は 3 次元的にランダム配向することがわかる。

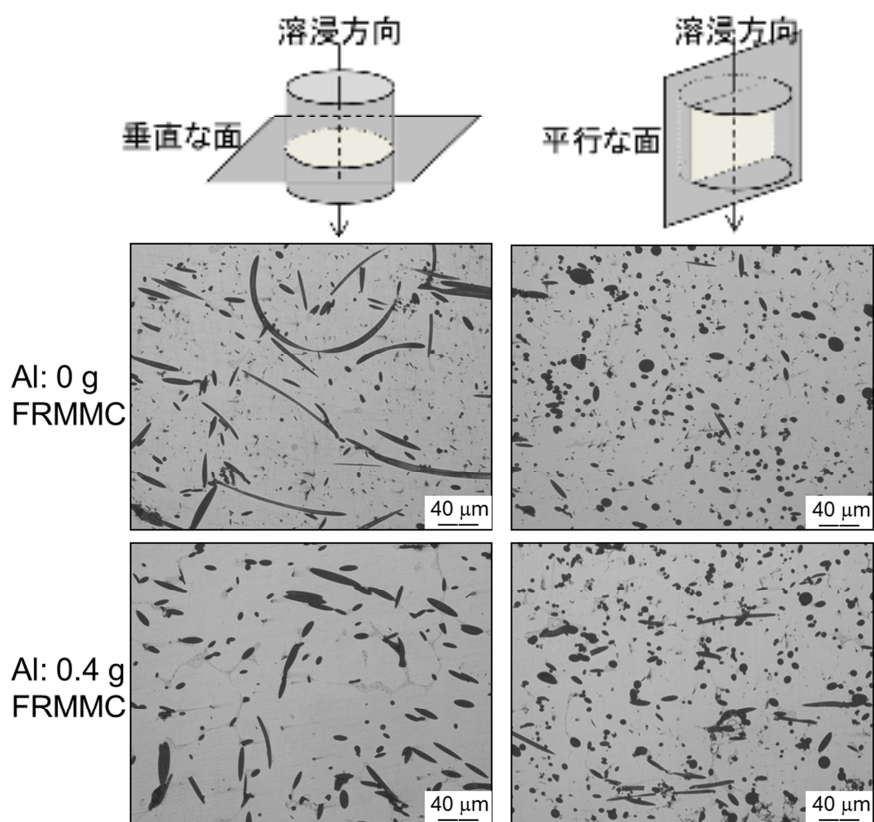


図 3.3.3 溶浸方向に垂直な断面と平行な断面の組織

3.3.4 溶浸方向に垂直な平面内における繊維配向

Al粒子を 0.4 g 添加した FRMMC の溶浸方向に垂直な面を光学顕微鏡観察し、画像解析ソフトに用いて、その平面内における Al_2O_3 繊維の配向性を測定した。図 3.3.4 に示すように、平面内における繊維の傾き α の分布において、多少の凸凹が $-90^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にあるが、ほぼ繊維の配向性はランダムであることがわかる。

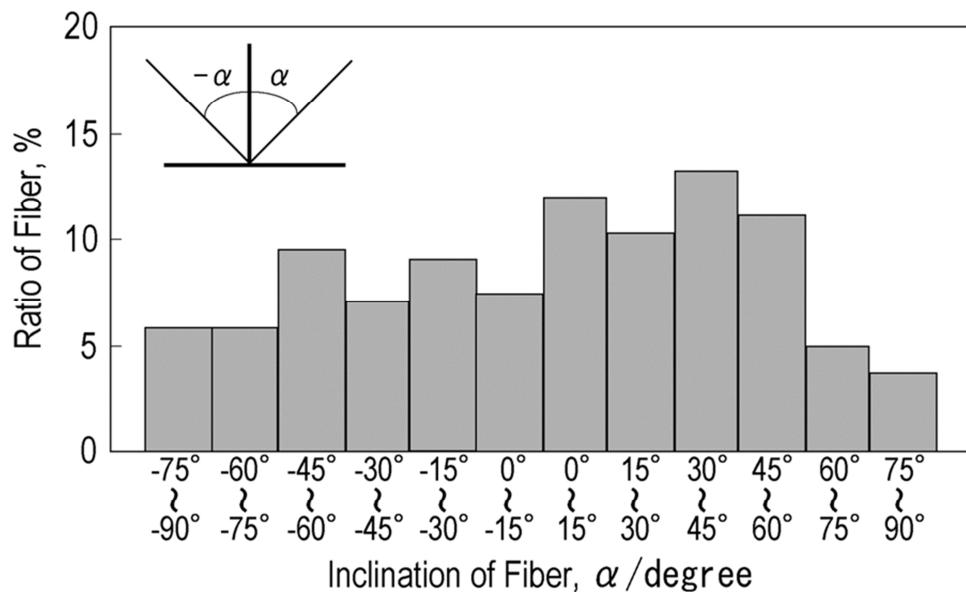


図 3.3.4 溶浸方向に垂直な平面内における繊維配向の分布

3.3.5 FRMMC における繊維の配向性

FRMMC の溶浸方向に垂直な断面の光学顕微鏡組織観察を行い、組織中の平均 300 本の繊維の形状を画像解析ソフトで計測した。図 3.3.5 に示すように、断面における繊維の形状は楕円形で、その長軸と短軸の長さから溶浸方向からの繊維の傾き β が求められる。図 3.3.5 に繊維の傾き β の分布を示す。Al 粒子無添加の FRMMC における繊維の傾き β の分布は $80 \sim 90^\circ$ にピークを示し、繊維が 2 次的に配向している。一方、Al 粒子 0.4 g を添加した FRMMC における繊維の傾き β の分布は $70 \sim 80^\circ$ にピークをもち、3.3.4 において述べたように、 Al_2O_3 繊維は垂直な平面内にランダム分布したことから、 Al_2O_3 繊維は 3 次的にランダム配向している。これより、繊維が短いほど、繊維は 3 次的にランダム配向する傾向があることがわかった。

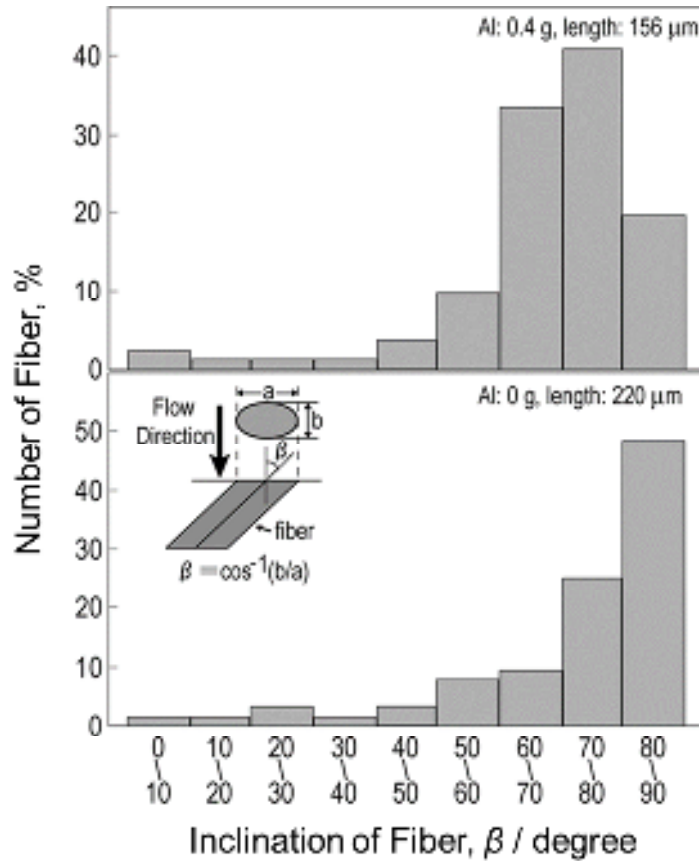


図 3.3.5 FRMMC の溶浸方向に対する繊維の傾きの分布

3.3.6 溶浸方向に垂直な面の曲げ強度

Al 粒子無添加の FRMMC および Al 粒子を 0.4 g 添加して作製した FRMMC に対して 3 点曲げ試験を行った。図 3.3.6 に曲げ試験の結果を示す。Al 粒子無添加の FRMMC の最大応力は 326 N/mm であり、Al 粒子を 0.4 g 添加して作製した FRMMC の最大応力は 356 N/mm でほぼ同程度であるが、応力印加初期の曲線の傾きで与えられる硬化速度は Al 粒子が添加した FRMMC の方が大きいことがわかる。これは、2 次元的に配向した長繊維は繊維間での剥離や破断が起こりやすいためであると考えられる。繊維が 3 次元的にランダム配向を示す

ことにより、繊維の剥離や破断が抑制される様子が図 3.3.7 に示した FRMMC の破断面においても観察される。

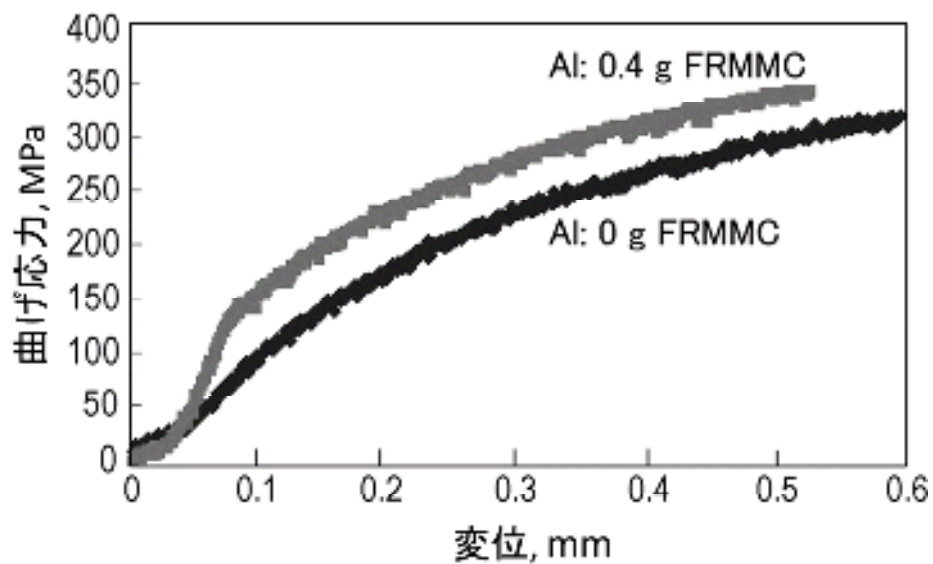


図 3.3.6 Al 粒子無添加の FRMMC および Al 粒子を 0.4 g 添加して作製した FRMMC の 3 点曲げ試験結果

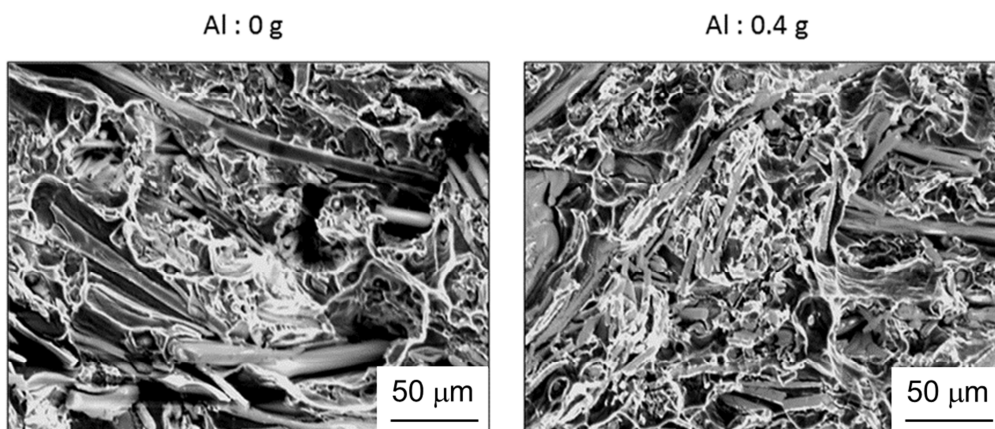


図 3.3.7 Al 粒子無添加の FRMMC および Al 粒子を 0.4 g 添加して作製した FRMMC の破断面

3.4 結 言

本章では、低圧加圧溶浸法により作製した MMC の耐摩耗性に及ぼす強化繊維長さの影響について調査した。

- 1) Al 粒子を添加してプリフォームを作製すると、 Al_2O_3 繊維は分断されて短くなる。
- 2) Al 粒子を 0.4 g 添加した FRMMC は、Al 粒子無添加の FRMMC に比べて耐摩耗性が向上する。
- 3) Al 粒子無添加の FRMMC においてアルミナ繊維は 2 次元的に配向し、Al 粒子を 0.4 g 添加した FRMMC 中のアルミナ繊維は 3 次元的にランダム配向する。繊維が短いほど、繊維は 3 次元的にランダム配向する傾向がある。
- 4) 2 次元的に配向した繊維は破断しやすく、3 次元的にランダム配向した繊維は破断し難くなる傾向がある。

参考文献

- [1] C. Perrin and W.M. Reinforth: The effect of alumina fiber reinforcement on the wear of an Al-4.3%Cu alloy, *Wear*, **181** (1995) 312-324.
- [2] A. Kelly: Reinforcement of structural materials by long strong fibres, *Metall. Trans.*, **3** (1972) 2313-2325.
- [3] <http://www.ims-insulation.com/products/saffil/>
- [4] Y.Sashin: Wear behavior of planar-random fibre-reinforced metal matrix composites, *Wear*, **223** (1998) 173-183.

第4章 アルミナ繊維・粒子ハイブリッド強化 金属基複合材料の耐摩耗性

4.1 はじめに

第3章では、Al粒子無添加のFRMMC中の Al_2O_3 繊維は2次元的に分布することを確認した。繊維が3次元配向したMMCを得るためには、Al粒子をプリフォームに添加するほかに、強化粒子を添加することが必要である[1]。そこで本章では、 Al_2O_3 繊維および Al_2O_3 粒子を用いて、 Al_2O_3 繊維が3次元的にランダム配向した Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化MMCを低圧加圧溶浸法によって作製し、耐摩耗性を評価することを目的とする。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の配合組成

Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化MMC (Hybrid-MMC) における最適な繊維と粒子の配合割合を明らかにするために、 Al_2O_3 繊維 7.5 vol.%一定で、 Al_2O_3 粒子量が異なるプリフォームと、 Al_2O_3 繊維量+ Al_2O_3 粒子量が 20 vol.%一定で、繊維と粒子の配合割合の異なるプリフォームを用いてMMCを作製した。詳細な組成を表4-1に示す。ここで、 Al_2O_3 粒子強化Al基MMCの耐摩耗性に関する過去の報告(強化粒子が $60\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ まで小さくなるにしたがってMMCの耐摩耗性は悪化する[2]。強化粒子が $3\ \mu\text{m} \sim 48\ \mu\text{m}$ まで大きくなるにしたがってMMCの耐摩耗性は悪化する[3])および第2章で述べた粒径と溶浸圧の関係から、 Al_2O_3 強化粒子径を $18\ \mu\text{m}$ とした。これにより、溶浸圧を $0.2\ \text{MPa}$ とすることができる。

表 4-1 プリフォームの配合組成

繊維の体積	粒子の体積	Al粒子量	PEG	エタノール
7.5 vol.%	5 vol.%	0.8 g	2 g	10 ml
	7.5 vol.%			
	12.5 vol.%			
10 vol.%	10 vol.%			
12.5 vol.%	7.5 vol.%			
20 vol.%	0 vol.%			
0 vol.%	20 vol.%			

4.2.2 プリフォームの作製

表 4-1 に示した Al_2O_3 繊維と Al_2O_3 粒子に溶浸促進材としての Al 粒子 0.8 g と PEG 2 g を加えて混合し、プリフォームを作製した。本実験においては、プリフォームの高さを 1 cm とした。

4.2.3 MMC の作製

4.2.2 において作製したプリフォームを用いて、低圧加圧溶浸法により 0.2 MPa の下で、 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC を作製した。マトリックス合金には Al-4 mass% Cu、Al-4 mass% Mg および Al-12 mass% Si 合金を用いた。

4.2.4 組織観察、ビッカース硬さおよび耐摩耗性の測定

4.2.3 において作製した Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC 試料を用いて、溶浸方向に垂直な断面を光学顕微鏡で観察し、硬さの測定と摩耗試験を行った。これより、繊維量/粒子量比と溶浸不良の有無ならびに耐摩耗性に及ぼす繊維量/粒子量比の影響を調査した。

4.3 結果と考察

4.3.1 Al_2O_3 繊維量一定で Al_2O_3 粒子量を変化させた実験

4.3.1.1 組織観察

作製した Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の組織写真を図 4.3.1 に示す。比較的大きな球状の黒色部が Al_2O_3 粒子 (Al_2O_{3p}) であり、線状および楕円状の黒色部が Al_2O_3 繊維 (Al_2O_{3f}) である。図に見られるように、 Al_2O_3 粒子量が増えるとともに、 Al_2O_3 繊維が短くなり、MMC の溶浸不良（塊状の黒色部）が増加した。図中の f/p は Al_2O_3 繊維量対 Al_2O_3 粒子量の比であり、 f/p 値が 1 より小さくなると、溶浸不良が急激に増加した。

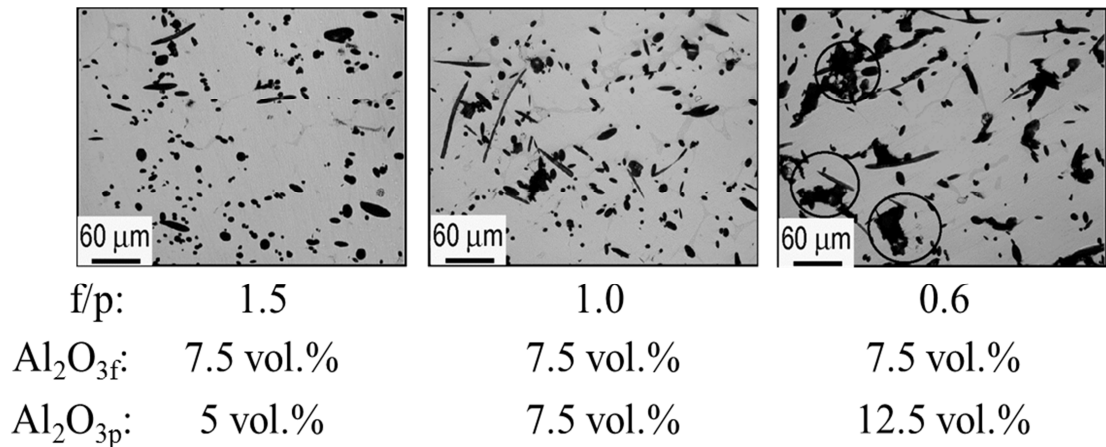


図 4.3.1 Al_2O_3 繊維量（一定）+ Al_2O_3 粒子量（5, 7.5, 12.5 vol.%）を添加した MMC の組織

4.3.1.2 溶浸不良の成因

溶浸不良の発生部を図 4.3.2 に示す。(a): Al_2O_3 粒子添加量が過剰であると、プリフォーム中に Al_2O_3 強化粒子の凝集部が現れるため、溶浸の後、溶浸不良になる。(b): 指し示した Al_2O_3 繊維の接触部において繊維添加量が過剰であると、プリフォーム中で Al_2O_3 繊維の接触部が増えるため、溶浸の後、溶浸不良が生じる。これより、繊維量/粒子量の比(f/p)は、MMC の中で強化繊維と強化粒子が均一分布するための指標であると考えられる。

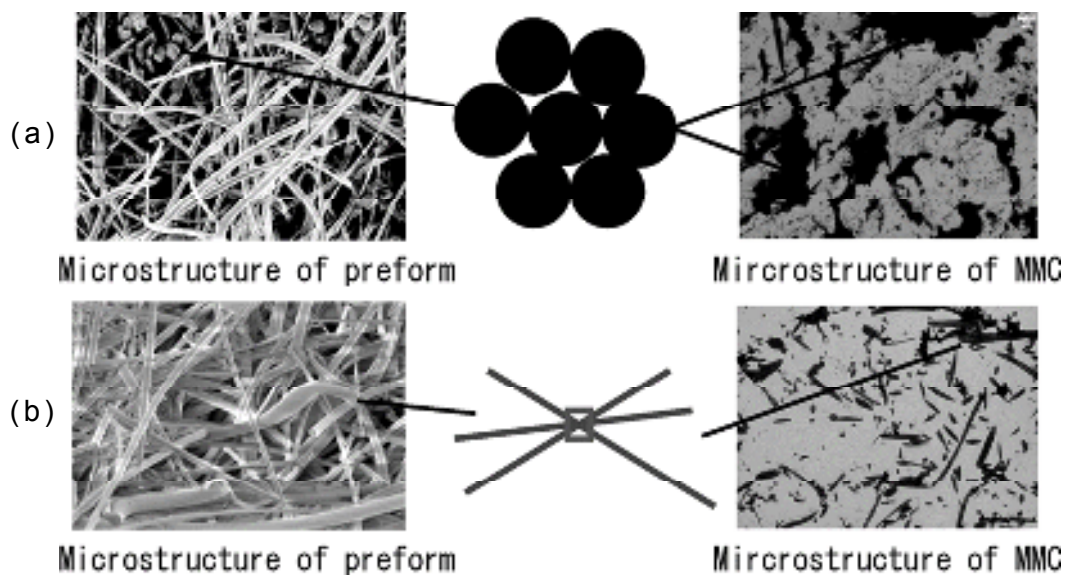


図 4.3.2 プリフォームの組織(左)と MMC における溶浸不良(右)

4.3.1.3 ビッカース硬さ

硬さ試験を溶浸方向に垂直な断面において行った。図 4.3.3 に Al_2O_3 粒子添加量: 5, 7.5, 12.5 vol.% の MMC の硬さ試験結果を示す。ビッカース硬さは Al_2O_3 粒子添加量の増加とともに、7.5 vol.% までは上昇したが、12.5 vol.% では低下した。これは、図 4.3.2 の組織写真に示すように、 Al_2O_3 粒子添加量が 12.5 vol.% の MMC において発生した溶浸不良に起因すると考えられる。

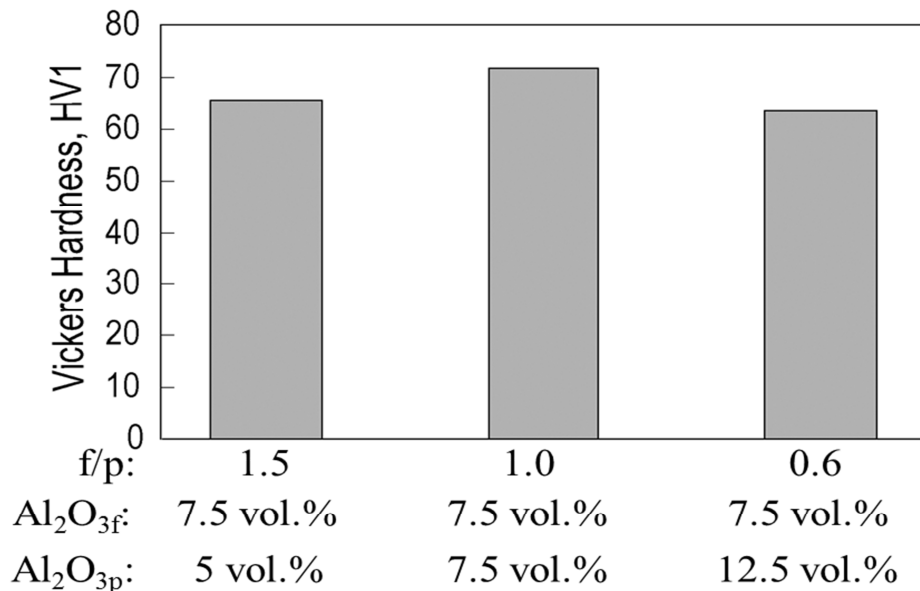


図 4.3.3 Al_2O_3 粒子量の異なる MMC のビッカース硬さ

4.3.2 Al_2O_3 繊維 + Al_2O_3 粒子量が 20 vol.% 一定で Al_2O_3 繊維と Al_2O_3 粒子の割合が異なる実験

上述のように、 Al_2O_3 粒子添加量が 12.5 vol.% の MMC の硬さは溶浸不良により減少し、ビッカース硬さは溶浸不良に大きく影響を受

けることがわかった。また、溶浸不良は繊維量/粒子量の比に依存し、この比が 1 より小さくなると、溶浸不良が発生し、これがビッカース硬の低下をもたらすと考えられる。そこで、強化材体積が 20 vol.% 一定で Al_2O_3 繊維量対 Al_2O_3 粒子量の比 (f/p) 1 より大きくさせた実験を行った。

4.3.2.1 組織観察

図 4.3.4 に Al_2O_3 繊維量+ Al_2O_3 粒子量が 20 vol.%一定で、繊維と粒子の配合割合の異なる MMC の組織写真を示す。 Al_2O_3 繊維添加量が増加し、 Al_2O_3 粒子添加量が減少するにつれて、溶浸不良が減少することがわかる。すなわち、繊維量/粒子量の比 f/p が 1 より大きくなると溶浸不良は消失する。

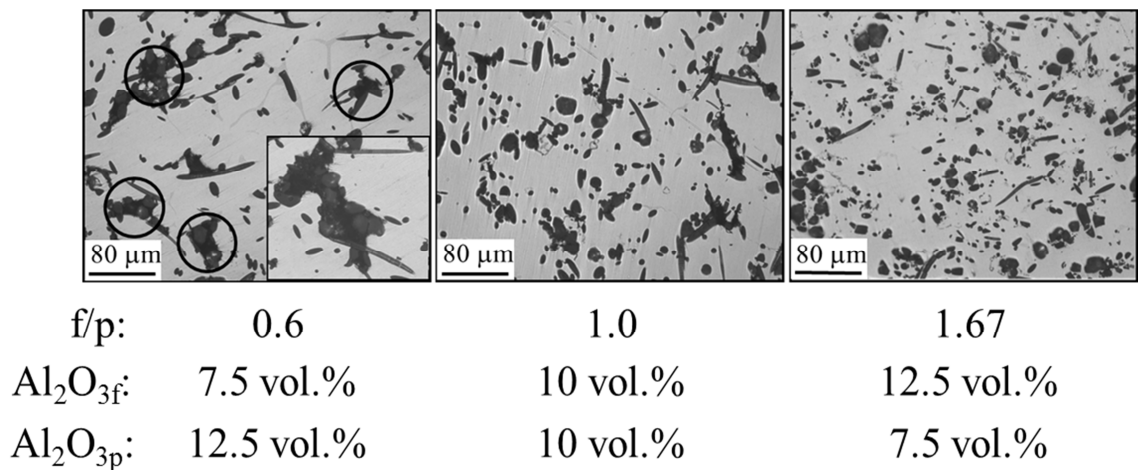


図 4.3.4 Al_2O_3 繊維量/粒子量の異なる MMC の組織
(Al_2O_3 繊維量+ Al_2O_3 粒子量 = 20 vol.%一定)

4.3.2.2 MMC のビッカース硬さと耐摩耗性の関係

図 4.3.5 に Al_2O_3 繊維量 + Al_2O_3 粒子量が 20 vol.% 一定で、繊維と粒子の配合割合 f/p の異なる MMC のビッカース硬さを示す。図に示すように、強化材添加量が 20 vol.% 一定の条件では Al_2O_3 粒子添加量の増加とともにビッカース硬さが高くなり、12.5 vol.% 繊維 + 7.5 vol.% 粒子の MMC でビッカース硬さは最大になった。また、図 4.3.6 に示すように、 f/p が 1 より小さくなると耐摩耗性が良くなることがわかった。これは、繊維量/粒子量の比 f/p が 1 より大きくなると、溶浸不良が減少するため硬さは高くなり、硬さの上昇に対応して耐摩耗性が向上したと考えられる。これより、繊維量/粒子量の比 f/p は溶浸不良の有無、すなわち溶浸の健全性の尺度となることが知られた。

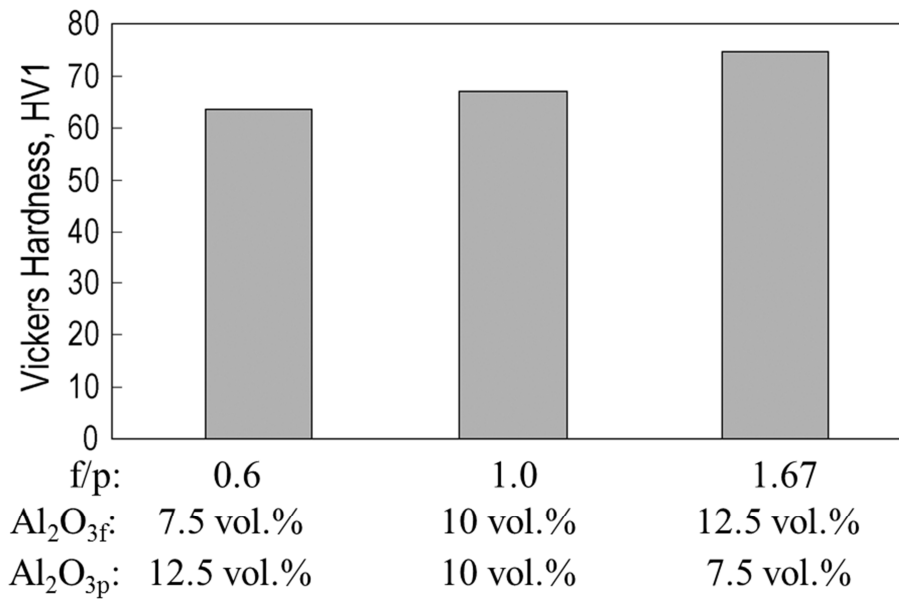


図 4.3.5 Al₂O₃ 繊維量/粒子量の異なる MMC のビッカース硬さ
(Al₂O₃ 繊維 + Al₂O₃ 粒子量 20 vol.%一定)

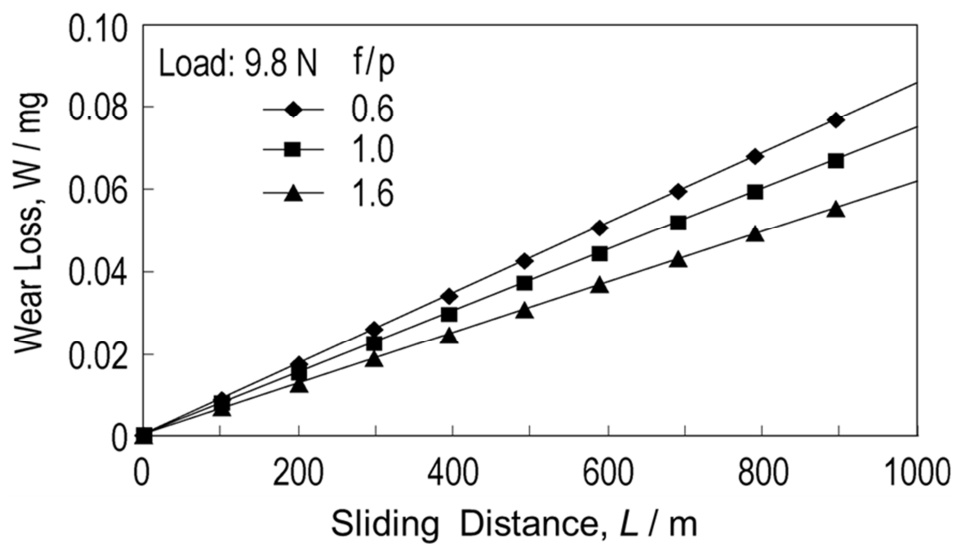


図 4.3.6 Al₂O₃ 繊維量/粒子量の異なる MMC の耐摩耗性
(Al₂O₃ 繊維 + Al₂O₃ 粒子量 20 vol.%一定)

4.3.3 Al_2O_3 繊維強化 MMC、 Al_2O_3 粒子強化 MMC および Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の耐摩耗性

4.3.3.1 MMC のビッカース硬さおよび耐摩耗性

図 4.3.7a)に Al-Cu 合金マトリックス、 Al_2O_3 繊維強化 MMC、 Al_2O_3 粒子強化 MMC および Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC のビッカース硬さを示す。ビッカース硬さは Al-Cu 合金マトリックス、 Al_2O_3 繊維強化 MMC、 Al_2O_3 粒子強化 MMC および Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の順に高くなった。

図 4.3.7b)に摩耗試験の結果を示す。摩耗減量が少ないほど、MMC の耐摩耗性が良いことを示す。摩耗速度（摩耗曲線の勾配）は硬さに対応しており、 Al_2O_3 繊維 12.5 vol.% + Al_2O_3 粒子 7.5 vol.% のハイブリッド強化 MMC は、20 vol.% Al_2O_3 繊維強化 MMC および 20 vol.% Al_2O_3 粒子強化 MMC に比較して優れた耐摩耗性を示していることがわかる。 Al_2O_3 粒子や 2 次元配向した繊維は相手材のエメリー紙の砥粒による引っ掻きにより Al_2O_3 粒子や 2 次元的に配向している繊維が脱落しやすいのに対して[4,5]、ハイブリッド強化 MMC では Al_2O_3 繊維が 3 次元的にランダム配向するために、 Al_2O_3 粒子の脱落を防止すると考えられる。

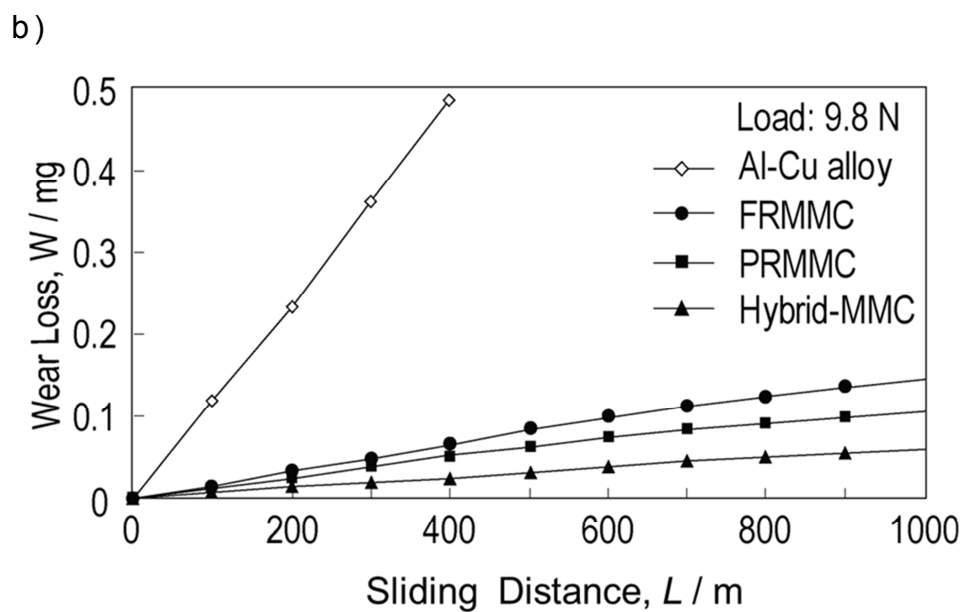
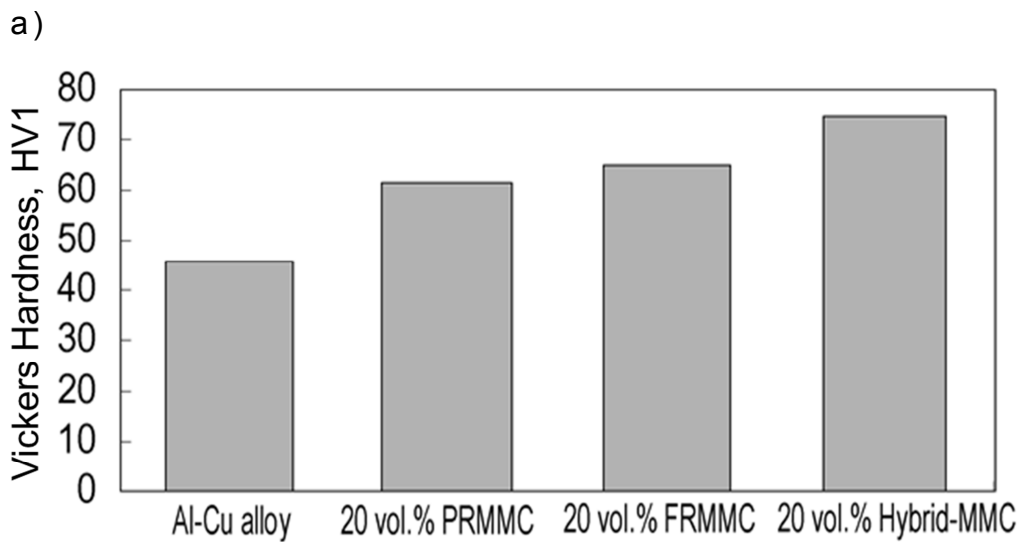


図 4.3.7 Al-Cu 合金マトリックス、 Al_2O_3 繊維強化 MMC、 Al_2O_3 粒子強化 MMC および Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の a)硬さ、b)耐摩耗性

4.3.3.2 MMC の耐摩耗性に及ぼす内部組織の影響

図 4.3.8 に Al_2O_3 繊維強化 MMC (FRMMC) と Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の溶浸方向に垂直な断面と平行な断面の組織を示す。FRMMC においては、溶浸方向に垂直な面で Al_2O_3 繊維は線状を呈しており、平行な面では点状を呈している。Hybrid-MMC においては、垂直な面および平行な面において繊維は点状と線状の形態が混在している。これより、FRMMC 中の繊維は 2 次元的に配向しているが、Hybrid-MMC 中の繊維は 3 次元的にランダム配向していると考えられる。繊維の 3 次元的なランダム配向のために、摩耗の際、粒子が脱落しにくく、繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) は優れた耐摩耗性を示すと考えられる。

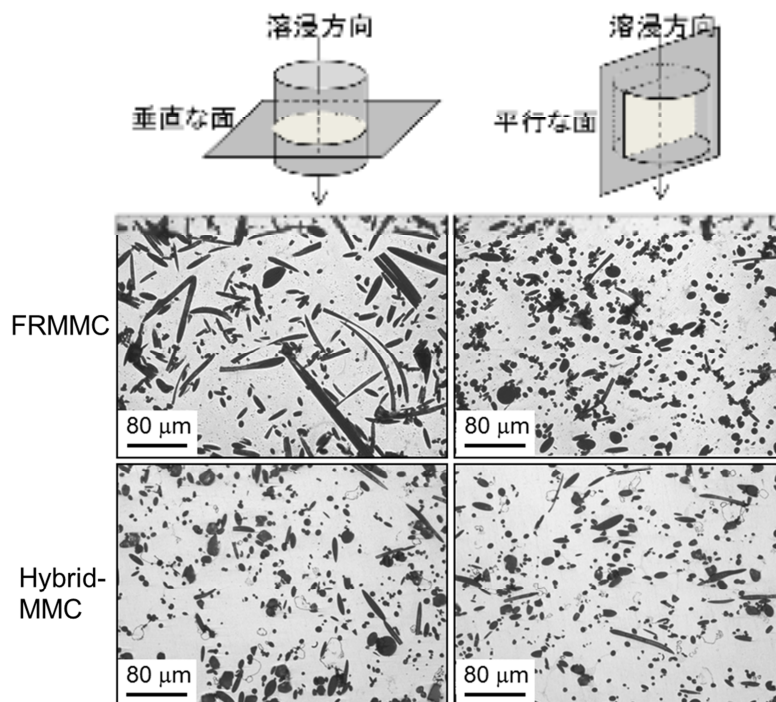


図 4.3.8 Al_2O_3 繊維強化 MMC (FRMMC) と Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の溶浸方向に垂直な断面(左)と平行な断面(右)の組織

4.3.3.3 MMC における繊維の配向性

Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) における繊維の配向性を調査するために、図 4.3.9 中に定義した繊維の傾き β を画像解析ソフトにより計測した。角度 β は溶浸方向に対して平行な面を 0° としたときの繊維の傾きである。

図 4.3.9 に FRMMC と Hybrid-MMC 中の繊維の傾き β の分布を示す。FRMMC の β の分布は $70^\circ \sim 80^\circ$ にピークを示し、繊維が溶浸方向に垂直な方向に 2 次元配向を示していることがわかる。一方、Hybrid-MMC の β の分布は $50^\circ \sim 60^\circ$ にピークを有し、 $40^\circ \sim 70^\circ$ にわたって幅広く分布している。このことから、Hybrid-MMC において、 Al_2O_3 繊維は 3 次元的にランダム配向を示すことが確認された。

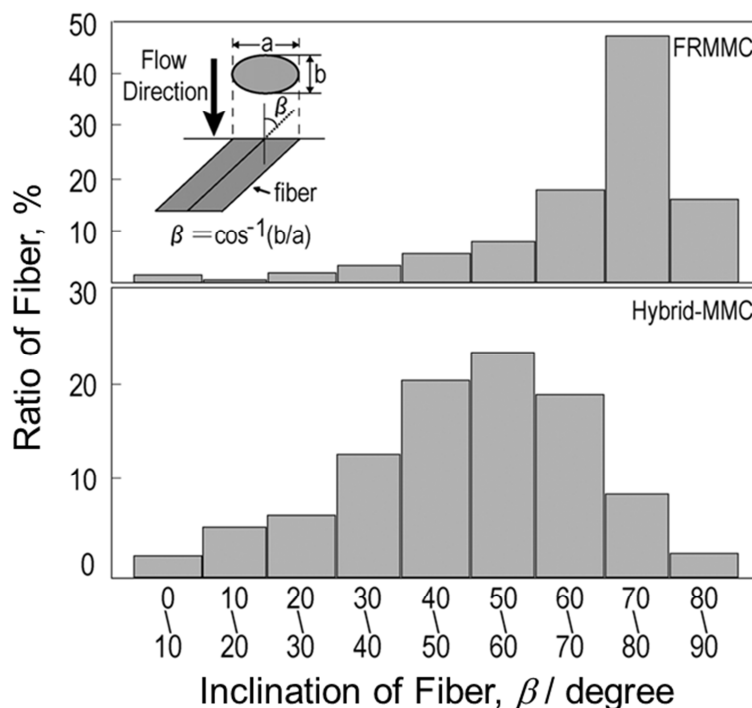


図 4.3.9 FRMMC および Hybrid-MMC の溶浸方向に対する繊維の傾きの分布

4.3.3.4 摩耗痕の観察

図 4.3.10 に摩耗試験後の摩耗面の SEM 像と表面粗さ (R_t : 最大粗さ) を示す。摩耗痕は Al-Cu 合金マトリックスが最も深く、20 vol.% Al_2O_3 粒子強化 MMC、20 vol.% Al_2O_3 繊維強化 MMC、 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の順に軽微になることがわかる。

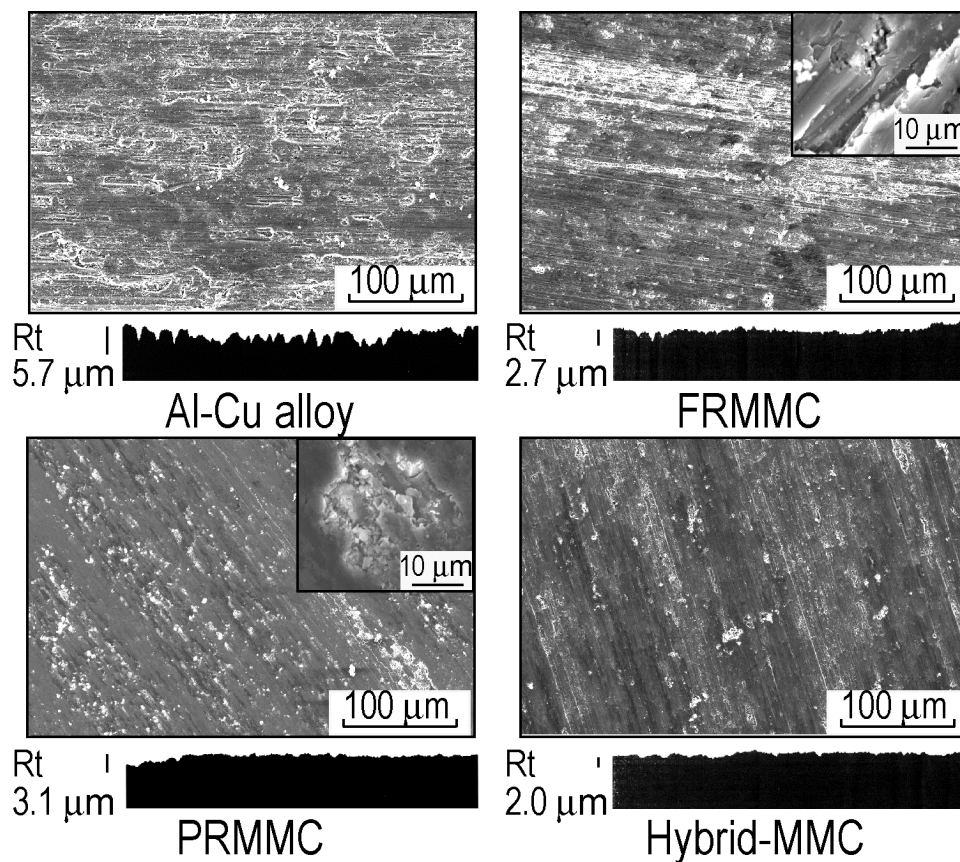


図 4.3.10 Al-Cu 合金マトリックス、 Al_2O_3 繊維強化 MMC、 Al_2O_3 粒子強化 MMC および Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の摩耗面の SEM 像

4.3.3.5 MMC の摩耗面近傍縦断面の観察

図 4.3.11、図 4.3.12 および図 4.3.13 に Al_2O_3 粒子強化 MMC (PRMMC)、 Al_2O_3 繊維強化 MMC (FRMMC) および Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の摩耗面近傍縦断面の組織をそれぞれ示す。Jamaati らは、Al 合金と Al_2O_3 粒子を積層させ、加圧して作製した MMC の摩耗試験における破断形態について報告した[6]。また、Jamaati らは、 Al_2O_3 強化粒子と Al マトリックス合金の積層材は 2 次元的な層状構造をもつため、層間で破断しやすいことを報告した[6]。したがって、2 次元的に配向した繊維は、摩耗によって破断しやすいことが示唆される。図 4.3.11a)に Al_2O_3 粒子強化 MMC (PRMMC) の摩耗面近傍の脱落した粒子痕を示す。図 4.3.11b)に SiC 摩耗紙のシリカ砥粒により Al_2O_3 粒子が削り取られた断面の模式図を示す。同様に、図 4.3.12a)の SEM 像は FRMMC の摩耗表面において 2 次元的に配向した繊維が破断して削り取られた様子を示しており、図 4.3.12b)にその模式図を示す。一方、図 4.3.13a)の SEM 像は 3 次元的にランダムな繊維配向を有する Hybrid-MMC の摩耗面近傍縦断面組織を示しており、図 4.3.13b)に 3 次元的な繊維が粒子の脱落を防止する様子を模式図で示す。

以上より、摩耗面近傍における砥粒による PRMMC 中の粒子と FRMMC 中の繊維の脱落ならびに Hybrid-MMC における繊維による粒子の脱落防止機構を図 4.3.14 にまとめた。

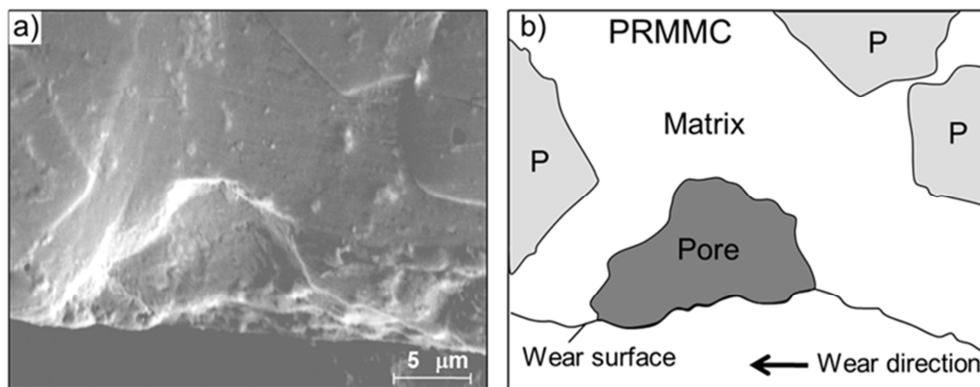


図 4.3.11 Al_2O_3 粒子強化 MMC (PRMMC) の摩耗面近傍縦断面の組織

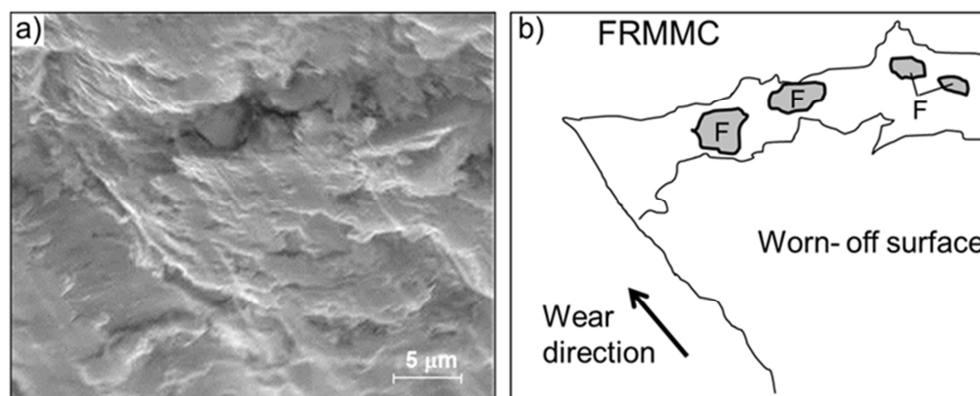


図 4.3.12 Al_2O_3 繊維強化 MMC (FRMMC) の摩耗面の組織

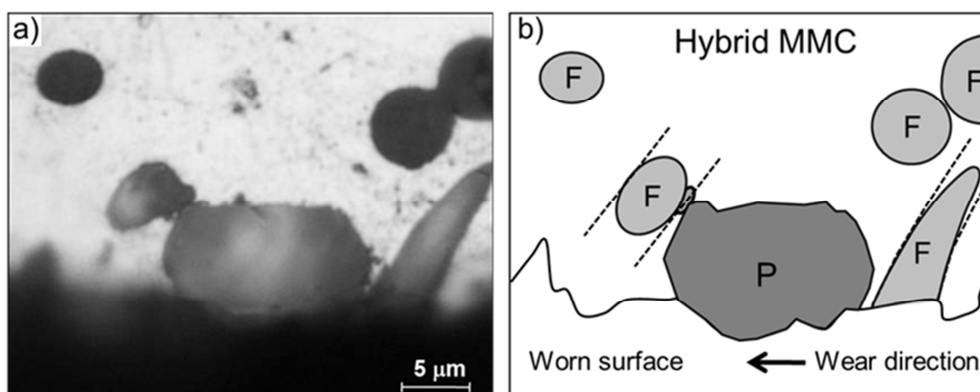


図 4.3.13 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の摩耗面近傍縦断面の組織

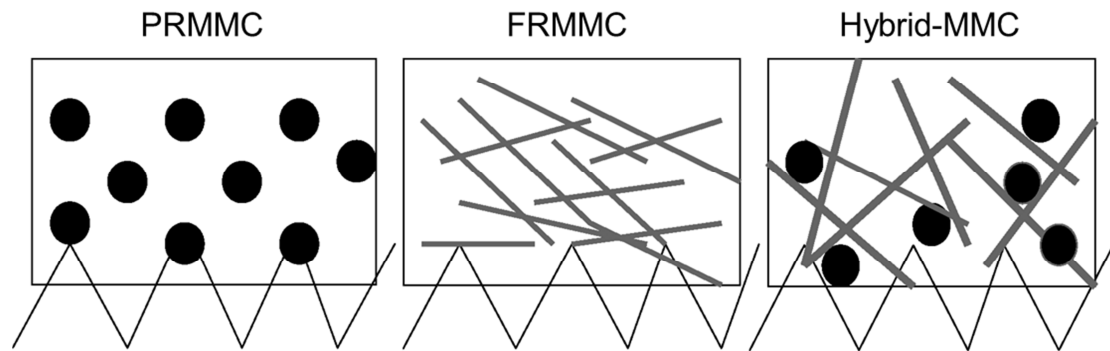


図 4.3.14 PRMMC 中の粒子と FRMMC 中の繊維の脱落ならびに Hybrid-MMC における繊維による粒子の脱落防止機構

4.4 MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックスの硬さの影響

これまで述べたように、 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC は優れた耐摩耗性を有する。本節では、Al-Cu 合金のほかに Al-Mg 合金、Al-Si 合金をマトリックスとして、MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックス合金の硬さの影響とマトリックスの時効硬化の影響を調査する。

4.4.1 マトリックスの組織と MMC の耐摩耗性

マトリックス合金に Al-4 mass% Cu 合金、Al-4 mass% Mg 合金および Al-12 mass% Si 合金を用いて作製した Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の繊維/マトリックス界面近傍の組織を図 4.4.1 に示す。
 (a): Al-Cu 基 MMC の組織中には α 相 (Al) と θ 相 (Al_2Cu) が見られる。
 (b): Al-Si 基 MMC の組織中には α 相 (Al) と Si 相が見られる。(c): Al-Mg 基 MMC の組織中には α 相 (Al) と粒状の β 相 (Al_3Mg_2) が見られる。

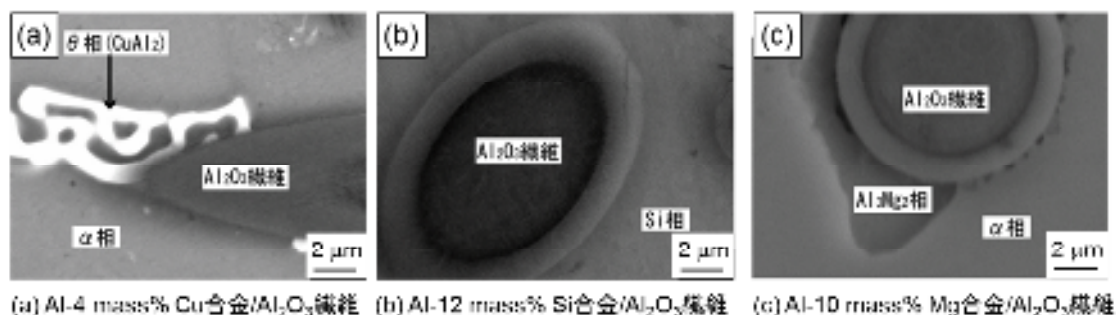


図 4.4.1 (a) Al-4 mass% Cu 基、(b) Al-12 mass% Si 基、(c) Al-10 mass% Mg 基 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC における Al_2O_3 繊維/マトリックス界面組織

図 4.4.2 に種々のマトリックスを有する Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の耐摩耗性を示す。マトリックスの Al-Cu 合金、Al-Mg 合金、Al-Si 合金のビッカース硬さ (HV1) は、順に 48、57、68 であった。これらの MMC の摩耗減量はマトリックスの硬さの向上にしたがって減少した。これより、マトリックスの硬さが上昇するにしたがって MMC の耐摩耗性は高くなることがわかる。図 4.4.3a) に Al-4 mass% Cu、Al-4 mass% Mg および Al-12 mass% Si 合金の組織と b) にマトリックスの摩耗表面の組織を示す。これより、マトリックスの硬さが高いほど、摩耗表面の平滑さが増していることがわかる。すなわち、摩耗痕の深さと耐摩耗性の間に良い対応がみられる。

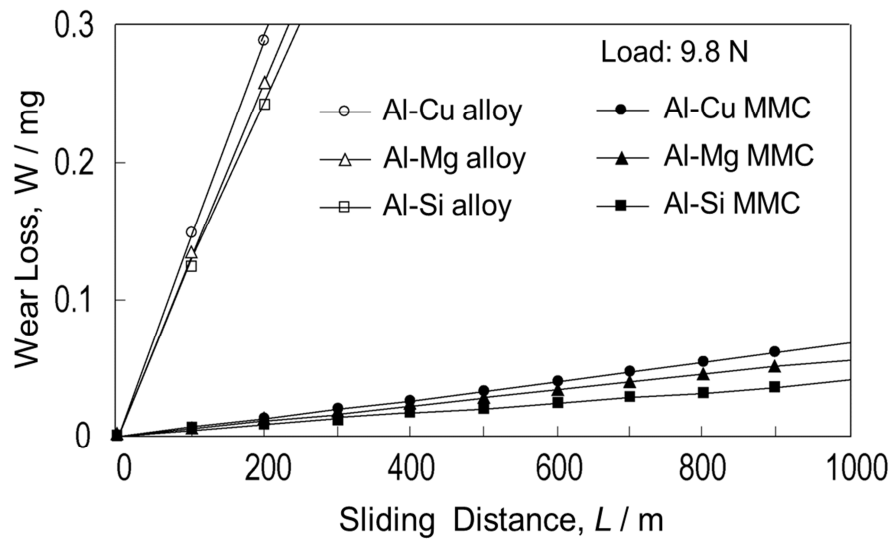


図 4.4.2 種々のマトリックスを有する Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の耐摩耗性

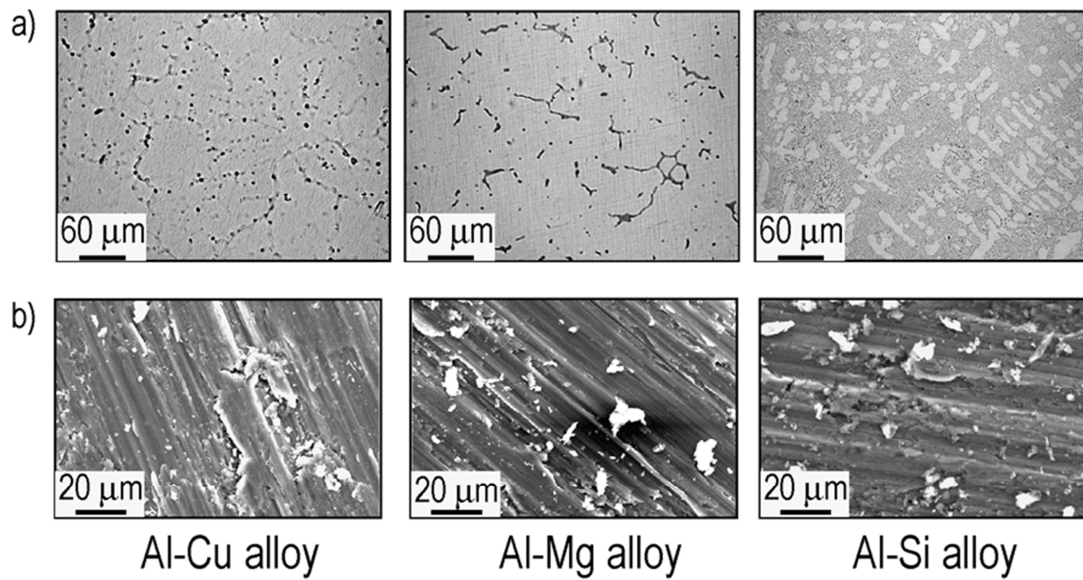


図 4.4.3 種々のマトリックスの組織と摩耗表面の組織

4.4.2 耐摩耗性に及ぼすマトリックスの時効硬化の影響

Leeらの報告によると、マトリックス合金を時効硬化させることにより MMC の摩耗抵抗は高くなる。また、Leeらは繊維破断が起こる臨界荷重を次のように報告している[7]。

$$P_c = \frac{1}{2} d^2 (3\pi \sigma_f H_m)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4.1)$$

ここで、 d : 繊維径、 σ_f : 繊維破壊強度、 H_m : マトリックスの硬さ、 P_c : 臨界破断荷重である。(4.4.1)式は、マトリックスの硬さが高いほど、繊維の破断は起こりにくいことを意味している。

Al-4 mass% Cu はよく知られた時効硬化合金であるジュラルミンの基本組成であり、時効による硬化が期待される。そこで、この合金をマトリックスとする Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) に時効処理を施した。図 4.4.5 に 473 K で時効したときの Al-4 mass% Cu 合金の硬さ変化を示す。これより時効時間が 72 時間のとき硬さ (HV1: 118) が最大になることがわかる。

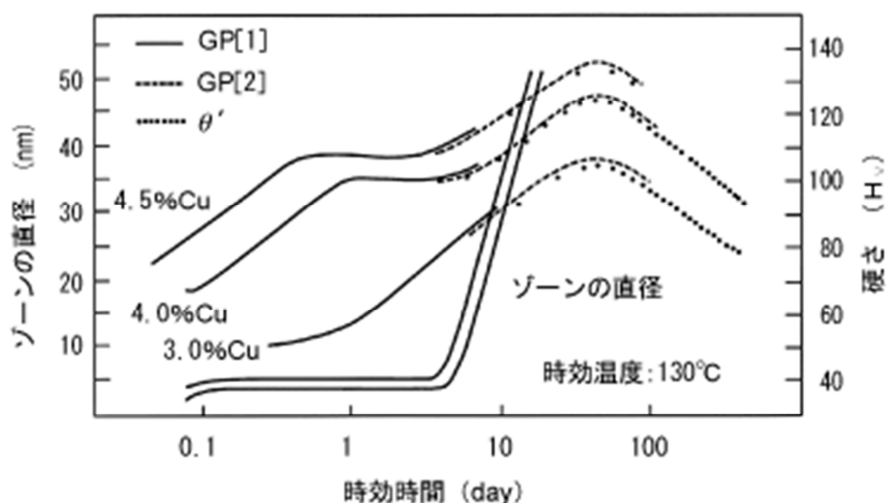


図 4.4.4 時効にともなう Al-Cu 合金の硬さの変化[8-10]

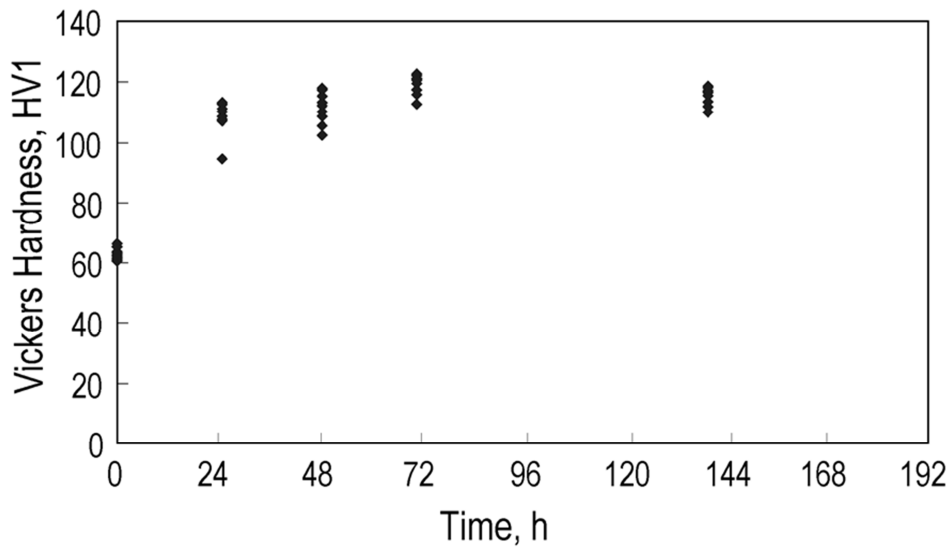


図 4.4.5 Al-Cu マトリックスの硬さと時効時間の関係

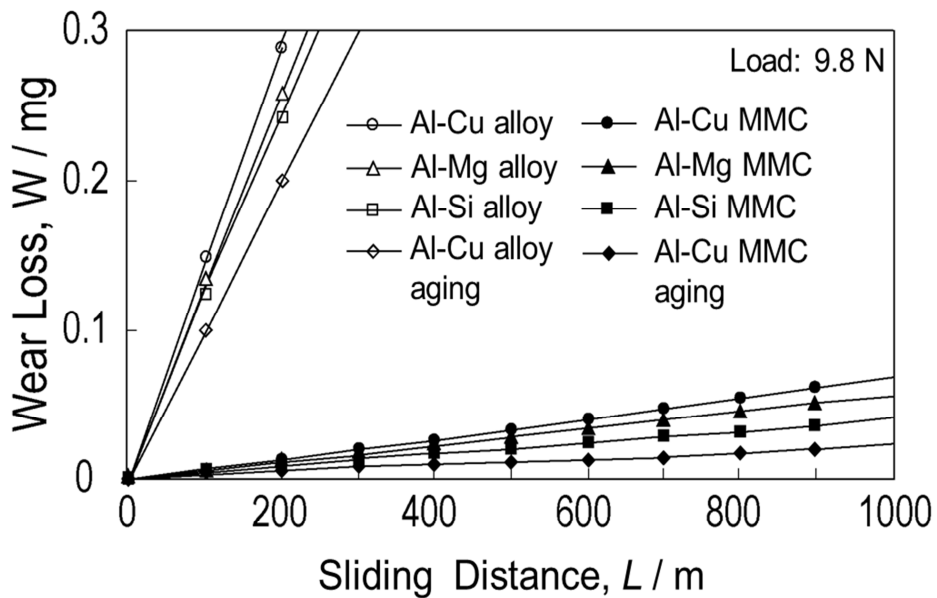


図 4.4.6 種々のマトリックス（時効した Al-Cu を含む）を有する Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の耐摩耗性 MMC を耐摩耗性

Al-4 mass% Cu 合金のマトリックスに時効硬化処理を施すと、MMC の体積が膨張する。Wang によると、MMC の体積膨張による繊維や粒子への圧縮応力により、強化材とマトリックスの界面結合力が強化され、MMC の耐摩耗性が改善される [11]。したがって、繊維の 3 次元的なランダム配向と同様に、マトリックスの硬さは MMC の耐摩耗性の重要な影響因子であると考えられる。図 4.4.6 に時効処理を施した Al-Cu 基 MMC の耐摩耗性を併せて示す。これより、マトリックスの時効処理を施した Al-Cu 基 MMC が最も優れた耐摩耗性を示すことがわかる。

4.5 結 言

本章では、アルミナ繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性について調査した。

- 1) Al_2O_3 繊維量 7.5 vol.%一定で Al_2O_3 粒子量を変化させた実験において、ビッカース硬さは Al_2O_3 粒子添加量の増加とともに 7.5 vol.%までは増加したが、12.5 vol.%では減少した。 Al_2O_3 繊維量/粒子量の比が 1 より小さくなると溶浸不良が発生しやすくなる。
- 2) Al_2O_3 繊維量+ Al_2O_3 粒子量が 20 vol.%一定で、繊維と粒子の配合割合を変化させた実験において、 Al_2O_3 繊維 12.5 vol.% + Al_2O_3 粒子 7.5 vol.%ハイブリッド強化 MMC の硬さが最も高くなり、耐摩耗性も最も優れていた。
- 3) Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の高い耐摩耗性は、3次元的にランダム配向した繊維が粒子の脱落を防止することにより起因する。
- 4) Al-Cu 合金マトリックスを時効硬化させることにより、 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の耐摩耗性は向上する。

参考文献

- [1] M. Mizumoto, H. Ezaki and A. Kagawa: Fiber Orientation Control and Evaluation of Characteristics of Short Fiber Reinforced Metal Matrix Composite Fabricated by Low-Pressure Infiltration Process, *Mater. Sci. Forum*, **475-479** (2005) 2559-2562.
- [2] M. Rahimian, N. Ehsani, N. parvin and H. R. Baharvandi: The effect of sintering temperature and the amount of reinforcement on the properties of Al-Al₂O₃ composite, *Mater. Des.*, **30** (2009) 3333-3337.
- [3] N. Hosseini, F. Karimzadeh, M. H. Abbasi and M. H. Enayati: Tribological properties of Al6061-Al₂O₃ nanocomposite prepared by milling and hot pressing, *Mater. Des.*, **31** (2010) 4777-4785.
- [4] C. Perrin and W.M. Reinforth: The effect of alumina fiber reinforcement on the wear of an Al-4.3%Cu alloy, *Wear*, **181** (1995) 312-324.
- [5] A. Kelly: Reinforcement of structural materials by long strong fibres, *Metall. Trans.*, **3** (1972) 2313-2325.
- [6] R. Jamaati, M. Naseri and M.R. Torohinejad, Wear behavior of nanostructured Al₂O₃ composite fabricated via accumulative roll bonding (ARB) process, *Mater. Des.*, **59** (2014) 540-549.
- [7] H. L. Lee, W. H. Lu and S. L. Chan: Effect of aging on the sliding abrasive wear of P/M 2014 and 6061 Al alloy-SiC particle composites, *Mater. Lett.*, **15** (1992) 49-52.
- [8] G. D. Preston: The Diffraction of X-Rays by Age-Hardening Aluminium Copper Alloys, *Proc. R. Soc. A.*, **167** (1938) 526-538.
- [9] G. D. Preston: The Diffraction of X-Rays by an Age-Hardening Alloy of Aluminium and Copper. The Structure of an Intermediate Phase, *Phil. Mag.*, **26** (1938) 855-871.
- [10] G. D. Preston: Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys, *Nature*, **142** (1938) 570 (directly following Guinier's article).
- [11] A. G. Wang and I. M. Hutchings: Wear of alumina fibre-aluminium metal matrix composites by two-body abrasion, *Mater. Sci. Tech.*, **5** (1989) 71-76.

第 5 章 SiC 繊維・粒子ハイブリッド
強化金属基複合材料の耐摩耗性

5.1 はじめに

第4章では、強化材として Al_2O_3 繊維および粒子を用いたが、本章では、さらなる MMC の耐摩耗性の向上をねらい、強化材として SiC 繊維および粒子を用いる。表 5-1 に SiC と Al_2O_3 の機械的性質を示す [1]。

表 5-1 SiC と Al_2O_3 の機械的性質 [1]

機械的性質	SiC	Al_2O_3
曲げ強さ (MPa)	450	370
ヤング率 (GPa)	446	390

表 5-1 より、SiC は曲げ強さ、ヤング率すべてにおいて Al_2O_3 を上回っている。したがって、SiC 繊維・粒子強化 MMC はより優れた耐摩耗性を示すと期待される。しかしながら、強化材として SiC 繊維・粒子を用いた場合、SiC と Al 合金マトリックス間で界面反応が起こることが予想されるが、SiC と Al 合金マトリックス間の界面反応が MMC の耐摩耗性に及ぼす影響は不明である。

そこで本章では、MMC の耐摩耗性に及ぼす SiC と種々の Al 基合

金マトリックスとの界面反応の影響を明らかにすることを目的とする。また、合わせて SiC 繊維配向が MMC の耐摩耗性に及ぼす影響について調査し、さらに超ジュラルミンを用いて SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックスの時効硬化の影響を調査する。

5.2 実験方法

5.2.1 試料の配合組成

マトリックス合金として、Al-4 mass% Cu 合金、Al-4 mass% Mg 合金、Al-12 mass% Si 合金および超ジュラルミンを用いた。強化材には SiC 繊維（日本カーボン(株)製 NL-202: 直径 14 μm ）と SiC 粒子（直径: 30 ~ 50 μm ）を使用した。プリフォームの構成成分の配合組成を表 5-2 に示す。

表 5-2 プリフォームに用いた試料の配合組成

繊維の体積	粒子の体積	Al粒子量	PEG	エタノール
20 vol.%	0 vol.%	0.8 g	2 g	10 ml
12.5 vol.%	7.5 vol.%			

5.2.2 プリフォームの作製

第 4 章と同様の方法で SiC 短繊維ランダム配向プリフォームを作製した。所定量の SiC 繊維・粒子、Al 粒子、PEG を混合したスラリーを内径 15 mm の石英管に充填し、上下から 1 cm の高さに圧縮したのち乾燥させた。繊維が短いほど繊維が 3 次元的に配向しやすいことから、SiC 繊維を長さ 0.5 mm に切断し、短繊維として使用した。アセトンを用いて繊維表面のサイジング剤を除去して実験に供した。

5.2.3 MMC の作製

5.2.2 において作製したプリフォームを用いて、低圧加圧溶浸法により SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC を作製した。その際、合金溶湯と石英管との反応を防ぐために試験管内部には BN コーティングを施した。

5.2.4 組織観察、ビッカース硬さおよび耐摩耗性の測定

5.2.3 において作製した SiC 繊維強化 MMC (FRMMC) と SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC (Hybrid-MMC) の溶浸方向に垂直な断面を光学顕微鏡で観察し、硬さの測定および摩耗試験を行った。さらに、FE-SEM と TEM を用いて、Al-Cu 合金、Al-Mg 合金と超ジュラルミンをマトリックスとした Hybrid-MMC の組織と界面反応相を観察し、耐摩耗性に及ぼす界面反応の影響を調査した。

5.3 結果と考察

5.3.1 組織観察

図 5.3.1 に Al-Mg 合金をマトリックス合金とする SiC 繊維強化 MMC(FRMMC)と SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC(Hybrid-MMC)の溶浸方向に垂直な断面と平行な断面の組織を示す。FRMMC 中の SiC 繊維は、溶浸方向に平行な断面では線状の形状を呈しており、垂直な断面では点状あるいは楕円状の形状を呈している。これは、FRMMCにおいて SiC 繊維は溶浸方向に垂直な面内に 2 次元的に配向する傾向があることを示している。一方、Hybrid-MMC 中の SiC 繊維は、溶浸方向に垂直な断面および平行な断面において点状、線状、楕円状と様々な形状を呈していることから、SiC 繊維は 3 次元的にランダム配向していることがわかる。

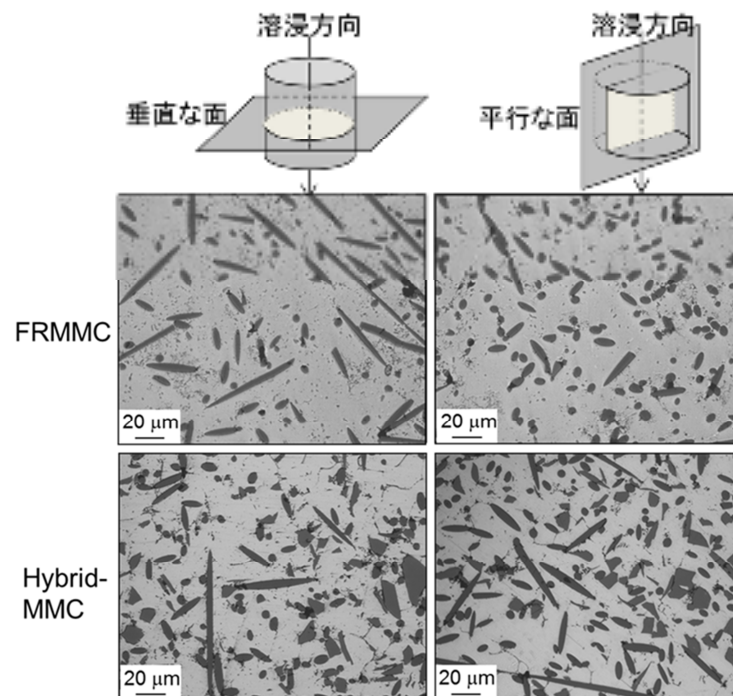


図 5.3.1 Al-Mg 基 FRMMC および Hybrid-MMC の溶浸方向に垂直な断面(左)と平行な断面(右)の組織

5.3.2 MMC における SiC 繊維の配向性

SiC 繊維の配向性を溶浸方向からの繊維の傾き β により評価した。図 5.3.2 中の模式図に示すように、溶浸方向に垂直な断面における楕円状繊維のアスペクト比（短軸の長さ b /長軸の長さ a ）から、 $\beta = \cos^{-1}(b/a)$ によって β を算出した。約 500 本の SiC 繊維に対して繊維の傾き β を測定した結果を図 5.3.2 に示す。FRMMC 中の繊維の傾き β は $80^\circ \sim 90^\circ$ にピークを示し、SiC 繊維は溶浸方向に垂直な面において 2 次元配向をしていることがわかる。一方、Hybrid-MMC 中の繊維の傾き β は $60^\circ \sim 70^\circ$ にピークを持ち、 $40^\circ \sim 80^\circ$ にわたって幅広く分布している。これより、Hybrid-MMC において、SiC 繊維は 3 次元的にランダム配向していることがわかった。

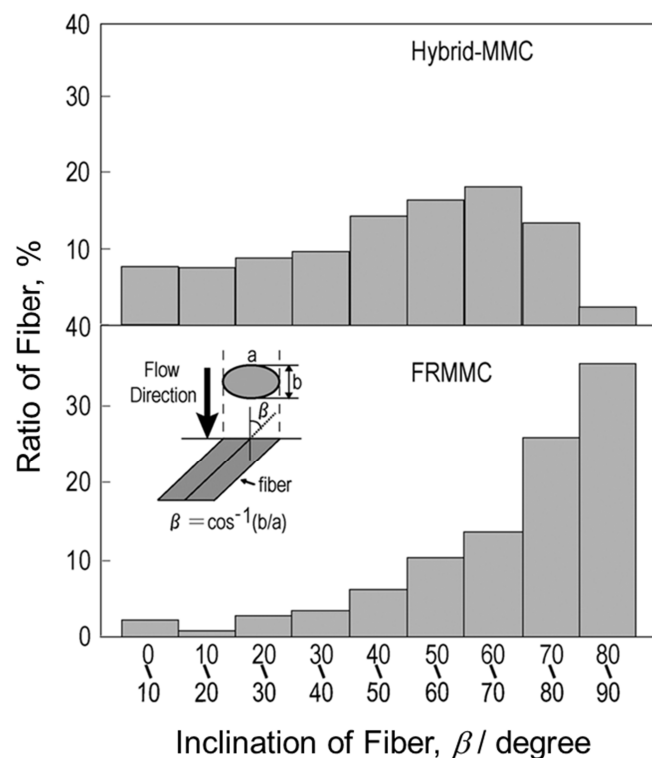


図 5.3.2 FRMMC および Hybrid-MMC の溶浸方向からの SiC 繊維の傾き β の分布

5.3.3 耐摩耗性

図 5.3.3 に摩耗試験の結果を示す。図からわかるように、12.5 vol.% SiC 繊維 + 7.5 vol.% SiC 粒子強化 MMC は Al-Mg マトリックス合金、20 vol.% SiC 繊維強化 MMC に比較して優れた耐摩耗性を示す。これは、FRMMC において 2 次元的に配向した繊維は相手材の研磨紙の SiC 砥粒によって剥ぎ取られやすいが、Hybrid-MMC においては 3 次元ランダム配向を有する SiC 繊維が SiC 粒子の脱落を防止するためであると考えられる。Perrin らは Al/Al₂O₃ 系 MMC の耐摩耗性に及ぼすアルミナ繊維の配向の影響を負荷の伝達 (load transfer) の観点から検討した [2]。しかし、彼らの議論の対象は 2 次元分布した繊維の面内の繊維方向に限られている。Kelly は 1 本の繊維により伝達される負荷は繊維の長さに等しいことを指摘している [3]。これより、負荷の伝達という観点から、摩耗面に垂直に配向した繊維が耐摩耗性の向上にもっとも効果的であることが示唆される。また、Sahin は繊維が摩耗面に垂直に配向したとき摩耗速度が最も小さくなり、摩耗面に平行な面内にランダムに配向したとき摩耗速度が最も大きくなることを報告している [4]。以上のことから、繊維による粒子の脱落の防止効果を併せ持つため、繊維が 3 次元ランダム配向した組織を有する MMC が最も優れた耐摩耗性を示すと考えられる。

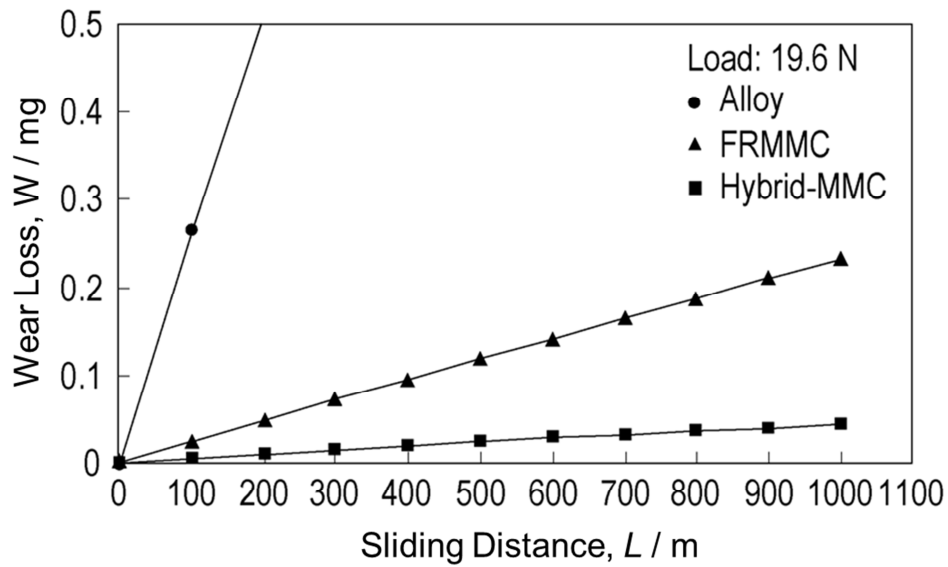


図 5.3.3 Al-Mg マトリックス合金、Al-Mg 基 FRMMC および Al-Mg 基 Hybrid-MMC の耐摩耗性

5.3.4 SiC/マトリックス界面反応の評価

5.3.4.1 組織観察

3 次元的にランダムに分布した繊維配向を有するプリフォームおよび種々のマトリックス合金を用いて作製した Hybrid-MMC の組織を図 5.3.4.1 に示す。

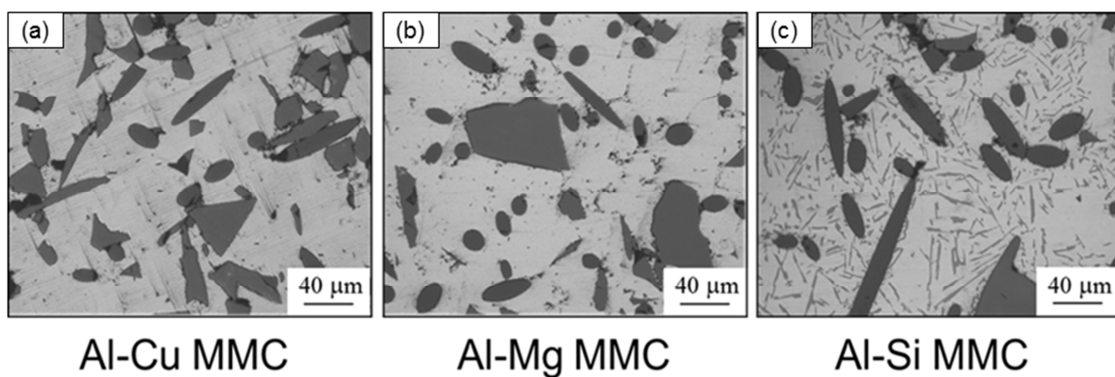
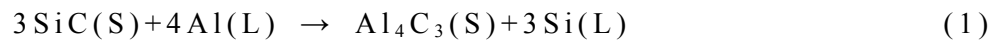


図 5.3.4.1 (a)Al-Cu 基 MMC、(b)Al-Mg 基 MMC および (c)Al-Si 基 MMC の表面組織

図 5.3.4.1(a): Al-Cu 基 Hybrid-MMC において、 α 相 (Al) と θ 相 (Al_2Cu) が見られる。初晶 α はデンドライト状に成長し、各デンドライトの間隙に偏析により晶出した θ 相が見られる。 θ 相はデンドライト間隙以外に SiC 繊維・粒子の周辺にも見られる。これまでの研究により、SiC とアルミニウム合金融液との間では以下の反応が起こり、 Al_4C_3 を生成することが報告されている [5, 6]。



ここで、(S)および(L)は、それぞれ、固体および液体状態を表す。

図 5.3.4.1(b): Al-Mg 基 Hybrid-MMC において、 α 相 (Al) と粒状の β 相 (Al_3Mg_2)、骸骨状の Mg_2Si 相が見られる。Al 中に Mg と Si が同時に存在するとき、Al-Mg₂Si 擬 2 元系状態図の様相を示し、 Mg_2Si 化合物が生成する [7]。このことより、Al-Mg 合金と SiC との間で以下の反応が起こっていると考えられる。

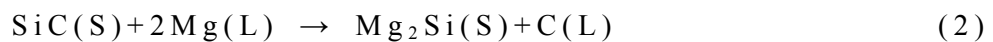


図 5.3.4.1(c): Al-Si 基 Hybrid-MMC において、 α 相 (Al) と塊状の Si 相が見られる。Iseki らは Al-Si 合金においては、Si 濃度が高くなると、Al 合金融液と強化材 SiC との間での(1)の反応が抑制させることを報告した [8]。これより、本章では Al-12 mass% Si 合金をマトリックスとした Hybrid-MMC においては界面反応が起こられないと考えられる。

5.3.4.2 耐摩耗性

図 5.3.4.2 に荷重が 19.6 N の条件下で行ったマトリックスが異なる 3 種類の Hybrid-MMC の摩耗試験の結果を示す。摩耗減量は Al-Si 基 Hybrid-MMC、Al-Mg 基 Hybrid-MMC、Al-Cu 基 Hybrid-MMC の順に減少した。マトリックス合金のビッカース硬さ(HV1)はそれぞれ、48、57 と 67(±5)であるため、第 4 章の Al₂O₃ 強化 MMC の場合とは異なり、摩耗曲線の勾配で与えられる摩耗速度とマトリックスの硬さの間には対応が見られなかった。これは界面反応による影響であると考えられる。

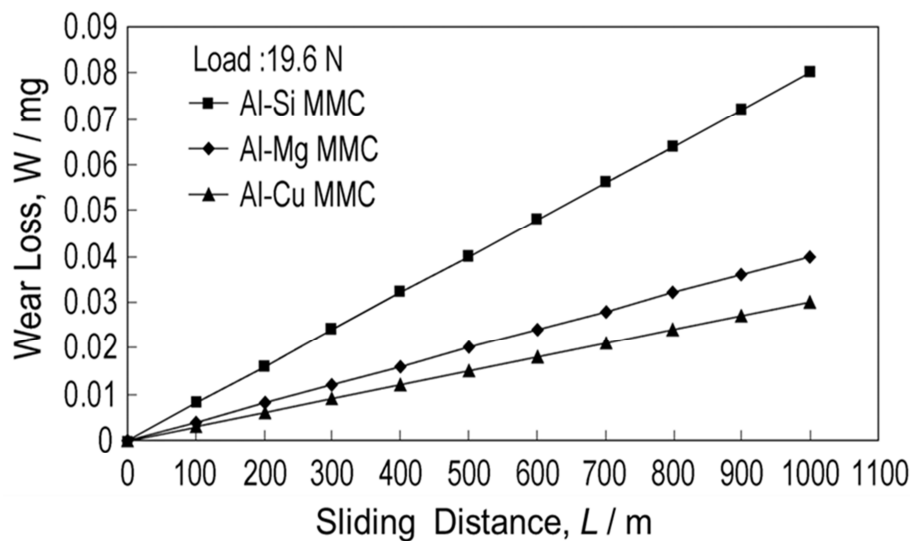
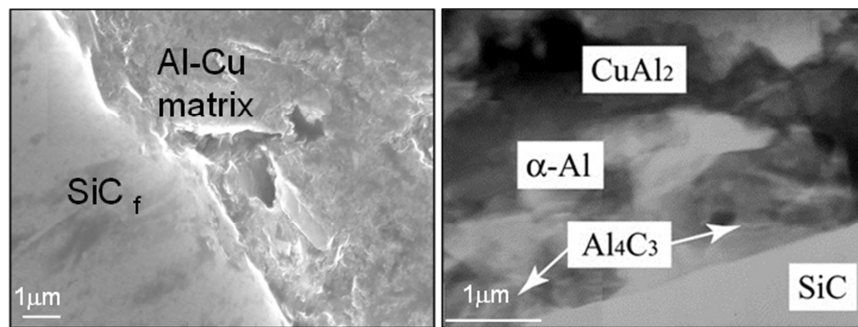


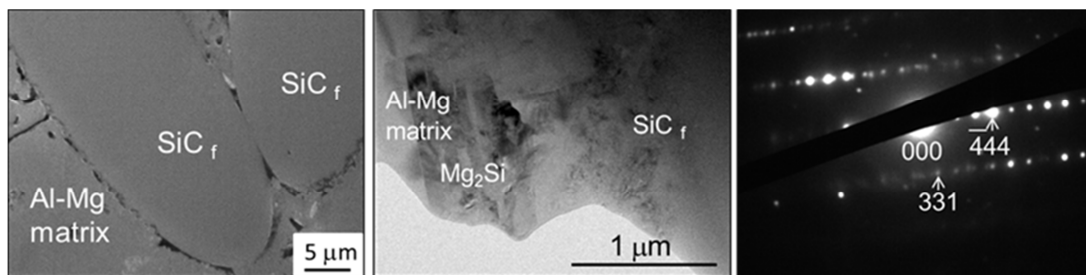
図 5.3.4.2 Al-Si 基、Al-Mg 基および Al-Cu 基 Hybrid-MMC の耐摩耗性 (負荷荷重 19.6 N)

5.3.4.3 界面反応の観察

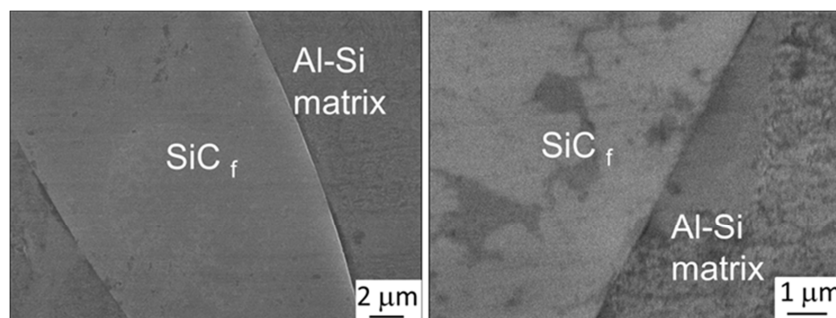
図 5.3.4.3 に Al-Cu 基、Al-Mg 基および Al-Si 基 Hybrid-MMC の界面組織を示す。



(a) SiC 繊維と Al-Cu 合金マトリックスの界面組織



(b) SiC 繊維と Al-Mg 合金マトリックスの界面組織



(c) SiC 繊維と Al-Si 合金マトリックスの界面組織

図 5.3.4.3 (a) Al-Cu 基、(b) Al-Mg 基および (c) Al-Si 基 Hybrid-MMC の界面組織

Al-Cu 基 Hybrid-MMC では、SiC 繊維の周囲に厚さ 1 μm 程度の界面反応相 Al_4C_3 の形成が観察された。界面反応相 Al_4C_3 と α -Al マトリックス、SiC 繊維には界面転位がみられないことから、それらの相の界面は整合界面を形成しており、界面が強化されていると考えられる。

Al-Mg 基 Hybrid-MMC では、厚さ 1 μm 程度の界面反応相がみられた。TEM による電子回析像から、この反応相は Mg_2Si と同定された。

一方、Al-Si 基 Hybrid-MMC の場合、SiC 繊維表面は滑らかであり、SiC 繊維と Al-Si マトリックスとの間に明確な界面反応は認められない。したがって、この系において界面反応は生じない。

以上の結果より、マトリックスの硬さが Al-Si 基 Hybrid-MMC より低い Al-Cu 基 Hybrid-MMC と Al-Mg 基 Hybrid-MMC が Al-Si 基 Hybrid-MMC より優れた耐摩耗性を示すことは、界面組織に観察された薄い界面反応相が強化材 SiC と合金マトリックスの結合力を増加させたことに起因すると考えられる。すなわち、界面反応相が界面結合力を強化することによって、MMC の耐摩耗性は向上すると考えられる。

5.3.5 MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックスの時効硬化の影響

Lee らは繊維破断が起こる臨界の負荷荷重 P_c を以下の式で記述している [9]。

$$P_c = \frac{1}{2} d^2 (3\pi \sigma_f H_m)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

ここで d は繊維の直径、 σ_f は繊維の破断応力、 H_m はマトリックスの硬さである。これより、破断臨界負荷荷重はマトリックスの硬さの増大により大きくなることがわかる。したがって、繊維破断を起こりにくくすることにより、耐摩耗性をさらに向上させることが期待できる。

Al-Mg 合金への Cu 添加が 5%以下であれば、Al-Mg 合金の耐摩耗性が向上することが報告されている [10]。そこで、以下では超ジュラルミン (A2024: Al-4.5 mass% Cu-1.5 mass% Mg) を用いて、プリフォーム (繊維: 12.5 vol.%, 粒子: 7.5 vol.%, 繊維の長さ: 0.5 mm) に合金溶湯を溶浸して A2024 基 MMC を作製した。超ジュラルミン A2024 には Mg が含まれており、5.3.2.3 で述べた Al-Mg 基 Hybrid-MMC と同様の界面反応が起こることが予想される。本実験においては SiC 繊維・粒子と超ジュラルミン溶湯との接触時間が異なる条件で作製した MMC の界面組織の観察ならびに摩耗試験を行った。さらに、MMC の耐摩耗性に及ぼすマトリックスの時効硬化の影響を調査した。

5.3.5.1 組織観察

図 5.3.5.1 に 1173 K で溶浸後、徐冷した MMC と 1073 K で溶浸後に急冷した MMC の光学顕微鏡写真を示す。図 5.3.5.2 に界面近傍の SEM 像を示す。図 5.3.5.3 に界面近傍の構成元素マッピングの結果を示す。図 5.3.5.1 の光学顕微鏡写真においては、1173 K から徐冷した MMC では界面反応がみられるが、1073 K から急冷した MMC では明瞭な界面反応はみられない。しかしながら、1073 K から急冷した MMC の高倍率 FE-SEM 像においては厚さの薄い反応相がみられた (Reaction Layer: R.L.)。構成元素のマッピングからは、 θ 相以外の詳細な相構造は明確ではないが、5.3.2.1 の(2)と(3)式を考慮すると、図 5.3.5.2 の FE-SEM 像中に示したように、反応相は Mg_2Si 相と Al_4C_3 から成ると考えられる。

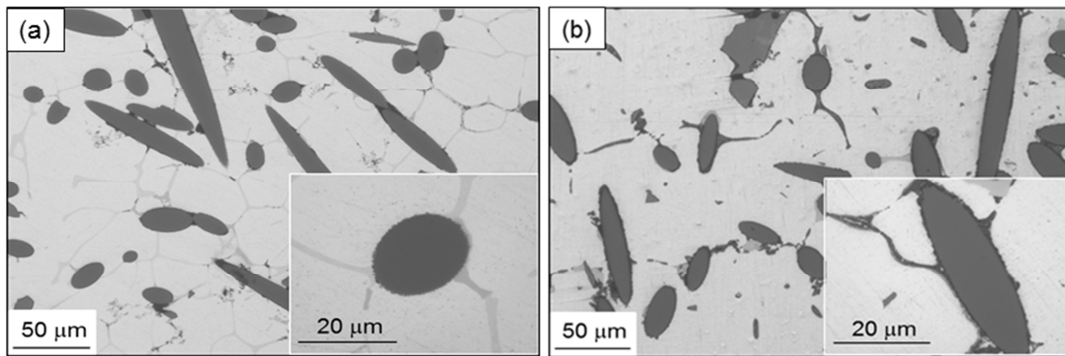


図 5.3.5.1 超ジュラルミン基 MMC の表面組織
 (a)1073 K から急冷した MMC、
 (b)1173 K から徐冷した MMC

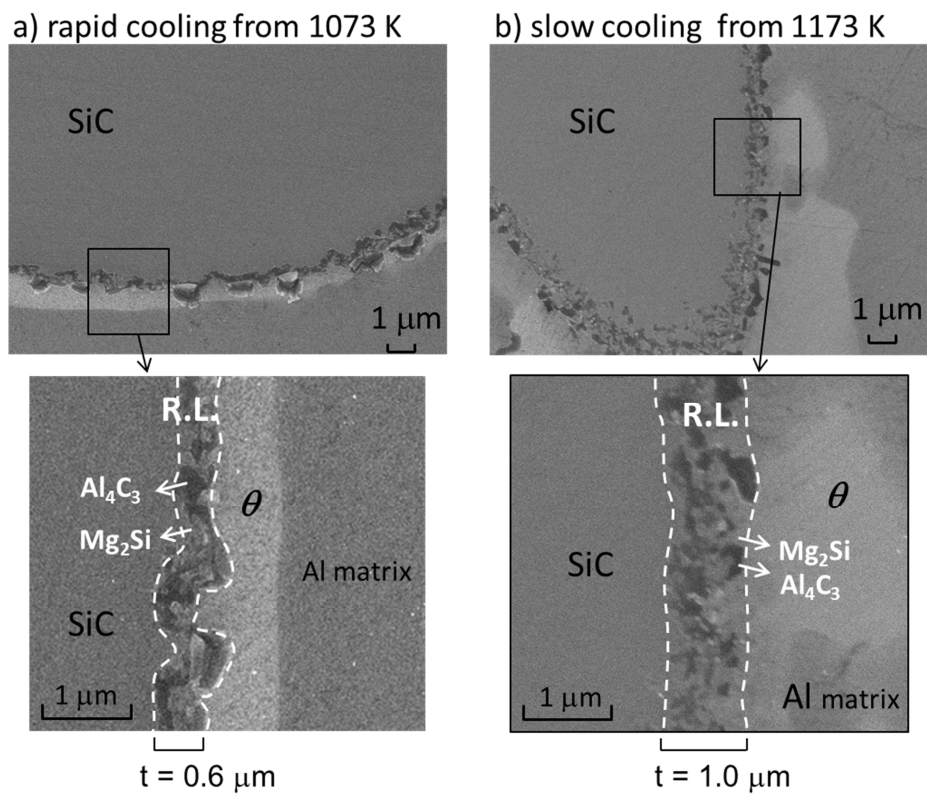


図 5.3.5.2 SiC 繊維とマトリックス界面近傍の FE-SEM 像
 (a) 1073 K から急冷した MMC、
 (b) 1173 K から徐冷した MMC

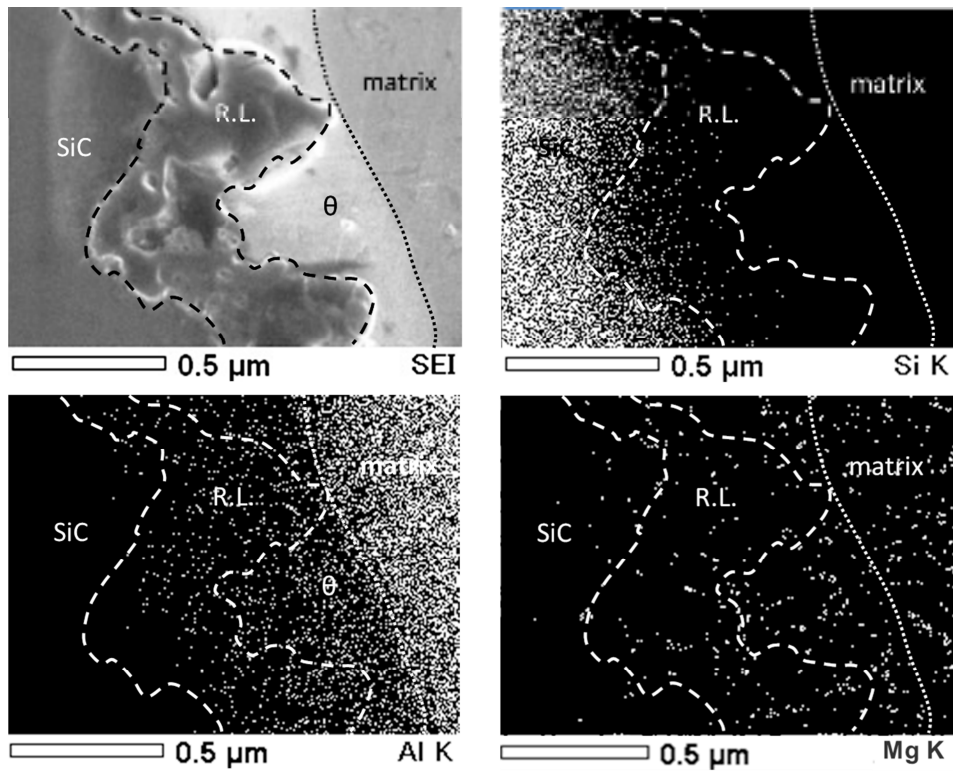


図 5.3.5.3 SiC/超ジュラルミン間の界面反応の元素分析

5.3.5.2 時効硬化した A2024 基 MMC の耐摩耗性

第 4 章で述べたように、マトリックスを時効硬化させることにより、MMC の耐摩耗性は向上する。超ジュラルミン基 MMC においてもマトリックスを時効硬化させ、MMC の耐摩耗性に及ぼす影響を調査した。

図 5.3.5.4 に Al-Cu-Mg 合金 (A2024) を 473 K で時効したときのビッカース硬さの時間変化を示す。時効時間が 240 分~720 分で硬さは最も高くなることがわかる。最も高い硬さを示す時効処理の条件 (473 K, 12 h) でマトリックスを時効硬化させた A2024 基 Hybrid-MMC について摩耗試験を行った。

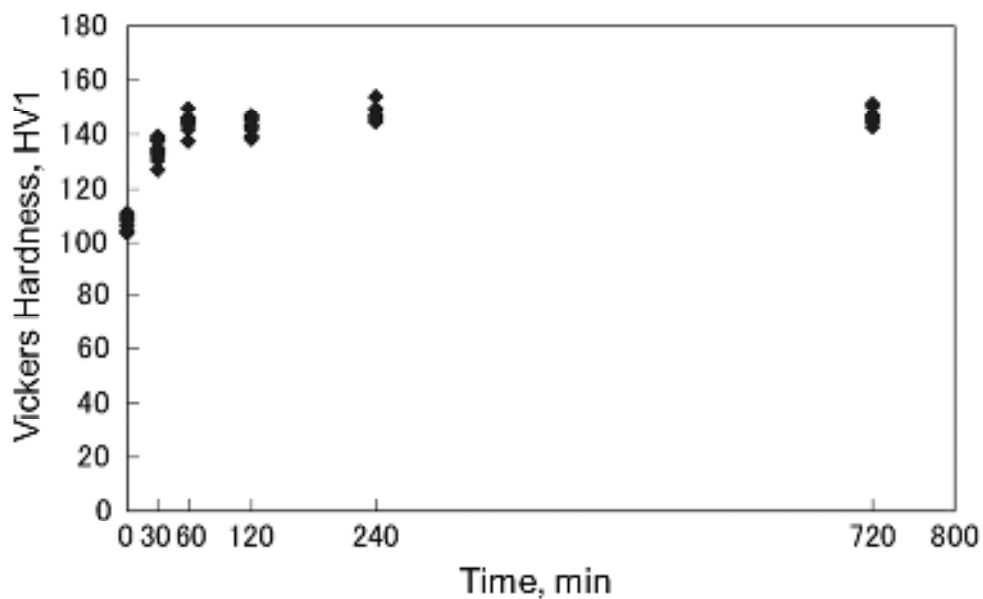


図 5.3.5.4 Al-Cu-Mg マトリックスの時効時間とビッカース硬さの関係

図 5.3.5.5 に負荷荷重 29.4 N で測定した A2024 基 Hybrid-MMC の摩耗曲線を示す。図より、1073 K から急冷した MMC の方が 1173 K から徐冷した MMC に比べて耐摩耗性に優れていることがわかる。これは形成された界面反応相の厚さの相違に起因すると考えられる。すなわち、1073 K から急冷した MMC において形成された反応相は 1173 K から徐冷した MMC において形成された界面反応相より厚さが薄いため、より耐摩耗性の向上に寄与したと考えられる。また、1073 K から急冷した MMC にマトリックスの時効硬化処理を施すことにより、摩耗抵抗はさらに改善されていることがわかる。図 5.3.5.6 に示した摩耗表面組織では、摩耗面の粗さは、徐冷 MMC、急冷 MMC、急冷 + 時効 MMC の順に滑らかになっており、摩耗試験結果と良い対応を示した。

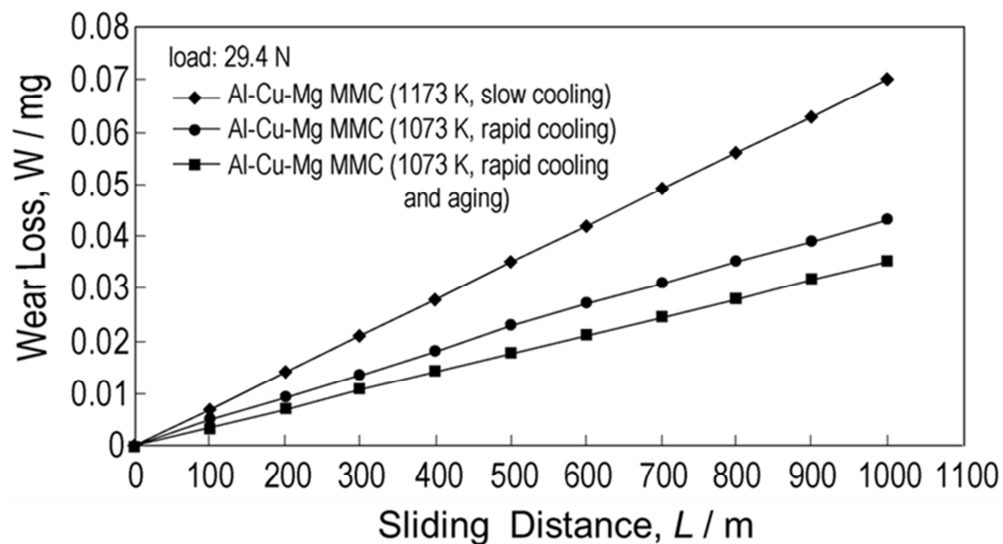


図 5.3.5.5 超ジュラルミン基 Hybrid-MMC (1173 K からの徐冷、1073 K からの急冷および時効処理を施した MMC) の耐摩耗性 (負荷荷重 29.4 N)

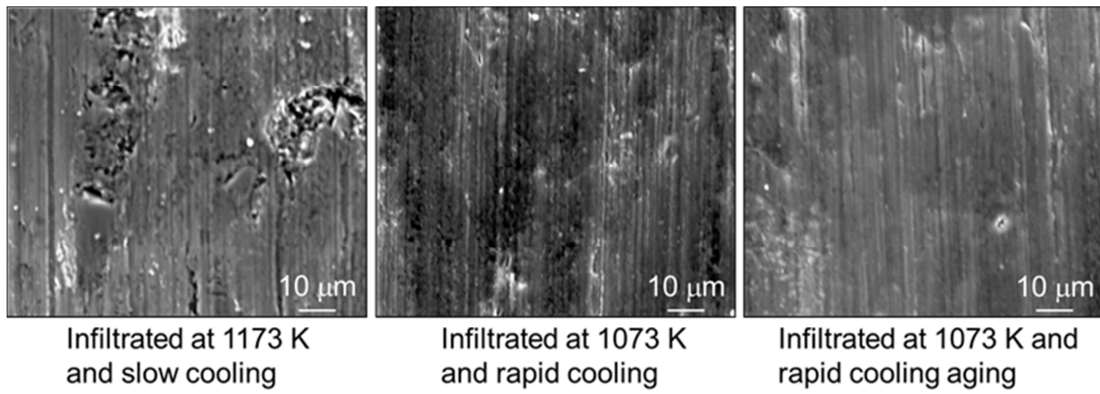


図 5.3.5.6 超ジュラルミン基 Hybrid-MMC (1173 K からの徐冷、1073 K からの急冷および時効処理を施した MMC) の摩耗表面

5.4 結 言

本章では、SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性について調査した。

- 1) 12.5 vol.% SiC 繊維+ 7.5 vol.% SiC 粒子の配合割合のプリフォームに Al-Mg 合金溶湯を溶浸して作製した MMC において繊維は 3 次元的にランダム配向している。
- 2) Al-4 mass% Cu 合金、Al-4 mass% Mg 合金ならびに超ジュラルミンをマトリックスとした MMC において、マトリックス合金と強化材 SiC の間に界面反応が生じる。
- 3) 短時間の溶浸により生じた薄い界面反応相は界面接合強度を増大させることにより、強化材の脱落の防止し、MMC の耐摩耗性を改善することができる。
- 4) 超ジュラルミンをマトリックスとした Hybrid-MMC に 473 K、12 h の時効硬化処理を施し、溶浸温度を 1173 K から 1073 K へ低下させることにより、MMC は最も優れた耐摩耗性を示す。

参考文献

- [1] 林毅編: 複合材料工学 (日科技連, 1971) p.97.
- [2] C. Perrin and W.M. Reinforth: The effect of alumina fiber reinforcement on the wear of an Al-4.3%Cu alloy. *Wear*, **181** (1995) 312-324.
- [3] A. Kelly: Reinforcement of structural materials by long strong fibres. *Metall. Trans.*, **3** (1972) 2313-2325.
- [4] Y.Sahin: Wear behavior of planar-random fibre-reinforced metal matrix composites. *Wear*, **223** (1998) 173-183.
- [5] J.J. Brennan and J.A. Pask: Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminum. *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (1968) 569-572.
- [6] Jae-Chul L, Ji-Young B, Sung-Bae P and Ho-In L: Prediction of Si Contents to Suppress the Formation of Al_3C_4 in the SiCp/Al Composite. *Acta. Mater.*, **45** (1998) 1771-1780.
- [7] A. M. Hassan, A. Alrashdan, M. T. Hayajneh and A. T. Mayyas: Wear behavior of Al-Mg-Cu-based composites containing SiC particles. *Tri. Inter.*, **42** (2009) 1230-1238.
- [8] T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama: Interfacial reactions between SiC and aluminum during joining. *Mater. Sci. Jour.*, **19** (1984) 1692-1698.
- [9] H. L. Lee, W. H. Lu and S. L. Chan: Effect of aging on the sliding abrasive wear of P/M 2014 and 6061 Al alloy-SiC particle composites, *Mater. Lett.*, **15** (1992) 49-52.
- [10] M. Mizumoto, T. Murano and A. Kagawa: Microstructure Control of Particle Reinforced Metal Matrix Composites Fabricated by Low-Pressure Infiltration Process. *Mater. Trans.*, **43** (2002) 2629-2634.

第 6 章 総 括

第 1 章

本章では、複合材料に関する基礎とその製造法、機械的特性、物理的特性を述べた。

- 1) 複合材料の諸性質を記述する複合則について述べた。
- 2) 複合材料の製造法の分類として固相法、液相法、気相法等の種々の製造法について述べた。
- 3) 汎用性の高い液相法である加圧溶浸法の理論について述べた。この手法は、本研究における低圧加圧溶浸法の基礎となるものである。
- 4) 複合材料の機械的性質として重要な弾性率と強度の複合則ならびに複合材料の破壊について詳述した。

第 2 章

本章では、従来法の高圧加圧溶浸法と比べて、より簡便な手法であり、MMC の主要な製造法として低圧加圧溶浸法（LPI 法：Low Pressure Infiltration method）の原理と実験手法について述べた。

- 1) プリフォーム、MMC の作製法と各種測定法について述べた。また、強化材とマトリックスの特性について述べた。
- 2) 粒子強化および繊維強化 MMC における臨界溶浸圧力の理論について述べた。
- 3) Al 粒子の添加により溶浸圧力を低下できることを述べた。
- 4) 繊維強化・粒子強化により繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC における溶浸圧力は 0.2 MPa で、溶浸が可能なことを示した。

第 3 章

本章では、低圧加圧溶浸法により作製した MMC の耐摩耗性に及ぼす強化繊維長さの影響について調査した。

- 1) Al 粒子を添加してプリフォームに作製すると、アルミナ繊維は短くなる傾向がみられた。
- 2) Al 粒子を 0.4 g 添加した FRMMC は、Al 粒子無添加の FRMMC に比べて耐摩耗性が向上する。
- 3) Al 粒子無添加の FRMMC においてアルミナ繊維は 2 次元的に配向し、Al 粒子を 0.4 g 添加した FRMMC 中のアルミナ繊維は 3 次元的にランダムに分布する。繊維が短いほど、繊維は 3 次元的にランダム配向する傾向がある。
- 4) 2 次元的に配向した繊維は破断しやすく、3 次元的にランダム配向した繊維は破断し難くなる傾向がみられた。

第 4 章

本章では、アルミナ繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性について調査した。

- 1) Al_2O_3 繊維量 7.5 vol.%一定で Al_2O_3 粒子量を変化させた実験において、ビッカース硬さは Al_2O_3 粒子添加量の増加とともに 7.5 vol.%までは増加したが、12.5 vol.%では減少した。 Al_2O_3 繊維量/粒子量の比が 1 より小さくなると溶浸不良が発生しやすくなる。
- 2) Al_2O_3 繊維量 + Al_2O_3 粒子量が 20 vol.%一定で、繊維と粒子の配合割合を変化させた実験において、 Al_2O_3 繊維 12.5 vol.% + Al_2O_3

粒子 7.5 vol.%ハイブリッド強化 MMC の硬さが最も高くなり、耐摩耗性も最も優れていた。

- 3) Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の高い耐摩耗性は、3次元的にランダム配向した繊維が粒子の脱落を防止することにより起因する。
- 4) Al-Cu 合金マトリックスを時効硬化させることにより、 Al_2O_3 繊維・粒子ハイブリッド強化 MMC の耐摩耗性は向上する。

第 5 章

本章では、SiC 繊維・粒子ハイブリッド強化金属基複合材料の耐摩耗性について調査した。

- 1) 12.5 vol.% SiC 繊維 + 7.5 vol.% SiC 粒子の配合割合のプリフォームに Al-Mg 合金溶湯を溶浸して作製した MMC において、繊維は 3次元的にランダム配向している。
- 2) Al-4 mass% Cu 合金、Al-4 mass% Mg 合金ならびに超ジュラルミンをマトリックスとした MMC において、マトリックス合金と強化材 SiC の間に界面反応が生じる。
- 3) 短時間の溶浸により生じた薄い界面反応相は界面接合強度を増大させることにより、強化材の脱落の防止し、MMC の耐摩耗性を改善することができる。
- 4) 超ジュラルミンをマトリックスとした Hybrid-MMC に 473 K、12 h の時効硬化処理を施し、溶浸温度を 1173 K から 1073 K へ低下させることにより、MMC は最も優れた耐摩耗性を示す。

謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました長崎大学大学院工学研究科教授 香川明男先生に心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益な御教示と懇篤な御校閲を賜りました長崎大学大学院工学研究科教授 清水康博先生、田邊秀二先生に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、多大な御協力ならびに有益な御助言を賜りました長崎大学大学院工学研究科准教授 大貝猛先生、同助教 山本将貴先生ならびに同技術職員 高尾慶蔵様に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究の遂行にあたり多大な協力の労を惜しまれなかった大学院生修了生の田中浩章様、庄崎雅裕様、大学院生の中川達也様、藤崎大地様、瀬戸崇大様、材料組織物性学研究室の皆様に深く感謝いたします。

平成 27 年 2 月 王 通