

© 1989 ISIJ

# 論文 チタン酸カリウムウイスカー強化アルミニウム合金 (AC4C) 複合材料の製造と二, 三の性質

土取 功\*・新田 明\*・原 信彦\*・原田 秀文\*<sup>2</sup>

## Fabrication of Potassium Titanate Whisker Reinforced Aluminum Alloy (AC4C) Composite and Their Some Properties

Isao TSUCHITORI, Akira NITTA, Nobuhiko HARA and Hidefumi HARADA

### Synopsis :

The modified potassium titanate whisker being stabler at higher temperature was developed recently. This whisker was only composed of  $K_2O \cdot 6TiO_2$  which free from other chemical constitutions and, was used to make the preform with addition of small amount of inorganic binder. This preform was infiltrated aluminum alloy(AC4C) by squeeze casting, and the dimentional change of the composite was very small. Therefore ,the  $K_2O \cdot 6TiO_2$  whisker reinforced aluminum alloy composite with lower volume fraction of the whisker could be fabricated without large deformation and distortion. Some properties of the composites were investigated. Tensile and hardness tests, measurment of elastic modulus, damping capacity, thermal expansion and thermal analysis were carried out. In particular, it was found that this whisker began to react with aluminum over about 1 123 K.

Key words : potassium titanate whisker ; composite ; FRM ; squeeze casting ; tensile strength ; thermal expansion ; preform.

### 1. 緒 言

金属基複合材料 (MMC : Metal Matrix Composites) の中で短繊維強化複合材料は, その製造および二次加工が長繊維強化複合材料に比べて比較的容易であることから, いろいろな特徴を持った短繊維が開発されている<sup>1)</sup>. これらの短繊維の中で, ウイスカーはその強度特性が優れていることから早くから, 複合材料の強化基材としての利用が期待されてきた. 最近, 開発されているものはセラミックス系ウイスカーが多く, これらは焼結体としても優れた性質を示すものが多い. チタン酸カリウムウイスカーはそれらに比べて硬さが低い (モース硬度で 4 程度) のが特徴的であるが, なによりも安価に供給されることが予想されることから, 一般機器等における強度部材や耐熱部材等へ複合材料の強化材としての応用が期待されている. チタン酸カリウムウイスカー強化のアルミニウム合金複合材料に関する研究例は幾つかみられるが<sup>2)~7)</sup>, 他の強化繊維の例に比べると非常に少ない. しかし, その中にチタン酸カリウムウイスカーは溶融ア

ルミニウムと反応し, カリウムがウイスカーから消失することが報告されている<sup>2)</sup>. また, これを防止するため, 粉末冶金的方法での製造実験<sup>7)</sup> やまた高圧凝固鑄造法では, きわめて短時間に複合化を完了する工夫も行われている<sup>2)</sup>. これらの報告の中で高圧凝固鑄造による複合化を行った場合, いずれもチタン酸カリウムウイスカーの成形体 (以下, プリフォームと呼ぶ) が金型壁面に押し付けられるような形で圧縮・変形を受け, ウイスカーの体積率 (以下,  $V_f$  と呼ぶ) がプリフォーム時の低い状態から 50% を超えるような高い  $V_f$  の複合材となることが示されている<sup>4)5)8)</sup>. これはチタン酸カリウムウイスカーのプリフォームに溶湯が浸透しにくいいため生じる現象であるとも指摘されている<sup>8)</sup>. しかし, このような方法では一定の複合化条件のもとで, 複合材のウイスカーの  $V_f$  をコントロールすることは技術的に難しいものと思われる.

最近, 比較的, 高温安定性を向上させたチタン酸カリウムウイスカーが開発されている. 本研究ではこのウイスカーに無機系粘結材を少量添加し, プリフォームを作

昭和 63 年 12 月 12 日受付 (Received Dec. 12, 1988)

\* 広島県立西部工業技術センター (Prefectural Industrial Research Institute, Hiroshima, 3-6-21 Nishichuo Kure 737)

\*2 チタン工業(株) (Titan Kogyo Co., Ltd.)

製した。このプリフォームを使って高圧凝固鑄造法で複合材料を製造し、いくつかの性質について調査したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験に用いた強化繊維は Table 1 のような特性を持つチタン酸カリウムウイスカー〔チタン工業(株)製, HT-300〕である。このチタン酸カリウムウイスカーは一般には  $K_2O \cdot nTiO_2$  という化学式で表され、 $n$  は 1~6 までが知られているが、このうちの 2 種類以上が混在する場合も多いとされている<sup>10)</sup>。今回用いたものは  $n=6$  のもので、この組成以外は X 線回折と組成分析結果から、まったく含まれていないことが分かっている。Photo. 1 にこのウイスカーの走査電子顕微鏡写真を示す。

このウイスカーを水の中で攪はん・分散させ、さらに無機系粘結材(シリカ系)を少量添加した後、35W×100L×150h の型枠の中に入れ、吸引成形した。成形体を型内より取り出し、電気炉で 973 K×1h 焼成後、成形体のすべての表面をエメリー紙にて研磨し、表層を除去したものを複合用のプリフォームとした。このような方法でウイスカーの体積率が 15% のものと、吸引成形時に加圧をわずかず繰り返して行い、ウイスカーの  $V_f$  を増加させて 25% のものを作製した。なお、吸引成形後のウイスカーの場所による密度差を無くするため、成形体の上部と下部から 5 mm 厚さの試料を切り出し、蛍光

Table 1. Properties of  $K_2O \cdot 6TiO_2$  whisker.

Configuration	Acicular
Diameter ( $\mu\text{m}$ )	0.4~1.5
Length ( $\mu\text{m}$ )	10~100
Density	3.3
Bulk density	<0.3
Hardness (Mohs)	4
Moisture (%)	<0.2

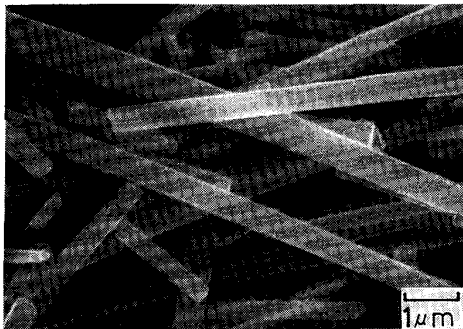


Photo. 1. Scanning electron micrograph of  $K_2O \cdot 6TiO_2$  whisker (SEM).

X 線で K と Si についてその X 線のカウント数が上下で 2% 以下となるように吸引成形および加圧を工夫、調整した。

一方、マトリックス材料としてアルミニウム合金鑄物材料である AC4C (Si: 7.4%, Fe: 0.23%, Cu: 0.02%, Mg: 0.33%, Ca: 0.0021%, Al: Bal.) を用いた。

### 2.2 複合材料の製造方法

複合化は Fig. 1 に示すような装置を作製し、高圧凝固鑄造法で行った。なお、加圧には 50 t 万能試験機を利用した。複合材の作製手順としてはまず、金型を環状の電気炉で約 723 K に予熱し、その金型に別の電気炉で 973 K に予熱したプリフォーム (35×32×100 h) を図のように長手方向を立てて型内にセットした。そしてすばやくアルミニウム合金溶湯 (約 1073 K) を型内へ上端より 2 cm の位置まで注ぎ、加圧パンチを挿入後、クロスヘッドに取り付けたロッドを降下 (450 mm/min) させると共に、加圧ラムを上昇 (200 mm/min) させた。加圧が始まるとクロスヘッドは停止させ、加圧ラムだけ上昇させて約 100 MPa [全荷重で 196 KN (20 tf)] の圧力を加え、3 min 保持した。その後、加圧を解除し、パッ

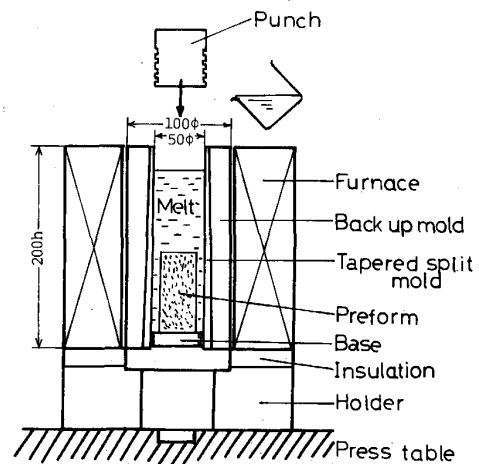


Fig. 1. Schematic illustration of set up for squeeze casting.

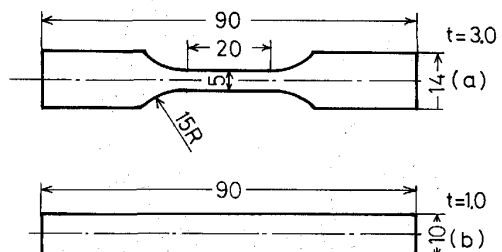


Fig. 2. Specimens for tensile test (a) and measurements of damping capacity (b).

クアップ型から複合材を分割型ごと抜き出し、強制空冷後、複合材を取り出した。

### 2.3 試験方法

このようにして作られた複合材料を機械加工し、各試験片を作成した。Fig. 2 に引張試験および減衰能測定用の試験片形状を示す。引張試験はインストロン型引張試験機で引張速度 1 mm/min で試験した。高温での引張試験は熱電対先端を試験片上に接触させ、所定の温度になってから 30 min 保持後に試験した。弾性率の測定は引張試験片平行部にひずみゲージ (ゲージ長: 5 mm) を貼付けて行った。

また、減衰能の測定は以前の報告<sup>11)</sup>と同様の方法で行った。これは試験片を一端固定一端自由振動の振動モードで加振し、二次共振周波数からの自由減衰を測定して  $Q^{-1}$  の値として算出する方法である。なお、試験片のトランスデューサーはマグネット式であるため、本研究では試験片のトランスデューサー近傍軟鋼のフィルムを接着することによってその測定を可能とした。

硬さ測定はマイクロピッカース硬さ計を用いて (荷重: 300 gf) 試験した。

複合材の熱膨張は示差熱膨張計によりアルミナを標準試料として真空雰囲気 ( $6\sim 8 \times 10^{-2}$  Pa) で測定した。また、光学顕微鏡による複合材の組織観察を行った。この時の試料は研磨後、5% NaOH 水溶液で軽く腐食した。

その他、適宜 EPMA による局所分析や X 線回折、示差熱分析 (Ar 気流雰囲気) 等を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 複合化状態と X 線回折、熱分析

複合化後の複合材の成形状態を Photo. 2 に示す。灰

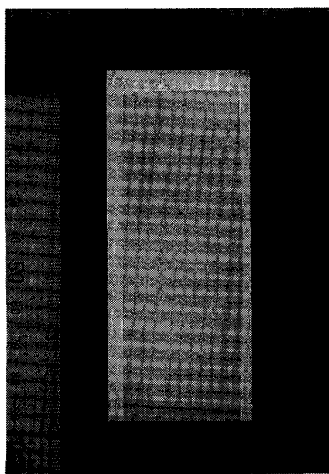


Photo. 2. The macrograph of composite after squeeze casting (OM).

色部分が複合材でこれから大きな圧縮や変形を受けることなしに、ほとんど元のプリフォーム形状のままの複合材が得られていることが分かる。しかし、プリフォーム時の長さがちょうど 100 mm であったものが複合化後は  $V_f$  が 15% のものは 92 mm に、 $V_f$  が 25% のものは 94 mm となりそれぞれ加圧方向に 8 mm および 6 mm とわずかながら圧縮されたことになる。他の方向の寸法は  $32 \times 35$  mm でこれはプリフォーム寸法と同一で全く変化していなかった。したがって加圧方向にそれらの寸法分だけ、わずかに均等圧縮されたものと思われる。このことから複合材の  $V_f$  はプリフォーム時の  $V_f$  にこの圧縮分だけを補正した値 (16.3% および 26.6%) とした。

チタン酸カリウムウイスキーの複合化前後の状態を調べるため、X 線回折を行った結果を Fig. 3 に示す。複合材の方はウイスキーの  $V_f$  が 16.3% のためウイスキーの回折強度は全体的に低下しているが、ウイスキーに関しては非常によい対応がみられる。そして複合材ではこの  $K_2O \cdot 6TiO_2$  と Al, Si 以外の回折線はみられなかった。

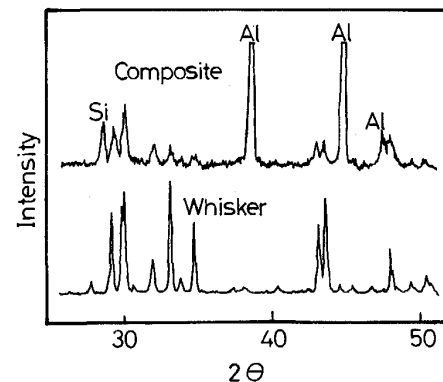


Fig. 3. Xray diffraction patterns of  $K_2O \cdot 6TiO_2$  whisker and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composite.

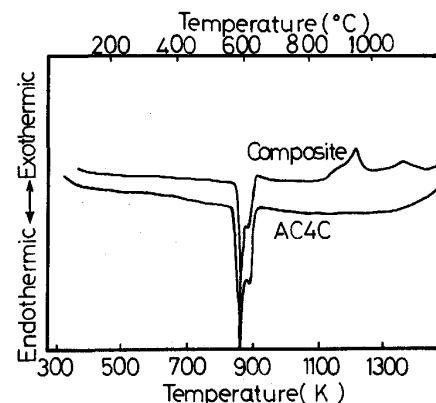


Fig. 4. The differential thermal analysis of AC4C alloy and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composite.

今回、用いたチタン酸カリウム whisker は従来より、高温安定性の向上を目指したもので、本研究の複合化条件では Fig. 3 の X 線回折の結果からもマトリックスの AC4C 材に対する K の反応・溶出等は生じていないと考えられる。もし、そうであるなら、この複合材はより高い温度にてその反応・溶出等を起こす可能性が高く、その確認のため複合材の示差熱分析を行った。ここで用いた複合材は無機系粘結材を使用しないで複合化したものである。Fig. 4 で、複合材は 1123 K 付近から発熱を生じ始め 1213 K にピークがみられ、なんらかの反応が生じていることが推察される。ここでの発熱現象は AC4C 材中の Al 以外の合金元素の影響も考えられる。しかし、別の試験で純アルミニウムとの複合材でも同じ温度付近で発熱が起きることを確かめており、ここでの発熱はこの whisker と Al との反応による結果と考えられる。

### 3.2 顕微鏡組織と硬さ

複合化後の各断面の顕微鏡組織を Photo. 3 に示す。これから whisker の特に著しい配向はみられないこと

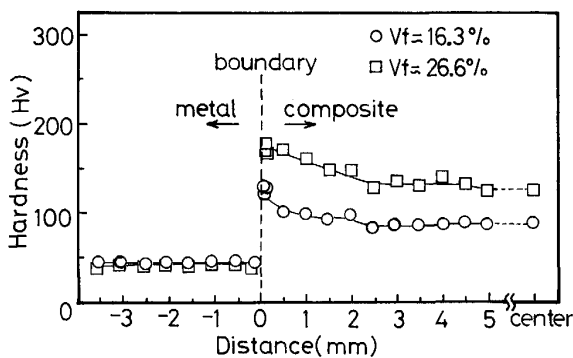


Fig. 5. Distribution of vickers hardness across metal-composite boundary.

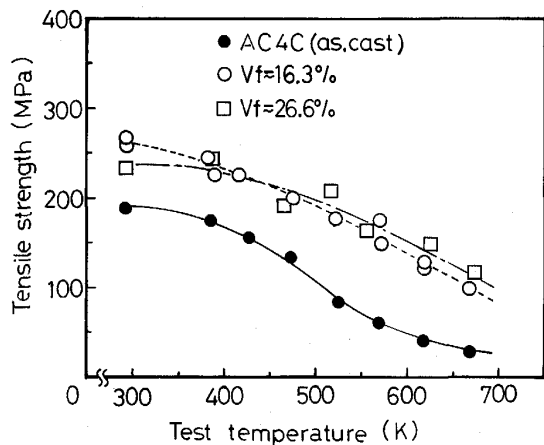


Fig. 6. Tensile strength of AC4C alloy and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composites at high temperature.

が分かる。また、表面付近と内部でも繊維密度に大きな差は認められない。

次に複合材の硬さ測定の結果を Fig. 5 に示す。アルミニウム合金部が HV 40~50 に対し、複合材はそれぞれ HV=100, HV=130 と whisker の  $V_f$  に応じて硬くなっている。特に、いずれの  $V_f$  においても複合材の表面部が内部に比べて硬化しているのが注目される。この原因については後述する。

### 3.3 引張試験と弾性率

高温での引張試験の結果を Fig. 6 に示す。複合材は室温で 230~270 MPa の引張強度で、AC4C に比べ 100 MPa 程度の強化作用が認められる。そして 573 K でも 170 MPa 程度の強さを保持しており AC4C 材との差も大きくなっている。しかし、 $V_f$  が 26.6% のものでも 16.3% の場合とほとんど変わらず室温強度では 16.3% のものより低くなっている。次に室温での弾性率の測定結果を Fig. 7 に示す。弾性率も引張強さと同様にこの

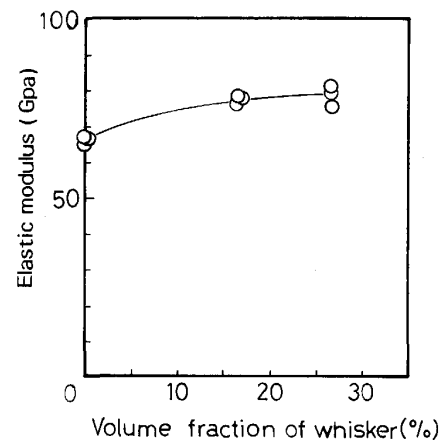


Fig. 7. Elastic modulus of AC4C alloy and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composites.

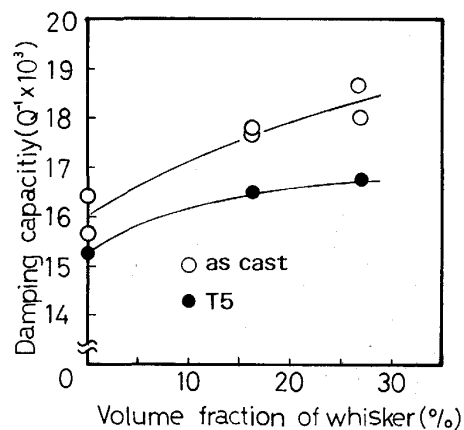


Fig. 8. Damping capacity of AC4C alloy and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composites.

ウイスキーの強度特性がまだ正確に把握できないため、理論値(複合則)との比較はできないが、メーカーカタログ値(280 GPa)からの数値によると、この複合材の弾性率が大幅に上昇することはあまり期待できそうにない。

### 3.4 減衰能および熱膨張

この複合材の減衰能の測定結果を Fig. 8 に示す。これによると  $Q^{-1}$  の値は複合材の  $V_f$  の増加と共にやや大きくなっており、また T5 処理したものは As cast 材よりわずかに下回っている。 $Q^{-1}$  値のこの程度の増加では、この複合材を叩いたときの音は AC4C 材と聴感上はほとんど差がないと思われる。しかし、わずかながら測定値で複合材の方が大きくなるのは、複合化によって異相界面の増加による摩擦箇所の増加に起因しているものと思われる。一般に材料の強度と減衰能は反比例の関係にあるが<sup>9)</sup>、摩擦部分の増加によって振動エネルギーの解放を行う複合材料ではこれがある範囲内で両立させることが可能と思われる。

次に熱膨張試験の結果を Fig. 9 に示す。複合材は約

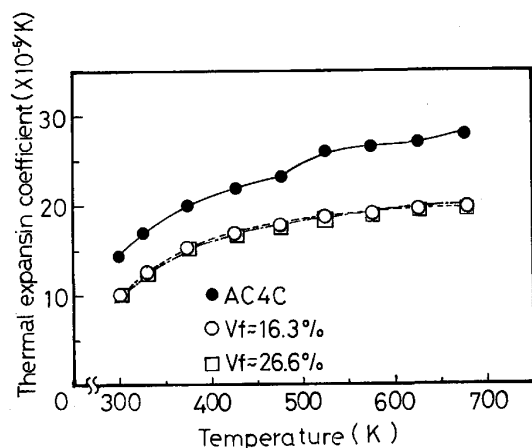


Fig. 9. Thermal expansion of coefficient of AC4C alloy and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composites.

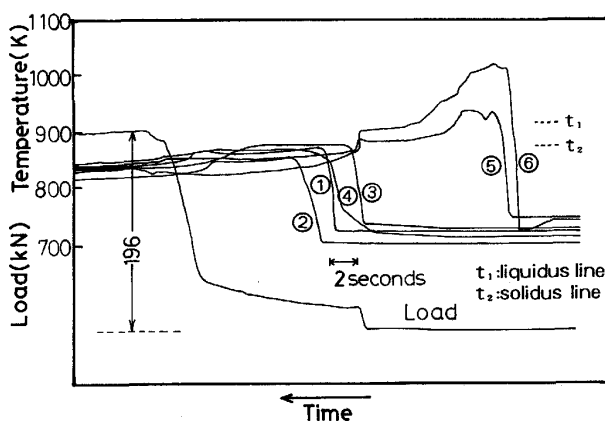
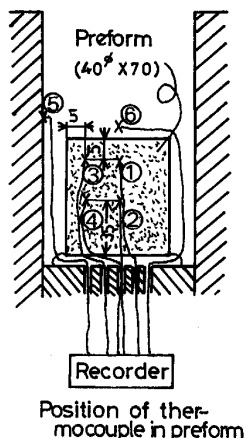


Fig. 10. Temperature behaviour of each position in preform when melt infiltrated into that.

30% 程度の熱膨張係数の低下を示し、673 K でも  $20 \times 10^{-6}/K$  を超えず複合化の効果は著しい。しかし、 $V_f$  の効果はほとんどみられない。

### 3.5 複合化時のプリフォーム内各位置の温度変化

次に複合化時にプリフォーム中を溶湯がどのように浸透したかを調べるため、プリフォーム中の各位置に熱電対を挿入し、複合化時の温度変化を測定した。Fig. 10 にその時の温度と加圧荷重の変化を示す。なお熱電対はガラス繊維被覆の K 熱電対 (0.3 mm) を用い、複合化後のショートを防ぐため、エチルシリケートの加水分解液を被覆のガラス繊維に含浸させ、乾燥固化させた。ただし、熱電対先端部は裸のままとした。また、プリフォーム底部を、さきの加水分解液にジルコンフラワーを混合したスラリーで固め、乾燥固化し、底部からの溶湯の進入を防ぐようにした。図では⑤、⑥の温度が立ち上がったところが溶湯が注がれた時である。加圧が開始されるとまず、③の温度が急上昇し、ついで④と①が相前後して同時くらいに立ち上がり、プリフォーム中央部の②の温度が最後に上昇している。このことから溶湯はプリフォームの上方周囲および上方から浸透したことがわかる。また、④の立ち上がり初期が、ゆるやかな温度上昇となっているのは側方からの熱伝導によるものと思われる。このことは④の位置は結果的に、溶湯が比較的、浸透しにくいことを示していると考えられる。

## 4. 考 察

本研究では耐熱性のあるチタン酸カリウムウイスキーに少量の無機系粘結材を用いてプリフォームを成形し、アルミニウム合金と複合化したところ大きな圧縮や変形を生じることなく、ほとんどプリフォーム形状のままの複合材が得られた。しかも、ここで用いたチタン酸カリウムウイスキーは Fig. 4 から 123 K 付近まではアルミニウムと反応しないものと考えられ、この温度付近ま

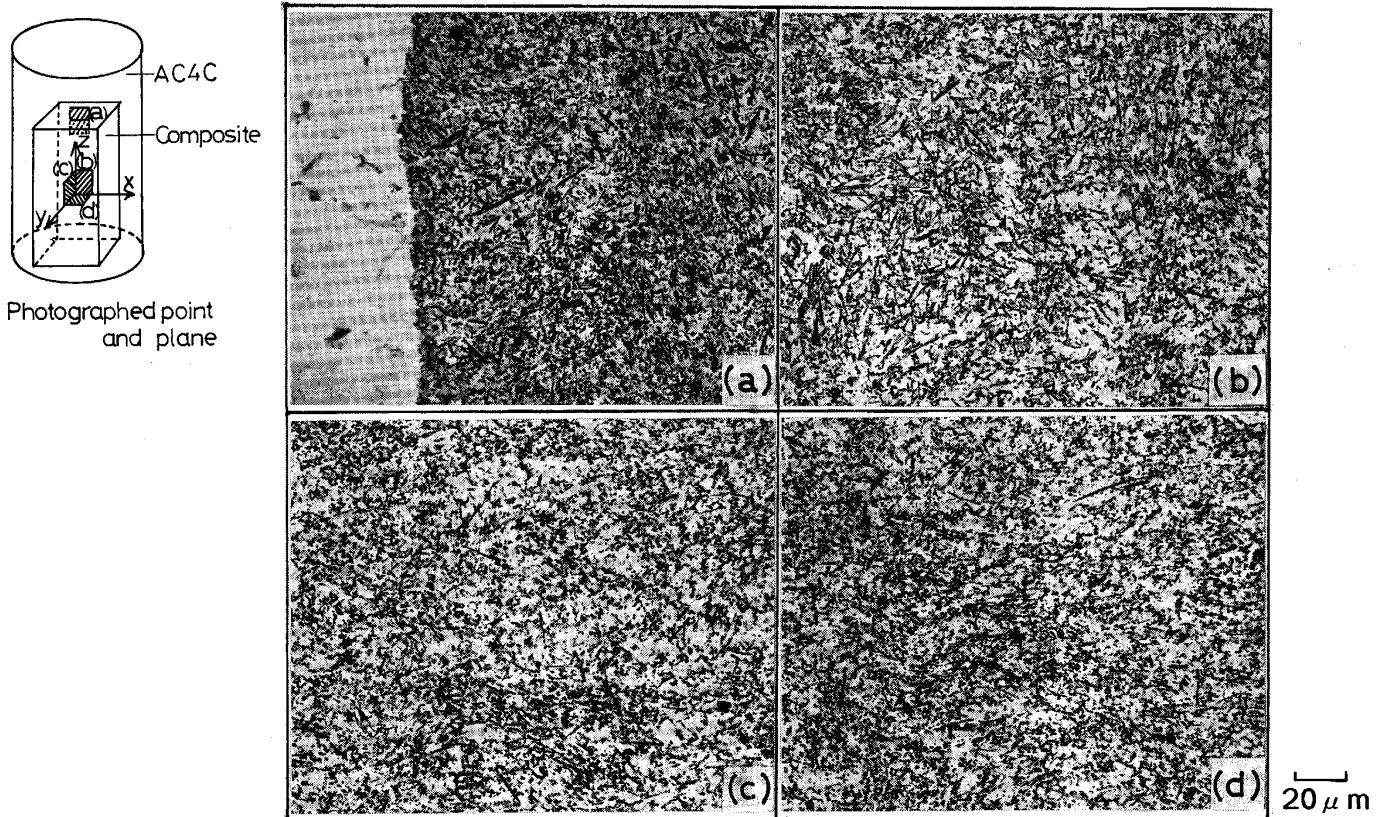
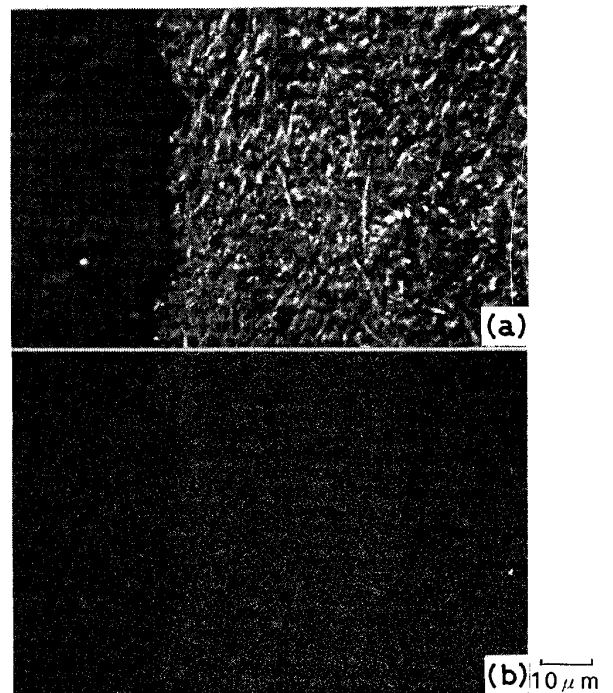


Photo. 3. Optical micrographs of each sections from  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composite (OM).

での条件での複合化ならばウイスカーの変質は防がれるものと思われる。

チタン酸カリウムウイスカーのプリフォーム作成に吸引成形法を用いると複合材中のウイスカーが配向するとの報告もあるが<sup>8)</sup>、本実験では Photo. 3 にみられるようにウイスカーの特定方向の配向はあまりみられないようである。したがって、複合材中の繊維配向は複合化時の圧縮変形による影響とも考えられる。

次に Fig. 5 の複合材境界近くで硬さが高くなる原因についてはプリフォームのわずかな圧縮が浸透時の表面であるこの境界部に集中したのではないかと考えられる。しかし、プリフォームが大きく圧縮変形を受けた複合材では中心部から表面部に向かって  $V_f$ 、硬さとも低下していくことが知られており<sup>8)</sup>、また Photo. 3 の表面部と中心付近の組織写真を比較しても大差なく、圧縮が境界部に集中したとは考えにくい。複合材のこの境界付近を EPMA で分析すると、Photo. 4 に示すように Mg の富化部を生じており、このことが硬さ値が高くなった原因と考えられる。アルミナ・シリカ短繊維のアルミニウム合金複合材料でも Mg が繊維と反応することが知られており<sup>12)</sup>、また、そのアルミナ・シリカ短繊維



(a) S.E. Image (b) Mg  $K_\alpha$  Xray Image

Photo. 4. Mg concentration in the boundary between matrix metal(AC4C) and  $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$  composite.

維に非晶質分が多いとその傾向が強くなることが報告されている<sup>13)</sup>。このことから本実験の場合も Mg の富化は使用した無機系粘結剤(シリカ系)の成分と AC4C 材中の Mg との反応による結果と考えられる。しかも境界部の複合材側がアルミニウム合金部の Mg 濃度レベルより富化していたことから浸透時に AC4C 材中の Mg がこのプリフォーム表面付近で過剰的作用を受けた可能性も考えられる。しかし、このことは別の機会に報告することとしてここではこれ以上ふれないことにする。

次に複合過程について述べる。Photo. 5 に未複合事例を示す。これはほとんど複合化しているものの、あとわずかのところで浸透が止まった例で加圧荷重は 196 KN (20 tf) かけたものである。これをみるとプリフォームの底部の周囲側面からは溶湯は全く浸透していない。また浸透部の先端は下方に凸になっている。この様子とは Fig. 10 のプリフォーム内の温度変化から、Fig. 11 の

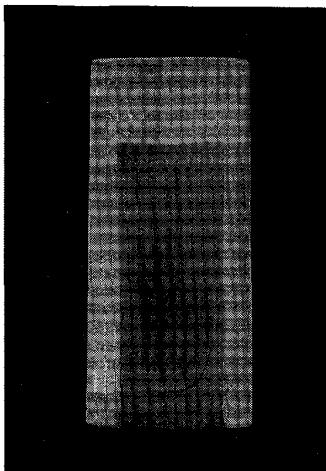


Photo. 5. The macrophotograph of composite after squeeze casting incompletely (OM).

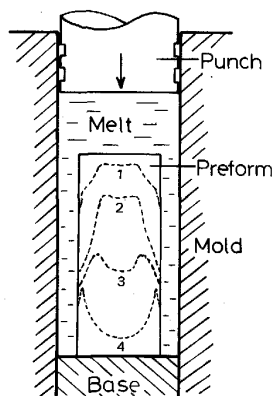


Fig. 11. Schematic illustration of estimated infiltration process.

ような溶湯の浸透過程が考えられる。すなわち、まず溶湯が注がれるとプリフォームは側面周囲および上方のすべてを溶湯に囲まれる。その時側面周囲部は金型壁に近いので、溶湯温度が急速に低下して溶湯の粘性が増加あるいは一部が凝固することが考えられ、加圧が始まった後もこの部分からの浸透が進まないで、上方側面部より 1→2→3→4 のように浸透していくことが推察できる。しかもこのプリフォーム側面周囲部のアルミニウム合金がプリフォームを拘束支持して、変形を防ぐ働きをしていると考えられる。このような過程で溶湯が浸透していくとプリフォーム中の空気もプリフォーム底部方向へ押し出されていくものと思われる。

引張強さで  $V_f$  の効果が認められない原因については現在のところ、明らかではない。しかし、Photo. 6 に示すようにプリフォームの  $V_f$  が 25% の場合、その複合材の引張試験後の破断面上に斑点状のものが観察されることがまれにあり、バインダーの影響が考えられる。しかし  $V_f$  が 15% の場合はこのような斑点は一度も観察されたことはなく、プリフォームの作製に何か原因があるのかもしれない。また熱膨張係数でも  $V_f$  の効果はみられず、弾性率でも  $V_f$  の効果はきわめてわずかしかみられないことは結果からみれば  $V_f$  の増加分のウイスキーが繊維強化に寄与していないともいえる。この原因はバインダー、プリフォーム作製上の問題、ウイスキーの損傷等いくつか考えられるが重要な問題であるので、今後、追求していきたい。

このように短繊維、特にウイスキーでは複合材作製時(複合化時のみならず予熱前後の取扱いにおいて)にプリフォームがある程度の強度を持っていることが望ましく、そのためにはなんらかの方法で繊維を固定する必要がある。その一方法がバインダーを使うことであり、織

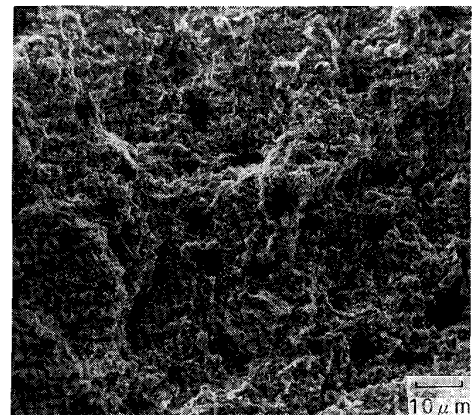


Photo. 6. Fracture surface after tensile test of the composite ( $V_f = 26.6\%$ , SEM).

維持性に悪影響を与えないようなバインダーを見い出すとともに適切なプリフォームを作製することが重要であると思われる。

## 5. 結 言

高温安定性を向上させたチタン酸カリウムウイスカーと AC4C アルミニウム合金とで高圧凝固鑄造法によって複合化を試みた。そしてその複合過程やウイスカーの反応性、また得られた複合材の機械的性質等の測定を行い、実用材料としての特性把握を行った。その結果は次のようである。

(1) チタン酸カリウムウイスカーに少量の無機系バインダーを添加して作成したプリフォームを使って AC4C と複合化したところ、大きく変形することなしに低い  $V_f$  の複合材を得ることができた。

(2) 本研究に用いたチタン酸カリウムウイスカーは 1123 K 付近からアルミニウムと反応し始める兆候がみられた。

(3) 本実験で得られた複合材料の強さは室温で 230~270 MPa で 573 K でも 170 MPa の強さを保持した。

(4) 複合材の減衰能は  $V_f$  の増加と共にわずかに大きくなる程度であるが、熱膨張係数は約 30% の低下がみられた。

最後に本特集に投稿機会をいただいた広島大学の福永

秀春教授、また減衰能の測定に便宜を計っていただいた機械技術研究所の鳥阪泰憲主任研究官、助言いただいた名古屋工業技術試験所の西田義則主任研究官に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 村上陽太郎: 第108・109 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 2
- 2) 2) 福永秀春, 武市通文, 太田進啓: 日本複合材料学会誌, 8 (1982), p. 66
- 3) T. IMAI, Y. NISHIDA, M. YAMADA, H. MATSUBARA and I. SHIRAYANAGI: *J. Mater. Sci. Letters*, 6 (1987), p. 343
- 4) 福永秀春, 合田公一, 田端伸雄: *材料*, 34 (1985), p. 64
- 5) 大泉真哉, 榎 寛, 山田 享, 守谷 茂, 丹野 肇, 小林誠也, 田中善衛: 昭和 61 年度技術開発研究費補助事業普及講習会用テキスト [中小企業庁]
- 6) 菅沼克昭, 藤田輝昭, 新原浩一, 鈴木信幸: 軽金属学会第 75 回秋期大会講演概要 (1988), p. 81
- 7) 今井恒道: 未発表資料
- 8) 西田義則, 今井常道, 山田 守, 松原弘美, 白柳 格: *軽金属*, 38 (1988), p. 515
- 9) 杉本孝一: *鉄と鋼*, 60 (1974), p. 2203
- 10) 藤木良規: *新材料ガイドブック* (金属臨時増刊号) (1975), p. 61 [アグネ]
- 11) 鳥阪泰憲, 土取 功, 宮川松男: *鉄と鋼*, 69 (1983), p. 845
- 12) D. L. BATY, B. G. COLEMAN and J. P. PRICE: *SME*, EM87-573
- 13) 久保雅洋, 田中淳夫, 加藤 秀: 自動車技術会講演会前刷集 (1987)872, p. 387