

© 1989 ISIJ

## 論 文

チタン酸カリウムウイスキーによる  
6061 合金の強化菅沼克昭\*・藤田輝昭\*・新原皓一\*<sup>2</sup>・鈴木信幸\*<sup>3</sup>

## Reinforcement of 6061 Alloy with Potassium Titanate Whisker

Katsuaki SUGANUMA, Teruaki FUJITA, Koichi NIIHARA and Nobuyuki SUZUKI

## Synopsis :

Feasibility of potassium titanate whisker as the reinforcement of 6061 aluminum alloy was examined. The volume fraction of whisker was 20% and the squeeze casting method was adopted. Tensile test, measurements of Young's modulus and thermal expansion coefficient were performed. Reaction at the whisker/matrix interface was observed by analytical and high resolution transmission electron microscopy.

The strength of the extruded composite reached 410 MPa, which is quite good. TEM observation revealed that no severe reaction occurred between the whisker and the matrix though magnesium segregated at the interface. Thus, the potassium titanate whisker is very much stable in the 6061 matrix and it has a good potential as the reinforcement of aluminum alloys because of its low cost.

Key words : potassium titanate whisker; whisker reinforcement; hot extrusion; interface; HREM; 6061 alloy; FRM; tensile strength.

## 1. 緒 言

セラミック繊維で強化されたアルミニウム合金複合材料は、その優れた性質である中高温域までの高強度、高弾性、耐疲労特性、低熱膨張、あるいは耐摩耗性等から、早い時期から多方面での使用が期待されてきている。しかし、実際には航空機などの非常に限られた分野でのみ実用化されているが、一般の広い分野、特に期待の最も大きい自動車産業での実用化は極めて少ないのが現状である。この複合材料の幅広い実用化を阻んでいる原因にはいくつかの事柄が挙げられるが、中でも優れた特性を損なうことなく一般工業材料に適用可能な程度に安価な複合材料を製造するプロセスが未確立であることが大きな要因として考えられる。複合材料が現存の工業材料に置き替わるためには、いうまでもなく信頼性は高くあるべきであるが、現在のように製造コストが高いままであるとその利用範囲は宇宙航空産業のような特殊な分野に限られてしまう。複合材料の製造コストを左右する最も大切な因子としては、セラミック繊維自身のコストと複合化プロセスのコストの両方を考慮する必要がある。本

研究で強化繊維として取り上げたチタン酸カリウムウイスキーは、セラミック繊維の中では格別に安価であり(研究の盛んに行われている炭化珪素繊維の数十分の一、実用化されているアルミナ短繊維の約四~五分の一)、また製造プロセスとして取り上げた高圧鋳造法は、量産化が可能な数少ないプロセスの一つである。したがって、もし両者の組合せで優れた複合材料の製造が達成できれば、金属基複合材料の実用化に格段の進歩が得られると期待できる。

チタン酸カリウムウイスキーとアルミニウムとの反応性に関しては、福永ら<sup>1)</sup>が純アルミニウム粉末とウイスキーとを混合した後、高温保持し、EPMAにより調べている。その結果、高圧鋳造に要求される温度範囲である 973 K 以上の温度で、カリウムの溶出が起こることが分かっている。また、最近の報告<sup>2)</sup>では、粉末冶金法ではこれより低温で複合ができるので、反応の問題は避けられることが分かっている。しかし、粉末冶金法はプロセスとして高価になるため、この繊維の安価であるという他の繊維に比較しての優位性を十分に活かすきれない。また、高圧鋳造法でも温度制御を十分に行うことに

昭和 63 年 12 月 8 日受付 (Received Dec. 8, 1988)

\* 防衛大学校応用物理学教室 (現: 防衛大学校材料物性工学教室) 工博 (Department of Applied Physics, Now Department of Material Science, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239)

\*<sup>2</sup> 大阪大学産業科学研究所 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)\*<sup>3</sup> エー・エム・テクノロジー (Advanced Material Technologies Co. Ltd.)

より純アルミニウムとの複合材の製造が可能なが示されたが、6061 合金をマトリックスとする場合には T6 処理により強度劣化することが報告されている<sup>3)</sup>。このように過去の例では、チタン酸カリウムウイスキーはアルミニウム合金との高圧鋳造法による複合化は困難であると考えられてきた。しかし、最近になってチタン酸カリウムウイスキー自身が改良されており、アルミニウム合金との反応性及び複合性を再度検討する必要が生じてきた。本研究ではこの背景を受けて、改良型の六チタン酸カリウムウイスキーのアルミニウム合金との適合性を調べることを目的に、6061 合金をマトリックスのモデル材料として選び、これらを高圧鋳造法により複合化し、得られた複合材料の物理的性質及びウイスキー/マトリックス界面反応について調べた。

## 2. 実験方法

チタン酸カリウムウイスキーは、チタン工業製 HT-300 ( $K_2O \cdot 6TiO_2$ ) を用いた。X 線回折より、このウイスキーがほぼ単斜晶系のトンネル構造を持つ六チタン酸カリウムであることが確認された。Photo. 1 にこのウイスキーの SEM 像を示す。繊維長は 10~100  $\mu m$ 、繊維径は 0.4~1.5  $\mu m$  の範囲にある。6061 合金は市販のものを用いた。

プリフォームは、ウイスキーの複合材料中の体積率が 20% になるようにシリカゾルを微量混合後 773 K で焼成し、50 mm $\phi$ ×50 mm の寸法に作成した。高圧鋳造は、プリフォーム、合金溶湯、金型の温度をおのおの 1073 K、1073 K、523 K とし、加圧力 230 MPa の条件で行った。また、一部の試料は、773 K において、押出し比 19、速度 1.2 mm/min の熱間押出しを施した。押出しに関する実験方法は、筆者らの一部が遂行した以前の報告に詳

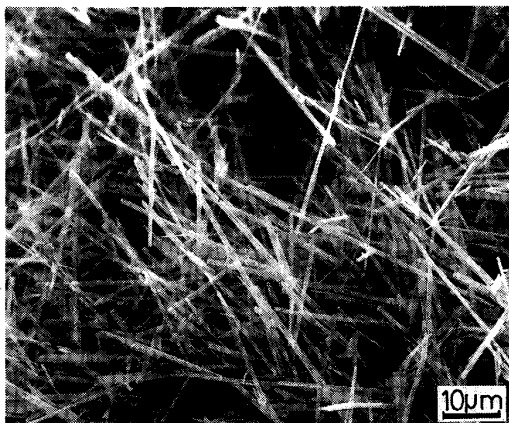


Photo. 1. SEM photograph of potassium titanate whisker.

しく示してある<sup>4)</sup>。

組織観察は、高圧鋳造状態の複合材（以下 As-cast 材と称する）とこれに T6 処理（793 K、30 min 溶体化後水中焼入れ、続いて 348 K で 8 h の時効）を施したもの（以下 T6 処理材と称する）に関し、EPMA による元素分析、STEM モードにおける EDX 分析及び高分解能電顕観察を行った。電子顕微鏡（以下 TEM と称する）は JEOL200CX である。TEM 観察用試片は、100  $\mu m$  程度の厚さに切り出した試料を電解研磨により 10  $\mu m$  程度に薄くし、更にアルゴンイオンシンニングにより仕上げ作製した。

押出し材の物理的性質として、引張強さ、ヤング率及び熱膨張率を測定した。強度測定は、平行部が 4 mm×1.5 mm の断面形状を持つ引張試験片を押出し材より切り出し、T6 処理を施して室温で行った。歪み速度は  $1.3 \times 10^{-4}$ /s である。ヤング率の測定は、押出し材より 1 mm×5 mm×40 mm の板状の試験片を切り出し、T6 処理を施し横振動法により室温において行った。更に、熱膨張率の測定を、押出し材より 5 mm $\phi$ ×15 mm の円柱試片を切り出し、押し棒方式（真空理工社製、DL-7000RHS）により室温から 573 K の範囲で測定した。これらの値は、いずれも押出し方向に関し測定をした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 複合材のマクロ組織及び反応、偏析

Photo. 2(a) 及び(b) に As-cast 材及び押出し材中のウイスキーの分布状態を示した。写真では Deep etch し表面のアルミニウムを除去してウイスキーのみが見えるようにしている。Photo. 1 と比較すると、As-cast 材、押出し材の順にウイスキーが短くなっていることが認められる。同様のことは、他の繊維の場合でも高圧鋳造及び押出し加工を経ることにより生じるものである。しかし、アスペクト比に関してはアルミナ短繊維の場合が同条件の押出し加工により約 7 程度になることと比較すると<sup>4)</sup>、押出し材でもアスペクト比が大きなのが多数観察され、より有効な繊維強化が期待できる。

Fig. 1 に EPMA により求めた複合材とマトリックス合金の境界面を通しての元素分布状態を示した。チタン酸カリウムウイスキーとアルミニウム合金の複合化においてもっとも問題とされていたウイスキーからマトリックスへのカリウムのマクロスケールでの溶出はほとんど認められない。また、チタンの拡散等も認められない。このようにウイスキー側からマトリックス側への元素の移動は、マクロスケールにはほとんど生じていないこと

が分かった。一方、合金側の元素に関しては、マグネシウムとシリコンが境界面近くで多くなり、複合材中のマグネシウムの量がマトリックス合金側より明らかに多くなっていることが認められる。また、マグネシウムは複合材中に深く入るに従い徐々に減少していく。このことは、主として合金中のマグネシウムがチタン酸カリウム whisker と何らかの反応を生じていることを示唆するものと考えられる。ただし、Photo. 2(a) または (b) の

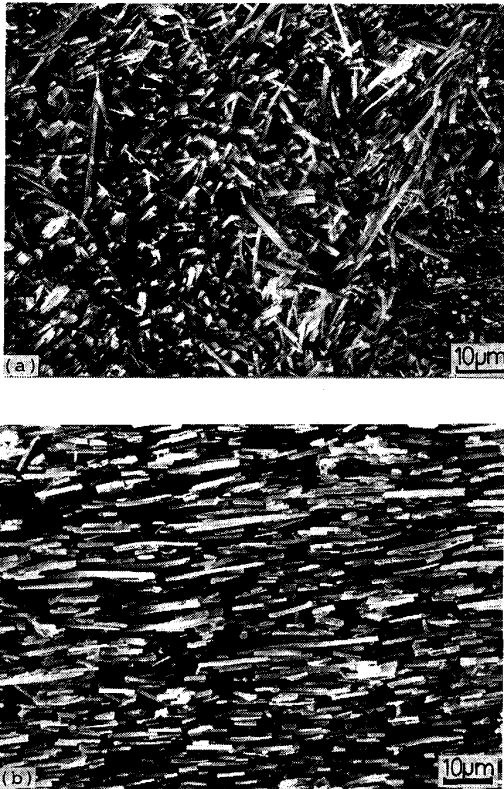


Photo. 2. SEM photographs of (a) the as-casted composite and (b) the hot-extruded composite. Matrix was deeply etched.

whisker 表面には、アルミナ繊維等の場合に認められるような  $\mu\text{m}$  オーダーの大きな析出物<sup>4)</sup> の形成はほとんど認められず、反応が生じている場合でもそれは穏やかなものであると言える。

### 3.2 分析電顕及び高分解能電顕観察によるwhisker /マトリックス界面組織

Photo. 3 にwhisker 表面に接してしばしば観察された比較的大きな析出物の TEM 写真と EDX 分析結果を示す。この析出物は、EDX 分析から分かるようにア

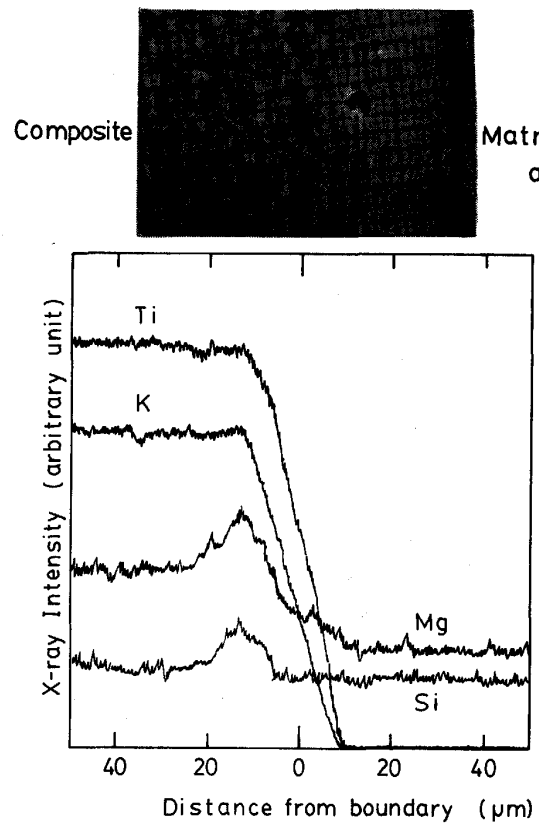


Fig. 1. EPMA line analyses across the boundary between the composite and the matrix alloy.

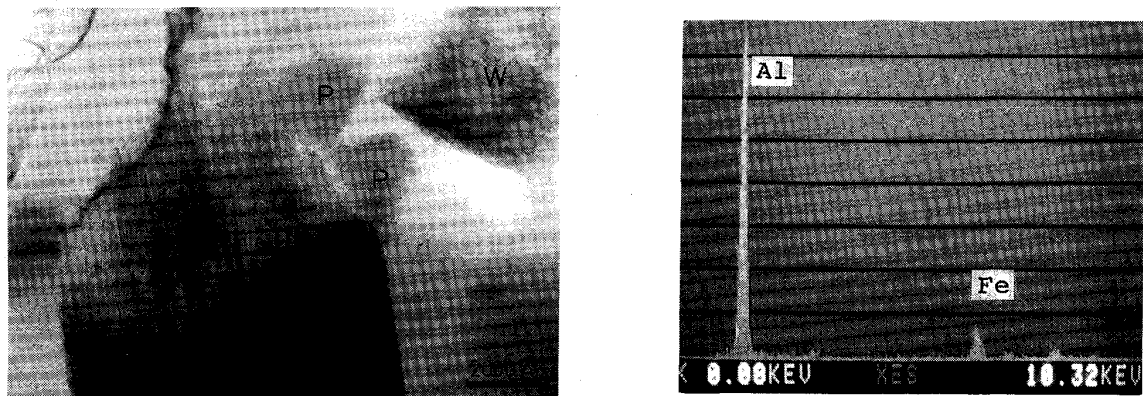


Photo. 3. TEM photograph of large precipitates on the whisker and their EDX profile.

ルミニウムと鉄を主成分とする金属間化合物であり、繊維とマトリックスの間の反応で生じたものではない。また、他のアルミニウム合金や FRM においてもしばしば認められるものであり、アルミニウム合金に初めから含まれる不純物元素（主に鉄）による  $\text{Al}_3\text{Fe}$  か  $\text{Al-Fe-Si}$  系の金属間化合物と考えられる<sup>5)</sup>。この他には、界面上にもマトリックス中にも大きな析出物は認められなかった。したがって、この範囲ではウイスカーとマトリックスの反応がある場合には、カリウムまたはチタンは析出物を形成するのではなくマトリックスに固溶していると言える。

Photo. 4 及び 5 に As-cast 材及び T6 処理材の TEM 写真とウイスカー/マトリックス界面近傍の EDX 分析結果を示した。分析場所は、界面より約 200 nm の距離のウイスカー内部の点、界面上、及び界面より約 200 nm 離れたマトリックス内部の点の三か所である。マトリックス中にはカリウムあるいはチタンはほとんど認められず、従ってその存在は EDX の分析分解能以下（約 0.1 at%）であると言える。また、界面上では、ウ

イスカーとマトリックスの両方の元素が認められるが、STEM モードの EDX 分析の空間分解能が約 20 nm であることを考慮すると、この結果は両方からの情報が重なったものであると言える。ここで注目されることは、アルミニウムのピークの低エネルギー側に認められるマグネシウムのピークが、マトリックス中のものよりわずかに高くなっていることである。これは、合金元素のマグネシウムがウイスカーの周りに偏析していることを示している。また、ウイスカーの周囲が数 10 nm 幅でコントラストが濃くなっている。この低倍率観察の範囲では、このコントラストが歪みのためか、あるいはマグネシウムの偏析のために生じているのかは判断できないが、仮にこのコントラストが変化している層を反応生成物層としても非常に薄いものであり、その場合の反応は穏やかであると言える。これらの観察結果は、T6 処理材に関してもまったく同様であった。以上のことから、ここで用いたチタン酸カリウムウイスカーは、マトリックスと本実験条件の高圧鋳造条件でマクロスケールにはほとんど反応せず、また T6 処理によっても反応が進行

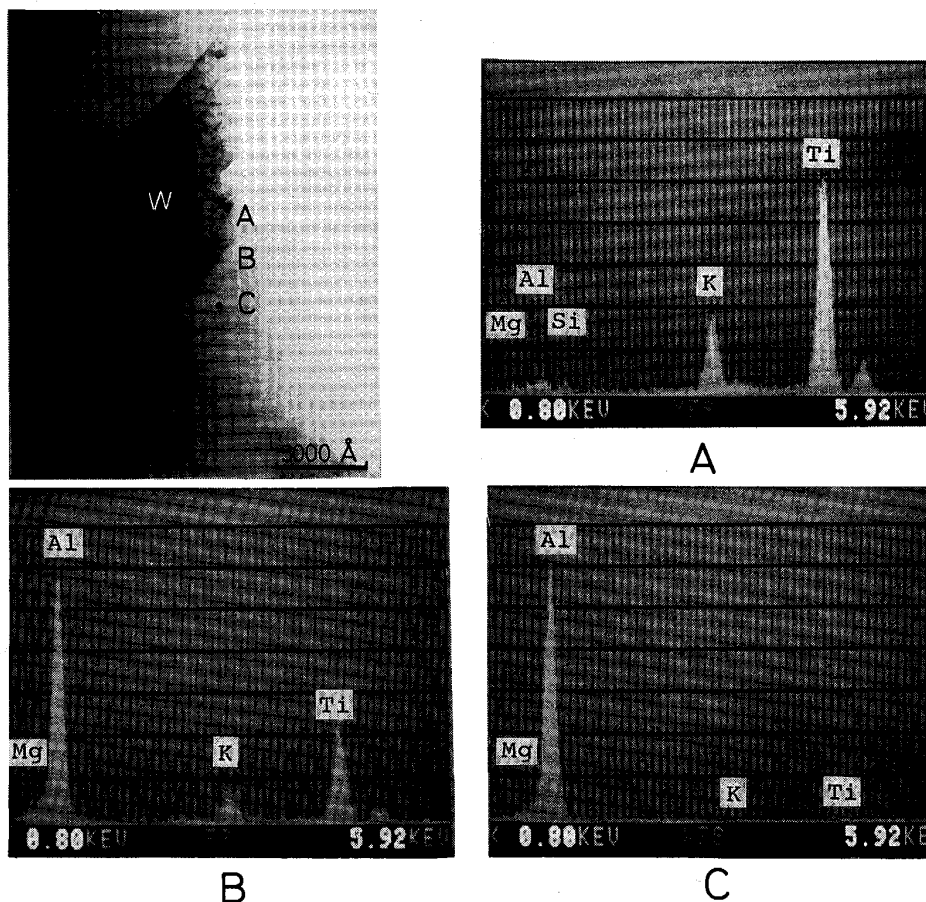


Photo. 4. TEM photograph of the as-cast composite and EDX profiles (A) in the whisker, (B) on the interface and (C) in the matrix. "W" indicates whisker.

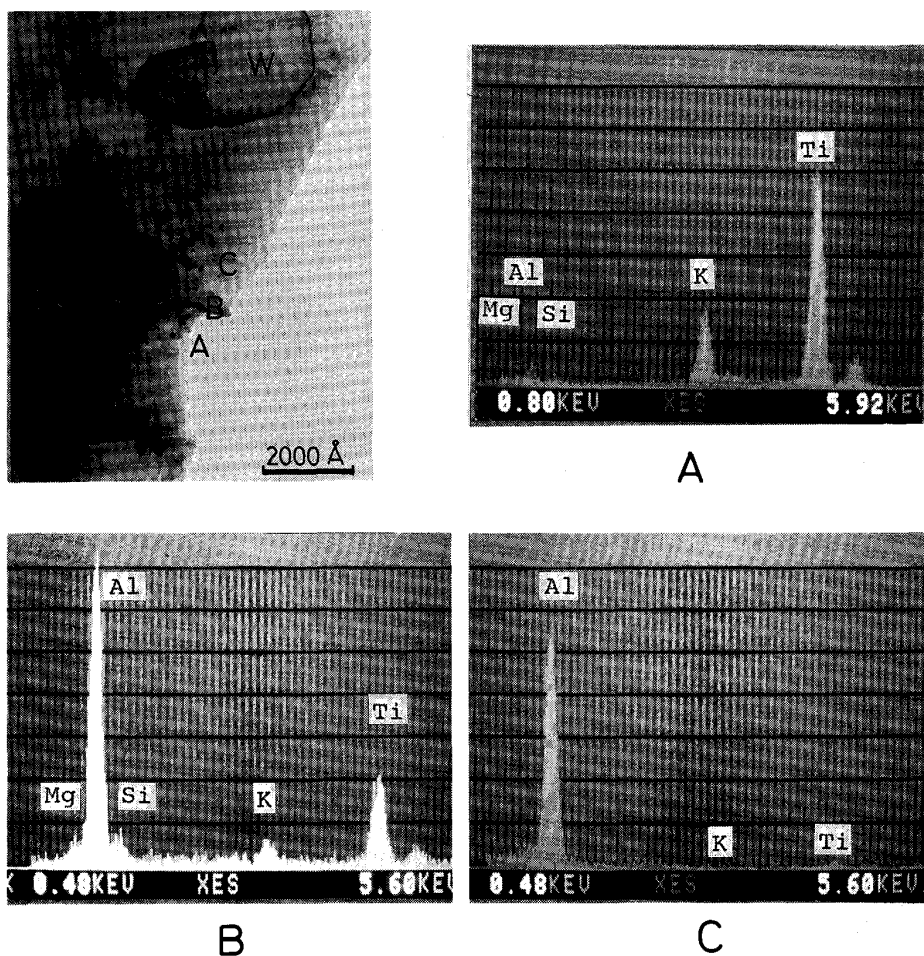


Photo. 5. TEM photograph of the T6 treated composite and EDX profiles (A) in the whisker, (B) on the interface and (C) in the matrix. "W" indicates whisker.

するものではないことが分かった。

Photo. 6 には T6 処理材におけるウィスカー/マトリックス界面の高倍率写真を示した。写真ではウィスカーは長さ方向を紙面に平行にしている。Photo. 4 及び 5 でウィスカー周囲の濃いコントラスト部分がより明確に観察される。しかし、その部分の輪郭は不鮮明であり、一部ウィスカー内部には認められない新しい格子縞が観察されるが、円柱状ウィスカーの縦断面を観察しているため界面が湾曲し、ウィスカーと濃いコントラスト部分が重なり、この格子縞が真にウィスカー表面の反応生成物あるいは析出物によるものかどうかは判断できない。そこで、Photo. 7 にウィスカーを横断する界面の高分解能写真を示した。写真には、ウィスカー中の幾つかの格子とアルミニウムの 0.20 nm の面間隔を有する格子の他に、反応生成物（この粒子は  $Mg_2Si$  等の析出物の可能性もあるが、ここでは以下に広い意味で反応生成物と呼ぶ）からの 0.24 nm の面間隔の格子が認められる。ウィスカー中の 0.64 nm の面は単斜晶

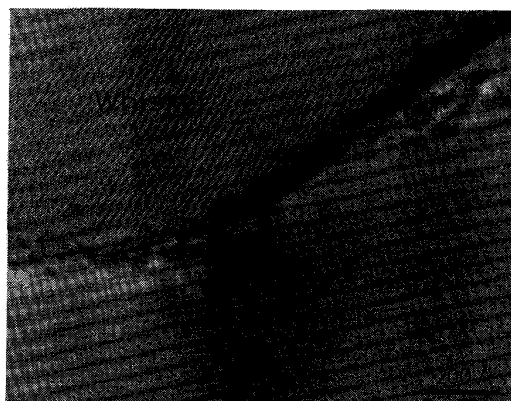


Photo. 6. TEM photograph of the whisker/matrix interface of the T6 treated composite. The growth direction of the whisker is parallel to the surface of photograph.

$K_2O \cdot 6TiO_2$  の (201) 面、アルミニウム中の格子は面心立方構造の (200) 面を示している。この反応生成物は、前述したマグネシウムのウィスカー/マトリックス界面



Photo. 7. HREM photograph of the whisker/matrix interface of the as-cast composite. The growth direction of the whisker is vertical to the surface of the photograph.

への偏析を考慮すると、マグネシウムが関与したものと考えられるが、この格子からだけでは同定はできない。0.24 nm の面間隔を有するものとしては、 $Mg_2Si$ 、 $MgO$  や  $MgAl_2O_4$ 、あるいは K、Ti を含んだ多くの複合酸化物が考えられる。一方、この反応生成物の他に、格子縞のほとんど観察されない領域がウイスキー表面に数 nm の幅で存在する。この層は、ウイスキーと不規則な界面を持ちコントラストは濃く、前述のウイスキー表面の濃いコントラストの部分に相当すると考えられる。しかし、層の幅が非常に狭いため分析は不可能であり、この反応層が何らかの結晶構造を持つものであるか、またはアモルファスであるかを決定するためにはより詳細な検討を要する。

以上のように、この複合系においてはミクロスケールでもウイスキーからのカリウム、チタンの溶出は認められない。ただし、合金元素のマグネシウムがウイスキー表面に偏析し、反応生成物を形成するが、その反応層の厚さは数 nm と非常に薄いものである。以上、得られた界面組織より総合的に判断して、このウイスキーは 6061 合金中で安定に存在すると言える。

### 3.3 押出し T6 材の物理的性質

チタン酸カリウムウイスキー強化材の物理的性質を 6061 合金、及びその 15vol% アルミナ短繊維強化材と比較して Fig. 2 に示した。アルミナ短繊維強化材のデー

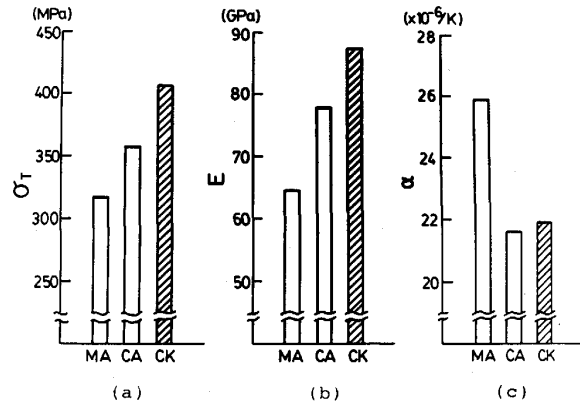


Fig. 2. (a) tensile strengths,  $\sigma_T$ , (b) Young's moduli,  $E$ , and (c) thermal expansion coefficients,  $\alpha$ , of 6061 alloys without any reinforcement (MA), with 15 vol% alumina short fiber (CA)<sup>4)</sup> and with 20 vol% potassium titanate whisker (CK). All were extruded at 773 K and T6 treated.

タは、筆者らの以前の報告によるものである<sup>4)</sup>。いずれの材料も同条件で熱間押出しを施したものである。チタン酸カリウムウイスキー強化材は、マトリックス合金より引張強さ及びヤング率のいずれに関しても 30% 高く、熱膨張率では 25% 低い値を持つ。アルミナ短繊維強化材と比較すると、体積率の違いを考えると熱膨張率に関してはやや大きくなるが、引張強さに関しては 15%、ヤング率に関しては 10% 高い値であり、十分な複合強化が達成されていると言える。また、前述のようにアルミナ短繊維に比べると押出し後のアスペクト比が大きいことは、ひとつの利点になると考えられる。押出し材の T6 処理を施していない試料の平均引張強さは 298 MPa であり、これが T6 処理で Fig. 2 のように 410 MPa に上昇した。

このように、本研究で用いたチタン酸カリウムウイスキーは、6061 合金との複合化において良好な強度を達成し、しかも T6 処理で強度劣化を生じないことが明確になった。また、これらの事実からウイスキーとマトリックスの間に反応が生じたとしても極めてわずかであり、複合材料全体の強度に大きく影響するものではないことが裏付けされる。

このウイスキーが FRM 用強化繊維として実用化されるためには、このウイスキーを用いた FRM の耐熱性、疲労特性等の多くのデータの蓄積を必要とする。さらに、本実験で用いた合金はあくまでもアルミニウム合金のモデル材料として選んだものであり、例えば AC8A 等の実用合金になる場合にはその合金元素との反応を考慮せねばならない。しかし、アルミニウム合金の中で最も活

性な合金元素がマグネシウムであることを考えれば、他の実用合金も本実験結果の延長線上にあり、それほど反応が激しくなるとは考え難い。したがって、このチタン酸カリウムウイスカーは、アルミニウム合金の強化繊維として用いることができると結論される。

#### 4. 結 論

本研究では、新しく改良されたチタン酸カリウムウイスカーを用い、高圧鋳造法による 6061 合金との複合化を行い、その 6061 合金との適合性に関し調べた。その結果、次の事柄が明らかになった。

(1) 本実験条件の範囲 (高圧鋳造時の 1073 K の溶湯との接触、または T6 処理) では、チタン酸カリウムウイスカーより合金側へのカリウムやチタンの溶出は生じず、ウイスカーはマトリックス中に安定に存在する。

(2) 合金元素のマグネシウムが多少ウイスカーの周り

に偏析するが、このため生じる反応層の厚さは 10 nm 以下でありたいへん薄い。

(3) 本ウイスカーにより 6061 合金は十分に強化された。

このように、本実験で用いたチタン酸カリウムウイスカーは、6061 合金との適合性はたいへん良好であると言える。

#### 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), p. 66
- 2) T. IMAI, Y. NISIDA, M. YAMADA, I. SHIRAYANAGI and H. MATSUBARA: *J. Mater. Sci. Letters*, **6** (1987), p. 1257
- 3) 西田義則, 今井恒道, 山田 守, 松原宏美, 白柳 格: 軽金属, **38** (1988), p. 515
- 4) K. SUGANUMA, T. FUJITA, K. NIHARA, T. OKAMOTO and N. SUZUKI: Presented at the Inter. Meeting on Advanced Materials, Tokyo (1988), 印刷中
- 5) 小菅張弓: 軽金属, **38** (1988), p. 292