

Si-Ti-C-O 繊維強化アルミニウム複合材料の  
機械的性質和久 芳春\*・山本 忠司\*<sup>2</sup>・鈴木 道之\*<sup>2</sup>  
中川 成人\*<sup>2</sup>・西 正\*<sup>2</sup>Mechanical Properties of Si-Ti-C-O Fiber Reinforced Aluminium  
CompositeYoshiharu WAKU, Tadashi YAMAMOTO, Michiyuki SUZUKI,  
Narihito NAKAGAWA and Tadashi NISHI

## Synopsis:

In order to clarify the possibility of application of recently developed Si-Ti-C-O fiber to metal matrix composite, the compatibility of Si-Ti-C-O fiber with aluminium alloys and the mechanical properties of Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite fabricated by using a squeeze casting method were investigated.

The main results obtained were summarized as follows.

(1) The drop in tensile strength of Si-Ti-C-O fiber immersed in molten pure aluminium and 6061 aluminium alloy is significantly smaller than that found with SiC<sub>(pc)</sub> fiber. From this fact, it is found that Si-Ti-C-O fiber has excellent compatibility with aluminium alloys.

(2) For the hybrid fiber reinforced aluminium composite, excellent mechanical properties of high flexural strength of 1.4 GPa in the longitudinal direction and particular high strength of 0.3 GPa in the transverse direction were attained because Si-Ti-C-O fiber uniformly dispersed and did not contact each other.

(3) No fiber surface is exposed in the transverse fracture surface and the dimple pattern showing ductile fracture behaviours is observed. This phenomenon shows that the Si-Ti-C-O fiber and matrix are tightly bonded

(4) Aluminium composite reinforced with the hybrid fiber maintains its flexural strength of 1.13 GPa in the longitudinal direction until approximately 573 K. The flexural strength in the longitudinal direction is not affected by the heat treatment time and has almost constant value during heat treatment at 623 K.

Key words: FRM (Fiber Reinforced Metal); ceramic fiber; compatibility; aluminium; squeeze casting; hybrid fiber; heat resistance.

## 1. 緒 言

近年、新しい連続無機繊維として有機金属重合体（ポリチタノカルボシラン）を溶融防止、焼成して得られる Si-Ti-C-O 繊維（Tyranno Fiber<sup>®</sup>）が開発され<sup>1)</sup>、この繊維は高強度、低比重で耐熱性に優れ、表面処理なしで使用できる FRM の強化繊維として航空宇宙、スポーツ・レジャー、自動車などの分野で実用化が期待されている。

本研究ではこの Si-Ti-C-O 繊維の FRM への適用の可能性を明らかにするため、アルミニウム (Al) との

適合性を調べるとともに、量産性に優れ、かつ低コスト成形が可能なスクイズキャスト法（高圧鑄造法）により製造した FRM の機械的性質を評価することを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 Si-Ti-C-O 繊維

本研究で用いた Si-Ti-C-O 繊維の化学成分と代表的性質を Table 1, 2 に示す。なお、SiC<sub>(pc)</sub> 繊維は Ti の効果を調べるため比較材として用いた。Si-Ti-C-O 繊維はポリチタノカルボシランを溶融紡糸し、得られた紡

平成元年1月26日受付 (Received Jan. 26, 1989)

\* 宇部興産(株)機械・プラント事業本部 工博 (Machinery & Plant Engineering Division, Ube Industries, Ltd., 1978-5 Kogushi Ube 755)

\*<sup>2</sup> 宇部興産(株)機械・プラント事業本部 (Machinery & Plant Engineering Division, Ube Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of Si-Ti-C-O fiber and SiC<sub>(pc)</sub> fiber (wt%).

Sample	Si	C	O	Ti	B	N
Si-Ti-C-O Fiber	51.1	27.9	17.7	3.1	0.02	0.1
SiC <sub>(pc)</sub> fiber	56.5	28.2	15.1	—	0.03	0.1

Table 2. Typical properties of Si-Ti-C-O fiber.

Filament diameter	8~12 μm
Filaments/Yarn	200·n(n=1~8)
Density (at 298 K)	2.3~2.4 g/cm <sup>3</sup>
Tensile strength	2.8~3.0 GPa
Tensile modulus	200~220 GPa
Tensile strain to failure	1.4~1.5

糸繊維を不融化处理，焼成して製造される。この繊維は 1 623 K の高温まで非晶質構造を維持し，耐熱性に優れ，結節強度が高いことから平織，朱子織，3次元織物などの種々の織物に加工することができる可とう性をもった連続無機繊維である<sup>2)</sup>。

## 2.2 Al との適合性

Si-Ti-C-O 繊維と Al との適合性の評価は次のようにして行った。すなわち， $6.6 \times 10^{-3}$  Pa の真空中に加熱してある 943 K の熔融 Al 中に繊維を所定の時間浸漬させ，熔融 Al から繊維を引き上げ後 10% HCl 水溶液中で Al を溶解除去し，繊維の引張強さを測定し，相対強度（浸漬繊維強度/浸漬前繊維強度）から適合性を評価した。繊維の引張試験は，一本の繊維の両端を方眼紙の間にのりで貼りつけ固定して行った。試験本数は 40~50 本とした。ゲージ長さは引張強さがゲージ長に影響されずほぼ一定となる 25 mm とした。Al としては工業用純 Al A1070 (Al : 99.85%, Si : 0.04%, Fe : 0.11%) と 6061 (Cu : 0.2%, Si : 0.53%, Mn : 0.04%, Mg : 0.86%) を用いた。

## 2.3 FRM の製造

アルミニウム複合材料（以下 FRM と略す）の製造は宇部興産製たて型スクイズキャストマシン VSC250T を用いて行った。強化繊維としては，Si-Ti-C-O 繊維および Si-Ti-C-O 繊維と SiC 粒子のハイブリッド体を用いた。後者はマトリックス中に繊維を均一分散させるため，Si-Ti-C-O 繊維の表面に β-SiC 粒子（平均粒径約 0.27 μm）を数 vol% 付着させたもので，Photo. 1 にその SEM 写真を示す。マトリックスには A1070 を用いた。FRM の製造は，一方向に整えた繊維容積率約 40~60% の繊維成形体を 923 K に 1.8 ks 加熱後，金型キャビティー内に設置し，上下

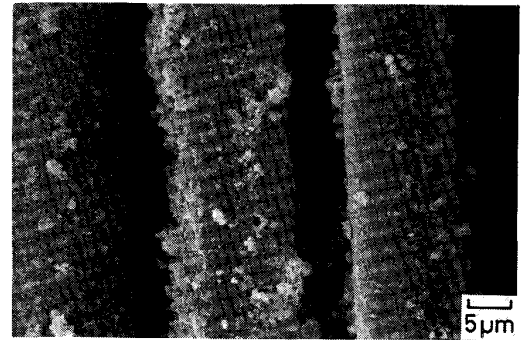


Photo. 1. Scanning electron micrograph of Si-Ti-C-O fiber / SiC powder hybrid fiber bundle.

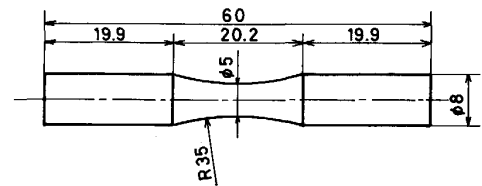


Fig. 1. Configuration of rotating flexural fatigue test specimen.

金型を閉じた後，1 053 K に保持してある熔融 Al を圧入して行った。その時の加圧力は 98 MPa，加圧時間は 40 s とした。製造した FRM の形状は長さ 100×幅 60×厚さ 5 mm の板状と 12 φ×120 mm の丸棒の 2 種類とした。

## 2.4 機械的性質

機械的性質の測定は，引張強さ以外は繊維容積率約 55% の FRM で行った。

曲げ試験は 3 点曲げ試験法にて行い，試験片は長さ 40 mm×幅 10 mm×厚さ 2 mm の板状試験片で，支点間距離は 30 mm，クロスヘッド速度は  $8.3 \times 10^{-3}$  mm/s とした。試験温度は室温，473 K，573 K，673 K とし，試験は大気中で行った。曲げ強さは繊維平行方向（以下 L 方向とする）と繊維直角方向（以下 T 方向とする）について測定した。

FRM の熱的安定性は，大気中にて 623 K に所定の時間加熱保持した FRM を空冷後，室温にて 3 点曲げ試験を行い曲げ強さから評価した。

疲労試験は容量 1.5 kg·m の小野式回転曲げ疲労試験機を用いて室温大気中にて回転速度 2 930 rpm で行った。Fig. 1 に試験片の寸法形状を示す。

衝撃試験は，容量 5 kg·m の計装化シャルピー試験機を用いて，77 K から 673 K の温度範囲で行った。試験片は JIS 3 号試験片を用い試験片の長手方向を繊維方向とした。

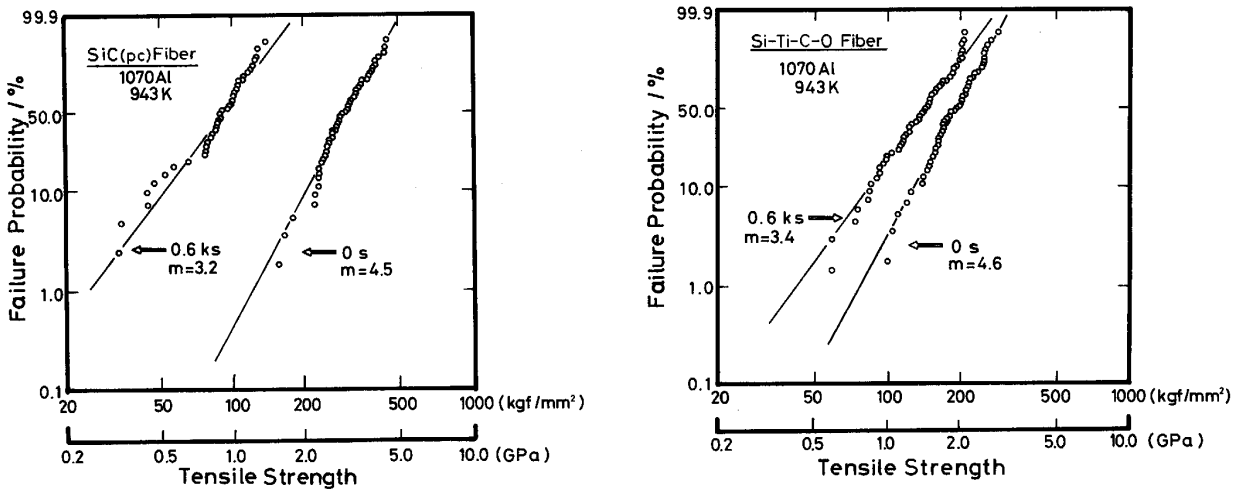


Fig. 2. Changes in relation between failure probability and tensile strength of Si-Ti-C-O and SiC<sub>(pc)</sub> fiber before and after immersion test.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 繊維と Al との適合性

Si-Ti-C-O 繊維および SiC<sub>(pc)</sub> 繊維を 943 K の熔融 Al に 0.6 ks 浸漬した後の繊維引張強さと浸漬前の引張強さのワイブルプロットを Fig. 2 に示す。いずれの繊維においても浸漬後引張強さの低下が見られるが、Si-Ti-C-O 繊維の方の低下量が少ない。ワイブル係数は、浸漬後いくぶん小さくなる傾向がある。Fig. 3 には破壊確率 50% を平均強度としたときの相対強度と浸漬時間との関係を A1070 と 6061 の場合について示す。いずれの場合においても Si-Ti-C-O 繊維の方が相対強度は高いが、6061 では 1070 より低い相対強度となっている。これは合金中の Mg が原因と考えられる。Photo. 2 に 943 K の熔融 Al に 0.6 ks 浸漬した後の Si-Ti-C-O 繊維と SiC<sub>(pc)</sub> 繊維の表面の SEM 像を示す。Ti の入っていない SiC<sub>(pc)</sub> 繊維では表面に反応の痕跡を示す凹凸が多数認められ、とくに 6061 の方はかなり激しく反応しているのがわかる。これに対して Si-Ti-C-O 繊維ではいずれのマトリックスにおいても SEM 観察の範囲では反応の痕跡は認められず、Ti 添加により Al との反応がかなり抑制されることがわかる。

#### 3.2 常温における曲げ強さ、引張強さ

Photo. 3 に高圧鋳造法で得られた FRM の T 方向断面組織を示す。(a) は Si-Ti-C-O 繊維のみの結果で (b) はハイブリッド複合材の結果である。β-SiC 粒子を含まない Si-Ti-C-O 繊維のみの場合は、繊維同士が接触し繊維が不均一に分布しているのに対して、ハイブリッド複合材の場合は繊維同士の接触がまったくなく、繊維

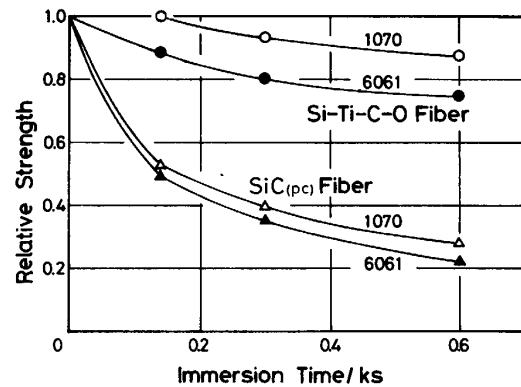


Fig. 3. Changes in relative strength of Si-Ti-C-O and SiC<sub>(pc)</sub> fiber with immersion time in molten pure aluminium and 6061 aluminium alloy.

が均一に分散している。これは Photo. 1 に示すように繊維表面に β-SiC 粒子が付着しているため、繊維成形体の状態で繊維同士の接触がなく適度な間隔が存在し、そのため Al 溶湯が浸透しやすくなるものと考えられる。

Fig. 4 はハイブリッド FRM と Si-Ti-C-O 繊維で強化した FRM の室温における曲げ強さを比較した図である。繊維の均一分散が得られるハイブリッド FRM の方が、L 方向、T 方向ともに曲げ強さが高く、バランスの良い性能が得られる。特に T 方向の曲げ強さは、高弾性タイプの炭素繊維 (M40) で強化した M40/Al 合金で 40~50 MPa<sup>3)</sup> であり、その他の無機繊維においても 90~190 MPa<sup>4)</sup> であることを考えるとハイブリッド FRM の T 方向の曲げ強さ、300 MPa はかなり優れた値といえる。

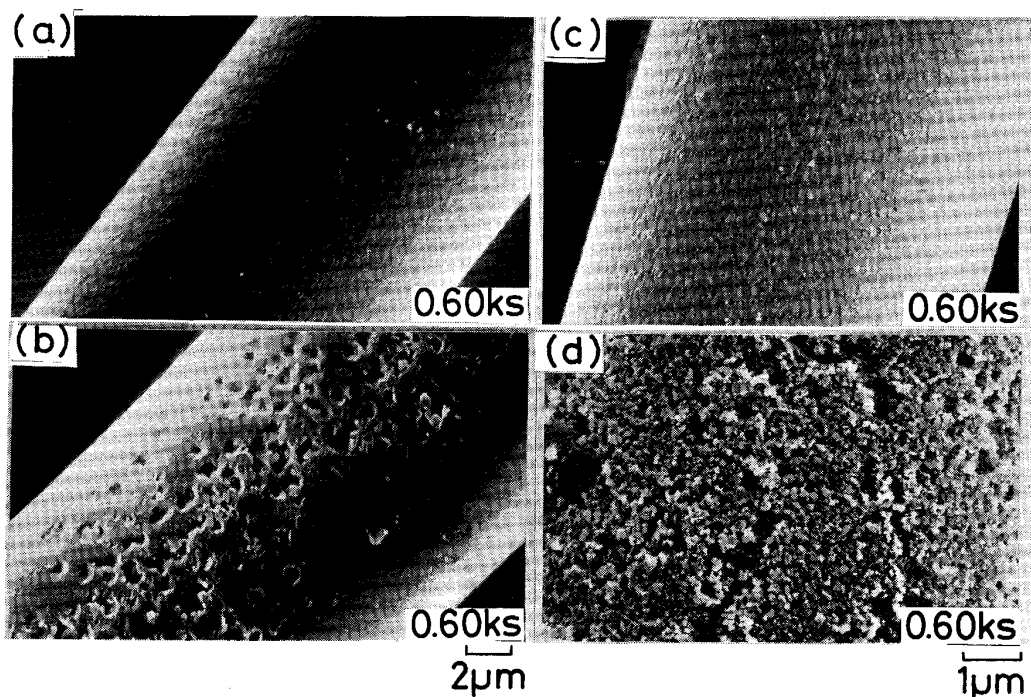


Photo. 2. Scanning electron micrographs showing changes in surfaces of Si-Ti-C-O ((a), (c)) and SiC<sub>(pc)</sub> ((b), (d)) fiber after immersion in molten pure aluminium ((a), (b)) and 6061 aluminium alloy ((c), (d)).

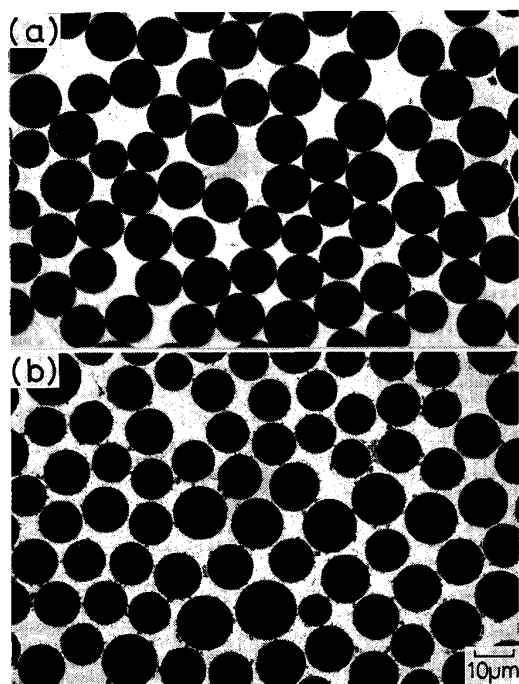


Photo. 3. Optical micrographs of transverse cross section of Si-Ti-C-O fiber reinforced aluminium and Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite.

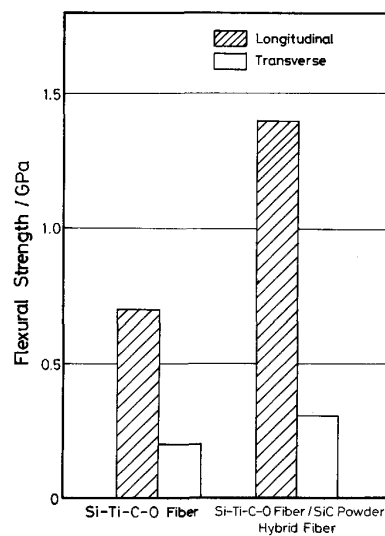


Fig. 4. Comparison of flexural strength between Si-Ti-C-O fiber and Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite.

*L* 方向, *T* 方向の曲げ試験で得られた破面の SEM 写真と破壊過程の模式図を Photo. 4, Photo. 5 に示す. *L* 方向の破面において, Si-Ti-C-O 繊維のみで強化したものは比較的平坦な領域同士がつながっているような破面を呈している. これは, 製造時マトリックス Al が浸透せず, 繊維同士が接触しているところが欠陥となり,

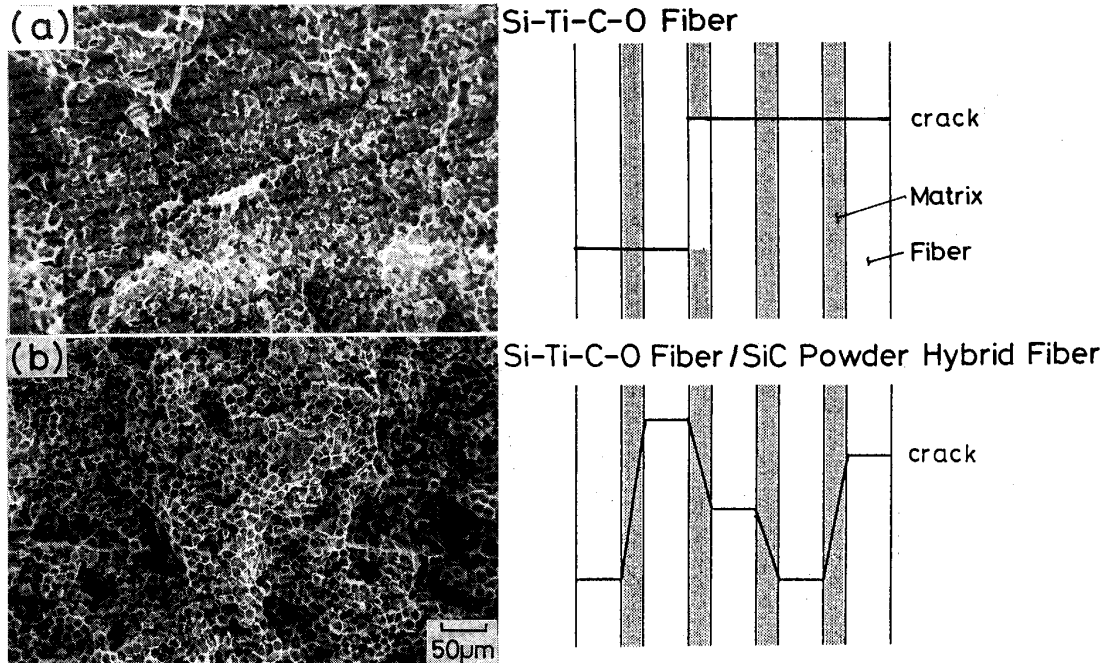
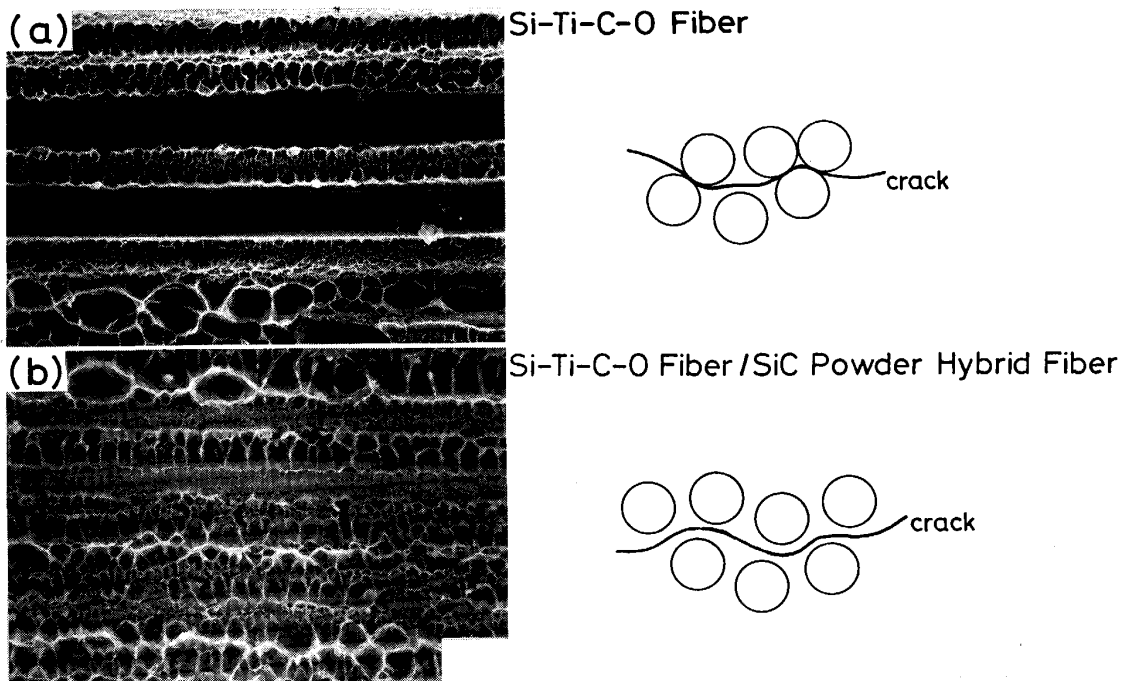


Photo. 4. SEM fractographs of longitudinal flexural test of Si-Ti-C-O fiber and Si-Ti-C-O fiber / SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite.



(a) Si-Ti-C-O fiber reinforced aluminium composite  
 (b) Si-Ti-C-O fiber / SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite

Photo. 5. SEM fractograph of transverse flexural tested specimen and schematic illustration of fracture process.

欠陥と欠陥の間に低応力で破壊が進行したため、このような破面になったものと考えられる。一方、ハイブリッド FRM は、繊維の周りにマトリックス Al がよく浸透

しており、前述したような欠陥が存在しないため FRM は高応力まで耐え、高応力下で繊維が破壊するとそれが結合するような形で破壊が進行し、そのため破面には織

維一本一本に対応するようなマイクロの凹凸が多く観察されるものと考えられる。

T方向の破面では、ハイブリッドFRMの場合、材料が延性破壊したことを示すディンプルパターンが全面に見られ、破壊が繊維とマトリックスの界面ではなく、マトリックスで発生していることがわかる。一方Si-Ti-C-O繊維のみの場合は、破面に繊維表面が露出しているところとディンプルパターンが見られるところが混在している。繊維間にAlが十分浸透したところはディンプルパターンを示し、Alが十分浸透していないところは繊維表面が露出していると考えられ、Photo. 5に示すような破壊過程が考えられる。砥綿ら<sup>5)</sup>もSiC<sub>(pc)</sub>繊維/SiC粒子のハイブリッドFRMで同様の結果を報告している。

一般に連続繊維で一方向強化したFRMは、L方向には強いが、T方向に弱い。これは強化繊維とマトリックスの界面の結合力が弱く、破壊が界面から発生するためである。ところがハイブリッドFRMでは破壊が界面ではなくマトリックスで発生しており、このことは、Si-Ti-C-O繊維がアルミニウムとの適合性に優れているため、マトリックスと繊維の間に強い結合力が得られていることを示している。

Fig. 5にハイブリッドFRMの引張強さと繊維容積率V<sub>f</sub>との関係を示す。FRMから抽出した繊維の引張強さは約2.4 GPaで、複合化前よりいくぶん強度低下が認められる。抽出繊維の引張強さをを用いて次式の複合則により計算した引張強さσ<sub>B</sub>とそれの90%の直線を図に示してある。

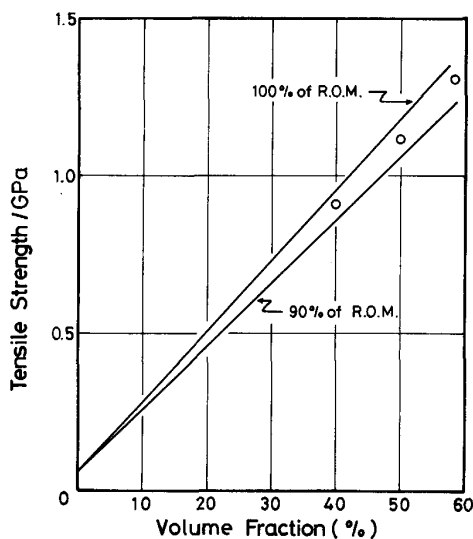


Fig. 5. Comparison of experimental tensile strength with theoretical tensile strength estimated from the rule of mixture.

$$\sigma_B = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m(1 - V_f) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、σ<sub>f</sub>は抽出繊維の引張強さ、V<sub>f</sub>は繊維容積率、σ<sub>m</sub>はマトリックスの破断応力である。図から本研究で得られたFRMの引張強さは、複合則から得られる理論値の90%以上の値を示していることがわかる。

3.3 曲げ強さの温度依存性

Fig. 6にハイブリッドFRMのL方向、T方向の曲げ強さの温度依存性を示す。L方向の曲げ強さは室温で1.4 GPaの値を示し、573 Kまで1.13 GPa以上の高い強度を保持しているが、673 Kでは0.74 GPaに低下している。Fig. 7に各試験温度における曲げ試験のクロスヘッド変位と荷重との関係を示す。室温(293 K)から573 Kまではクロスヘッド変位とともに荷重がほぼ直線的に増加しているのに対して、673 Kでは約0.5 kNの低荷重付近から両者の関係が直線から大きく偏奇し、FRMの塑性変形が大きくなってくる。このように

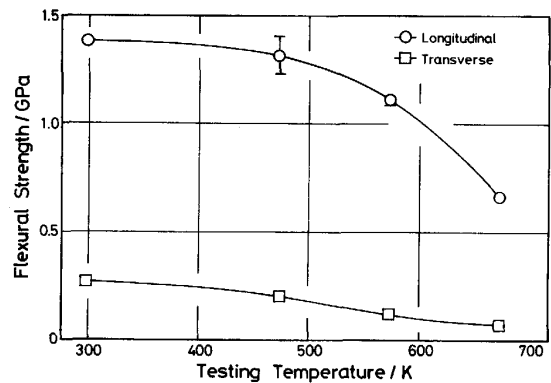


Fig. 6. Temperature dependence of flexural strength of Si-Ti-C-O fiber / SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium.

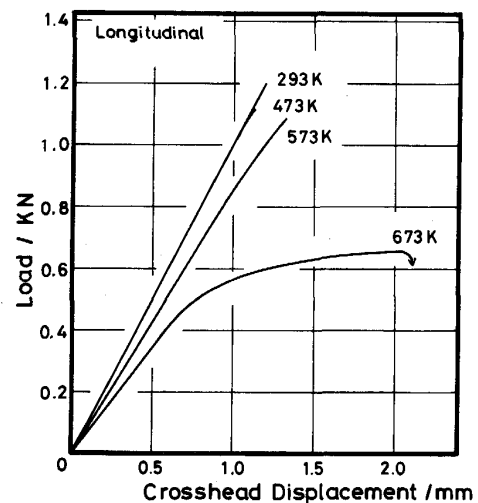


Fig. 7. Typical load-displacement curves at various flexural testing temperature.

ハイブリッド FRM の曲げ変形および破壊挙動は試験温度によりかなり異なる。すなわち室温においては高強度が得られるが、破壊は弾性変形後ほとんど塑性変形を伴わず起こり脆性的である。温度が高くなりマトリックスが軟化しはじめると、わずかの塑性変形の後に破壊が起こり、さらに 673 K のような高温になりマトリックスの軟化が激しくなると層間せん断変形が起こるようになってくる。したがって、層間せん断変形が現れるような高温での曲げ強さはマトリックスの高温強さに依存し、1070 マトリックスでは低い値となったものと考えられる。一方、 $T$  方向の曲げ強さは温度の上昇とともに減少する。Photo. 5 に示す室温の曲げ破面からわかるように、破壊はマトリックス中で発生しているため、 $T$  方向の曲げ強さもマトリックスの高温強度に大きく影響され、図のような温度依存性を示したものと考えられる。

### 3.4 FRM の熱的安定性

Fig. 8 はハイブリッド FRM を 623 K に所定の時間加熱した後の室温曲げ強さと加熱時間との関係を示す。加熱時間 0.36 Ms で 0.1 GPa 前後の強度低下が認められるが、その後の加熱時間では 1.44 Ms までほとんど強度低下が認められない。FRM の組織においても光顕観察、SEM 観察で 1.44 Ms まで変化は認められなかった。

次に FRM を所定の加熱処理後、10% HCl 水溶液でマトリックス Al を溶解し抽出した繊維の引張強さと加熱時間との関係を Fig. 9 に示す。図には As received 状態の繊維強度も示してある。FRM の製造過程で繊維強度に約 300 MPa 程度の低下が見られる。0.36 Ms の加熱処理で繊維強度にわずかの低下が見られるが、その後 1.44 Ms までほとんど変化がない。また抽出した

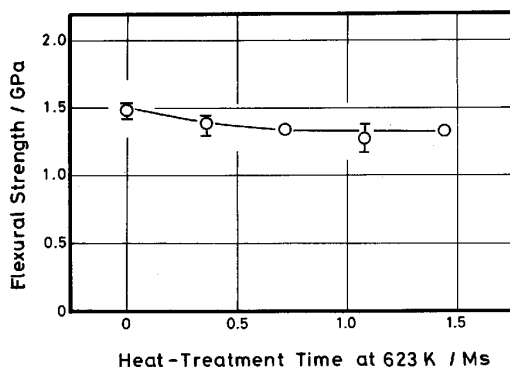


Fig. 8. Changes in longitudinal flexural strength of Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite at room temperature after heat treatment at 623K for 1.44 Ms.

繊維の SEM 観察においても反応痕などは観察されなかった。以上のことより、Si-Ti-C-O 繊維で強化した FRM は 623 K の高温においても熱的に安定しているといえる。なお、加熱時間 0.36 Ms での FRM の曲げ強さの低下は抽出繊維の強度低下から予想される値より大きく、これは FRM の製造時導入されたマトリックスの高転位密度組織の回復、消滅や残留応力の低下などが原因と考えられる。

### 3.5 疲労特性

ハイブリッド FRM の回転曲げ疲労試験結果を Fig. 10 に示す。比較のため Al 合金 6061-T6 の S-N 曲線も示してある。疲労強度は 6061-T6 合金が約 120 MPa であるのに対して、ハイブリッド繊維で強化した FRM は約 370 MPa で約 3 倍の高い値を示している。

### 3.6 衝撃特性

Fig. 11 に計装化シャルピー衝撃試験機で測定した荷重変位曲線を室温と 573 K について示す。図から室温

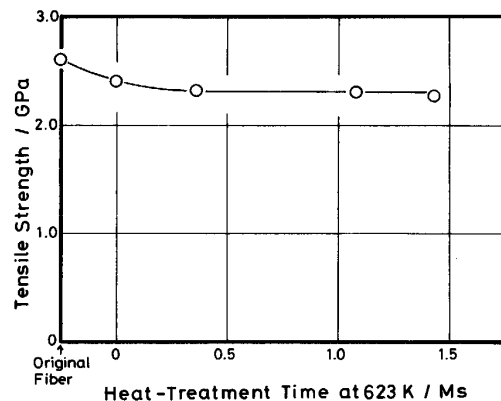


Fig. 9. Changes in tensile strength of Si-Ti-C-O fiber extracted from FRM after heat treatment at 623K for 1.44 Ms.

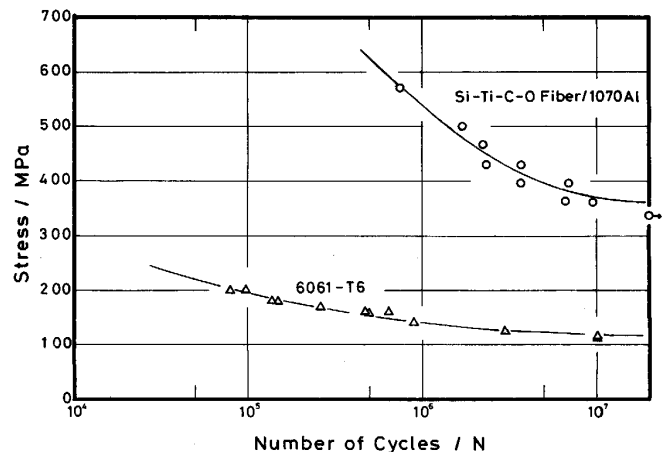


Fig. 10. S-N curve of Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite.

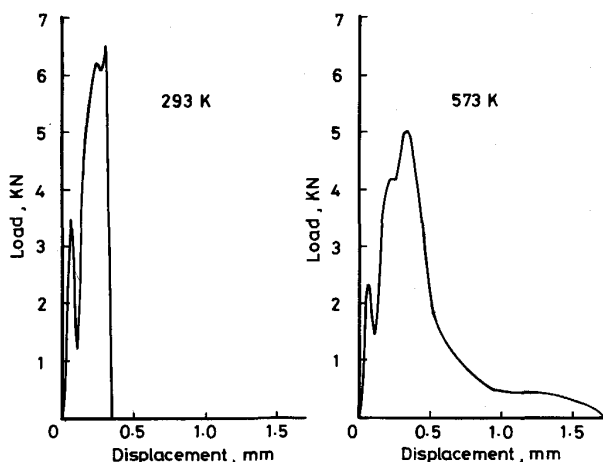


Fig. 11. Typical load-displacement curves of impact test of Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite.

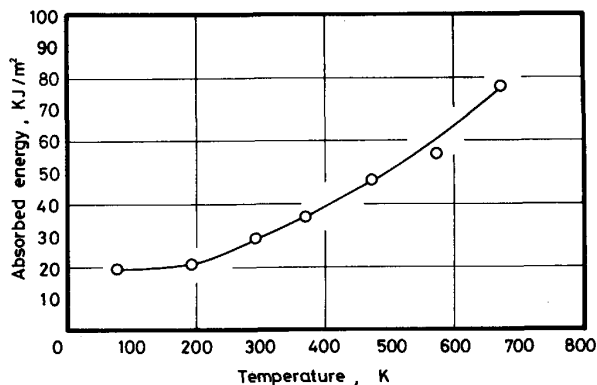


Fig. 12. Temperature dependence of absorbed energy of Si-Ti-C-O fiber/SiC powder hybrid fiber reinforced aluminium composite.

においては吸収エネルギーのほとんどがクラック発生に費やされているのに対して、573 Kではクラックの伝播に費やされるエネルギーが増大し、吸収エネルギーそのものも大きくなることからわかる。吸収エネルギーの温度依存性を Fig. 12 に示す。室温以下液体窒素温度までは吸収エネルギーの温度依存性はそれほど大きくないが、室温以上では試験温度の上昇とともに吸収エネルギーも増大する。室温における吸収エネルギーは片状黒鉛鋳鉄や急冷凝固 Al 材<sup>6)</sup>などの実用構造材料と近い値を示している。

#### 4. 結 言

近年新しい連続無機繊維として開発された Si-Ti-C-O 繊維の FRM への適用の可能性を明らかにするため、溶融 Al との適合性および高圧鋳造法で製造した FRM の機械的性質について調べ、以下に示す知見を得た。

(1) Si-Ti-C-O 繊維は、A1070, 6061 の溶融 Al 中での反応劣化が少なく、Al との適合性に優れた繊維といえる。

(2) Si-Ti-C-O 繊維/SiC 粒子のハイブリッド FRM では室温の曲げ強さが *L* 方向において 1.4 GPa, *T* 方向において 0.3 GPa の優れた機械的性質が得られた。

(3) ハイブリッド FRM の *T* 方向の曲げ破壊は繊維とマトリックスの界面ではなく、マトリックス中で起こり、破面には全面にディンプルパターンが見られる。

(4) ハイブリッド FRM は、573 K まで 1.13 GPa の高い曲げ強度を有する。さらに 623 K での長時間加熱後も室温強度の低下がなく、熱的安定性に優れた FRM といえる。

(5) 回転曲げ疲労強度は約 370 MPa で、これは一般構造材料 6061-T6Al 合金の約 3 倍の値である。

(6) 衝撃吸収エネルギーは温度が高いほど大きい。常温では吸収エネルギーのほとんどがクラック発生に費やされるが、高温になるとクラック伝播に費やされるエネルギーが増大する。

終わりにあたり、実験に協力された松永賢二、砂川強志に感謝致します。

#### 文 献

- 1) T. YAMAMURA: Polymer Preprints, 25 (1984), p. 8 [Amer. Soc.]
- 2) T. YAMAMURA, Y. WAKU, T. ISHIKAWA, T. YAMAMOTO, M. SHIBUYA, M. SUZUKI, T. NISHI and T. NAGASAWA: Proc. of the 8th Inter. Conf. of SAMPE European Chapter (1987), p. 19
- 3) 北村 厚: 日経メカニカル (1985) 186, p. 150
- 4) 森田幹郎, 柏谷英夫: 第 33 回材料強度と破壊国内シンポジウム, 33 (1988), p. 75
- 5) S. TOWATA and S. YAMADA: Proc. of the Third Japan-U. S. Conf. on Composite Materials (1986), p. 497
- 6) 渋谷和久, 山内重徳: 住友軽金属技報, 27 (1986), p. 148