

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維強化アルミニウム複合材料の開発研究Development of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber reinforced Aluminum composite materials

松 木 理 悌\*・大 蔵 明 光\*\*

Michiyasu MATSUKI and Akimitsu OKURA

## 1. はじめに

金属基複合材料の中でも繊維強化金属系複合材料は次世代の機能材料として期待されている。その主たる理由はFRPでは得られない剛性が理論的に予測されるからである。

特に日本においては世界にさきがけて開発された、金属基複合材用強化繊維として有望なSiC繊維、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維、それに炭素繊維を有している。しかし複合材料に関する製造技術は種々試みられているが、西欧におくれること約20年であり、その技術的確立が急務とされている。<sup>1),2)</sup>

本研究では固相-固相拡散法による $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維強化複合材料の製造とその材料特性を調査し、実用化のための諸問題を明らかにすることを目的とした。

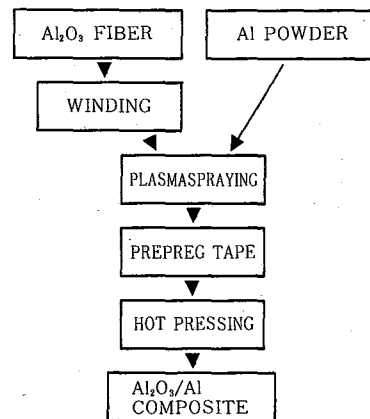
使用した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維は製造過程で約15%のSiO<sub>2</sub>を含有しているので、<sup>3)</sup>複合材料製造時にこのSiO<sub>2</sub>がどのような挙動を示すかに重点をおき研究調査した。

## 2. 実験方法

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維強化アルミニウム複合材の製造はプラズマスプレー・ホットプレス法で実施した、この概要を図1に示す。<sup>4)</sup>

使用したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維はポリアルミノキサンを有機溶媒に溶かし、紡糸後焼成し製造したものである。<sup>5)</sup>この繊維の構造は $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維超微細結晶が凝集した85Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~15SiO<sub>2</sub>の連続繊維で平均径10 $\mu$ m、実際にはこの繊維が400本の束で供給される。この繊維の特徴は強度：250kg/mm<sup>2</sup>、弾性率：25,000kg/mm<sup>2</sup>、耐熱温度：1300°Cであり、特に表面の活性が高い。それは $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造がスピネルに似ているがAlが不足した格子点をもつ、ここが活性点となるため金属などなじみやすく接着性もよい。

このような繊維を開織し、幅15cm、径70cmのドラ

Fig. 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al fabrication process

ムに均一に巻き付け、そしてプラズマスプレー法によってアルミニウムを溶射する。

溶射アルミニウム粉末の化学成分を表1に示した。V<sub>2</sub>の調整はアルミニウム粉末の供給速度によって制御した。ホットプレスの条件を表2に示す。

最終試料の形状は60mm×30mm×3mmである。この試料を長さ：50mm、幅：4mm、厚さ：3mmに成形し、三点曲げ試験をおこなった。

## 3. 結果および考察

3-1  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alの強度

図2,3にホットプレスの条件と曲げ強度プレス温度と強度の関係を、また試料の見掛け密度と曲げ強度の関係を図4に示した。

これらの結果から次のようなことがわかる。温度に関しては高温で製造するほど高強度が得られるが、875K以上では強度の増加は認められない、また加圧力に関しては高圧で製造するほど高強度が得られるが、100MPa以上にしてもそれ以上の効果はみられないことがわかる。なお加圧時間は強度にあまり影響しないが、1000sで最高強度を示した。すなわち $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維強化アルミニウム複合材の製造時における、温度、加圧力の上限が示

\* 東レ株式会社

\*\* 東京大学生産技術研究所 複合材料技術センター

研究速報

Table 1 Chemical composition of plusuma spraying powder

Temperature (K)	775, 825, 875, 900
Pressur (MPa)	50, 100, 150
Time (s)	1000, 2000, 4000

Table 2 Hot press condition

Composition	wt %
Al	bal.
Fe	0.11
Si	0.062
Cu	0.01
Mg	0.01

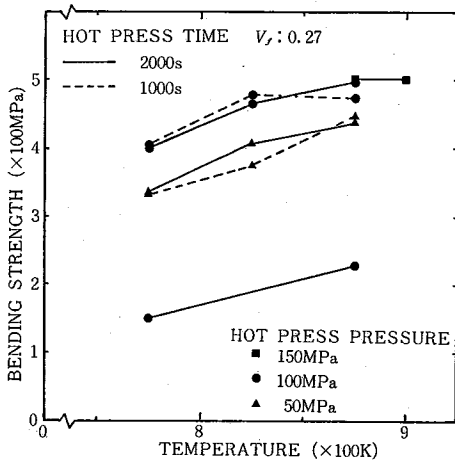


Fig. 2 Relation between hot press condition and bending strength

されたことになる。

また試料の見掛け密度の増加にともない曲げ強度も増加する、正の相関性があることもわかる。

図5は  $V_f$  と曲げ強度の関係を示したものであるが、本実験の範囲ではほぼ直線的に  $V_f$  の増加とともに強度も増加している。しかし長繊維強化の効果は予測値以下である。

3-2 組織観察

試料断面を研究後光顕により観察し、また破断面はSEMによって顕視した。

比較的高強度を示す試料断面の観察では繊維の周囲にアルミニウムがよく回り込み、繊維-マトリックス界面の接着は良好であることを示している(写真1参照)。

したがって現在の製造設定条件で十分目的を達し得ることを示唆している。

高強度を示さなかった試料内部にはアルミニウム回り

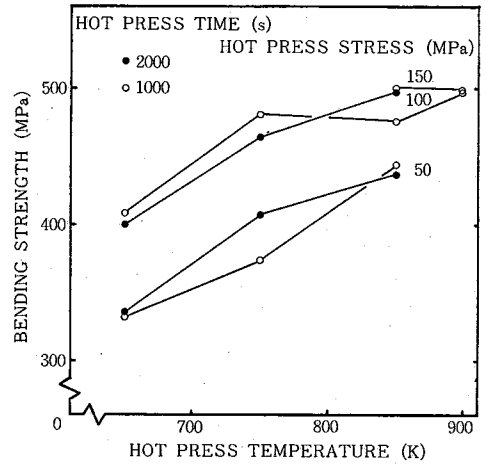


Fig. 3 Relation between hot press temperature and bending strength

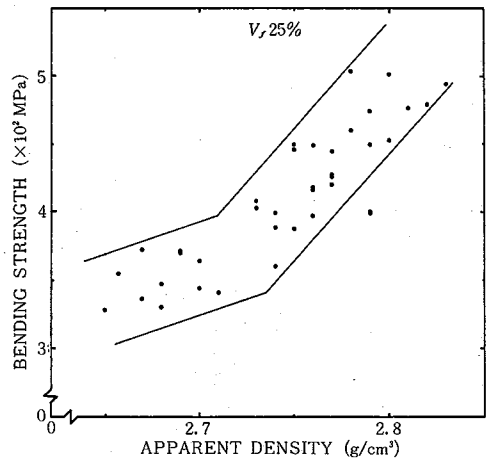


Fig. 4 Relation between apparent density and bending strength

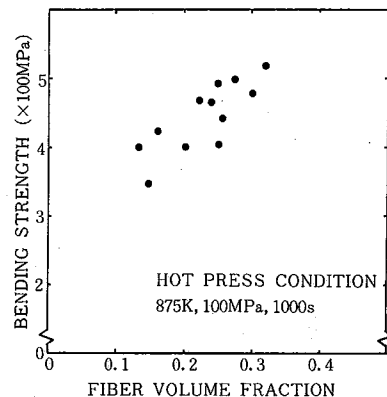


Fig. 5 Relation between bending strength and fiber volume fraction

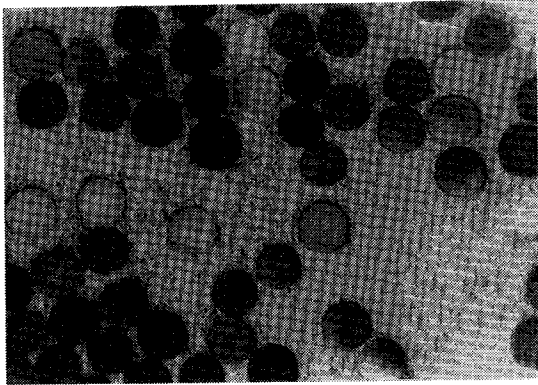


photo.1  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers incorporated in an Al-matrix by hot press method.  
Microstructure of some multilayer panels (X 1000)

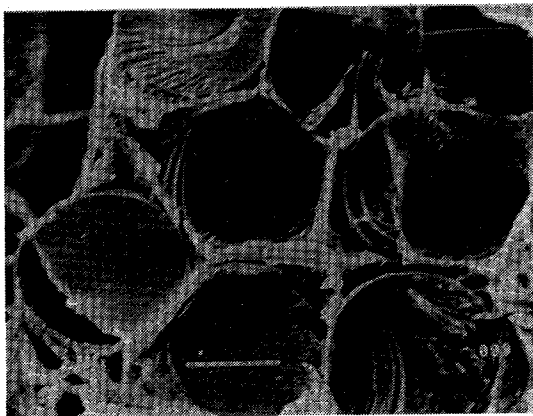


photo.2 Rupture structure by SEM

込み不十分な箇所が存在した。特に繊維の開織が不良で数 10 本の繊維束が存在する箇所にはアルミニウムが回り込まず、空孔がみられた、この微小空孔が強度試験時の応力集中の原因となり低強度を示したものと考えられる。

また SEM による破断面観察の結果では (写真 2 参照)、繊維の引抜けもみられず接着のよいことがわかる。またマトリックスの層間剪断もまったくみられないが、マトリックスがネック状を呈し破断している様子がわかる。これらの結果からみて、この系の複合材料の破壊はまず繊維の脆性破壊で始まり、全体的には劈壊破面を呈する、しかしマトリックスの廻り込みがなく繊維束のまま存在するところには大きな界面亀裂が確認された。このように束で存在する繊維はホットプレスの際互いに接触し、表面損傷を受け、加圧力が大きいと破断に至る場合もあるので初期のプリホーム化の時点で十分注意する必要がある。

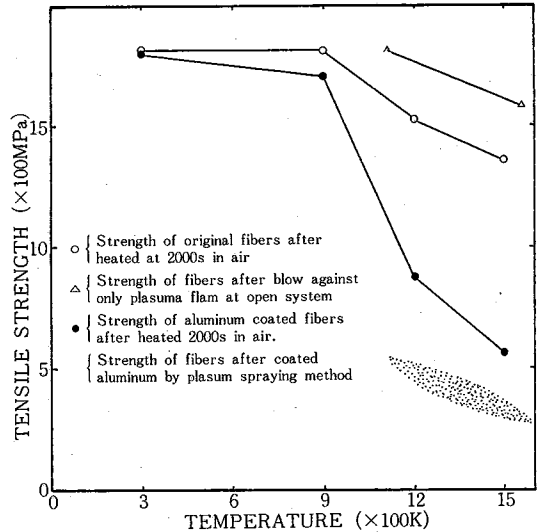


Fig. 6 Relation between heating condition and fibers tensile strength

### 3-3 複合材製造過程における繊維の強度

$V_f$  の増加とともに強度を増すのが複合材の特徴であるが実際には予測どおり強度が伸びないので、製造初期から最終試料まで、各段階における繊維の強度挙動を調べた。プリフォームおよび複合材からの繊維は 2.2 N HCl 溶液でマトリックスを溶出し、それぞれ取り出した後強度測定をおこなった。

図 6 は種々の条件で熱処理した繊維の引張り強度も示したものである。供給されたままの繊維は 600°C までは 200 s (約 30 分) 加熱してもほとんど強度に変化がない、しかし 600°C 以上になると強度は低下し、1200°C では約 70% の値になる、またアルミニウム蒸着繊維は 600°C 以上の温度で急激な強度低下を示し、1200°C では約 50 数  $\text{kg}/\text{mm}^2$  まで下がる。このように加熱時間が長い場合、また加熱温度が高いと繊維強度が低下する、この原因を明らかにするためにそれぞれの繊維表面を SEM によって観察した、その結果を写真 3 に示した。

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維の強度低下についてはいくつかの原因が考えられる。たとえば 1) 熱的衝撃、2) 機械的衝撃、3)  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  の転移、4) 繊維中の  $\text{SiO}_2$  と Al の化学反応である。次にこれらについて若干検討してみる。

熱的衝撃に関しては図 5 に示したように 1500 K で 10% 程度の強度低下がおこるのみであり、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  製造時の温度から考えてほとんど熱衝撃の影響はないと言える。2) の機械的衝撃であるが、繊維への被覆は熔融アルミニウムであることから問題はないであろう、3) の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒の粗大化に関しては一般に  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  は 1270 K で  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  に転移し結晶粒が粗大化して脆化するこ

## 研 究 速 報

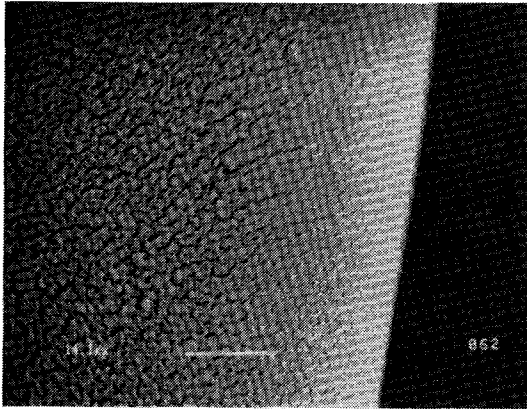


photo.3 Microstructure of  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber surface after removal of coated al. (Annering temp.:  $600^\circ\text{C}$ , time: 2000 s)

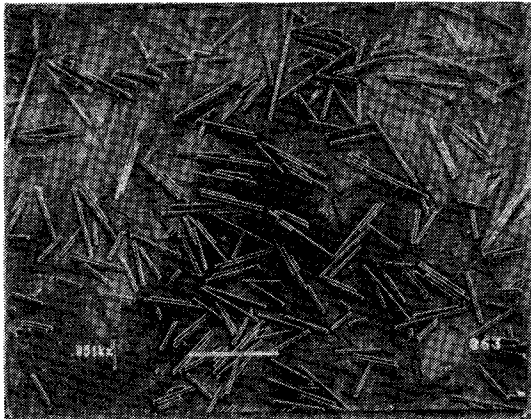


photo.4 The fiber in composite which is removed Al with a solution of HCl

とが知られている。しかし本繊維のように  $\text{SiO}_2$  が存在すると  $1270\text{ K}$  でようやく  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  になり、 $1570\text{ K}$  で  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  に転移する、したがってこの結晶粒粗大化の影響は温度が低くても長時間加熱によって生ずる可能性がある、写真に示す表面の凸起部は粗大化に起因することも考えられる。界面の反応に関しては、プラズマプレー後のプリフォームを  $\text{HCl}$  で溶かし、この溶出液中の  $\text{Fe}$ 、 $\text{Si}$  濃度を原子吸光分析で調べ、両者の比率の差から判断した、その結果アルミニウム箔のみでは  $22/100 = \text{Si}/\text{Fe}$  であるのに対して、プリフォームからの溶出液では  $25/100 = \text{Si}/\text{Fe}$  を示し、明らかに  $\text{Si}$  の多いことがわかった。この現象は  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維中に含有されている約  $15\%$  の  $\text{SiO}_2$  が液相アルミニウムの溶射によって一部還元されたと考えるのが妥当である。すなわち繊維-マトリックス界面で、 $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}^{(6,7)}$  の反応により  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維が損傷を受けたことになる。SEM に

よる写真はそれを裏付けている。

写真4に示すように複合材料中から溶出した  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維は、ホットプレスの過程で短繊維化していることがわかった。

そこで短繊維複合則の適用による強度を評価してみる。短繊維複合則は次式で与えられる。<sup>8),9)</sup>

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f (1 - l_c/2l) + \sigma_m (1 - V_f)$$

$\sigma_c$ : 複合材料の強度,  $\sigma_f$ ,  $\sigma_m$ : 使用繊維強度とマトリックスの強度,  $V_f$ : 体積含有率,  $l$ : 繊維長さ,  $l_c$ : 臨界繊維長さ。

炭素繊維強化複合材料の曲げ強度と引張強度の相関性から、 $\sigma_{cb} = \sigma_c / 0.7$  ( $\sigma_{cb}$ : 曲げ強度) となるのでこの関係を使い、繊維の多くが破断したと仮定し、この短繊維の強度は初期強度を持っているとすると、

$l_c = 0.175\text{ mm}$ , 平均長さ  $l = 0.2\text{ mm}$ ,  $V_f = 0.27$  をそれぞれ代入して理論計算をすると  $557\text{ MPa}$  となり、実験値の最高強度を  $500\text{ MPa}$  にかなり近い値を示すことが理解できる。

以上の結果は多くの仮定をおいて評価したが、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維とアルミニウムマトリックスの界面における接着は良好であるとする製造過程の繊維の損傷を抑制することが最も重要であることがわかる。

## 4. ま と め

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維強化アルミニウム複合材料の製造にプラズマプレー法、ホットプレス法の組合せ方法の適用を試み、次のような結果を得た。

- 1) この組合せ法によって  $V_f 15 \sim 30\%$  の範囲の複合材は容易に製造できる。
- 2)  $875\text{ K}$ ,  $1000\text{ MPa}$ ,  $1000\text{ s}$  の条件で最高曲げ強度、 $500\text{ MPa}$  ( $V_f: 27\%$ ) が得られる。
- 3)  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  繊維中の  $\text{SiO}_2$  は  $900\text{ K}$  近傍でアルミニウムと反応し、急激な強度低下を示す。この反応により生じた繊維表面欠陥がホットプレス時の加圧によって破断し短繊維化する。  
(1984年5月28日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 林毅: 複合材料工学, 日科技連 (1971) 4
- 2) W. H. Sutton: AIAA 9 (1966) 46
- 3) 安部康明ほか: 日本複合材料学会誌, 6, 89 (1980) 16
- 4) 松木理徳: 東京大学修士論文
- 5) 藤村和稔ほか: 住友化学, 特 1971-1, 1, (1979)
- 6) D. Cratchley et al: Ceramic Bulletin 46, 191 (1967)
- 7) A. A. Baker et al: Glass technology 9, 36, (1968)
- 8) A. Kelly et al: High strength materials, John Wiley & sons (1965) 578
- 9) A. Kelly et al: J. Mech. Phys. solids 13, 329 (1969)