

アルミニウム基FRMの抵抗焼結

Resistance Sintering of Aluminium-based FRM

原 善四郎*・明智 清明*

Zenshiro HARA and Kiyooki AKECHI

繊維強化金属 (FRM) の製造では、素地金属と強化繊維が十分に結合し、かつ過度に相互反応しないことが重要である。抵抗焼結法はその点を実現でき、FRM製造法として有望である。しかし繊維の均一配列など、なお問題が残っている。

高強度、高弾性率、高耐食性のボロン繊維や炭素繊維を金属に組み合わせた複合材料である繊維強化金属 (Fibre Reinforced Metal, 略称 FRM) の中で、Al基FRMは単位質量あたりの強度 (比強度) が高く、現在すでに航空機や宇宙船の構造材料として開発・利用が進んでいるが、今後は省資源・エネルギーの要請に応じて、運輸機械や高速機械の構造材としても用途が広がるものと予想されている。¹⁾

FRMの製造においては次の諸点に注意を要する。²⁾

1. 繊維とマトリックスの間に強固な結合を実現する。
2. 繊維・マトリックス間に脆弱な化合物層を形成しないこと。
3. 繊維の均一な分布と整列をはかること。
4. 繊維の諸性質の劣化をまねかないこと。
5. マトリックス内に気孔を残さないこと。

FRMの製造法としてはすでに拡散接合法、急速接合法、ロール拡散接合法などの開発が進んでいるが³⁾筆者らは抵抗焼結法に着目し、この方法によるAl-B系FRMの作成を試みている。

抵抗焼結法³⁾とは、加圧下の金属粉に直接通電し、その抵抗発熱を利用して金属粉を焼結する方法である。その特長は、

1. 短時間 (数秒間) の加圧下焼結により高密度の焼結体が得られる。
2. 在来の粉末冶金法では空气中焼結は不可能な活性金属粉でも空气中の焼結が可能である。
3. 短時間焼結であるため非平衡状態のまま焼結が可能である。

などである。最後の点を利用すれば、たとえばAl-B間に化合物を形成することなくB繊維をAlマトリックスに結合することが可能となるであろう。

本文では筆者らの研究結果を次の順序で紹介する。1. 抵抗焼結装置、2. Al粉の抵抗焼結、3. Al粉-B繊維

の抵抗焼結、4. プラズマ溶射B繊維プリプレグの抵抗焼結。

1. 抵抗焼結装置

研究に使用した抵抗焼結装置は、⁴⁾ 在来の点溶接機と同原理のもので、通電装置、加圧機構、制御装置から成る。加圧機構が大容量 (3 ton) であり、制御装置により通電シーケンスの精密制御が可能である。通電装置の主体は鉄芯入り変圧器 (2次側巻数1回; 1次側200 V, 50 Hz, 巻数52回, 6段; 容量45 kVA) である。

抵抗焼結機の上,下電極間に挿入する抵抗焼結工具は、ダイス;上,下パンチ;絶縁材から成る。パンチにはクロム銅を、絶縁材には雲母箔を用いた。

この装置で設定可能な条件は、圧力、無負荷2次電圧、電流実効値、通電時間、通電パルスセージョンの型式と周期である。焼結の進行とともに金属粉の電気抵抗は変化するから、金属粉にかかる電圧、電流も刻々変化する。電圧は極間電圧を、電流は1次電流を分流器によって分流し、それぞれ検流式オシログラフで連続的に記録する。

抵抗焼結中の金属粉の温度は、金属粉の質量、初期温度;金属の比熱、変態熱;各時刻までの入力量、放熱量から算出できる。ダイスに窓を設けて抵抗焼結中の金属粉の温度を放射温度計で実測した結果、数秒間以内の抵抗焼結では、オシログラフに記録した電流、電圧の積の積分値から求めた入力量に基づき、放熱量を無視して算出した推定温度と実測温度に大差は無かった。⁵⁾

2. Al粉の抵抗焼結

Al粉は通常、粒子の表面が絶縁性の酸化膜に覆われているから、導電性が悪く、抵抗焼結は困難であると予想された。

事実、たとえば筆者らの手元にあった噴霧Al粉 (粒度-150メッシュ、純度99.5%、製造後2.5年経過) は、そのままでは抵抗焼結機にかけても通電せず、抵抗焼結は

* 東京大学生産技術研究所 第4部

Table 1 Relationship between drying time and possibility of current flow

Isothermal drying time at 120°C in 5×10^{-3} torr (min)	Possibility of current flow
	$\left(\frac{\text{Number of specimens with current flow}}{\text{Number of total specimens}} \right)$ (%)
No drying	0
0	0
5	0
20	20
30	25
60	100
120	100

** Each condition has 4~5 specimens.

** resistance-sintering condition: no load voltage 6.9V, set up current level 64%, time 1.2 sec.

全く不可能であった。

そこで筆者らは、低真空乾燥処理および攪拌処理によって Al 粉に導電性を付与することを試みた。⁶⁾

まず上記の Al 粉を低真空乾燥器 ($\sim 5 \times 10^{-3}$ torr.) で各種時間乾燥し、抵抗焼結を行った (試料 7.5 g, 加圧通電面積 4×60 mm, 圧力 1.2 ton/cm², 無負荷 2 次電圧 6.9 V). そのさいの通電の有無を表 1 に示す。乾燥時間が長いほど通電可能の頻度が増大し、60 分以上乾燥ですべて通電し、抵抗焼結が可能となる。通電前の圧粉状態にある原料粉および 60 分乾燥粉の電気抵抗、密度比はそれぞれ $2.5 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$, 76% および $2.0 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$, 78% であった。乾燥処理だけで Al 粉の電気抵抗が 1 桁低下し、抵抗焼結が可能となる。

つぎの攪拌処理は、⁷⁾ 市販のジュース・ミキサー (容量 1 l, 内径 10~13 cm, 攪拌羽根 4 枚, 回転数 3600 rpm) に粉末 100 g を装入して行った。攪拌時間 0~8 分間の粉末を上記と同様の条件で抵抗焼結したときの電流波形を図 1 に示す。攪拌時間が長いほど電圧負荷開始後、電流が急増するまでの時間が短縮することがわかる。

攪拌 6 分間の粉末の圧縮状態での電気抵抗、密度比は $3.5 \times 10^3 \mu\Omega\text{cm}$, 76% であった。粒子の形状は原料粉では紡錘形ないし液滴形であるのに対し、攪拌処理粉では回転楕円形に変わっている。

低真空乾燥処理 60 分間の粉末、およびミキサー攪拌処理 6 分間の粉末を、各種入力条件で抵抗焼結した試験片の密度比、引張り強さ、伸び、電気抵抗を図 2 (a),(b) に示す。いずれの場合も入力 80 kVAC/g 程度で密度比が 90% 以上となり、引張り強さ 6~8 kg/mm², 電気抵抗 $10^2 \mu\Omega\text{cm}$ 程度となる。ここで入力 150 kVAC/g 以下では、入力と抵抗焼結体の諸性質との関係が乾燥、攪拌の両処理粉でほぼ同様であるのに対し、入力 150 kVAC/g 以上では差があることが注目される。すなわち、この

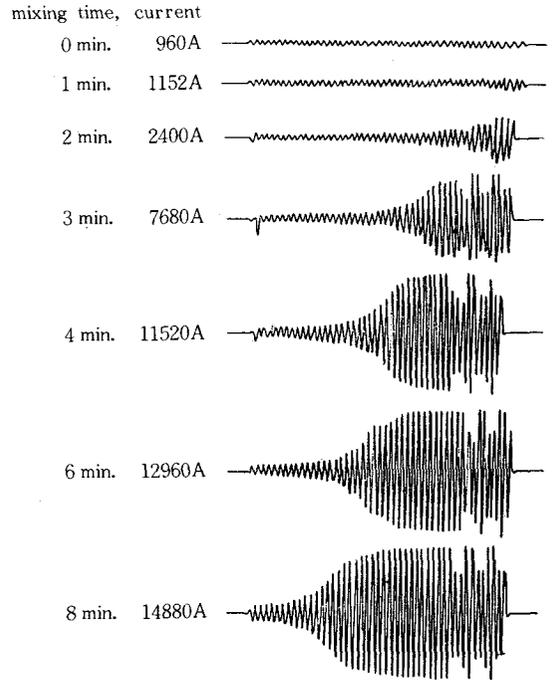


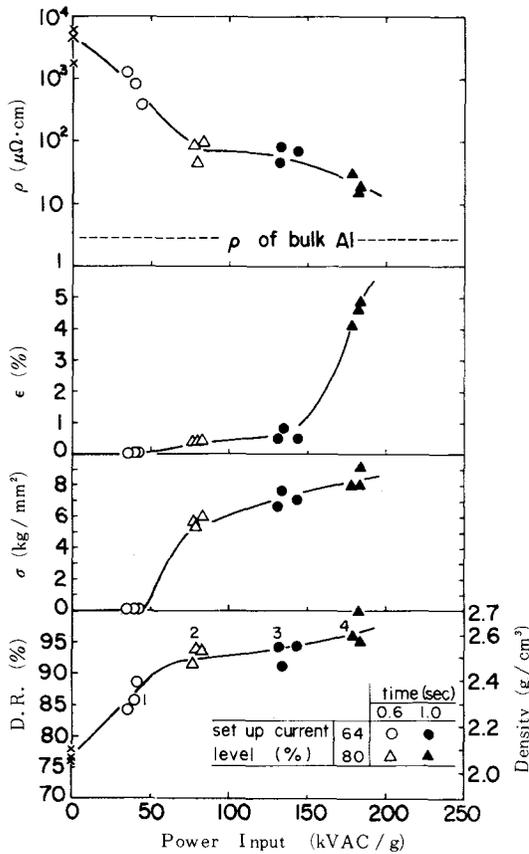
Fig. 1 Current oscillogram during resistance sintering of Al powders mixer-treated for various periods

場合、乾燥処理粉では入力とともに伸びが増大し、電気抵抗が減少するのに対し、攪拌処理粉では伸びが低下し、電気抵抗が上昇している。この差を生ずる原因は、乾燥処理粉では粒子表面の酸化膜が水分の放出により一様に薄くなるのに対して、攪拌処理粉では粒子表面の酸化膜の機械的剥奪が特定の粒子に、また粒子表面の局部に進行するためであると考えられるが、なお検討を要する。

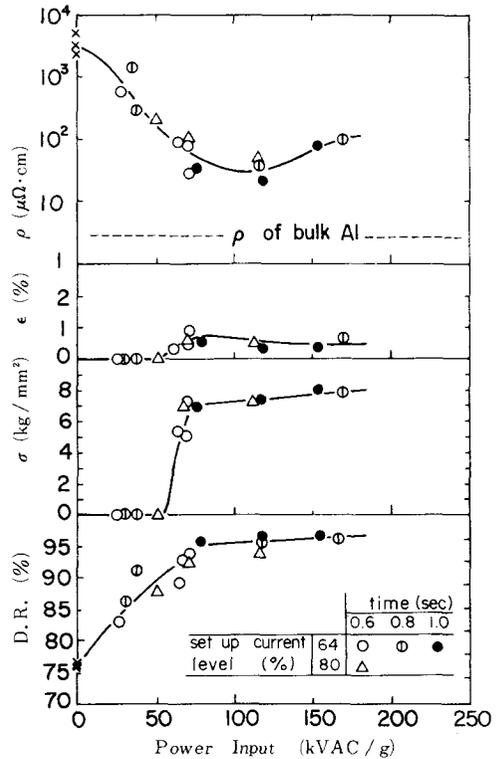
以上のようにして抵抗焼結が不可能な Al 粉も、乾燥処理ないし攪拌処理によって抵抗焼結が可能になることが判明した。ただし乾燥処理 Al 粉を密度比 95% 以上、引張り強さ 8 kg/mm², 伸び 5% 程度の材料に抵抗焼結するためには、入力を 200 kVAC/g 程度加えねばならない。この入力から推定される到達温度は Al の融点を越える。したがってこの場合は単純な固相焼結ではなく、一種の液相焼結が進行するものと考えられる。

3. Al 粉-B 繊維の抵抗焼結⁸⁾

現在、B 繊維は高温 W 線上で BCl₂ 蒸気を熱分解させるという方法で、直径 150~200 μm , 引張り強さ 290~440 kg/mm², 弾性率 $37 \sim 41 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ のものが製造されている。B の密度は 2.62 g/cm³ と低いから、これに Al (密度 2.7) を組み合わせさせた B-Al 系 FRM は高比強度、高弾性の複合材料として期待されている。ただし B 繊維と Al マトリックスの界面に AlB₂, AlB₁₀, AlB₁₂



(a) Al powder desiccated for 60 min



(b) Al powder mixer-treated for 6 min

Fig. 2 Influence of power input on density ratio D.R. (or density), tensile strength σ , elongation ϵ and electrical resistivity ρ of resistance-sintered aluminium powder

などの化合物が生成すると、それらは脆弱であるため、複合材の強度を低下させる。

筆者らは抵抗焼結法による B-Al 系 FRM の製造法の確立をめざして、まず Al 粉-B 繊維混合物の抵抗焼結を試みた。

実験方法

Al 粉は市販の -150 メッシュ噴霧 Al 粉に 6 分間のミキサー攪拌処理を施したものをを用いた。B 繊維は市販の 200 $\mu\text{m}\phi$ B 繊維を長さ 58~60 mm に切断して用いた。これらを製品の密度比 100%、体積 2.7 cm^3 のときの繊維体積比が 0, 10, 20% となるように秤量・準備し、抵抗焼結用ダイスの型穴内に、粉末層と繊維層を交互に手で装入した。繊維はできるかぎり整理させた。この Al 粉-B 繊維混合物に対し、圧力 1.2 t/cm^2 、電圧 2.5~5.5 V、設定電流実効値 58, 78, 80%、最大電流 6~16 kA、通電時間 1.2~1.5 s の条件で抵抗焼結を行い、抵抗焼結体の密度、引張り強さ、組織を測定、観察した。

実験結果

抵抗焼結体の密度比は入力とともに単調に増大し、Al

-20 vol% B 材では入力 1800 kVAC (推定到達温度 1100 $^{\circ}\text{C}$) で 95% に達した。この材料における入力と引張り強さの関係を図 3 に示した。引張り強さは入力 600~900 kVAC (推定到達温度 600~800 $^{\circ}\text{C}$) で最高値 50 kg/mm^2 を示した。引張り破面を観察すると、低入力では B 繊維が Al マトリックスから抜け出しており、高入力では繊維の抜け出しは減り、多くの繊維がマトリックスと同一面で破断している。

試料横断・研磨面の光学顕微鏡観察では、いずれの入力の場合も B-Al 界面に反応層の形成は認められなかった。

しかし B-Al 界面近傍を蛍光 X 線分析した結果、入力が 600 kVAC を越えると、入力増大にともない反応層が生成し、その厚さが増大することが認められた。図 4 に Al-20 vol% B 材における B-Al 界面近傍の B, Al の分布を示す。入力 590 kVAC (図 4 (a)) では、蛍光 X 線分析の精度 (2~3 μm) と対応する程度の元素存在量の変化幅しか認められないが、入力の増大にともなってその変化幅が大きくなっており、反応層の存在を示している。

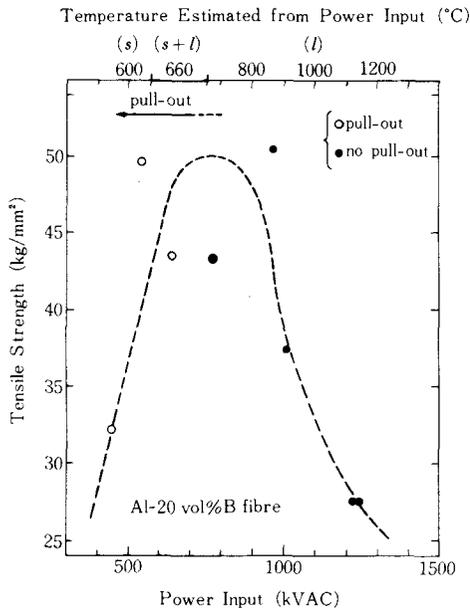


Fig. 3 Influence of power input on tensile strength of resistance-sintered Al-20 vol% B composite from a Al powder-B fibre mixture

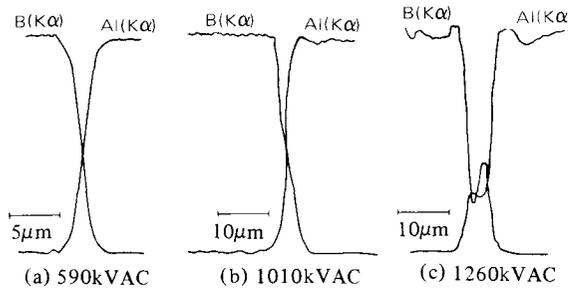


Fig. 4 Line analysis of the B/Al interface of Al-20 vol% B composites resistance-sintered with various power input by EPMA ((a), (b) and (c) correspond to Photo. 14-(a), (b) and (c) respectively)

考 察

以上の結果から、Al 粉-B 繊維混合物を適当な入力条件で抵抗焼結すれば、繊維・マトリックス界面に反応層の無い優れた機械的性質の B-Al 系 FRM を作製できることが確認された。この方法で作成した Al-20 vol% B 複合材の引張り強さは 50 kg/mm² であり、その高温引張り強さは 300°C まで室温と同等であった。ただし繊維強化複合材料の複合則から期待される強度（この場合 70 kg/mm²）と比較すると若干劣っている。この原因としては、B 繊維を Al 粉内に手で配置したため、繊維の方向と分布の均一性を実現できなかったことが挙げられる。

4. プラズマ溶射 B 繊維プリプレグの抵抗焼結

FRM において強化繊維の均一な分布と整列を実現する方法として、原料繊維を同方向等間隔に単層に配置し、これをなんらかの方法で固定したいわゆるプレプレグ (prepreg) を作成し、その積層物を抵抗焼結することを試みた。

実験の方法、結果

まず、B 繊維をできるかぎり大径のドラム（実際には径 565 mm、幅 160 mm）に所定の繊維間隔のコイル状に巻線機を用いて巻き付けておき、そこへ Al をプラズマ溶射することによって B 繊維を Al 膜上に固定する、という方法を採用した。このようにして作った B 繊維プリプレグから幅 8 mm、長さ 60 mm の試片 20 枚を切り出し、抵抗焼結用ダイスの型穴内に積み重ね、圧力 1.02 t/cm²、設定電流実効値 80%、無負荷 2 次電圧 6.9 V で抵抗焼結を行った。入力 3000 kVAC 程度で密度比が 93% 程度となり、繊維間隔 0.28 mm および 0.12 mm のプリプレグを用いた場合、製品の繊維体積率がそれぞれ約 30% および 50% となった。これは Al 粉・B 繊維混合物では実現できなかった値である。

このようにして作成された Al-50 vol% B 材の入力と引張り強さの関係を図 5 に示す。Al 粉・B 繊維混合物の場合（図 3）と同様に、適切な入力で抵抗焼結体の引張り強さが最大となっている。ただしその値は 16 kg/mm² であり、複合則から期待される強度（この場合 200 kg/mm²）よりはるかに劣っている。

考 察

上述の方法によって繊維が均一に分布し整列した FRM の作成が可能であることは確認されたが、得られた抵抗焼結体の強度は複合則から期待される値をはるかに下回るものであった。この原因を解明するため PSP（プラズマ溶射プリプレグ）抵抗焼結体の Al マトリックスを酸溶解したところ、入力の大きいものほど B 繊維が短く破断していた。また、抵抗焼結前の PSP の Al 膜を溶解し、取り出した繊維（これは破断していない）の引張り強さを測定したところ、原料 B 繊維の引張り強さが 500 kg/mm² であるのに対して、これは 100 kg/mm² 程度であった。そのときの引張り破面の走査電子顕微鏡写真を図 6 に示す。破断が繊維表面上の 1 カ所から発生し、放射状に進行していることがわかる。

これらの結果から PSP 抵抗焼結体の強度が予想を下回ったことは、1. プラズマ溶射のさい B 繊維に Al 溶滴が衝突することによって B 繊維の表面近傍に欠陥が発生する、2. 抵抗焼結のさいの圧力で上記欠陥が原因となって B 繊維が破断する、という現象に起因するものと考えられる。

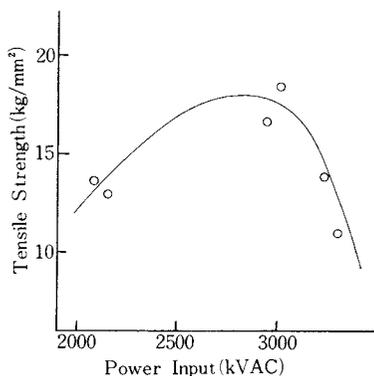


Fig. 5 Influence of power input on tensile strength of resistance-sintered Al-50 vol% B composite from plasma-sprayed preregs

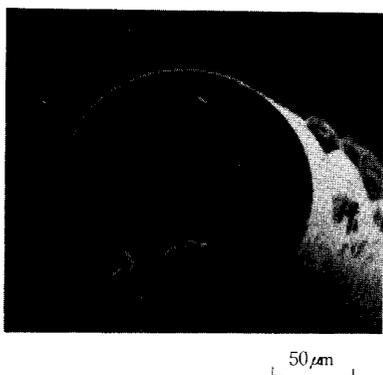


Fig. 6 SEM tensile-fractograph of a B-fibre extracted from a plasma sprayed prepreg

5. おわりに

Al 構造材料の省資源策の一方向として高強度繊維と Al の複合化を考慮し、B-Al 系 FRM の抵抗焼結法による作成を試みた。Al 粉・B 繊維混合物の抵抗焼結によって、Al-B 界面に反応層の無い機械的性質の優れた抵抗焼結体を得られた。さらに繊維の分布と方向を均一にするため、プラズマ溶射法でプリプレグを作成し、その抵抗焼結を試みたが、プラズマ溶射によって B 繊維の強度が低下することが判明した。今後は B 繊維の劣化をまねかないような、しかも抵抗焼結が可能なプリプレグの作成法を開発する必要がある。

本研究の遂行にあたり、東海大学 坂井徹郎助教授、本所 大蔵助教授から有益な助言を、また本所 板橋技官はじめ東海大学工学部学生の多くに実験上のご協力を得た。ここに記して感謝の意を表す。

(1981年3月20日受理)

参考文献

- 1) 原善四郎：金属，**50** (1980) 5, 12
- 2) 林毅編：複合材料工学 (1971) 402 [日科技連]
- 3) F. V. Lenel: J. Metals, **7** (1955) 1, 158
- 4) 明智清明，原善四郎：東京大学生産技術研究所報告 **27** (1979) 251
- 5) 原善四郎，明智清明：前掲 4) **28** (1980) 120
- 6) 前掲 5) 125
- 7) 明智清明，原善四郎：粉体および粉末冶金 **27** (1980) 28
- 8) K. Akechi, Z. Hara: Trans. JIM, **20** (1979) 52