

# 制御破砕成形法によるセラミック／金属複合線材化プロセスの開発

東京大学 工学部 金属工学科

助手 立澤清彦

(平成6年度研究開発助成 AF-94002)

## 1. 緒言

これまで実用化されたセラミックス／金属複合材料は、セラミックスの粉末・短繊維・ウイスキーを結合金属相に分散させた材料に限られている。そして現在、セラミックス長繊維強化金属基複合材料の開発研究が SiC 繊維／Ti 合金を中心に精力的になされているが、まだ実用化されていない。その理由は、軽金属基複合材料で成功した溶融含浸法<sup>1)</sup>は耐熱金属には応用が難しく、また SiC 繊維／Ti 合金で開発されている繊維／金属箔法<sup>2)</sup>・PVD法<sup>3)</sup>では細径繊維の場合は難しく、高価であるからである。さらに、セラミックスは室温での変形が不可能であるので、網状またはより糸状の構造をした複合材料も従来の製法では不可能である。よって、セラミックスの持つ高強度・耐食性・耐熱性の特色を生かした複合材料の開発のためには、発想を転換した新製造プロセスが求められている。

これに対して、研究者らの提案している制御破砕成形法は複合する金属と同じシース材に仮焼結したセラミックスを封じ込め、これをスエーピング・圧延加工することによってセラミックス／金属を一体で線材化することができる。これまで本研究者らは、実用化が期待されているセラミックスであるアルミナに注目して、本製造プロセスの開発<sup>4)</sup>を行ってきた。その結果、本製造プロセスは次のような多くの特徴を持つことが判っている。(1)金属被覆したアルミナ長繊維が、容易に製造できる。(2)線材化した時のアルミナは未焼結であるので、網状あるいはより糸状の曲げ加工が可能である。(3)スエーピング・圧延加工中にアルミナ粒子は破砕・微粒化するので、複合金属の焼結温度でアルミナも同時に焼結する。従って、所定形状に加工した後、一度の焼結で最終形状に近い製品が得られる。(4)線材化し

た後、これを編み上げ・焼結することによってフィラータ材料が、またシース材と同種の金属粉と共に焼結することにより棒または板状のアルミナ繊維／金属バルク複合材料が製造できる。

本研究は、制御破砕成形法によって複合する金属とアルミナを一体成形した後、その複合体を一度に焼結し、最終形状に近い複合材料を得るという製造プロセスの開発を目的としている。これまでの研究によれば、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS-304 複合線材の作製に際しては、加工中に混入する Fe、Cr、Ni 等の金属によってアルミナの焼結が阻害され、この複合線材の引張強さは不十分であった<sup>5)</sup>。また、本製法による複合線材の強度改善のためには、混入金属元素の減少、アルミナとシース材界面に混入しても無害な金属を挿入する等の対策<sup>6)</sup>が必要である。よって本研究(1)では、SUS-304 および混入金属を減少させるために純 Ni をシース材とし、さらにアルミナの再焼結を阻害しないと思われる純 Al をシース材とアルミナ界面に挿入した試料を線材化し、冷間加工率と再焼結した複合線材のアルミナ強度との関係を検討し、高強度な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 金属複合線材の製造法を開発した<sup>7-9)</sup>。研究(2)では、(1)の研究成果を基に作製した複合線材を切断・積層・ホットプレスすることによって、高強度なアルミナ繊維強化金属基複合材料が製造できることを実証した<sup>10-11)</sup>。

## 2. 実験方法

平均粒径 0.1  $\mu$ m の市販高純度  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を、壁面潤滑した金型により成形圧力 98 MPa で直径 5 mm、長さ約 23 mm の圧粉体に成形した。圧粉体を 1443 ~ 1593 K で 3.6 ks 空気中において焼結し、相対密度 66 ~ 90 % の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 予備焼結体とした。研究(1)のシース材は、純 Ni (99 % Ni) と SUS-304 の

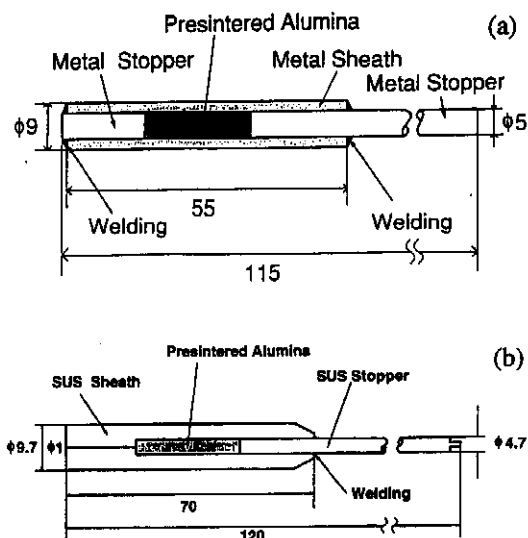


Fig. 1 Schematic representation of the presintered alumina sheathed by the metal. (a); sheathed by pure Ni and/or SUS-304, (b); SUS-430.

シームレス管を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  予備焼結体の径寸法までスエーシング加工した。機械加工後に、水素気流中において 3.6 ks (Ni; 923 K, SUS-304; 1173 K) 歪み取り焼鈍を行った。Fig. 1(a)に示すように、この管に短い同種金属ストッパーをアルゴン溶接した後、予備焼結体を入れ、再び同種金属ストッパーをアルゴン溶接し、金属シース/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ピレットを作製した。なお、研究(2)のシース材には加工硬化の少ない SUS-430 を用い、機械加工によって円筒容器を作り、成形限界を向上させるため底の部分に  $\phi 1$  の脱気孔を設けた(Fig. 2(b))。機械加工後のシース材は、Ar 気流中において 1088 K で 3.6 ks 焼鈍した。シース材とアルミナ界面へ Al 添加したピレットは、市販のアルミニウム箔 ( $t=15 \mu\text{m}$ ) を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  予備焼結体に巻き付けた後、アルゴン溶接して作製した。制御破砕成形法による線材化は、 $\phi 2.7 \text{ mm}$  までの加工にスエーシング・マシンを用い、その後孔型圧延機により最終線径まで加工した。

研究(1)の複合線材は、Al 無添加の場合には真空中、Al 添加の場合は窒素気流中において、1623 K で 3.6 ks 再焼結した。研究(2)の場合には、作製した複合線材を 40 mm に切断し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  型内において

同種 SUS 粉末と共に複合線材を、または複合線材のみを積層した。これらの試料を真空中、または窒素雰囲気中において 8 MPa または 31 MPa、1573 K で 3.6 ks ホットプレスした。この複合材料から試験片を切出し、3点および4点曲げ試験 (JIS R1601) を行った。再焼結した試料の断面を研磨した後、マイクロビッカース硬さ (試験荷重: 4.9 N) により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の強度を評価した。また光学顕微鏡、SEM および EPMA による組織観察を行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3-1 複合線材の成形限界 (研究(1)<sup>(10-14)</sup>)

制御破砕成形法による金属被覆アルミナ線材の製造に際しては、金属シース材の破壊を防ぐことが重要である。このためにはシース材とセラミック材の初期面積比 (Ash/Ac) を大きくすることが必要で、SUS-304 シース材の場合にはこの値を 2.7 とし、中間熱処理を組み合わせることによって最小線径  $\phi 0.24 \text{ mm}$  (加工率:  $R=99.9 \%$ ) まで線材化が可能となった<sup>9)</sup>。しかし、Al 箔を添加した場合には Al が溶解するので中間熱処理が行えず、成形限界は最小線径  $\phi 0.64 \text{ mm}$  (加工率:  $R=99.4 \%$ ) に減少した。

一方、Ni シース材の場合には、予備試験の結果から初期面積比は 2.4 とした。また、SUS-304 材と同様にピレット作製時にシース材の水素焼鈍を行い、同時に中間焼鈍を組み合わせながら加工した場合の複合線材の最小線径は  $\phi 1.74 \text{ mm}$  ( $R=96.2 \%$ ) であり、中間焼鈍を省略した場合の最小線径は  $\phi 1.07 \text{ mm}$  ( $R=98.6 \%$ ) であった。さらに、加工硬化材を用いてピレットを作製して、中間焼鈍を組み合わせ加工した場合の最小線径は  $\phi 0.86 \text{ mm}$  以下 ( $R > 99.1 \%$ ) に向上した。すなわち、Ni シース材の場合には SUS-304 材と異なり、ピレット作製時に水素焼鈍を行わず、加工硬化材をそのまま使用し、Ni シース材の強度を低下させないことが必要である。また加工中の中間焼鈍は、SUS-304 の場合と同様にシース材の延性を回復するので、本製法の成形限界を向上させることが判った。しかし Al 添加の場合には、加工硬化 Ni シース・ピレットを中間焼鈍無し

で線材化した時の最小線径は $\phi$  1.52 mm (R=97.1%)に低下した。この原因の詳細はまだ不明であるが、低強度で高延性の Al が加工中に破砕されたアルミナ粒子の流動を妨げていると考えられる。

以上の結果から、本製法による複合線材のさらなる細線化のためには、加工中の中間焼鈍をどのように工夫するか、あるいはある加工段階で線材を束ねて加工する等の対策が課題である。

### 3-2 再焼結したアルミナの強度 (研究(1)<sup>(10-14)</sup>)

再焼結したアルミナのマイクロビッカース硬さと加工率の関係を、Fig. 2 と Fig. 3 に示す。SUS-304 および純 Ni でシース・複合線材化し、再焼結したアルミナの硬さは約 90 %以上の加工率では加工率の増加と共に減少し、加工中に混入する金属元素がアルミナの焼結を阻害することが確認された。これに対して、界面に Al を添加した複合線材のアルミナは 99 %まで加工しても同一条件で再焼結したアルミナの硬さを示している。また、EPMA の分析結果によれば、Al 無添加の場合は再焼結した  $Al_2O_3$  の中心部にシース材金属元素が認められたが、界面に Al を添加した場合にはシース材金属は検出されなかった。このことは、Al は加工中に  $Al_2O_3$  に混入し

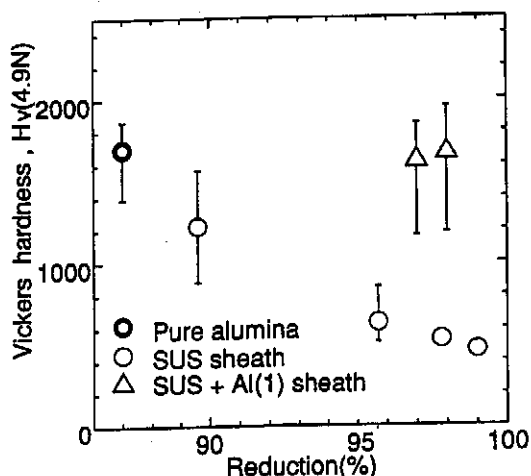


Fig. 2 Vickers hardness of resintered alumina in composite wires sheathed by SUS-304 as a function of reduction in area. SUS+Al(1) sheath; inserted one sheet of Al-foil into the interface.

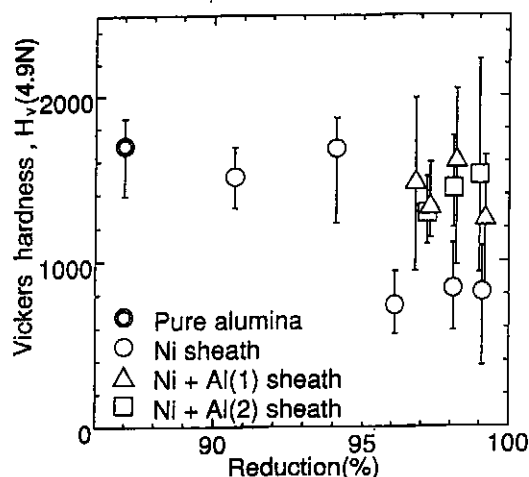


Fig. 3 Vickers hardness of resintered alumina in composite wires sheathed by nickel as a function of reduction in area. Ni+Al(1) sheath; inserted one sheet of Al-foil into the interface, Ni+Al(2); two sheets of Al-foil.

ても、再焼結の際に Al は残留空気や窒素ガスと反応するので、予測通りアルミナの再焼結に悪影響を及ぼさないことを示している。このように加工・再焼結しても劣化しないアルミナであれば、複合線材の強度も高強度を示すであろう。但し、常圧で再焼結した  $Al_2O_3$  /金属界面には収縮孔が存在したので、HIP またはホットプレスによる再焼結が必要である。このようにして、緻密な  $\alpha-Al_2O_3$  を芯とする金属被覆複合線材の製造が可能になった。

### 3-3 アルミナ繊維強化ステンレス鋼基複合材料の室温曲げ強度 (研究(2)<sup>(15,16)</sup>)

前節までの研究成果を基にして、Fig. 1(b)に示したピレットを用い、制御破砕成形法により製造した  $\alpha-Al_2O_3$ /SUS-430 複合線材を真空または窒素中でホットプレスした。これらの試料の室温曲げ強度と  $Al_2O_3$  体積率の関係を、Fig. 4 に示す。最大曲げ強度は、1.5 GPa の高強度を示している。この曲げ試片の破断面 SEM 観察によって、 $Al_2O_3$  結晶粒は  $0.39 \mu m$  と微粒であった。従って、本複合材料の  $Al_2O_3$  繊維は微細結晶粒により強化されている。また、窒素中で作製した試料のステンレス鋼部は、硬さ測定

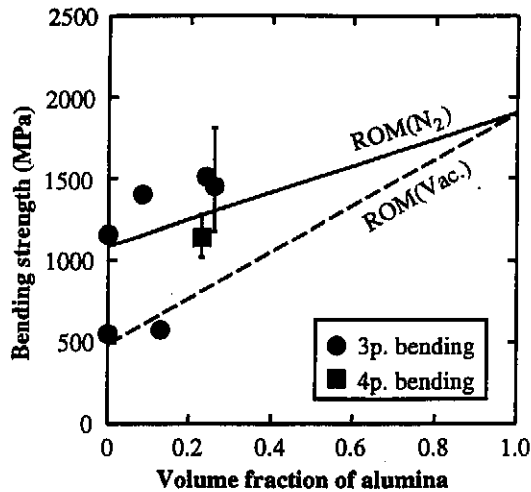


Fig. 4 Bending strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fiber/SUS-430 composite manufactured by the controlled fracture forming/hot pressing method.

から窒化により硬化していることが判った。本実験で得られた曲げ強度は、この両相の強化機構を考慮した複合則に良く一致した (Fig. 4 の実線)。しかし、試料断面の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均硬さ ( $H_v = 1640$ ) から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維の強度を経験則 ( $\sigma_f = H_v/20$ ) から求めると、804 MPa と低い値を示した。このことは、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維を補強する別の強化機構が寄与していることを示している。実際、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SUS-430 の熱膨張係数の差による残留応力を計算してみると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の残留圧縮応力は 1.48 GPa であった。従って、本複合材料は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の微細結晶粒と大きな残留圧縮応力によって高強度を維持していると思われる。このことは、より緻密で高硬度な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維を製造できるならば、より高強度な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維強化金属基複合材料が期待できることを示唆している。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の優れた高温特性から本複合材料の高温強度も向上するものと期待される。

### 3-4 アルミナ繊維強化ステンレス鋼基複合材料の高温曲げ強度 (研究(2)<sup>17, 20, 21)</sup>)

前節と同様に作製した  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS-430 複合材料 ( $V_f = 0.26$ ) の高温 3 点曲げ強度を測定した。Fig. 5 に、複合材料と窒化処理した SUS-430 比較材の試

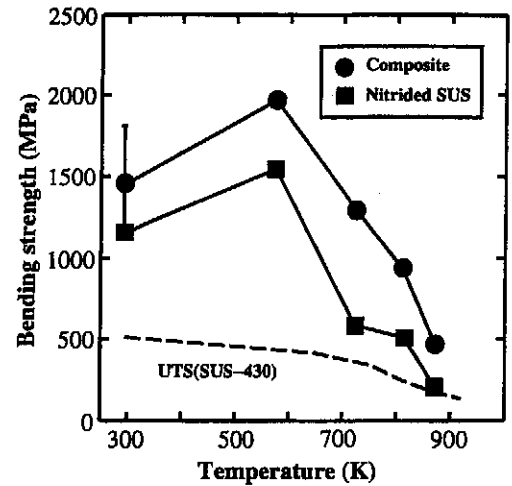


Fig. 5 High temperature bending strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fiber/SUS-430 composite and the reference SUS-430 specimens.

験結果を示す。複合材料の高温曲げ強度は、700 K まで室温と同じ高強度を維持している。また、850 K の高温でも室温強度の約 1/2 に低下するが、比較材の約 2 倍の強度を示し、実験した全温度領域で本複合材料は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維によって強化されている。

本複合材料の強化機構を検討した結果、室温強度と同様に、SUS-430 の窒化と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶粒の微細化 (0.39  $\mu$ m) によると考えられる。また、573 K の強度増加は、中温度領域までの加熱によって転位と格子間窒素原子の移動が容易になり、コトレル雰囲気 が広範囲に形成されることによると思われる。

高温曲げ試験の荷重-変位曲線から、本複合材料の破壊エネルギーを計算する<sup>21)</sup> と、17.9 kJ/m<sup>2</sup> (300 K)、47.6 kJ/m<sup>2</sup> (573 K)、53.3 kJ/m<sup>2</sup> (723 K) となった。このことは、本複合材料の破壊靱性が大きいことを示している。その理由は、試験片側面の光学顕微鏡観察から、クラックが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維によって曲げられ、またクラックが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の繊維界面に沿った層間剥離を伴いながら進行するからである。

以上の結果から、制御破碎成形法は高強度・高靱性のセラミック繊維強化金属基複合材料の新しい製造法として有望であるといえる。

#### 4. 結 言

- 1) 制御破砕成形法による  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS-304, Ni 複合線材の製造について研究し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と金属の界面に Al 箔を挿入することにより、緻密な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を芯とする金属被覆複合線材の製造が可能となった。
- 2) 制御破砕成形法により作製した  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SUS-430 複合線材を、切断・積層・ホットプレスすることによって高強度・高靱性の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維強化 SUS-430 基複合材料が製造できた。
- 3) 本複合材料の高強度は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶粒の微細化、ステンレス鋼の窒化、熱膨張係数の差による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の残留圧縮応力によって達成されていると結論された。
- 4) 本製造方法は、セラミック繊維強化金属基複合材料の新しい製造方法として有望である。

#### 謝 辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の研究助成を受けたことを記し、感謝申し上げます。また、卓越した溶接技術で本研究に協力して頂いた東大先端研技術官・大竹省自氏、SUS-430 材を提供して頂いた日本鉄鋼連盟の細田卓夫氏、高温曲げ試験で協力して頂いた大阪工業技術研究所の袖岡賢氏、井上貴博氏に感謝します。

#### 参考文献

- 1) H. R. Shetty and Tsu-Wei Chou: Metall. Trans. A, 16A(1985), 853.
- 2) J. T. Evans: Act Metall., 34(1986), 2075.
- 3) W. O. Soboyejo: Mat. Sci. Engn., A183(1994), 49.
- 4) R. Leucht and H. J. Dudek: Mat. Sci. Engn., A188(1994), 201.
- 5) X. M. Chen, T. Aizawa and J. Kihara: Mat. Sci. Engn., A151(1992), 45.
- 6) X. M. Chen, T. Aizawa and J. Kihara: Mat. Sci. Engn., A151(1992), 53.
- 7) 立沢、木原、相澤：粉体粉末冶金協会講演概要集（春季大会）、(1992)、177.
- 8) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Soc. Powder & Powder Metall., Part 1(1993), 622.
- 9) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: Advanced Technology of Plasticity 1993, Ed. by Z. R. Wang and Hu Yuxin, International Academic Publishers, Beijing, vol.1(1993), 116.
- 10) 立沢、木原、相澤：粉体粉末冶金協会講演概要集（秋季大会）、(1993)、149.
- 11) 立沢、木原、相澤：日本機械学会第 71 期講演論文集（Ⅱ）、(1994)、47.
- 12) 立沢、木原、相澤：粉体粉末冶金協会講演概要集（春季大会）、(1994)、83.
- 13) 立沢、相澤、木原：日本金属学会講演概要（第 115 回大会）、(1994)、94.
- 14) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: J. Japan Soc. Powder & Powder Metall., (1995), 655.
- 15) 立沢、木原、相澤：粉体粉末冶金協会講演概要集（春季大会）、(1995)、200.
- 16) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: Abst. of The 117th Meeting of Japan Inst. Metals, (1995), 267.
- 17) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: Recent Advancement of Interfacial Materials Science on Composite Materials '96, (1996), 319.
- 18) 立沢、相澤、木原：粉体粉末冶金協会講演概要集（春季大会）、(1996)、259.
- 19) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: Third International Conference on Composite Engineering, Ed. by D. Hui, (1996), 835.
- 20) 立沢、相澤、木原：粉体粉末冶金協会講演概要集（秋季大会）、(1996)、93.
- 21) K. Tatsuzawa, T. Aizawa and J. Kihara: 準備中.
- 22) S. M. Jeng, J. -M. Yang: Mat. Sci. Engn., A138(1991), 181.

#### 付 記

参考文献 13)から 21)は、本助成金による研究成果の発表論文である。