

アルミニウム合金基複合材料の繰り返し加熱冷却による熱ひずみ

萩原 尚也 *

柴田 政勝 **

Thermal Strain of Thermally Cycled Aluminum Alloy Composites

Naoya HAGIHARA* and Masakatsu SHIBATA**

Aluminum alloy composites reinforced with aluminum borate particles (ABp) were thermally cycled between 293K and $T_{\max} = 573\text{K}$, 673K and 773K. Composites thermally cycled at $T_{\max} = 573\text{K}$ and 673K were contracted by 1,000 cycles, but after that expanded with increasing the number of thermal cycling. Composites thermally cycled at $T_{\max} = 773\text{K}$ uniformly expanded with increasing the number of thermal cycling. The thermal strain on thermal cycling of composites reinforced with ABp is less than that of composites reinforced with aluminum borate whiskers. The HR-TEM observation revealed that an ABp was composed from super fine particles. The finite element method analysis assumed the plastic deformation was caused in the composites heated from 273K to 573K.

Key words: aluminum alloy composites, aluminum borate particles, thermal strain, thermal cycling,

1. 緒 言

複合材料とは、母材（マトリックス）と強化材との異なった2種類以上の材料を組み合わせで作られたもので、それぞれの材料の特性が十分に活かされ、また、複合化することにより単一材料では望み得ない新しい性質を持たせた材料である。

本研究では、母材に塑性加工性と時効硬化性を重視して A6061 アルミニウム合金 (Al-Si-Mg)、強化材にセラミックである粒状ほう酸アルミニウム ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)を用いた、アルミニウム合金基複合材料を作製した。母材のアルミニウム合金は金属基複合材料において、最も広く用いられているが、これは、(1)軽量、(2)電気、熱伝導性が良い、(3)融解熱が高い、(4)酸化膜 Al_2O_3 が生成されることにより錆びにくい、(5)耐食性が良い。などの特性を持っているからである¹⁾。強化材については、現在実用化されているアルミニウム合金基複合材料の強化材として炭化ケイ素 (SiC) を用いたものがある。炭化ケイ素は、比強度、比弾性が高く、高温でも安定でアルミニウムとの反応も一般的に低い、高価である。そこで本研究では、価格が炭化ケイ素の10分の1であり、また、(1)熱膨張係数が小さいので、ひ

ずみが起こりにくい。(2)高強度、高弾性率を有している。(3)耐熱性に優れる。(4)耐酸性に優れる。などの特性を持つ、ほう酸アルミニウムを強化材として用いた。ほう酸アルミニウムウイスカを用いて得られる複合材料の性能は、炭化ケイ素の場合に比較しほぼ遜色がない²⁾とされている。強化材にほう酸アルミニウムウイスカを用いた複合材料はピストンリングなどの一部に用いられているが、粒状ほう酸アルミニウムを使用した例はない。粒状ほう酸アルミニウムの場合には粒状であるため機械的あるいは物理的性質の異方性が少ないことが予想されるが、エンジン回りの部品として使用されることを考えると、加熱冷却による熱ひずみが重要な問題である。

そこで、本研究では、異種材料の熱膨張係数の違いから引き起こされる熱ひずみに着目し、繰り返し加熱冷却実験を行い、熱ひずみの測定を行なった。一方、加熱冷却により生じる熱ひずみをより工学的に解析するため、有限要素法による熱膨張のシミュレーション解析を行った。

2. 実験方法

2. 1 複合材料の予備成形体（プリフォーム）の作製

粒状ほう酸アルミニウムは、四国化成(株)製のアル

原稿受付 平成18年8月31日

* 平成17年3月専攻科修了（現在岡山新晃株式会社）

** 機械工学科

ボライト (平均粒径 $8\mu\text{m}$ の粒状)⁴⁾ を用いた。体積率 $V_F=60\%$ の複合材料のプリフォームを以下の手順で作製した。

- (1) 粒状ほう酸アルミニウム 75g に蒸留水 250ml を加え、攪拌機で約 3 分間攪拌する。
- (2) これに高温時での結合剤であるシリカゾル 5～15ml を加え、約 3 分間攪拌する。
- (3) 蒸留水 100ml に硫酸アンモニウム 0.1～0.5g を溶解したものを加え、約 3 分間攪拌する。
- (4) さらに蒸留水 100ml にポリアクリルアミド 0.005～0.07g を添加した溶液を加え、超音波を与えながら約 2 分間攪拌する。
- (5) この溶液を内径 60mm、高さ 240mm のろ過器と真空ポンプを用いて吸引法で約 20 分間ろ過を行う。
- (6) 完全に水分を除去するために、まず室温で一日放置した後、353K でさらに一日乾燥させる。

2. 2 高圧鑄造法による複合材料の作製

次に、このプリフォームに熔融アルミニウムを流し込んで加圧するいわゆる高圧鑄造法によって複合材料を作製した。また、熔融アルミニウムが早く固まり、プリフォームに十分溶け込まない恐れがあるので、本研究では金型の内側に耐熱性のあるセラミックペーパーを巻き、保温性を高めた。複合材料作製手順を以下に記す。

- (1) 1073K に加熱したプリフォームを 573K に加熱した金型の中にセットする。
- (2) 同じく 1073K で熔融したアルミニウム合金をその金型の中に流し込む。
- (3) 熔融アルミニウムを流し込んだ上に素早く 573K に加熱しておいたポンチを乗せる。
- (4) ポンチを乗せると同時に、万能試験機を用いて 44MPa の加圧力で約 5 分間加圧する。

作製された複合材料は、直径約 60mm、厚さ約 30mm の円柱状であった。

2. 3 繰り返し加熱冷却による熱変形実験

円柱状の複合材料より、フライス盤などを用いて厚さ 4.5mm、長さ 41mm、幅 3.5mm の直方体状試験片を切り出した。次に繰り返し加熱冷却を行うために、AC サーボモータや制御装置などを使用し、自動的に試験片を炉に出し入れできるよう設定した。この時、炉内の最高加熱温度 $T_{\text{max}} = 573\text{K}$, 673K , 773K に設定し、加熱時間は 8 分間で冷却は炉から出し強制送風により 5 分間行った。最高加熱温度に関しては、自動車のエンジン周りの部品温度を考慮した。また、各温度に対し試験片は 3 本ずつとした。あらかじめ決めたサイクル数ごとに常温まで冷却した時に装置を止め、実験装置から試験片を取り出し、マイクロメータによって長さ変化を小数点以下第三

位まで測定した。測定後に試験片をまた実験装置に戻し、さらに繰り返し加熱冷却を続けた。測定については、本研究での複合材料は熱膨張の異方性が少なく等方的と考えられるため、長さ方向で測定し、ひずみ量は試験片 3 本の平均で求めた。

2. 4 透過型電子顕微鏡による組織観察のための薄膜試料作製

本研究で作製した複合材料は、前記で述べた通り今まで報告がないため、良質な複合材料が得られたかどうか定かではない。そこで、本研究では、透過型電子顕微鏡 (TEM) および高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) を用い、組織観察を行った。観察対象を透過して内部構造を観察することになるため、イオンミリングによって原子レベルで薄くし、薄膜試料を作製した。薄膜試料作製手順は次の通りである。

まず、複合材料から $30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ 程度の短冊状試験片を切り出した。さらに、これを鉄製の土台に瞬間接着剤を用いて接着し、水を流しながらエメリーペーパーを用いて研磨した。試験片がある程度薄くなった後、アルミナ研磨液およびサイトン研磨液を用い、バフ盤により超研磨を行い、約 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 程度の鏡面の薄膜を作製した。

この薄膜試料に、モリブデン製補強リングをペトロポキシ 154 で接着し固定した。補強リングが完全に接着した後、試験片を補強リングに沿って丁寧に切断した。この試料をイオンミリング装置にセットし、電圧 6.0kV、電流 6.0mA に設定し、試料を回転させながらイオンビームを試料の中心に照射した。イオンミリング作業は、目安として試料中央に微小な穴が空く程度まで行った。

2. 5 熱膨張のシミュレーションの解析方法

複合材料の特性として、単一材料では望み得ない性質を持つことができるが、その反面、性質が異なる異種材料が存在しているため、界面密着性、界面反応などが問題となる。また加熱冷却を受けた際に、異種材料の熱膨張係数の違いから、熱応力、熱ひずみなどが生じ、母材と強化材にどのような影響を与えられているのかを知ることは非常に重要である。そこで本研究では、ANSYS を用いて、本複合材料内に生じる熱応力と熱ひずみの有限要素法解析を行った。母材のアルミニウム合金と強化材の粒状ほう酸アルミニウムが均一に分散した場合を考えるが、本来、強化材には物理的性質や機械的性質に異方性があるため、その強化材のそれぞれの方向に対して解析することは、非常に困難である。しかし、本研究で用いる複合材料の強化材は、3. 4 で記すように超微細な単結晶が集まってひとつの粒状ほう酸アルミニウム結晶が形成されていることから、等方的と見なすことが出来る。よってこの解析にあたって

も、強化材は等方的な性質を持っていると考え、また均等に分布していると仮定した。また三次元的でより分かりやすい解析を行うため、一つの粒状ほう酸アルミニウム結晶と、体積率から求めたアルミニウム合金の複合材料を考え、モデルを作成した。

モデルは、母材の半径が $4\mu\text{m}$ 、強化材の半径を $4.47\mu\text{m}$ とし、材料特性に関しては、Table 1 の物性値を参考に設定した。球の 1/8 モデルを用い、xy, yz, xz 平面を拘束し、293K から 573K までの加熱とした。また、6 面体異方性ソリッド要素を用い、要素数は 3256 とし解析を行った。

Table 1 Physical and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum borate particles.

	アルミニウム合金	粒状ほう酸アルミニウム
線膨張係数	$23.6 \times 10^{-6}/\text{K}$	$4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$
引張り強度	310MPa	7.8GPa
縦弾性係数	69.7GPa	392.4GPa
ポアソン比	0.33	0.2

3. 結果および考察

3. 1 プリフォームの作製

良質なプリフォーム作製条件を調べた。作製中における問題点として、プリフォームが割れたり、ろ過装置の内側面にプリフォームが密着して取り出せない、常温時の結合材であるポリアクリルアミドを配合した際、粒子が細かくダマを作り固まって分離するなどの問題があった。そこで様々な条件で予備実験を行なった結果、本実験では、攪拌時の超音波の付加が有効であることおよび蒸留水 100g に対し、次の各配合量が適切であることがわかった。

- 1) 粒状ほう酸アルミニウム : 75g
- 2) シリカゾル : 15ml
- 3) 硫酸アンモニウム : 0.5g
- 4) ポリアクリルアミド : 0.06g

3. 2 高圧鋳造法による複合材料作製

高圧鋳造においても、どれだけの加圧力をかけるか、また、シリカゾルに関しても高温時の結合剤であるため、配合量の検討する必要があった。そこで本研究では、加圧力を 25MPa~75MPa、およびシリカゾルの配合量を 6~15ml に変え、実験を行なった。

その結果、高圧鋳造工程途中で、少しでも手間取ってしまうと、熔融アルミニウムがうまく浸透してないものが作製されたり、複合材料が下部ではなく

中央部あたりに浮いて作製されてしまった。したがって、素早くこの工程を行なう必要がある。また、次に示す加圧力および配合量で良質な複合材料が得られた。

- 1) 加圧力 : 44MPa
- 2) シリカゾルの配合量 : 15ml

3. 3 繰り返し加熱冷却実験

繰り返し加熱冷却による熱ひずみの結果を Fig. 1 に示す。横軸に加熱冷却の繰り返し数、縦軸にひずみ量を示している。一回目の実験において、最高加熱温度が 573K、673K の場合、収縮が認められたので、同実験を二度行なった。ただし、二回目は試験片加工によるひずみを除去するため、実験開始前に 573K で 30 分間加熱した。

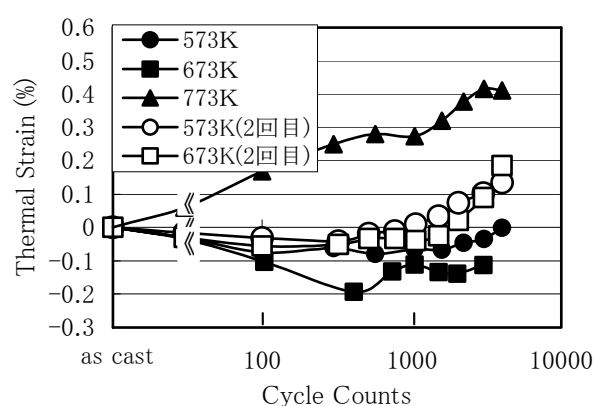


Fig. 1 Dimensional changes of the composites reinforced with the aluminum borate particles on thermal cycling.

$T_{\text{max}} = 773\text{K}$ の場合、加熱冷却の繰り返しの最初から膨張し、1000 サイクルで約 0.3%、3000 サイクルで約 0.4%熱ひずみを生じた。なお、500 サイクルの辺りから一本の試験片が微小であるが湾曲し、4000 サイクルで残り 2 本も湾曲し、さらにヒビが入っていた。これ以上は測定困難となり中止した。

$T_{\text{max}} = 573\text{K}$, 673K の場合、一回目、二回目とも約 1000 サイクルまでは縮小し、その後は膨張する傾向が認められた。二回目もその傾向は、一回目と同じであるが、変化量は小さい。この原因としては、実験開始前の 573K での加熱による試験片加工の際の加工ひずみの除去によるものと考えられる。また、繰り返し加熱冷却の初期にわずかではあるが縮小が認められるのは、次のような理由が考えられる。本実験では、高圧鋳造法によって複合材料を作製しており、高温からの冷却凝固時に、材料内に大きな収縮または膨張の内部応力が生じており、これが繰り返し加熱冷却によって緩和される結果、収縮すると考えられる。

Fig. 2 は、文献⁵⁾による針状ほう酸アルミニウムを用いた複合材料の場合の同様の実験結果である。Tmax = 573K, 673K の場合、収縮は見られず最初から膨張し続けるが、同条件の粒状ほう酸アルミニウムの2回目と比較すると、ひずみの度合いは針状ほう酸アルミニウムの方が大きい。Tmax = 773K の場合、粒状ほう酸アルミニウムよりも熱ひずみは小さいように見えるが200サイクルあたりから試験片はわん曲し始めたため、長さはほとんど変化せず、1000 サイクルでは全く測定不能になるほど変形が大きかった。

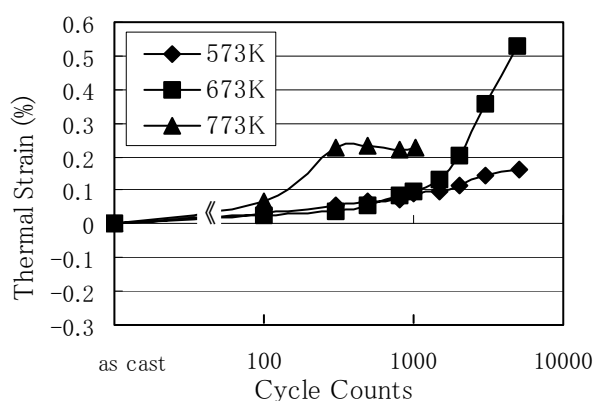


Fig. 2 Dimensional changes of the composites reinforced with the aluminum borate whiskers on thermal cycling.

また、針状は粒状と同様斜方晶であるが、粒状の膨張は3.4に記すように等方的であるため異方性の差が小さいのに対し、針状は単結晶でその熱膨張係数は、a 軸 $5.3 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1}$ 、b 軸 $6.2 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1}$ 、c 軸 $2.6 \times 10^{-6} \text{deg}^{-1}$ と異なる¹⁾。よって、熱応力の大きさも各方向により異なり、このような熱膨張係数の異方性が針状の複合材料の熱変形を大きくしている原因と考えられる。

以上のことから、熱ひずみは加熱冷却の繰り返し回数が多くなるほど、最高加熱温度が高いほど大きくなることがわかる。また、本研究で用いる複合材料は Tmax = 673K 程度までが許容範囲と考えられ、前記したエンジン周り部品の用途の温度差に耐えられるのではないかと考えられる。

Patterson W. G. と Taya M. らによると、母材に A2124 アルミニウム合金、強化材に体積率 15% の炭化ケイ素繊維を用いたアルミニウム合金基複合材料の場合、293K~673K の繰り返し加熱冷却による長さ方向の熱ひずみは、1000 サイクルで 5.5% であると報告されている⁶⁾。よって、A2124 と A6061 のアルミニウム合金の熱膨張係数には大きな差がないことを考えると、粒状および針状のほう酸アルミニウムを含むアルミニウム合金基複合材料は、強化材が炭化

ケイ素である場合と比べて、繰り返し加熱冷却による熱ひずみは著しく小さいことがわかる。ただし強化材の体積率は同一ではないので、単純には比較できないという問題は残っている。

3. 4 組織観察および結晶構造解析

TEM および HR-TEM を用いて観察した結果を Fig. 3 に示しているが、黒い部分と白い部分に分かれて見えた。しかし、この像を見た限りではどの部分がほう酸アルミニウムなのか特定できなかった。そこで、各部分の電子線回折を行った。

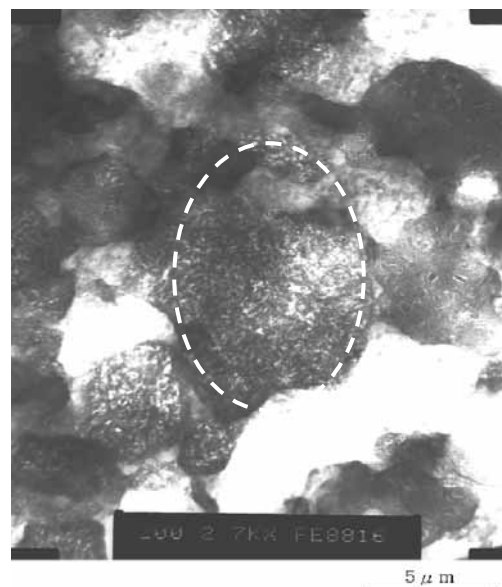


Fig. 3 TEM photographs of the composites.

Fig. 4 に示す写真が黒い部分 (Fig. 3 の破線内にある黒い塊状) の回折パターンであり、Fig. 5 に示している写真が白い部分の回折パターンである。

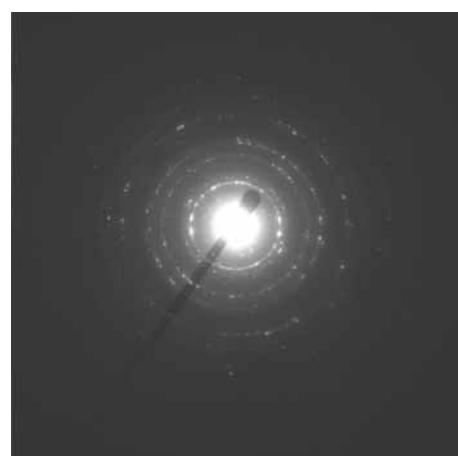


Fig. 4 The HR-TEM diffraction pattern from the black area in Fig. 3.

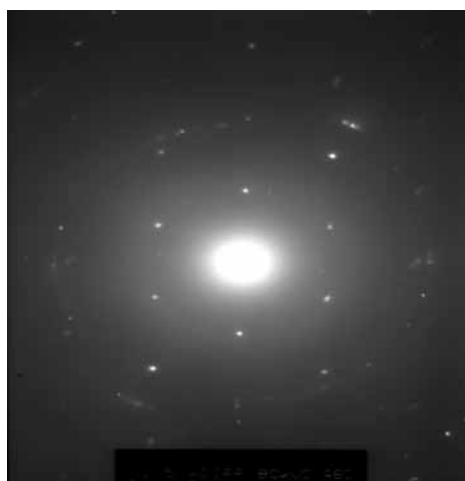


Fig. 5 The HR-TEM diffraction pattern from the white area in Fig. 3.

Fig. 4 では、デバイリング状の回折パターンが得られたのに対し、Fig. 5 はほぼ規則正しくはん点が配列した回折パターンが得られた。デバイリング状の回折パターンが得られたことから、黒い部分は直径およそ数 nm の超微細な粒状ほう酸アルミニウムが固まって出来ていることがわかる。これらの超微粒子は一個一個の単結晶と考えられるが、それぞれが様々な方向性を持った多結晶になっているため、回折パターンは必然的にデバイリング状に現れる。

以上の結果より、単結晶である白い部分が母材のアルミニウム合金、黒い部分が強化材の粒状ほう酸アルミニウムであることがわかった。針状のほう酸アルミニウムは単結晶であるのに対し、粒状ほう酸アルミニウムの一つの結晶は超微細な単結晶から構成されていることは注目に値する。このように、粒状ほう酸アルミニウムは粒状の単結晶が集まって、1つの粒状ほう酸アルミニウム結晶になっているので、その結果熱ひずみは等方的になり、大きな単結晶から出来ている針状のほう酸アルミニウムウィスカと比較して、熱膨張の異方性が現れにくいことが予想される。

3. 5 熱膨張のシミュレーション解析

ANSYSを用いて、複合材料を273Kから573Kまで加熱した際に生ずる熱応力と熱ひずみの解析を行った結果をFig. 6とFig. 7に示す。このモデルは8分の1モデルをワーキングプレーンによってさらに切断した図である。

Fig. 6に熱ひずみの解析結果を示す。粒状ほう酸アルミニウムの部分は、ひずみ量は非常に小さいが、アルミニウム合金部分では、母材と強化材の境界面付近のひずみが最も大きく、そこから外にかけて徐々にひずみ量が減少していた。また、原形図と比

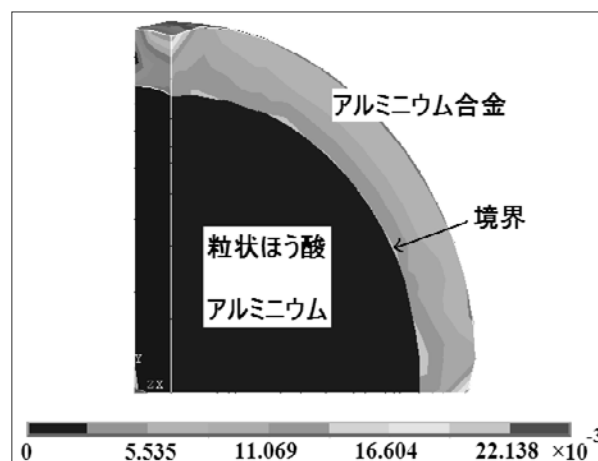


Fig. 6 The equivalent strain of the composites heated from 273K to 573K.

較すると、やはりアルミニウム合金部の方が大きく膨張変形していた。

Fig. 7は、熱応力の分布である。アルミニウム合金の境界面付近で熱応力は773MPaとなり、アルミニウム合金の降伏点275MPaを大きく上回っており、常温から573Kまでの加熱により塑性変形が起こることが予想された。したがってこの塑性変形が徐々に蓄積されることが、加熱冷却の繰り返しによって膨張していく原因のひとつであると考えられる。

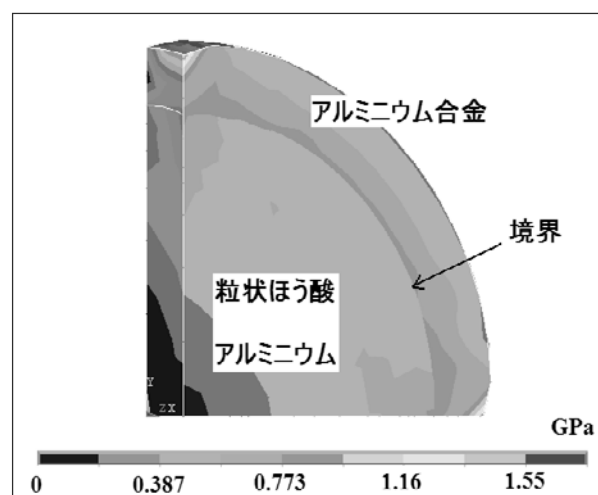


Fig. 7 The equivalent stress of the composites heated from 273K to 573K.

結 言

母材にA6061アルミニウム合金、強化材に粒状ほう酸アルミニウムを用いた複合材料を高圧鋳造法により作製し、繰り返し加熱冷却による熱の測

定を行った。その結果、以下の結果が得られた。

(1)良質なプリフォームを得るには、ポリアクリルアミドの配合量、超音波を付加した攪拌が重要な因子である。良好な複合材料の作製にはシリカゾルの添加量と、高圧鋳造の際の加圧力が重要な因子である。

(2)最高加熱温度 573K, 673K の場合、約 1000 サイクルまでは収縮し以降は膨張したが、773K の場合は繰り返しの初期から膨張した。

(3)粒状ほう酸アルミニウムを含むアルミニウム合金基複合材料は、針状ほう酸アルミニウムを含むアルミニウム合金基複合材料に比べ、熱膨張係数の異方性が小さいため、繰り返し加熱冷却を行なうと、熱ひずみが小さい。

(4)粒状ほう酸アルミニウムの結晶は、超微細なほう酸アルミニウムが集合した多結晶である。

(5)シミュレーション解析において、加熱により塑性変形することが予測された。

参考文献

- 1) 門間改三：大学基礎機械材料改訂版，実教出版株式会社，(1990)，163-171
- 2) 菅沼克昭，藤田輝昭，佐々木元，鈴木伸幸：軽金属，Vol. 41, No. 41, (1991)，270-271
- 3) 特許流通促進事業 NCIP：軽金属基複合材料，独立行政法人工業所有権総合情報館，(2004)
- 4) 四国化成工業株式会社：アルボライト技術資料，(1992)
- 5) 中藤雄介，中原弘明：津山工業高等専門学校卒業研究報告書，(2004)，8-9
- 6) Patterson W. G. and Taya M., Proc. ICCM-V, edited by W. C. Harrigan, Jr, et.al, TMS of AIME, (1985), 53-66