

金属基複合材料の製造 ～その2～

Manufacture of Metal Base Composite Material (2)

— SiC ウィスカの均一分散について —

-Uniform Distribution of SiC Whiskers-

窪田 隆一*

Ryuichi Kubota

中村 武義**

Takeyoshi Nakamura

岩野 治雄**

Haruo Iwano

大橋 泰雄*

Yasuo Ohashi

要 旨

自動車エンジン部品に対し、セラミックスウィスカを含有した短繊維強化金属基複合材 (Al 基複合材) を適用し、軽量化と比強度の向上を図った。複合材の特性に影響する溶湯鍛造法の研究を行い、濡れの均一化を図るためには溶湯の透過性向上が重要となることがわかった。前報では溶湯鍛造における含浸抵抗の最小化を図る含浸抵抗制御技術について述べたが、本報では、さらに含浸抵抗の最適化を図るためにプリフォームを形成するウィスカの均一分散技術について報告する。

ABSTRACT

Short-fiber-reinforced metal matrix composites (Al base matrix composite) containing ceramic whiskers were investigated with an intention of using them for automobile engine components, as the weight savings by increased specific strength of the composites can be envisioned. The objective of the present work is to improve the infiltration characteristics of the melting molten to achieve uniform and adequate wetting of the fibers. In the preceding report, the techniques for minimizing infiltration resistance during the melting molten forging process were discussed. This paper presents the techniques developed for having the whiskers uniformly and homogeneously dispersed for optimum infiltration during the perform process.

1. ま え が き

エンジンの稼働部であるコネクティングロッドやピストンの軽量化を目的に、短繊維強化金属基複合材料 (WMMC) に着目して研究を実施してきた。

この複合材の製造方法として、セラミックスウィスカを堆積させたプリフォームに、金属溶湯を適度な圧力で含浸させ短時間内に加圧凝固させる溶湯鍛造法の研究を進めた。複合材を強度材料として用いるとき、強度低下に対する要因として、ウィスカとマトリクスの界面における反応生成物の存在、ウィスカ凝集体に起因するマトリクス未充填部の存在、およびウィスカ体積含有率 (Vf) の不均一な分布が挙げられる。前報ではウィスカとマトリクス間の濡れの均一化を図るための含浸抵抗測定による複合性の評価、および含浸抵抗制御による複合材の品質安定化について報告した。そ

の中で、含浸性は繊維形状、粒子形状に影響を受け、プリフォーム中にウィスカを均一に分散させることも重要であることがわかった。

本報では、さらにプリフォームにおける凝集体発生メカニズムの解明ならびに凝集体発生の抑制、プリフォーム中の SiC ウィスカの均質化を行う安定分散手法について報告する。

2. SiC ウィスカの凝集

複合材を顕微鏡で観察すると、内部に微粒子が凝集している黒色で帯状の凝集体が見られる。これらの凝集体は、ウィスカとマトリクスの濡れを阻害し、マトリクスの未充填部の発生や複合部における割れの発生要因となる。そこでウィスカの未解繊、凝集体発生メカニズムの解明を目的に、スラリーの顕微鏡観察、プリフォーム成形過程で

* 和光基礎技術研究センター

** 和光研究所

表1 SiC ウィスカの仕様

主成分 %	結晶系	直 径	長 さ	密 度	SiO ₂ 量 %	不 純 物			
		μm	μm			Fe	Co	Ca	Cr
SiC>96	β 型	0.3	20	3.2±0.1	1.4				
		}	}		}	500ppm	500ppm	500ppm	200ppm
		0.7	60		2.0	未 満	未 満	未 満	未 満

の微粒子混入による欠陥の再現テストを実施した。

2.1. ウィスカの凝集形態

ウィスカ(表1)を溶媒中に攪拌混合した際の、スラリー中のウィスカ形状を図1に示す。凝集粒径としては50~200 μmの範囲で分布しており、この凝集体が沈降してプリフォームを形成している。ただし、繊維状のウィスカの中には多数の微粒子も存在している。

2.2. 微粒子同士の凝集

スラリー中の微粒子同士の凝集を見るため、プリフォーム用スラリーを自然沈降させ、その上澄み液の乾燥過程を顕微鏡観察した。(図2)採取直後のものに凝集体は全く見られず、1 μm以下の多数の微粒子が単独に遊離存在している。溶液が乾燥によって濃縮されていくにしたがって、この微粒子は凝集しはじめ、帯状の凝集状態となる。これは、粒径が小さいほど表面エネルギーが高く、安定化しようとするため大きな力で凝集が促進されるためである。

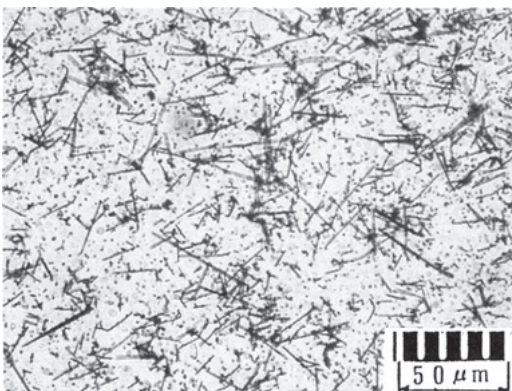


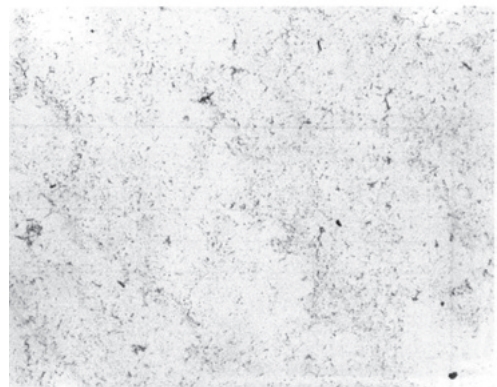
図1 ウィスカ形状

3. 分散の安定化

プリフォームを成形する際、強度が不均一な分布にならないように、個々のウィスカが均一に分布した堆積構造を持つプリフォームを形成することが重要である。従って、プリフォーム成形中に微粒子やウィスカの再凝集が発生せずに、スラリー中に均一に分散、安定化することが求められる。

そこで、ウィスカの未解繊、凝集体の発生メカニズムを解明するために、ウィスカの形状、定性的特性、表面組成、表面電位の影響を調べた。その結果、ウィスカ同士の凝集は繊維径に拘わらず、

(a) 採取直後



(b) 乾燥後

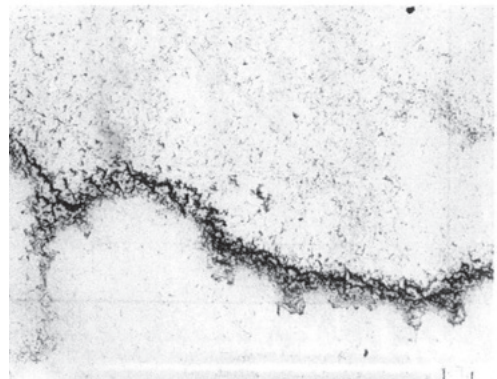


図2 微粒子同士の凝集

ウイスカ表層部の静電結合力に起因することが明らかとなった。ここでは主に表面電位と凝集性(再凝集)について報告する。

3.1. 溶媒中のウイスカの電気的特性

pH 調整した溶媒中で、ウイスカを混合攪持した際のスラリーの pH を測定した。その結果を図 3 に示す。ウイスカ表層部の平衡反応が pH に依存しており、ウイスカ表層部の酸化層に起因する水和反応により、溶液中のウイスカの帯電状態が変化する。つまり、ウイスカ表層部にある酸化層が水酸基を強く吸着水和して表面に $-\text{Si}-\text{OH}$ 結合を持ち、この水酸基は H^+ または OH^- と反応してウイスカを正または負に帯電させることがわかった。

〈反 応 式〉

A pH < 7	$\equiv \text{Si}-\text{OH}_2^+ + \text{OH}^-$
pH = 7	$\equiv \text{Si}-\text{OH} \begin{matrix} \uparrow \\ \downarrow \end{matrix} + \text{OH}^- + \text{H}^+$
B pH > 7	$\equiv \text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

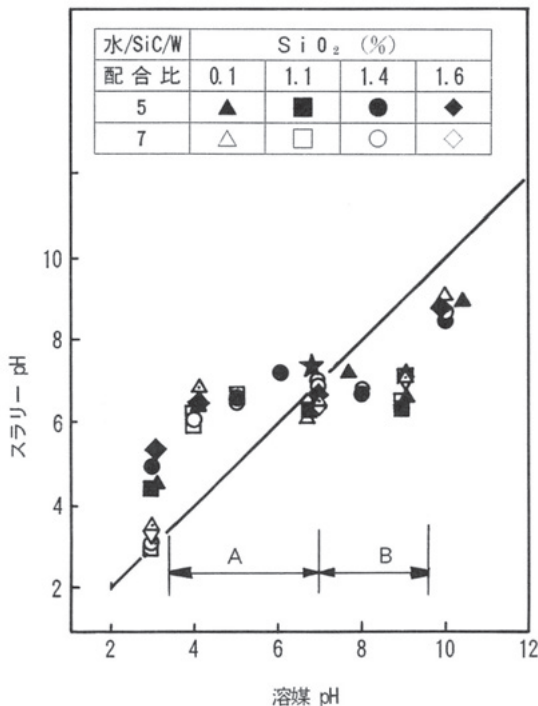


図3 溶媒 pH とスラリー pH の関係

3.2. ゼータ電位の測定

溶媒中に存在する粒子が帯電する際に、粒子表面近くにゼータ電位を発生する界面電気2重層を形成することが知られている。そこで、ウイスカ同士の静電的結合特性を調べる手法として、スラリー中のウイスカ表層部のゼータ電位の測定を行った。

3.2.1. ゼータ電位の原理

溶媒中の粒子は多くの陰イオンを吸着して負に帯電しており、帯電粒子の表面には図4に示す粒子に密着した高密度の液層および吸着イオン(+)からなる固定層と、その外側に密度勾配のある陰イオン拡散層が存在している。その周囲には陽イオン・陰イオンのバランスのとれた溶液が占有する。そして帯電した粒子はそれぞれの電荷に応じて、正極あるいは負極に移動する。この動電現象では固定層は粒子とともに移動するが、拡散層はその場に残されてしまう。その固定層と溶媒との間(拡散層)に発生する電位差をゼータ電位と呼ぶ。この拡散層が重なるとき、反発力や Van-der Waals 力を発生して分散、凝集を生じるため、ゼータ電位は粒子の電気的な安定性に大きく関係している。

ここで、ゼータ電位が0mVの時を等電点といい、凝集体が発生しやすくなる。また、表面電位(ϕ_0)が大きいく程、同一濃度を有する流体内でのゼータ電位も大きくなり、ゼータ電位の絶対値が40mV以上になると分散が安定化する。

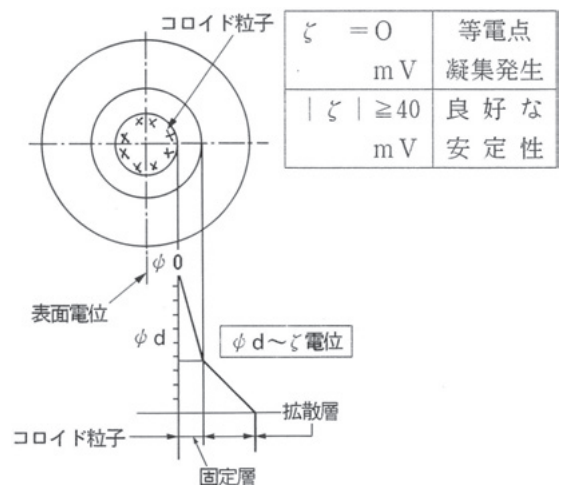


図4 ゼータ電位の原理図

3.2.2. ゼータ電位の測定

ゼータ電位の測定はコロイドの安定性を検討する上で重要であり、高濃度系コロイド振動電位測定法を使用して行った。

図5にゼータ電位のウイスカ中の SiO_2 量およびスラリーのpHに対する特性を示す。 SiO_2 が0.1%のSiC ウイスカはpH4.5で等電点を示し、ゼータ電位の絶対値は全体的に小さく、凝集は発生しやすい。一方、 SiO_2 が多くなるに従って、ゼータ電位の絶対値は大きくなり、pH11付近でゼータ電位は $|40|\text{mV}$ を示す。そのため凝集体は発生しにくくなることがわかった。

3.2.3. ゼータ電位の調整方法

プリフォーム成形の作業上、スラリーをpH7付近にすることが望ましい。そこで、pH7でのゼータ電位の絶対値を高めるため、第1に界面活性剤の効果について検討した。まず、SiC ウイスカ表面は陰イオンであるため、陰イオン系物質を吸着させて陰イオンの性質を高める方法、次に陽イオン系物質を積極的に吸着させて強制的に電荷を反転する方法、さらに非イオン系物質で表面を覆ってしまう方法等が考えられる。その際、ゼータ電位には多価イオンほど影響度が大きいので、価数に

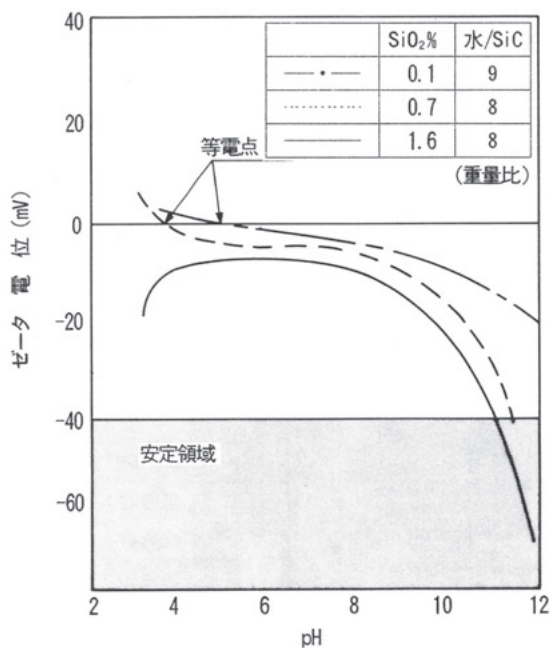


図5 SiC ウイスカのゼータ電位

についても検討した。その結果、どの界面活性剤によっても $\text{pH} \leq 8$ で特異吸着による気泡が発生し、その気泡の表面に凝集体が発生したり、プリフォーム内に気泡が残存し、分散の安定化や含浸抵抗の均一化を阻害することがわかった。

第2に、スラリー濃度を希薄化して、拡散層の拡大によるゼータ電位の絶対値の向上を図った。だが、その濃度域は実用範囲よりもかなり希薄となり、実用的でないという結論を得た。

そこで、実用濃度域でアンモニア添加によってpH11とし、ゼータ電位の絶対値 $|40|\text{mV}$ を得ることによって分散の安定化を図ることにした。

3.3. スラリー特性

ウイスカ中の未解繊量や再凝集体を低減するには、機械的エネルギーの付加によって攪拌、分離を行う方法、および粒子の帯電状態を緩和して分離させる方法がある。

攪拌による機械的解繊はスラリーの粘度を小さく抑えて、流動性を高めることによってVfの均一化や複合材強度の一様化が図られる。さらに、ウイスカ表面の帯電状態を緩和するため、ウイスカ

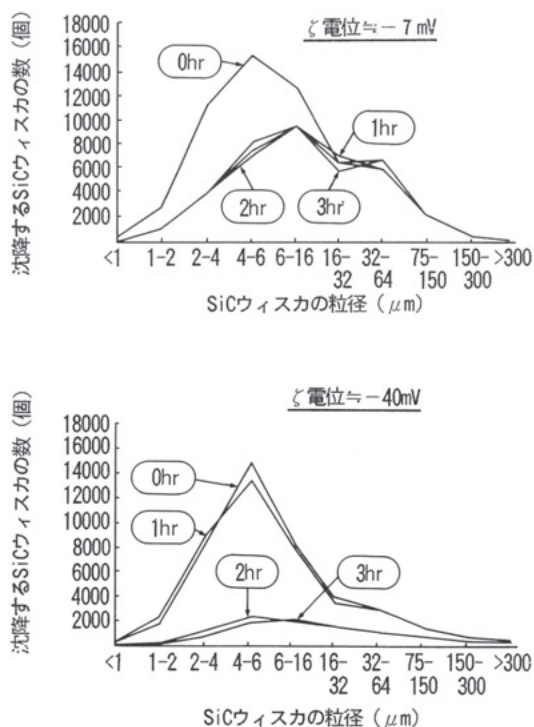


図6 スラリー中の粒度分布

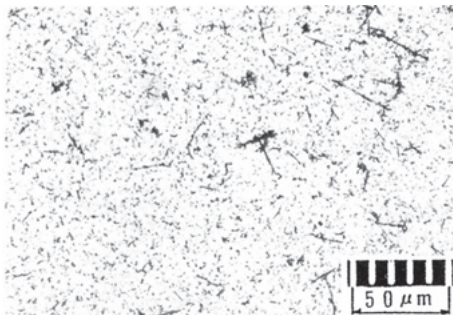
表面に超音波ホモジナイザ処理を与えて、高サイクルの加圧・減圧を加えた。これは、減圧時に発生する気泡を加圧サイクル中に圧縮爆発させ、500気圧程度の圧力で粒子表面の洗浄ならびに脱泡を行うもので、粉体の帯電状態を緩和して解繊性を高めることが可能である。この処理により、スラリー中の未解繊量を大幅に低減できた。

そこで、上述した攪拌処理を施したスラリーのゼータ電位を等電点付近と安定分散領域として、ウィスカの沈降特性を評価した。

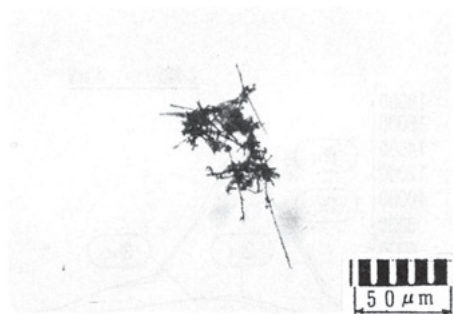
3.3.1. スラリー上澄み液の特性

プリフォーム内の堆積物の性質を見極めるため、スラリー上澄み液のウィスカ濃度を測定し、スラリー上澄み液内の繊維形状を観察した。その結果を図6に示す。

ゼータ電位の絶対値の大きなスラリー上澄み液は濃度が高いが、ほとんど $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子であ



(b) ゼータ電位 -10mV



(b) ゼータ電位 0mV

図7 スラリー上澄み液のウィスカ形状

る。一方、ゼータ電位の絶対値の小さいスラリーは濃度が低く、微粒子では単独で遊離せず、凝集体内あるいはプリフォーム内に含有されている。

このことから、スラリー中に含有される微粒子の安定性は明らかにゼータ電位に依存しており、ゼータ電位の絶対値を高くすることによってプリフォーム内における微粒子ならびに凝集体の含有量を少なくすることができる。

3.3.2. スラリーの粒度分布

レーザースキャン方式高濃度粒度分布計を用いて粒度分布の測定を行い、ゼータ電位の影響を検討した結果を図7に示す。

ゼータ電位 -7mV(等電点付近)の場合、スラリー作成1時間後に粒度分布のピーク位置が $4\sim 6\mu\text{m}$ から $8\sim 16\mu\text{m}$ へ移動しており、凝集粒径の成長がうかがえる。

ゼータ電位 40mV(安定分散領域)の場合は、1時間経過してもピーク位置の変化は見られず、凝集粒径の成長もない。このことから、ゼータ電位の絶対値の大きなものほどウィスカの分散、安定化が図られていると推察できる。

3.3.3. 沈降速度

沈降速度の評価として、スラリー自然沈降時の単位時間当たりの沈降高さを測定し、スラリー高さに対する沈降層の高さの比で評価した。その結果

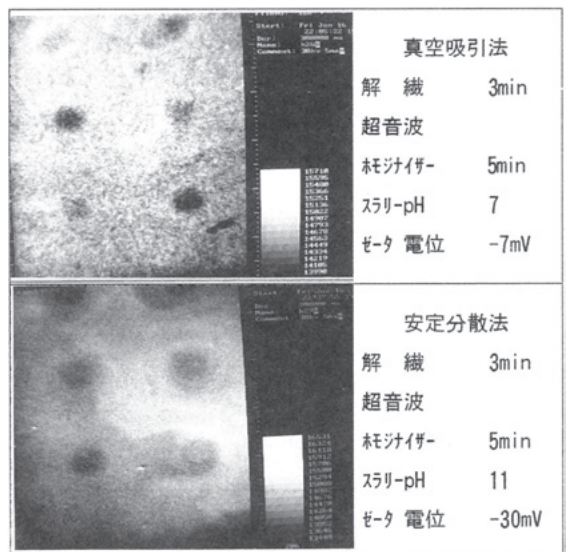


図8 プリフォームのウィスカ分散状態

を図8に示す。ゼータ電位の絶対値の大小により、初期の沈降速度の差が大きい。これは粒度分布結果と一致しており、ゼータ電位の絶対値が小さい場合には、凝集速度が速く、再凝集の発生により集合体(Floc)を形成し、沈降していくためである。

この様に、沈降速度がゼータ電位に依存することから、プリフォーム内のウスカ沈積状態もゼータ電位によって影響されると考えられる。

3.3.4. プリフォーム特性

スラリーの沈降速度や上澄み液濃度がゼータ電位に依存することから、ゼータ電位が異なればプリフォームの構造も異なり、ゼータ電位の絶対値が大きい程、ウスカの均質化、緻密化が促進され、プリフォーム強度は強くなる。

さらに複合部の欠陥検出用のX線+CCDシステムを用いて、プリフォーム内のウスカ分散状態を比較した。その結果を図9に示す。機械的解繊、超音波ホモジナイザー、さらに安定分散法を実施することにより、濃淡さが小さく、きめが細くなっており、プリフォーム内でのウスカ分布の均質緻密化が促進されていることがわかった。

この結果より、安定分散によって凝集体の発生を抑制し、ウスカの分散均質化を図ることが可能となることがわかった。

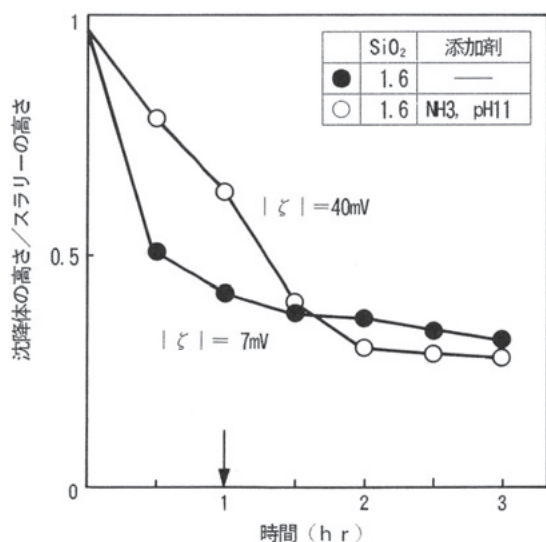


図9 沈降体の形成速度

4. 溶湯鍛造による含浸性評価

前報にて、含浸抵抗値の最小化によって複合材のVfバラツキを最も小さくすることが可能となることを見だし、繊維形状変更による溶湯透過性の向上、さらには含浸抵抗制御によるVf分布の均一化、複合材品質の向上を図ることが可能となった。

そこで本報における安定分散法、および従来の真空吸引法により成形したプリフォームを用いて、加圧速度20mm/secで、溶鍛複合化した際の含浸抵抗線図、および含浸抵抗変化率を比較し、図10、11にそれぞれ示す。

この結果、安定分散法の方が含浸抵抗は小さく、含浸抵抗変化率もほぼ一定となり含浸性は良くなる。

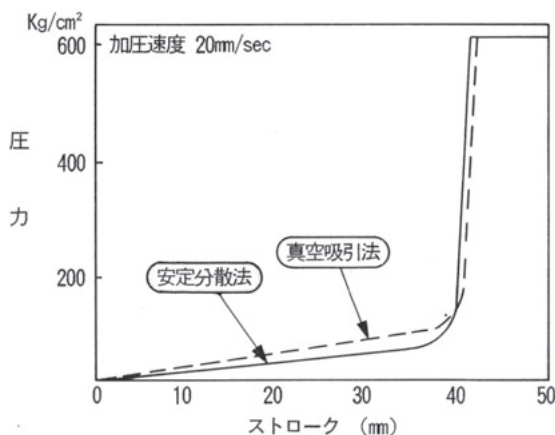


図10 安定分散法の含浸抵抗線図

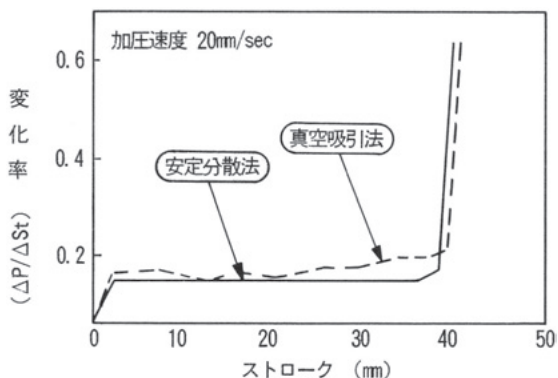


図11 安定分散法の含浸抵抗変化率

5. 複合材の品質

上述した安定分散法、および従来の真空吸引法により成形したプリフォームを用いた複合材の Vf と引張り強度 (σ_B) の関係、および複合材内の Vf 分布を調べた。その結果、図 12 に示す様に、引張り強度 (σ_B) は Vf に依存し、安定分散プリフォームを用いた場合は真空吸引法に比較して、複合材強度が向上している。また、図 13 に示す Vf 分布はそのバラツキが小さくなる。

これは、プリフォーム成形時にスラリーの安定化により粒子が単独遊離し、粒子同士の再凝集が防止され、更に安定沈降によってウイスカを均質、均一に沈積させる事によって、溶鍛複合時の含浸抵抗が小さくなり、含浸性が向上したため、圧力上昇に伴うつぶれ、Vf の増加が抑えられ、Vf のバラツキは小さくなったと考えられる。

6. まとめ

短繊維強化金属基複合材の実用的な製造方法と

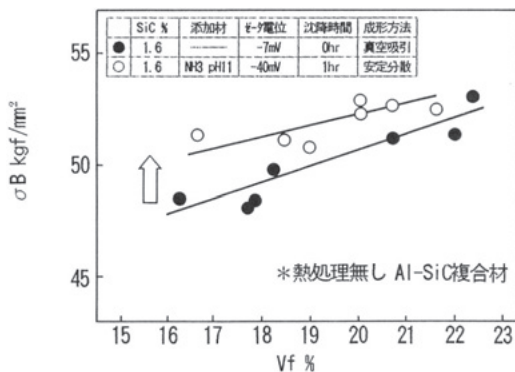


図 12 安定分散法による複合材強度

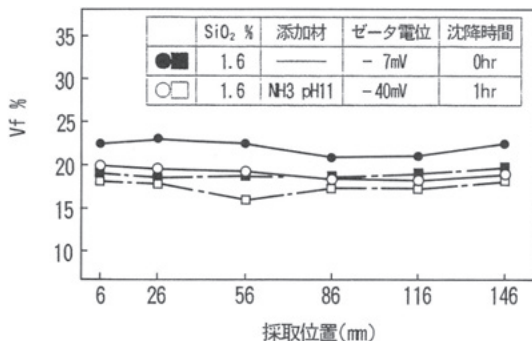


図 13 安定分散法による Vf 分布

溶湯を含浸させる溶湯鍛造法の研究を行った。前報では溶湯の含浸過程での含浸抵抗へのウイスカ、粒子形状の影響を明らかにした。本報ではプリフォーム成形の段階で、ウイスカや微粒子の凝集体発生を抑制し、ウイスカの堆積状態を均一緻密化を図り、溶湯の透過性を上げることが重要であり、研究の結果、以下の結論が得られた。

- (1) ウイスカ内の未解纖量や再凝集を抑制して、ウイスカ、微粒子の分散安定化を図るためには、スラリーのゼータ電位の絶対値を大きくすることが必要である。
- (2) ゼータ電位の絶対値の向上によって、スラリー中の微粒子とウイスカに沈降速度差が発生し、プリフォーム内のウイスカ堆積状態の均質化、緻密化が実現された。
- (3) 安定分散法によって成形したプリフォームへの溶湯の透過性を含浸抵抗によって評価し、その結果含浸性の向上による複合材の Vf バラツキの最小化が可能となった。
- (4) これらのことから、プリフォーム成形過程でのスラリーの安定分散化による凝集の抑制、その後の安定沈降により、複合効果の大きいウイスカのみの堆積による機械的強度の向上が可能となり、複合材の品質向上が図られた。

謝 辞

本研究遂行にあたり、ゼータ電位についてご教示いただいた、筑波大 古澤助教授、岡山大 田里教授に深く感謝すると共に、各種計測器の貸与と技術指導を頂いた野崎産業(株)、セントラル科学貿易(株)、日本鉱業(株)、ユニハイト(株)、センサーテクノロジー(株)、各社の方々に対し深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 田丸謙二編、“界面の化学”、丸善(1980)
- (2) 北原文雄、古澤邦男、“分散・乳化系の化学”工学図書(株)
- (3) 北原文雄、渡辺 昌、“界面電気現象”、共立出版(株)
- (4) R. Lundberg, B. Nyberg et. al., “Processing of Whisker-reinforced

Ceramics”, Composites, Vol. 18, No.2,
April pp.125~127 (1987)

- (5) A. Kelly et al.,
“High Strength Materials”, Jhon Wiley &
Sons, New York, (1965), P.578

■著 者■



窪 田 隆 一



中 村 武 義



岩 野 治 雄



大 橋 泰 雄