研究論文

複合材料製造におけるマグネシウムの自発的浸透現象に対する浸透助材因子の影響

金田 裕光*・長 隆郎**

Effects of infiltration agent factors on spontaneous infiltration behavior in fabrication of magnesium matrix composites

Hiromitsu KANEDA* and Takao CHO**

Experiments were carried out on the spontaneous infiltration of magnesium melt to powder bed, to find out an appropriate infiltration agent powder of which was mixed with reinforcements previously. In this work, TiO_2 (anatase and rutile), MnO , ZnO and CuO powders were tested as an infiltration agent, using SiC_p powder (average diameter was from 2 to 8 μm) as a reinforcement. In addition, to investigate the effect of particle diameter of infiltration agent on the spontaneous infiltration, the milled smaller SiO_2 of average diameter 1 μm was also tested. The infiltration was performed at 973 K under pure argon gas atmosphere for 1.2 ks holding time. Furthermore, infiltration velocity was also measured. It was found that only TiO_2 (anatase) could be used as an infiltration agent, and that the infiltration behavior to the powder bed mixed with anatase was different from that mixed with SiO_2 and affected also by matrix metal, pure magnesium or AZ91 alloy. The infiltration velocity in the case of anatase as a agent was lower than that in the case of SiO_2 . The critical content of smaller SiO_2 agent for the occurrence of infiltration decreased, and the infiltration velocity increased by mixing the larger SiO_2 .

Keywords: magnesium matrix composite, infiltration agent, oxide, anatase, thermit reaction

(Received November 22, 1995)

1. 緒 言

マグネシウム合金は、低比重という特徴を生かして自動車分野^{1),2)}においても採用が進んでいるが、摩耗抵抗や高温強度が低いため、運動部品や摺動部品への適用はほとんど見られない。一方、高い比強度や比剛性、磨耗抵抗³⁾を持つマグネシウム複合材料は、これらへの適用材料として期待されている。そのためには、信頼性の確保も必須であるが、大量に安定した材料を安価に作製できる製造プロセスの確立もまた重要となる。

著者らは、健全な粒子強化型マグネシウム複合材料を安定的に作製可能な、自発的浸透現象を利用したプロセスについて報告した⁴⁾。これは、強化材である SiC 粒子に SiO_2 粒子を添加混合することで、マグネシウム溶湯の自発的浸透現象を発現させ、強化材粉末層への複合化を行うものである。また、このプロセスの浸透速度に与える、 SiC 粒径と SiO_2 添加量の影響も明らかにした⁵⁾。しかしながら、浸透助材として用い得る物質が SiO_2 以外にあるかどうかは不明であり、また SiO_2 の場合でも、その粒径の影響については未確認のままである。

そこで本研究では、より小さな粒径の SiO_2 粉末を助

材とする場合の浸透挙動および浸透助材の特性を発揮する物質（酸化物）が SiO_2 以外に存在するかどうかを実験的に明らかにすることにした。

2. 実験方法

浸透助材の候補に挙げたものは、anatase 型 TiO_2 (平均粒径 0.43 μm , 以下同じ)、rutile 型 TiO_2 (0.51), MnO (7.88), ZnO (1), CuO (3.85) である。本プロセスでは、 Mg /浸透助材間のテルミット反応熱を利用するため、 MgO よりも不安定で、比較的小さな粒径のものを選定した。標準生成自由エネルギー⁶⁾で見ると、不安定なものから CuO , ZnO , MnO , TiO_2 の順で、 TiO_2 が SiO_2 とほぼ同じである。そして、準安定相の anatase 型 TiO_2 (以下 anatase と記述) は、エリンガム図上では、rutile 型 (rutile と記述) のすぐ上に位置する。また、微細な SiO_2 は、既報^{4),5)}の SiO_2 (平均粒径 2 μm) を振動ボールミルで粉碎し、平均粒径 1.25 μm としたものをを用いた (以下 1 μm SiO_2 と記述)。

マトリクスには純マグネシウム (99.97%) と AZ91 (Mg-9Al-1Zn) 合金を用い、強化材には研磨用 α - SiC 粒子を使用した。

* スズキ(株) (浜松市)。Suzuki Motor Corporation (Hamamatsu-shi, Shizuoka)。

** 名古屋大学工学部材料プロセス工学科 (名古屋市)。Department of Materials Processing Engineering, School of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi)。

浸透実験には高周波誘導炉を用い、試料をアルゴン雰囲気下、温度973 Kにおいて1.2 ks間保持した。るつぼは、内径約12 mmのアルミナ製 (SSA-S) であり、その底にガス抜きのための穴⁴⁾を開けて用いた。

浸透速度は、3本の熱電対を5 mm間隔でるつぼ側面から挿入・固定し、これらが示す温度変化の時間差から、これを浸透面の移動によるものとみなして求めた⁵⁾。

3. 結果および考察

3.1 各種助材粉末を用いた浸透実験

助材の候補に挙げた物質と8 μm SiCとの混合粉末をるつぼ中に充填し、純マグネシウムのインゴット4 gを静置し加熱保持して、浸透の可否を確認した。添加率をTable 1に示す。

実験結果をFig. 1に示す。図中の●印は一部でも浸透が確認されたものである。結果的に、anataseを混合した系でのみ自発的浸透が観察され、その他は浸透助材として不適当であることが明らかとなった。

3.2 粉碎SiO₂を助材とした場合の浸透現象

粒径1 μm のSiO₂を助材に用いて、臨界添加量と浸透速度を測定した。SiO₂添加量をTable 2に示す。

Fig. 2は臨界添加量の結果であり、○印は浸透がるつぼ底まで完了したものの、△印は途中までのもの、×印はまったく浸透が確認されなかったものである。図中の点線は2 μm SiO₂の臨界添加量を示し⁴⁾、実線は今回の結果を表す。これを見ると、1.2 μm SiCでは依然として完全な浸透は得られないが、その他の粒径では明らかに臨界添加量が減少している。減少の程度は、2 μm SiCにおいて最も顕著で、2 μm SiO₂助材の場合には11

Table 1 Contents of powder materials mixed with 8 μm SiC_p

Powder materials	Content (mass%)		
TiO ₂ (anatase)	12	23	34
TiO ₂ (rutile)	13	25	36
MnO	15	29	41
ZnO	17	31	44
CuO	18	33	46

Table 2 SiO₂ contents mixed with SiC_p powders of various diameters

SiC particle diameter (μm)	Content of SiO ₂ (mass%)					
1.2						15 23
2			2.0	3.5	7.0	
3	0.7	1.4	2.0	3.5	7.0	
8	0.7	1.4	2.0			

mass% (以下%とする) 以上必要であったものが、今回は3.5%の添加で完全な浸透が得られた。同様に、8 μm SiCでは3.5%から1.4%へと減少し、より少ない助材添加量で完全な浸透が得られた。SiC粒径が小さい場合に、臨界助材添加量が著しく減少したことは、SiO₂粒径が小さくなることで、SiC粒径との大小関係がより明確になり、浸透面でマグネシウム溶湯と接触するSiO₂量が実質的に増加したためと考えられ、既報の考察を裏付ける結果となっている。

次に、3 μm SiCと7、15および23%SiO₂ (1 μm) の混

Fig. 1 Results of infiltration experiments for various powder materials mixed with SiC_p powder.

Fig. 2 Effects of particle diameter and SiO₂ content on spontaneous infiltration in 1 μm SiO₂ agent system.

合粉末を用いて、浸透面温度と浸透速度を計測した。これらの結果をそれぞれ Fig. 3(a)および(b)に示す。ただし、Fig. 3(a)中の破線は、浸透助材に $2\mu\text{m}$ SiO_2 を用いたときの浸透面温度⁵⁾を最少二乗近似したものである。これによれば、 $1\mu\text{m}$ SiO_2 を用いた場合の浸透面温度が、 $2\mu\text{m}$ SiO_2 の場合よりも高い。しかもこれは、Fig. 3(b)において $1\mu\text{m}$ SiO_2 での浸透速度 (Δ) が $2\mu\text{m}$ SiO_2 の場合 ($\blacktriangle$) よりも速いことに対応する。助材の粒径が小さくなることで、 Mg/SiO_2 間反応がより速やかに進行し、浸透面温度が上昇する。このため、浸透速度が増加したと考えられる。

3.3 TiO_2 (anatase) を浸透助材とする場合の浸透現象

次に、Table 3 に示す添加量で、anataseを用いた場合の浸透現象について測定した。

まず、純マグネシウムをマトリクスとする場合の SiC 粒径と anatase 添加量との関係を Fig. 4(a)に示す。この場合、 $3\mu\text{m}$ SiC ではまったく浸透が観察されず、また、 $8\mu\text{m}$ SiC でも、完全浸透は12%のみで、23%では底まで浸透していたものの、中間部分で未浸透部分が見

Fig. 3 Effects of size and content of SiO_2 agent on (a) infiltration front temperature and (b) infiltration velocity in $3\mu\text{m}$ SiC_p system.

Table 3 TiO_2 (anatase) contents mixed in 3 and $8\mu\text{m}$ SiC_p powders

SiC particle diameter (μm)	Content of TiO_2 (anatase) (mass%)						
3				6.0	12	23	34*
8	1.2*	2.4*	3.6	6.0	12	23	

* Only the experiments using AZ91 alloy matrix metal are carried out

られ、6%以下のものは、浸透が底まで到達せず途中で止まっていた。

一方、マトリクスを AZ91 合金とした結果、Fig. 4(b)に示すように、 $3\mu\text{m}$ SiC では、底まで浸透したものはなかった。また $8\mu\text{m}$ SiC では、純マグネシウムの場合よりも少ない3.6および6%で完全に浸透したが、それ以上の添加量では中間に未浸透部が認められた。そしてこの未浸透部分の大きさは、anatase 添加量が多い方が大きくなっていた。

また、完全に浸透した場合でも、Fig. 5(a)および(b)

Fig. 4 Effects of SiC particle diameter and TiO_2 anatase content on spontaneous infiltration with (a) pure Mg matrix and (b) AZ91 alloy matrix.

(a) pure Mg matrix (b) AZ91 matrix
(12mass% anatase) (6mass% anatase)

Fig. 5 Vertical sections of infiltrated specimens in powder system of SiC_p ($8\mu\text{m}$) and anatase with (a) pure Mg matrix and (b) AZ91 alloy matrix.

の断面マクロ写真が示すように、明らかに AZ91 マトリクスの方が純マグネシウムの場合よりも空孔が少なかった。

次に、AZ91 合金をマトリクスとして浸透速度を測定した。ただし、強化材は $8\mu\text{m}$ SiC とし、anatase 添加量は 12, 23 および 34% とした。測定結果を pure Mg + {SiC ($8\mu\text{m}$) + SiO_2 ($2\mu\text{m}$)} の値³⁾とあわせて Fig. 6 に示す。この場合最も注目されることは、anatase 系の浸透速度が非常に遅く、またその添加量を増加させてもまったく変わらない点である。

一方 Fig. 7 は、 $8\mu\text{m}$ SiC への anatase 添加および $3\mu\text{m}$ SiC への $1\mu\text{m}$ SiO_2 添加時の浸透面温度に及ぼす、これら助材添加量の影響を示す。ただし異なる助材物質での比較なので、横軸を SiC に対する mol% とした。図中の破線と点線は、既報の結果の回帰直線である。まず、anatase (□印) と $2\mu\text{m}$ SiO_2 (破線) の比較では、6.4 mol% (12 mass%) から 13 mol% (23 mass%) へ anatase 添加量が増加するにつれて、 SiO_2 助材の場合とよく一致する形で上昇している。しかし、21 mol% (34 mass%) では破線から外れて横ばいになる。一方、 $1\mu\text{m}$ SiO_2 (△印) と $2\mu\text{m}$ SiO_2 (点線) の比較では、4.9 mol% (7 mass%) では一致するが、これ以上では、かなり高い温度になる。

さて、 SiO_2 および anatase がマグネシウムと反応して、 MgO を生成するときの 1000 K におけるエンタルピー変化は、それぞれ -313 kJ 、 -285 kJ と似た値である。よって、この観点からすれば、浸透速度と反応速度が同じならば、浸透面温度は似た値になるはずであり、実際 Fig. 7 の 6.4 mol% ではほぼ一致している。しかしながら、浸透速度は anatase 添加量によってほとんど変化し

ていない (Fig. 6)。したがって、12 から 23 mass% anatase で浸透面温度が上昇するにもかかわらず浸透速度が変化しない理由として、浸透妨害物質の存在が推察できる。しかも、34 mass% では添加量がさらに増加しているにもかかわらず、浸透面温度も変わらない。これは妨害の程度がさらに強くなり、anatase の反応量そのものが減少したためと考えられ、未浸透部がより大きくなったことがこれを裏付けていると言えよう。

3.4 未浸透部の組織観察および EPMA 分析

上記のような未浸透部は、 SiO_2 を助材としたときにはまったく見られなかった。そこで、組織観察および EPMA 分析を行って、この未浸透部ができる原因を考察する。

Fig. 7 Effect of infiltration agent content in molar fraction on measured infiltration temperature in $8\mu\text{m}$ SiC_p system.

Fig. 6 Effect of TiO_2 (anatase) content on infiltration velocity in $8\mu\text{m}$ SiC_p system.

Fig. 8 Microphotos of (a) completely infiltrated specimen and (b) boundary of incompletely infiltrated specimen with AZ91 matrix and SiC_p ($8\mu\text{m}$).

Fig. 9 Element maps at the boundary of incompletely infiltrated specimen by EPMA analysis.

Fig. 8(a)は完全浸透したもの、(b)は未浸透部境界付近の光学顕微鏡写真である。(a)によれば、粒子の分散状態は SiO_2 助材の場合と特に差違はなく、複合化状態は良好である。一方、(b)を見ると、境界下方の黒色部にも SiC がみられ、何らかの物質があることが推察される。この部分のEPMA分析を行った結果、Fig. 9に示すように、Mgが存在せずTiおよびAlのみの部分が検出された。よって、この部分では、Ti-Al系金属間化合物の生成が考えられ、これが浸透の妨害になっていると思われる。よって、未浸透部ができる機構は以下のように推察される。浸透の極初期は化合物が少ないので、つぼの水平断面全面で浸透が進行するが、ある程度進むとこの影響が無視できなくなり、まず重力の助けのある垂直方向にパスを見つけて浸透し、底まで到達すると水平方向に広がり始めるが、このときにはすでに底面のガス抜き穴はふさがれ、浸透が止まってしまう。

3.5 マトリクスによる浸透現象の差

AZ91合金の場合に、臨界助材添加量が少ないなど、浸透現象が改善される理由について考えてみる。

純マグネシウムとAZ91合金での差違は、浸透の開始条件⁷⁾と一定時間での浸透距離(浸透速度)⁸⁾の式から見ると、溶湯の表面張力と粘性、および固相との接触角である。このうち、浸透の開始条件には表面張力と接触角が関与し、浸透距離には三つとも関与する。

マグネシウム(および合金)溶湯の表面張力、 SiC との接触角については、信頼できるデータはいまだ得られていない。また、濡れ性にしても、アルミニウムの合金

Fig. 10 Element maps of completely infiltrated specimen by EPMA analysis.

添加による濡れ性の改善⁹⁾、悪化、両方の報告があり断定できない。しかし、溶湯攪拌の複合化時間のデータは一つの参考となろう。林ら¹⁰⁾は、0~10%Alの範囲内においてMg-Al合金への SiC 粒子複合化時間を計測し、純マグネシウム溶湯での複合化時間60秒に対して、Mg-10%Al溶湯では110秒という結果を得た。これは、濡れ性の低下を意味し、つまり、AZ91合金の方が浸透しにくくなることを示唆する。

また、F. Lihlら¹¹⁾によるMg-Al合金溶湯の粘度測定結果によれば、973 Kにおいて、純マグネシウムの値は $1.1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、Mg-9%Alで $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と若干増加している。よって、この結果もAZ91合金の方が浸透距離が短くなる方向にあり、粘性からは理由を説明できない。

ここで浸透助材(anatase)との濡れ性を考慮してみる。この場合には、合金元素としてAlが添加されているので、Fig. 9でも見られるように、解離したTiとAlとの化合物生成が考えられ、純マグネシウムよりも濡れ性が改善される可能性が十分存在するので、浸透現象が改善され得る。

また、今ひとつ考えられるのは、化合物生成による発

熱である。Fig. 10に完全浸透した試料の元素マップを示す。ここで注目されるのは、Tiがマトリクス部分のほぼ全面に確認され、また、Siがマップの中央から左下にかけて、SiC粒子間にも検出される点である。つまり、この領域ではチタンシリサイドの生成が推測される。すなわちAZ91/SiC複合材では、SiCの分解によるMg₂Siの生成が報告されているが³⁾、本研究のプロセスではTiが存在するので、さらに安定なTiSi₂やTiSiの生成が考えられる。ここで可能性のある反応と1000 Kにおけるエンタルピー変化を列挙すると、

となり、いずれも発熱反応である。これらの反応のいずれかが浸透に寄与し、AZ91における浸透現象を改善したとも考えられる。

4. 結 言

(1) TiO₂ (anatase および rutile), MnO, ZnO および CuO について、これらが浸透助材として使用できるか否かを浸透実験により確認したところ、TiO₂ (anatase) のみが浸透助材として有効であることが明らかとなった。

(2) 粒径 1 μm の SiO₂ を用いたところ、2 μm SiO₂ の場合よりも臨界添加量が減少し、浸透面温度の上昇もより大きくなり、これに伴って、浸透速度が上昇した。

(3) TiO₂ (anatase) を助材とし、純マグネシウムをマトリクスとして浸透実験を行ったところ、3 μm の SiC には浸透せず 8 μm SiC のみで浸透が観察された。また、浸透した系でも、助材添加量によっては未浸透部が見られた。

(4) AZ91合金をマトリクスとして同様の実験を行ったところ、純マグネシウム系より低い臨界添加量から浸透現象が観察され、また欠陥量も低下した。

(5) AZ91合金をマトリクスとし、TiO₂ (anatase) を助材に用いた場合、助材添加量による浸透速度の差は見られず、およそ 0.10~0.14 mm·s⁻¹ となった。

参 考 文 献

- 1) I. J. Polmear: Mater. Sci. Technol., **10** (1994), 1.
- 2) 松井 彰: 自動車技術, **49** (1995), 39.
- 3) A. Luo and M. O. Pekguleryuz: Proc. 51st IMA Congress, Belrin, Germany, May, (1994), 74.
- 4) 金田 裕光, 長 隆郎: 軽金属, **45** (1995), 321.
- 5) 金田 裕光, 長 隆郎: 軽金属, **45** (1995), 537.
- 6) Ihsan Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1993).
- 7) P. B. Maxwell, G. P. Martins, D. L. Olson and G. R. Edwards: Metall. Trans., **21B** (1990), 475.
- 8) K. A. Semlak and F. N. Rhines: AIME Trans., **212** (1958), 325.
- 9) A. Luo and M. O. Pekguleryuz: AFS Trans., **102** (1994), 313.
- 10) 林 爽原, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **56** (1992), 210.
- 11) F. Lihl, E. Nachtigall and A. Schwaiger: Z. Metallkde., **59** (1968), 215.