特集号

研究論文

溶融アルミニウム中への粒子分散挙動に及ぼす 合金元素の影響

長 隆郎*・海老原次郎**・沖 猛雄*

Effect of alloying elements on the particulate dispersion into molten aluminum

Takao CHOH*, Ziro EBIHARA**
and Takeo OKI*

The effect of alloying elements on the dispersions of α -SiC, β -SiC, Al_2O_3 and SiO_2 into molten aluminum was investigated. The dispersion time of β -SiC particles in the molten aluminum was considerably longer than that of α -SiC particles at 1073 K. However, at higher temperature, it became short and the difference in the dispersion time between α -SiC and β -SiC particles decreased. The dispersion time for β -SiC was decreased by adding the alloying elements such as titanium, zirconium and vanadium. Moreover, the dispersions of α -SiC and β -SiC were improved by adding calcium in aluminum. The dispersions of Al_2O_3 and SiO_2 in aluminum were difficult, but by adding calcium in the aluminum those particles were dispersed easily. The calcium or titanium concentrated layer was detected by EPMA at the interface between particle and metal matrix.

Keywords: composite, particle dispersion, molten aluminum, oxide particle, silicon carbide particle

(Received May 19, 1988)

1. 緒 言

粒子分散強化型複合材料にとっては粒子分散量の制御および粒子の均一分散性を確保することが本質的な重要因子であり、この観点からすれば、粉末冶金法が適している。しかしながら、この方法では製品に至るまでの複雑な工程に起因する再現性の問題、さらには高価な粉末を用いることによるコストの高騰が避けがたい。

これに反し、溶湯に分散粒子を添加し、これをかく拌混合する粒子添加かく拌法は操作が簡単ならぬに、コスト低減を計ることができる。しかしながら、この場合には粒子分散性など解決すべき問題を抱えている。たとえば、アルミニウム溶湯をかく拌翼でかく拌し、溶湯表面に形成される渦中に Al_2O_3 ¹⁾、SiC¹⁾、マイカ²⁾、 TiO_2 ³⁾ さらには ZrO_2 ³⁾ を添加・分散する研究がみられるが、そ

れら粒子とアルミニウム間の濡れ性不良に起因して粒子分散量が著しく低く、複合材料としての効果は十分なものとならなかった。

また、これら粒子の均一分散性および分散量制御を目的に固液共存状態のマトリックスに粒子を添加・混合かく拌して複合化する研究も見られるが^{4)~6)}、この場合には気孔率が比較的高くなるなど問題がある。

一方、著者らは、SiC あるいは黒鉛とアルミニウム間の濡れ性が V_a 、 V_a および V_a 族元素の添加によって向上し^{7)~12)}、またアルミナ系セラミックスに対しては Ca、Ce、La の添加が効果的なことを明らかにした¹³⁾。

そこで本研究では簡便な粒子添加かく拌法により、SiC、 Al_2O_3 さらには SiO_2 粒子の溶融アルミニウムへの分散挙動およびこれに及ぼす合金元素の影響を測定することにした。

* 名古屋大学工学部鉄鋼工学科 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

** 名古屋大学工学部大学院 (名古屋市)。Graduate School, Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

2. 実験方法

アルミニウムあるいはアルミニウム合金の溶解および粒子の分散操作には、Fig. 1 に示すような誘導溶解炉を用いた。まず、MgO るつぼ（内径38 mm）にて約60 gのアルミニウムあるいはその合金をアルゴン雰囲気で溶解後、熔融金属内に挿入した熱電対にて测温し、1023～1173 Kの間の所定実験温度に保った。温度が安定したことを確認したところで、挿入熱電対を取出し、アルミニウムはくしに包み、突き棒（Fig. 1 中番号2）先端に取付けた分散用粉末を溶湯表面直上に降下し、約420秒間の予熱を行った。その後、突き棒をさらに降下し、粉末を溶湯表面上に添加すると共に、観察窓（Fig. 1 中番号3）を外し、アルミナ棒を用いて手動かく拌を開始した。このとき湯面上あるいはメタル/るつぼ間に粉末が認められなくなるまでかく拌を継続し、その所要時間をもって分散時間とみなした。複合化後の試料は高粘度となり、十分な鋳造ができないので、るつぼに入れたまま炉外に出して空冷した。この複合試料は切断・研磨し、EPMAによって粒子分布および諸成分の挙動を測定した。なお、手動による溶湯かく拌は平均して3回/秒の回転運動に近い形でを行い、分散時間の誤差は相対誤差で±10%の範囲にはほぼ留めることができた。この実験における粒子添加量は体積配合割合 V_f で14.4～19.9%の範囲とし、粒子としては α - Al_2O_3 (99.3% Al_2O_3 , 約50 μm 以下)、 SiO_2 (99% SiO_2 , 約70 μm)、 β -SiC (98%SiC以上, 100 μm 以下)、 α -SiC (99～93%SiC, 20 μm 以下)を用いた。また、マトリックスのアルミニウムは99.7%Al, 添加用金属はV: Al-50.32%V, Ti: Al-5.5%Ti, Zr: Al-5.08%Zr, Ca: 98.8%Caを用い、所定濃度とした。

Fig. 1 Schematic view of induction furnace.

3. 実験結果および考察

3.1 α -SiC および β -SiC 粒子の溶融アルミニウムへの分散および温度の影響

まず、温度1023～1173 Kの範囲内において純アルミニウムへの α -SiC (20 μm) および β -SiC (100 μm) の分散挙動を測定した結果、Fig. 2 に示すように、1073 K以下の低温では β -SiCの複合化に要する分散時間は α -SiCの4～5倍も長く、1173 Kの高温では両者の分散時間はほぼ等しい。このような低温における両者の差異は、Fig. 3 に示すように、これら粒子の表面状態の相違によると思われる。すなわち Fig. 3(a)の α -SiC粒子表面は比較的平滑であり、熔融金属との濡れ性が良好なことが

Fig. 2 Effect of temperature on the dispersion time of α -SiC and β -SiC particles in the molten aluminum.

Fig. 3 SEM photographs of α -SiC and β -SiC particles.

考えられ、低温においても分散が容易に行われる。一方、(b)の β -SiC粒子表面は、 α -SiCに比較して細かい凹凸があり、マトリックスとの濡れ性に影響を与えることが考えられる。すなわち、濡れ性が悪い低温では、粒子表面の状態の影響が顕著に現れ、 β -SiCの分散時間は長くなったものと考えられ、高温になるにつれて、濡れ性自身が改善され、濡れ性に及ぼす表面の凹凸効果も低減されて、 α -SiCと β -SiCの分散時間の差異は小さくなったと思われる。

3.2 β -SiC粒子分散に及ぼす溶融アルミニウム中金元素の影響

前節で示したように、 β -SiCの純アルミニウムへの分散時間は1073 Kと1173 Kでは著しい差異があること

Fig. 4 Effect of alloying elements (3%) on the dispersion time of β -SiC particles (100 μm) in the molten aluminum.

が明らかとなった。そこで、この両極端の場合をとりあげ、 $V_f=17.7\%$ での β -SiC分散に及ぼす溶融アルミニウム中合金元素の影響を測定した。ただし、添加元素としては β -SiCと溶融アルミニウム間の濡れ性測定から^{7)~9)}、最も濡れ性を向上させた元素Ti, ZrおよびVを選び、また添加元素の影響を明白にするために、添加濃度を3%にした。すなわち、Fig. 4によれば、低温の1073 Kでは、●印で表した合金系の分散時間は上部破線で示す純アルミニウムの1/5以下であり、著しく短縮される。一方、1173 Kでは、純アルミニウムの分散時間そのものが短いために、○印の合金系との差は小さく、合金添加効果は比較的弱い。なお、 β -SiC/Al-3Tiをとりあげ、界面近傍をEPMAによって観察した結果、Fig. 5(a) COMPO, (b) Siイメージ、および(c) Tiイメージから明かなように、 β -SiC粒子近傍にはTiの濃縮層がみられる。しかしながら、Al-VおよびAl-Zr系においてはEPMAによって観測できるようなVあるいはZrの濃縮層は認められなかった。その理由としては、濡れ性を支配すると思われるアルミニウム中炭素溶解度に対するTi, ZrおよびVの影響に関する差異は小さく、濡れ性に関しては3成分とも類似した効果を発揮するが、一方炭化物の標準生成自由エネルギー ΔG^0 の値は $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{V}$ の順にかなり大きな相違がみられ、界面での濃縮層生成傾向は ΔG^0 が負に最も大きいTi添加合金において大きいことによる。

3.3 α -SiC粒子分散に及ぼす溶融アルミニウム中金元素の影響

前節の β -SiCと同様に、溶融アルミニウム中における α -SiC粒子分散性に及ぼす添加元素の影響としてTi, ZrおよびV、さらにはCaについて測定した。その結果、1073 Kの低温では、Fig. 6に示すように、Al-3%ZrあるいはAl-3%Vでの分散時間が純アルミニウ

Fig. 5 β -SiC dispersed in Al-3%Ti alloy at 1073 K. (a) COMPO, (b) silicon image and (c) titanium image.

Fig. 6 Effect of alloying elements (1% and 3%) on the dispersion time of α -SiC particles ($20\ \mu\text{m}$) in the molten aluminum at 1073 K.

Fig. 7 Effect of alloying elements (1% and 3%) on the dispersion time of α -SiC particles ($20\ \mu\text{m}$) in the molten aluminum at 1173 K.

ムよりも短く、合金添加効果がみられる。一方、1173 K の高温では、Fig. 7 に示すように、破線で表した純アルミニウムの分散時間が短いので、Ti, Zr あるいは V 添加の効果は顕著に現れていない。ただし、いずれの温度においても、Ca の添加によって分散時間が著しく短縮されることが注目される。ところで、既報⁹⁾においては SiC/アルミニウム間の濡れ性はアルミニウム中の炭素溶解度上昇により向上すると述べた。この観点に立ったとき、Ca はむしろ炭素溶解度を低下させる元素であり、先の結果を説明できない。一方、ここで関係する成分について炭化物あるいはシリサイドの標準生成自

Fig. 8 Standard free energies of formation of carbide and silicide.

由エネルギー ΔG° をとりあげると、Fig. 8 に示すように、Ca は Si とシリサイド CaSi を形成しやすいことが明らかである。したがって、Ca による分散時間の短縮は

のような炭化物生成ではなく

のような反応を通して濡れ性を改善したと思われる。ただし、Fig. 9 に示すように、温度 1173 K、Al-3%Ca 合金に分散された α -SiC ($20\ \mu\text{m}$) 粒子近傍には、(c) Ca イメージから CaSi 生成を裏付けるような Ca 濃縮は特に見られない。それは分散時間が 32 秒 (Al-3%Ca) あるいは 45 秒 (Al-1%Ca) と短いために、粒子表面での CaSi 反応層厚さが薄く、EPMA によって十分検出できなかったことによる。しかしながら、たとえば、同一温度の 1173 K ではあるが、Al-5%Ca と Ca 濃度を高くし、また 1200 秒間のかく拌を行うと、Fig. 10 に示すように、SiC 粒子は消滅し、代わりに (b) Si イメージ、(c) Ca イメージからシリサイドの析出が認められる。すなわち、この場合には SiC は反応性が高い Ca と反応し、完全にシリサイドを形成したことを表わし、また (2) 式を裏付けるように、実験終了後ののつば上部内表面には反応で生成した黒鉛の付着物がみられた。

一方、Fig. 11 は Al-3%Ti、Fig. 12 は Al-3%Zr 合金への α -SiC ($20\ \mu\text{m}$) の分散状態を示す。Fig. 11(c) あるいは Fig. 12(c) によれば α -SiC 粒子近傍には Ti あるいは Zr の濃縮層が存在する。しかしながら、Al-3%V 合金中への α -SiC 粒子を分散した試料では β -SiC の場合

Fig. 9 α -SiC dispersed in Al-3%Ca alloy at 1173 K. (a) SEM, (b) silicon image and (c) calcium image.

Fig. 10 Calcium silicide formed by α -SiC dispersion in Al-5%Ca alloy after long dispersion time of 1200 sec at 1173 K. (a) COMPO, (b) silicon image and (c) calcium image.

Fig. 11 α -SiC dispersed in Al-3%Ti alloy at 1173 K. (a) COMPO, (b) silicon image and (c) titanium image.

と同様に、V濃縮層はみられなかった。その理由は β -SiCの場合と同様と思われる。ただし、 α -SiCの場合にはTi以外にZr濃縮層が存在した。これは、Fig. 3で示したように α -SiC/Al合金間の濡れ性が β -SiC/Al合金間よりも優れ、また炭化物の標準生成自由エネルギー ΔG^0 が $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{V}$ とZrは、TiとVの中間に位置して

反応層を生成しやすいことに起因する。

3.4 α -SiC および β -SiC 粒子分散に及ぼす溶融アルミニウム中のカルシウムの影響

α -SiC 粒子の分散性はCa添加により著しく改善されることが明白になったので、SiC分散性に及ぼすCa濃度の影響をさらに詳細に測定した。その結果、Fig. 13

Fig. 12 α -SiC dispersed in Al-3%Zr alloy at 1173 K. (a) COMPO, (b) silicon image and (c) zirconium image.

Fig. 13 Effect of calcium content on the dispersion times of α -SiC (20 μ m) and β -SiC (100 μ m) particles in the molten aluminum.

に示すように、温度の上昇およびCa濃度の上昇につれて分散時間は短縮され、また β -SiCの分散時間は α -SiCの値を越えて短縮されないことが明らかである。

3.5 Al_2O_3 および SiO_2 粒子の溶融アルミニウムへの分散挙動

通常の子熱（最高温度730 K、420秒間）を行った Al_2O_3 （約50 μ m）および SiO_2 （約70 μ m）粒子を純アルミニウムに添加・分散を試みた。しかしながら、1時間にも及ぶ長時間かく拌にもかかわらず粒子を分散することはできなかった。そこで、分散に用いた粒子形状を観察

Fig. 14 SEM photographs of Al_2O_3 and SiO_2 particles.

した結果、Fig. 14に示すように、(a)の Al_2O_3 は粒子表面の凹凸が激しく、濡れ性が悪い金属マトリックスには分散しがたいことが考えられる。一方、(b)の SiO_2 粒子の表面は比較的平坦であり、表面平坦度の点では問題はない。しかも、 SiO_2 の溶融アルミニウムによる還元反応も熱力学的に容易であり、良好な濡れ性が予想される。それにもかかわらず、 SiO_2 粒子の分散が困難であった。そこで、分散に用いた SiO_2 粒子について赤外線吸収およびラマン分光により表面解析を試みた結果、Fig. 15に示すように(a)の赤外線吸収では 3670 cm^{-1} でのSi-OHのピークは明確ではないが、(b)のラマン分光によれば 3690 cm^{-1} でのSi-OHのピークが顕著に現れた^{14),15)}。すなわち、水分と SiO_2 との反応によってSi-OH層が表面に形成され、これが SiO_2 とアルミニウム間の濡れ性低下、複合化妨害を行っていると思われる。また、このことは、温度1273 K、時間7.2 msecの真空脱ガスした SiO_2 粒子が容易に純アルミニウムに分散したことによっても裏付けられている。

ところで、既報¹³⁾では Al_2O_3 など酸化物と溶融アルミニウムとの間の濡れ性はアルミニウム中酸素溶解度を大

Fig. 15 Infrared and Raman spectra from Si-OH in solid SiO_2 particles.

きくすると考えられる Ca, Ce あるいは La などにより向上すると述べた。そこで、次に酸化物格子中の酸素あるいは不純物水分の酸素など粒子表面から酸素を分離・

Fig. 16 Effect of calcium content on the dispersion times of Al_2O_3 , $\alpha\text{-SiC}$ and SiO_2 particles in the molten aluminum.

溶解させる効果が最大と考えられる Ca をとりあげ、これをアルミニウムに添加して Al_2O_3 および SiO_2 の複合化を試みた。その結果、Fig. 16 に示すように、通常の簡単な予熱のみの粒子にもかかわらず、分散時間は Ca

(a) SEM

(b) O

(c) Ca

Fig. 17 Al_2O_3 dispersed in Al-3%Ca alloy at 1023 K. (a) SEM, (b) oxygen image and (c) calcium image.

(a) SEM

(b) O

(c) Ca

Fig. 18 Al_2O_3 dispersed in Al-0.1%Ca alloy at 1023 K. (a) SEM, (b) oxygen image and (c) calcium image.

Fig. 19 SiO_2 dispersed in Al-1%Ca alloy at 1123 K. (a) SEM, (b) silicon and (c) calcium image.

濃度の上昇につれて共に短縮され、Caの効果が著しいことが明らかとなった。ただし、Caはアルミニウム材料の熱間加工割れを助長するので、低濃度が好ましいが、 Al_2O_3 に関しては高温脱ガス処理効果も小さく、0.1%Ca以下では複分散はかなり難しくなる。なお、Al-Ca系合金中における酸化物粒子の分散挙動および粒子表面近傍におけるCaの分布をEPMAによって測定した結果、Fig. 17あるいはFig. 18に示すように、3%Caおよび0.1%Caにおいても、 Al_2O_3 粒子表面近傍にCa濃縮層が認められる。なお、Fig. 18(c)によれば0.1%Caのように、低カルシウム濃度においても粒子近辺に濃縮層が現れたが、これは長時間の分散時間に起因する。この結果は、Fig. 9において示したように、高カルシウム濃度ではあるが短時間分散ならば、Ca濃縮層がみられないことと対称的である。また、Fig. 19は SiO_2 粒子に関するEPMA観測結果であるが、この場合にもCa濃縮層がみられる。

4. 結 言

溶融アルミニウムに α -SiC、 β -SiC、 Al_2O_3 および SiO_2 粒子を分散する粒子分散強化型複合材料を製造する際のアルミニウム中合金元素の影響を測定し、次の結果を得た。

(1) α -SiCおよび β -SiCはともに溶融純アルミニウム中に分散することができた。ただし、1173 Kの高温においては α -SiCおよび β -SiCの分散時間にはほとんど差異はみられないが、1073 Kの低温においては β -SiCの分散に長時間のかく拌を要した。これは濡れ性が悪い低温では分散粒子の表面粗さが分散性に顕著に影響したことによると思われる。

(2) アルミニウム中への分散が長時間を要する1073 Kでの β -SiCの分散時間はTi、Zr、Vの添加により著しく向上した。ただし、1173 Kの高温では純アルミニウムへの分散性も良好となり、合金元素の効果は低下す

る。

(3) 1073~1173 Kでの溶融純アルミニウムへの α -SiCの分散は比較的容易なため、合金元素のTi、Zr、Vの添加効果は大きなものではない。

(4) α -SiCおよび β -SiCの分散性はCa添加により著しく向上した。

(5) 純アルミニウムへの Al_2O_3 あるいは SiO_2 の分散は難しいが、Caを添加すると容易にこれらを分散させることができた。

(6) 分散粒子近傍へのCa、Ti、Zrの濃縮層をEPMAによって観察することができた。

参 考 文 献

- 1) M. K. Surappa and P. K. Rohatgi: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 983.
- 2) Deonath, R. T. Bhat and P. K. Rohatgi: *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 1241.
- 3) A. Banerji and P. K. Rohatgi: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 335.
- 4) F. M. Hosking, F. F. Portillo, R. Wunderlin and R. Mehrabian: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 477.
- 5) R. Mehrabian, R. G. Riek and M. C. Flemings: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1899.
- 6) 木内学: 日本機械学会誌, **88** (1985), 1240.
- 7) 沖猛雄, 長隆郎, 日比野淳: 日本金属学会誌, **49** (1985), 1311.
- 8) 沖猛雄, 長隆郎, 日比野淳: 軽金属, **35** (1985), 663.
- 9) 沖猛雄, 長隆郎, 日比野淳: 軽金属, **35** (1985), 670.
- 10) 長隆郎, 沖猛雄: 軽金属, **36** (1986), 609.
- 11) T. Choh and T. Oki: *Mater. Sci. Tech.*, **3** (1987), 378.
- 12) T. Choh, R. Kammel and T. Oki: *Z. Metallkunde*, **78** (1987), 286.
- 13) 長隆郎, 沖猛雄: 日本金属学会誌, **51** (1987), 1209.
- 14) G. E. Walrafen: *J. Chem. Phys.*, **62** (1975), 297.
- 15) P. F. McMillan and R. L. Remmele Jr.: *Amer. Mineral*, **71** (1986), 772.