研究論文

溶融アルミニウム合金中での粒子分散機構と 複合材料の耐摩耗特性

長 隆郎*・海老原次郎**・沖 猛雄*

Mechanism of particle dispersion into liquid aluminum alloys
and wear resistance of composites

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

Dispersion behaviors of Al_2O_3 , α -SiC, β -SiC and SiO_2 particles in aluminum alloys were studied. Wear resistance of the composites containing these particles was examined. The time required for dispersion of Al_2O_3 and α -SiC particles into liquid aluminum alloys is prolonged with increasing volume fraction of the particles and decreasing particle diameter. By vacuum degassing heat treatment of the particles at 1273 K, the dispersion time for Al_2O_3 shortens to some degree, and SiO_2 particles become dispersive into pure aluminum. In the first half of dispersion time, introduced particles agglomerate with liquid aluminum. Alumina particles in the agglomerates once increases in ratio and then rapidly disperse in the metal matrix through the maximum ratio during agitation. The ratio of particles in the powder phase, on the other hand, decreases with prolonged agitation. Wear resistance of the composites is improved by dispersing α -SiC 10 μm or more and 7% or more in diameter and volume fraction of particles, respectively.

Keywords: composite materials, particle dispersion, wear resistance, silicon carbide

(Received November 29, 1988)

1. 緒 言

溶融アルミニウムへの粒子添加・かく拌による金属基粒子分散強化型複合材料製造にとっては、前報¹⁾で示したように、合金元素添加によって粒子/アルミニウム間の濡れ性を向上させることが一つの重要な因子である。また、これ以外に、たとえば添加粒子の大きさ、さらには粒子の脱ガス効果などの影響、あるいは粒子の分散過程そのものの把握も大きな因子である。特に、この分散過程の的確な制御が粒子添加・かく拌法の改善を含めた新しいプロセスへの発展の可能性を秘めている。そこで本研究では、前報と同様に粒子添加・かく拌法を用い、 Al_2O_3 , α -SiC, β -SiC さらには SiO_2 粒子のアルミニウム溶湯への分散挙動を観察し、一部試料について耐摩耗特性を求めることにした。

2. 実験装置および方法

試料の溶解および粒子分散方法は前報¹⁾と同様である。ただし、 Al_2O_3 および SiO_2 に関しては分散挙動に及ぼす添加粒子の熱処理の影響を測定するために、分散用つば内で真空中、1273 K において Al_2O_3 粒子については14.4 ks, SiO_2 には7.2 ks 間保持して脱ガスを含む熱処理を行った。その後、アルゴン雰囲気下にてアルミニウムあるいはその合金をるつば内に装入・溶解し、実験温度に達した時点からかく拌を開始し、粒子分散を行った。本研究によって得られた複合材料は切断研磨し、一部は EPMA によって分散粒子の観察さらには諸成分の分布を測定し、残りの部分はスガ式摩耗試験機による耐摩耗試験に供した。なお、この耐摩耗試験法は1サイクルごとに0.9°だけ回転するドラムに1500番のエメリーペーパーを貼り付け、この上を2.5 kgf の荷重下で摩耗面

* 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aich).

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

積 $30 \times 15 \text{ mm}^2$ の試料を左右に移動する方法であり、4000サイクルまでについて摩耗重量減を測定した。なお、本研究では液相内での粒子均一分散度とは無関係に、液相内への粒子の移行時間をもって分散時間とみなした。

3. 実験結果および考察

3.1 粒子分散時間に及ぼす粒子添加量の影響

前報¹⁾に示したように、 Al_2O_3 は純アルミニウムには分散し難いので、 $\text{Al}-1\%\text{Ca}$ 合金を用い、 Al_2O_3 ($2 \sim 3 \mu\text{m}$) および $\alpha\text{-SiC}$ ($20 \mu\text{m}$) について、分散時間と粒子添加量の関係を測定した結果、両対数軸によって示した Fig. 1 から明らかなように、いずれの場合も、分散時間は粒子配合割合の増加に対してはほぼ1次関数的に長くなる。しかも、同一配合割合では、粒子径が小さい Al_2O_3 の分散時間が、粒径が大きい $\alpha\text{-SiC}$ より長い。

3.2 粒子分散時間に及ぼす粒子径および粒子脱ガスを含む熱処理の影響

粒子分散型複合材料としては分散粒子の大きさによって、超微細粒子の分散ならば引張強度の向上が、また数 $10 \mu\text{m}$ の大きさの粒子分散ならば、むしろ耐摩耗性向上が期待される。そこで本研究では、粒子分散時間に及ぼす粒子直径の影響を測定することにした。それによれば、Fig. 2 に示すように、短い予熱（最高温度730 K、保持時間420 s、アルゴン中）のみの Al_2O_3 および $\alpha\text{-SiC}$ 粒子では、 $\text{Al}-1\%\text{Ca}$ 合金への粒子分散時間は Al_2O_3 と $\alpha\text{-SiC}$ 粒子には差異は認められない。また、粒子径の低下につれて、分散時間は双曲線状に長くなり、 $0.3 \mu\text{m}$ の

Al_2O_3 粒子は1時間以上のかく拌後も分散が困難であった。また、分散用るつば内であらかじめ熱処理を行った Al_2O_3 粒子の分散時間はいくらか短縮されるが、本質的な向上を示さなかった。これは前報に示したように、 Al_2O_3 表面の凹凸が激しいことによると推定される。一方、あらかじめ熱処理を施さない SiO_2 粒子は純 Al には分散しないことは前報で述べたが、 SiO_2 粒子を7.2 ksの間、1273 K に真空中に保持した結果、600 s 未満のかく拌によって純 Al 中に分散させることができた。これは SiO_2 に結合した $-\text{OH}$ 基の除去によるものであり、熱力学的に右に進行しやすい(1)式

の反応を通して分散していると思われる。

なお、粒子分散時間が粒子径の低下によって長くなる挙動については、粒子径低下に伴う浸漬熱（固体表面エネルギーから固液界面エネルギーを引いた値）の低下^{2)~4)}、異種物質吸着量の増大などが考えられるが、十分な説明を行うことは難しい。

3.3 熔融金属への粒子の分散過程

粒子添加・かく拌法によって粒子分散強化型複合材料を作るには、溶湯への粒子分散過程を知ることが重要であり、これを的確にとらえるならば新しい製造プロセス創造への発展も期待される。

そこで濡れ性が優れ、分散時間が比較的短い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}-0.5\%\text{Ca}$ 合金系をとりあげ、粒子添加後のかく拌を完全分散前の所定時間で停止する回分方式により、分散過程を測定することにした。なお、金属と結合あるいは金属内に分散した粒子量は水酸化ナトリウム水溶液にて金属を溶解し、粒子を分離定量して求めた。それによれば、かく拌開始後、粉体のままの粒子あるいは液相内に

Fig. 1 Relation between dispersion time and volume fraction of Al_2O_3 ($2 \sim 3 \mu\text{m}$) and $\alpha\text{-SiC}$ ($20 \mu\text{m}$) particles in the matrix of $\text{Al}-1\%\text{Ca}$ alloy at 1023 K.

Fig. 2 Effects of particle diameter and degassing heat treatment on the dispersions of Al_2O_3 and $\alpha\text{-SiC}$ particles into $\text{Al}-1\%\text{Ca}$ alloy, and SiO_2 particles into pure aluminum. The degassing is performed under vacuum for 14.4 ks (Al_2O_3) or 7.2 ks (SiO_2). Volume fraction is 14.4% for Al_2O_3 , 17.7% for $\alpha\text{-SiC}$ and 19.9% for SiO_2 .

分散した粒子でもない多数粒子からなる塊を、粉体相内あるいは粉体/液相界面近傍に認めた。この塊は最大約15 mmに達する大きささまざまな多孔質体であり、多数存在していた。そこで、この塊に含まれる Al_2O_3 全量を全添加量に対する割合で表すと、その割合は、Fig. 3の●印で示すように、時間と共に増大し、100~120 sにおいて極大値を経て急激に低下することが明らかになった。一方、粒子層内で粒子のまま存在する割合は○印で示すように、時間に対してはほぼ直線的に低下し、また○印で表した合金内分散割合は約100 sまではきわめて小さく、塊内の Al_2O_3 量が極大値をとる時点から急速に大きくなり、遂には完全分散に至る。このほか、Fig. 3右側縦軸で示す塊内の Al_2O_3 濃度 (---▲---) は時間と共に上昇している。

次に代表的な塊を樹脂で固定し、その断面をEPMAにより観察した結果、Fig. 4に示すように塊はかなり多孔質であるが、(b)のAlイメージから明らかなように、局部的にAlの高濃度部分が認められる。これより、この塊は金属Alを結合材として Al_2O_3 粒子を結合した組

Fig. 3 Dispersion process of Al_2O_3 particles into Al-0.5%Ca alloy at 1023 K.

Fig. 4 COMPO photograph and aluminum image of agglomerate composed of Al_2O_3 and aluminum.

織と考えられる。

以上の結果に基づき、この系における分散過程を推定してみる。まず、熔融金属と接する粒子は濡れ反応によって表面の一部に金属を付着する。次にこの粒子はその後のかく拌によってその界面から離れてやや低温の粒子層内に移行し、隣接する他の粒子に対して付着金属を結合剤として結合する。この過程を次々と繰り返して塊状組織を形成し、大きな塊に成長する。一方、塊への粒子の移行が増大するにつれて、粒子のままの割合は低下し、塊が溶湯と接する時間が長くなり、塊外周へのメタル付着量の増大、塊温度の上昇が始まる。これが、Fig. 3 ●印の極大値近辺までの機構と考えられるが、その後、塊温度が合金熔点以上になると共に、塊分解が開始され、粒子の溶湯への分散が急激に生ずる。ただし、この末期の過程においては必ずしも粒子が1個ずつ塊から分離・分散するとは限らず、かなり大きな単位で溶湯内に移行し、継続かく拌により個々の粒子に分離独立して分散すると思われる。たとえば、温度1073 Kにおいて、 α -SiCをAl-3%Ca合金へ添加し、55 sのかく拌を行った試料について、断面を観察した結果、Fig. 5に示すように、塊の一部が分離・分散不十分のまま、溶湯内に残存していた。この事実がこの推定の根拠になっている。もちろん、その後もかく拌を継続すれば、それら粒子は個々の粒子として分散することになる。

3.4 超微粒子添加によるマトリックス強硬化の試み

すでにFig. 2で示したように、1 μm 以下の小粒子は本研究の方法では溶湯内に分散することが困難であった。しかしながら、粒子分散強化型複合材料に求められている特性には粒子添加による材料の強硬化があり、そのためにはサブミクロン以下の超微粒子の分散が必要になる。

そこで、本研究では、これまで行ってきた実験において、溶湯への粒子分散が溶湯の高粘度化を招くことに注

Fig. 5 α -SiC (20 μm) agglomerate in Al-3%Ca at 1073 K after agitation of 55 s.

目し、また半溶融下で行うレオキャストの基本概念をも考慮し、大粒子分散後ならば、分散が難しい超微粒子分散の可能性も考えられるので、これを検討した。

すなわち、Al-1%Ca 合金に Al_2O_3 ($>50\ \mu\text{m}$) を $V_f=14.4\%$ だけあらかじめ分散し、次に $0.05\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を同量添加してかく拌した結果、かなり長時間のかく拌にもかかわらず、小粒子は溶湯内に分散せず、むしろ、先に分散していた大粒子が金属から離脱し、粘度も低下することが明らかとなった。そこで、この挙動を正確にとらえるために、温度 $1023\ \text{K}$ において、Al-1%Ca 合金に Al_2O_3 ($>50\ \mu\text{m}$) および $\beta\text{-SiC}$ ($<44\ \mu\text{m}$) をあらかじめ分散、あるいは温度 $1073\ \text{K}$ において Al-3%Ti 合金に $\alpha\text{-SiC}$ ($20\ \mu\text{m}$) を分散後、 $0.05\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を少量ずつ添加しながらかく拌を続けた。その結果、ここで得られた試料について、1視野 $0.075\ \text{mm}^2$ の面積を顕微鏡観察により無秩序に15視野とり、全視野面積に対する分散粒子の占める面積比を求めた結果、Fig. 6 に示すように、 $0.05\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 添加量の増加につれて、分散粒子の面積比は低下し、遂には大粒子はほとんど姿を消すことが明白となった。しかも、粒子表面の凹凸が激しい Al_2O_3 粒子のマトリックスからの離脱が著しい。この点、比較的表面粗さが小さい $\alpha\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC}$ の離脱は低い。なお、Fig. 6 の上の横軸には時間軸を示したように、初期においては少量の微粒子添加で、相対的に長いかく拌を行う形式をとったが、これ

には無関係に大粒子の分散量は微粒子添加量に対して直線的な依存関係を示している。

一方、溶湯上の粉体層から採取した粒子を EPMA により観察した結果、Fig. 7(b) に示すように、一部の粒子に Ca 濃度が高い部分が認められる。これは、粒子が溶湯内に分散したときに、粒子上に形成される Ca 濃縮層であり、超微粒子によりマトリックスから排出されたことを示唆している。

以上、分散粒子離脱について述べたが、その原因としては、粒子表面の凹凸のために、表面全体が金属によって濡れず、空隙を界面に残していることによる。その過程としては、まずかく拌によって超微粒子に接した大粒子が、その空隙に濡れ性が悪い超微粒子を取り込む。しかも、その取り込み量は時間と共に増大するので、すでに濡れていた界面をも押し広げて、遂には大粒子全体をほとんど包み込んで、マトリックスから離脱させると考えられる。なお、これらの結果は、粒子添加・かく拌法において、超微粒子を含む混合粒子を添加する場合には分散が難しくなることを推測させる。

3.5 耐摩耗性

本研究では苛酷な条件下での耐摩耗性を考え、比較的粗い1500番のエメリーペーパーを用いて測定した。その結果、試料の摩耗量は、いずれの場合も、試料の左右への往復運動のサイクル数に比例して増大することが明らかとなった。そこで、この直線関係から1サイクル当たりの摩耗量を求め、分散粒子の直径に関してプロットすると、Fig. 8 に示すように、ばらつきは大きい、 Al_2O_3 粒子の場合にはマトリックスの Al-1%Ca 合金より耐摩耗性が低いことが明らかである。これは Al_2O_3 表面の激しい凹凸に起因する濡れ性の悪さ、あるいは界面での空隙さらには金属/酸化物界面強度の低さによる。一方、表面が比較的滑らかな $\alpha\text{-SiC}$ 粒子の場合には全範囲で

Fig. 6 Effect of addition of small alumina particles on the behavior of large alumina ($>50\ \mu\text{m}$) and $\beta\text{-SiC}$ ($<44\ \mu\text{m}$) dispersed previously in Al-1%Ca alloy at $1023\ \text{K}$ and $\alpha\text{-SiC}$ ($20\ \mu\text{m}$) dispersed in Al-3%Ti at $1073\ \text{K}$.

Fig. 7 Al_2O_3 particles ($>50\ \mu\text{m}$) removed from composites by agitation after addition of small Al_2O_3 particles ($0.05\ \mu\text{m}$).

Fig. 8 Effect of particle diameter on the abrasive property of composite of Al-1%Ca/α-SiC ($V_f=17.7\%$) and Al_2O_3 ($V_f=14.4\%$).

マトリックスより耐摩耗性が高く、10 μm 以上で特に高い。そこで、次に Al-1%Ca 合金に 20 μm の α -SiC 粒子を分散した試料について、耐摩耗性に及ぼす粒子配合率の影響を測定した結果、Fig. 9 に示すように、 $V_f \div 7\%$ 以上においてようやく粒子添加の効果が現れることが明らかとなった。また、Al-3%Me (Me=Ca, Zr, Ti, V) 中に α -SiC (20 μm) を $V_f=17.7\%$ 分散した結果、Fig. 10 に示すようにいずれも耐摩耗性の向上が認められる。しかしながら、マトリックスによる本質的な差異は存在していない。

4. 結 言

熔融 Al 合金への Al_2O_3 、 α -SiC、 β -SiC および SiO_2 粒子の分散挙動の観察および耐摩耗性を測定した結果、次の結果を得た。

- (1) 熔融 Al 合金への Al_2O_3 および α -SiC 粒子の分散時間は粒子配合率の増加と共に長くなった。
- (2) Al_2O_3 あるいは α -SiC 粒子の分散時間は粒子径の低下につれて長くなる。
- (3) 添加粒子に高温での脱ガスを含む熱処理を施した結果、 Al_2O_3 粒子の分散時間はやや短縮され、また純 Al 中に分散しなかった SiO_2 粒子を分散できるようになった。
- (4) Al-1%Ca 合金への Al_2O_3 粒子の粒子分散機構を測定した結果、粒子はまずメタルを結合剤として塊を形成し、この塊に含まれる粒子量が極大に達した時点から、メタル内への粒子の分散が急激に生ずる。また、粉体のままの粒子はかく拌時間に対してほぼ直線的に低下した。
- (5) 比較的大きな粒子をあらかじめメタル内に分散したのち、超微粒子を添加した結果、さき分散していた

Fig. 9 Effect of volume fraction of α -SiC particles in Al-1%Ca alloy on the abrasive property.

Fig. 10 Abrasive property of Al-3%Me/ α -SiC (20 μm) composites at $V_f=17.7\%$ (Me=Ca, Ti, Zr and V).

大きな粒子はマトリックスから離脱する現象がみられた。これは濡れ性が悪い超微粒子による大粒子の包み込みによる。

- (6) 複合材料について耐摩耗性を測定した結果、 α -SiC の分散試料では耐摩耗性が向上したが、 Al_2O_3 粒子分散の試料はマトリックスよりも悪い結果となった。また、 α -SiC においても $V_f \div 7\%$ 以上において耐摩耗性は向上した。

参 考 文 献

- 1) 長 隆郎, 海老原次郎, 沖 猛雄: 軽金属, **38** (1988), 600.
- 2) 新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力, 日本化学会編, 丸善, (1977), p. 219, 立花太郎他編集.
- 3) 小石真純, 角田光雄: 粉体の表面化学, 日刊工業新聞社, (1984), p. 57, p. 81.
- 4) 宮田謙一: 表面, **4** (1966), 483.