研究論文

溶融アルミニウムの *in situ* 酸化による
粒子強化複合材料の製造

小橋 真*・長 隆郎*

The fabrication of particulate composite
by *in situ* oxidation process

Makoto KOBASHI* and Takao CHOH*

A new technique for making particulate composites has been investigated. Unstable oxides such as CuO , SnO_2 , ZnO and Cr_2O_3 whose absolute value of standard free energy of formation is smaller than that of Al_2O_3 were added to moleton aluminum and Al-3.0%Mg alloy. Al_2O_3 particles are formed in Al-Cu matrix by adding CuO to moleton aluminum at 1273 K. Furthermore, by adding CuO the moleton Al-3.0%Mg alloy, MgAl_2O_4 (spinel) particles are formed. No particles are found in the pure aluminum matrix by adding either SnO_2 or ZnO because of the poor wettability between these oxides and moleton aluminum. However, in case of Al-3.0%Mg alloy matrix, MgAl_2O_3 particles are formed by adding these oxides because the wettability is improved by presence of magnesium. On the other hand, by addition of Cr_2O_3 , whose absolute value of free energy of formation is relatively large and close to that of Al_2O_3 , *in situ* particles are formed in neither pure aluminum nor Al-3.0%Mg alloy matrix. The size and shape of particles formed by the *in situ* reaction depend on temperature of molten metal. The size of *in situ* particles increases and the shape becomes complicatedly with increase in the temperature of reaction. Although oxide particles formed in this experiment are small and some of them are under $1\ \mu\text{m}$ in diameter, macroscopic distribution is not uniform.

Keywords: metal matrix composite, *in situ* reaction, oxide particle, free energy of oxide formation, wettability

(Received September 13, 1991)

1. 緒 言

異種材料を組み合わせ製造される複合材料は、マトリックスの種類によりプラスチック基、金属基、セラミックス基複合材料に、また、強化材の形態によって長繊維強化、短繊維強化、粒子強化、粒子分散強化複合材料と分類される。これらの中で金属基粒子強化型複合材料は複合化が容易であり、ヤング率、高温強度が高いというメリットを有しているにもかかわらず、いまだ十分な実用化には至っていない。その原因の一つとして、適切な製造方法が確立されていないことを挙げることができる。金属基粒子強化型複合材料の製造は、大別して、粉末冶金法によるものと、溶湯中に直接強化粒子を添加し

て攪拌を行う、溶湯攪拌法を挙げることができる。粉末冶金法によれば高品質な材料を得ることができるが、コストが高いことが欠点である。これに対して、溶湯攪拌法は、製造が非常に簡単であり、また casting が可能であるため、複雑な形状の材料も製造できるという工業的に有利な方法といえる。いずれにしても、複合材料として優れた性質を有するためには、非常に微細な粒子が均一に分散していることが必要である。しかしながら、溶湯攪拌法によって粒子を溶湯中に混入させるには、粒子が溶湯と濡れることが重要であり、粒子径が小さくなるほど濡れに要するエネルギーは大きくなるため、微細粒子の溶湯中への混入は困難になる。また、この濡れ性を改善するには、溶湯中に合金元素を添加する方法が有効で

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

あるが²⁾、この場合には界面反応が活発となり、反応生成物の生成などにより材料の機械特性が著しく劣化する場合もある³⁾。このように、通常の溶湯攪拌法では、必須条件の良好な濡れ性を確保するために弱い界面反応は利用したいが、過度な反応は避けたいという難しい問題を抱えている。そこで本実験では、この問題を改善するために、Fig. 1の模式図に示すようにアルミニウム溶湯に標準生成自由エネルギーが大きい、つまり熱力学的に不安定な金属酸化物を添加し、アルミニウム溶湯と金属酸化物の酸化還元反応を利用して溶湯中に直接粒子を生成 (*in situ* 生成) させる方法により、粒子強化複合材料の製造を試みた。

まず、アルミニウム溶湯に非常に還元されやすい金属酸化物を添加し、溶湯攪拌を開始する。このとき、酸素は以下に示す反応によりアルミニウム側に移行し、アルミニウム合金中に Al_2O_3 粒子を分散させることとなる。

ここで、Me, MeO は、それぞれ金属元素および金属酸

Fig. 1 Schematic presentation of *in situ* oxidation process.

Fig. 2 Free energy of formation of oxides.

化物を示す。この方法によれば、溶湯中に直接粒子が生成するので非常に微細な粒子の分散が可能であり、また、化学反応によって強化粒子が生成するので、界面反応に伴う強度の低下の問題もなくなる。本実験では Fig. 2 に示すように標準生成自由エネルギー (ΔG°) の値が Al_2O_3 より大きい金属酸化物 (CuO , SnO_2 , ZnO , Cr_2O_3) を用い測定を行った。

2. 実験方法

本実験では、母材として純アルミニウムおよび $\text{Al}-3.0\%\text{Mg}$ 合金を用い、添加用金属酸化物としては次のような粒子径のものを用いた。 CuO : $45\ \mu\text{m}$, ZnO : $1\ \mu\text{m}$, SnO_2 : $74\ \mu\text{m}$, Cr_2O_3 : $100\sim 150\ \mu\text{m}$ 。実験は、まず、アルゴン雰囲気下、 MgO るつば中にて $70\ \text{g}$ の母材合金を誘導溶解炉を用いて溶解し、所定温度 ($1173\sim 1473\ \text{K}$) に達したところでアルミナ棒を用いてモータによる溶湯攪拌を開始し、その後、溶湯に徐々に酸化物粒子 (total: $7\ \text{g}$) を添加した。このとき①式の反応が進行すれば反応熱が生じて溶湯温度が上昇するので、アルミナ管で保護した熱電対を溶湯中に挿入し、溶湯温度を測定すれば *in situ* 反応による粒子生成の終了時を知ることができる。攪拌終了後、試料を金型 (内径 $10\ \text{mm}$) に casting し、断面を研磨した後、SEM および EPMA にて組織を観察した。

3. 結果

3.1 CuO の添加による *in situ* 生成粒子の組織

まず、本研究で用いる添加酸化物の中では標準生成自由エネルギーの値が最も高く、反応の進行が容易であると考えられる CuO の添加から試みた。すなわち、 $1273\ \text{K}$ のアルミニウム溶湯中に CuO 粒子を添加・攪拌し、全量添加終了後は粒子/溶湯間反応の完全性を促すために、さらに攪拌を継続しながら、 $1473\ \text{K}$ まで昇温した。Fig. 3 は得られた試料の EPMA 観察結果を示す。それによれば、SEM 像の暗灰色部分の生成物は定量分析の結果、 Al_2O_3 粒子であることを確認できた。また、白色部分は、 $\text{Al}-\text{Cu}$ 系の析出相であった。いずれにしても、熔融純アルミニウム中に直接粒子を添加する溶湯攪拌法では、 Al_2O_3 粒子を分散させることは非常に困難であることが報告されているが⁴⁾、本実験の方法によれば溶湯中に $1\ \mu\text{m}$ 程度の粒子も生成分散できることが明らかとなった。ただし、粒子添加時の溶湯温度が $1273\ \text{K}$ 以下ではこのように *in situ* 生成 Al_2O_3 粒子の分散が得られるが、 $1373\ \text{K}$ においては、 CuO 粒子の添加と同時に爆発的な激しい反応が生じ、 Al_2O_3 粒子の生成はほとんど見られなかった。これは、 CuO の解離温度が $1359\ \text{K}$ であるため、溶湯への添加と同時に CuO が急激に解離し

て、酸素がアルミニウムに有効に供給されていないことによると考えられる。また、初期の溶湯温度を1359 K以下に保持した場合においても、粒子を一度に多量に添加すると、反応熱により溶湯温度が上昇して同様にCuOが激しく解離し、良好な試料は得られなかった。

次に、マトリックスにAl-3.0%Mg合金を用い、同様にCuOを添加・攪拌を行い、試料を作成することにした。この場合、CuOの解離後マトリックスはAl-Mg-Cu系合金となり、適当に組成を調節すればジュラルミンとしての2017合金を得ることが可能である。Fig. 4は1273 KのAl-3.0%Mg合金にCuOを添加・攪拌し、反応後に得られた試料におけるEPMA断面観察結果を示す。この場合アルミニウム、酸素およびマグネシウムのイメージ像から明らかなように*in situ*反応により生成した粒子は、マトリックスが純アルミニウムの場合(Al_2O_3)と異なりAl-Mg-Oで構成される粒子と思われる。そこで、*in situ*生成粒子の組成をEPMAによって定量分析した結果、Mg: 13.1%, Al: 34.4%, O: 49.1%となり、ややアルミニウム量が多いが、測定誤差を考慮すれば MgAl_2O_4 の生成を考えることが妥当であろう。したがって、マグネシウムは単独でも酸化物生成傾向が非常に強い元素であるが、アルミニウムとともにスピネル(MgAl_2O_4)を生成する傾向も強いので①式の反応を促進する効果を持っていると考えられる。

このように、Fig. 3およびFig. 4に示すように、本研究の添加物中、最も熱力学的に不安定なCuO粒子を溶

融アルミニウムあるいはAl-3.0%Mg合金中に添加すると、生成した粒子のなかには10 μm に近い大きな粒子も存在するが、1 μm 以下の微小粒子も分散することが明らかになった。

3.2 ZnO, SnO_2 , Cr_2O_3 添加による *in situ* 生成粒子

まず、マトリックスとして、1273 Kに保持した純アルミニウムを用い、ZnO添加を試みた結果、*in situ*生成粒子は見られなかった。この理由として、第一にZnOの標準生成自由エネルギーが、Fig. 2に示すようにCuOよりも低い値を取り Al_2O_3 の値に接近するため、反応時の自由エネルギー変化あるいは駆動力が小さくなってしまふことが考えられる。ただし、熱力学的には反応は進行すべきである。また、第二に溶湯攪拌法では、粒子径が低下するほど溶湯中への粒子の混入分散が難しくなることを考えるとき⁵⁾、添加用金属酸化物として用いたZnOの粒径が1 μm と非常に小さいので、溶湯との濡れ性が良好でない条件下では金属酸化物の溶湯への混入自体が難しく、溶湯との接触面積が少ないことが考えられる。そこで、アルミニウム溶湯中に、表面活性なマグネシウムを添加して、固液間の濡れ性を向上させた結果、Fig. 5に示すように、1273 KのAl-3.0%Mg合金溶湯にZnOを添加することにより酸化物分散組織を得ることができた。また、EPMAによる元素分析によれば、Al-Zn-Mg系マトリックスに、スピネル粒子が分散している様子が観察できる。しかも、CuO添加の場合よりも*in situ*生成する粒子径が微細と

Fig. 3 (a) Scanning electron micrograph and X-ray images of (b) Al, (c) O and (d) Cu for the CuO/Al system.

Fig. 4 (a) Scanning electron micrograph and X-ray images of (b) Al, (c) O and (d) Mg for the CuO/Al-3.0%Mg system.

なり、反応の駆動力の低下、つまり ZnO からの酸素供給が CuO より遅いことを示唆している。

次に、ZnO よりもやや標準生成自由エネルギーが大きい SnO_2 を純アルミニウム中に添加した結果、粒子径が $74\ \mu\text{m}$ と大きいにもかかわらず、ZnO の場合と同様に、*in situ* 生成による粒子分散は見られなかった。これを、酸化物標準生成自由エネルギーの観点からみると、 SnO_2 と Al_2O_3 とでは、かなり大きな差異が考えられるので、①式の反応は不可能ではない。つまり、これは熔融アルミニウムと SnO_2 間の濡れ性が良好でないことによるものである。したがって、マトリックスに濡れ性が良好な Al-3.0%Mg 合金を用いた場合には、Fig. 6 に示すように *in situ* 生成粒子が確認される。この Fig. 6 によれば、すずはアルミニウム中に一様な分布をせず、粗大な析出相を形成している。アルミニウムとすずは状態図より全率固溶であり、Al-Sn 系化合物は存在しないが、Fig. 6 によれば、Sn-Mg 系の金属間化合物が析出し、また、酸化物としては Mg-Sn-O 系あるいは Al-Mg-Sn-O 系複合酸化物が析出し、これらが混合した組織となっている。このことから添加する金属酸化物の金属元素には、銅や亜鉛のようにアルミニウムへの合金元素として好ましいものを用いるべきであることが理解できる。

最後に Cr_2O_3 の添加を試みたが、この場合にはマトリックスに純アルミニウム、Al-3.0%Mg 合金のどちらを用いた場合においても *in situ* 粒子の生成は見られなかった。それは Fig. 2 に見られるように Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーの値が、他の 3 つの金属酸化物より低く、 Al_2O_3 に近いことため反応のエネルギー変化が小さく、 Cr_2O_3 から Al_2O_3 、Al-Mg-O 酸化物への反応が難しいことが考えられる。ただし、熱力学的にはアルミニウム溶湯との濡れ性をより向上させれば、 Cr_2O_3 の分解、酸化物の *in situ* 生成が不可能でない。

3.3 *in situ* 生成粒子の粒径に及ぼす温度の影響

in situ 生成粒子は溶湯内における酸化および還元の化学反応により生じることを考えれば、反応の自由エネルギー変化 (ΔG) のほかに、反応時の温度あるいはこれに依存する反応速度に支配されることも考えられる。Fig. 7 は ZnO/Al-3.0%Mg 系において溶湯温度をそれぞれ 1173 K、1473 K とした場合の組織写真を示す。それによれば、溶湯温度が高いとき粒子が大きくなり形状も複雑になっている。すなわち、溶湯温度が高いほど反応が活発になり、酸素が急激にアルミニウム合金側へ供給されるため粒子が粗大化したと考えられる。ただし、CuO においては、先に述べたように解離温度が 1359 K であることから、高温での実験は非常に危険である

Fig. 5 (a) Scanning electron micrograph and X-ray images of (b) Al, (c) O, (d) Mg and (e) Zn for the ZnO/Al-3.0%Mg system.

Fig. 6 (a) Scanning electron micrograph and X-ray images of (b) Al, (c) O, (d) Mg and (e) Sn for the SnO_2 /Al-3.0%Mg system.

Fig. 7 Scanning electron micrograph for CuO/Al-3.0%Mg system made at (a) 1173 K and (b) 1473 K.

ため測定はできなかった。

3.4 *in situ* 反応により生じた粒子の均一分散性

本実験で得られた *in situ* 生成粒子は $1\mu\text{m}$ 程度またはそれ以下のものもあり、酸化物粒子としては通常の溶湯攪拌法では混入、分散させることが困難な非常に微細な粒子が分散している。さらに、ミクロ的にみた場合、粒子の一つ一つは独立して存在しているように見える。しかしながら、試料を低倍率にてマクロ的に観察した場合、Fig. 8 に示すように大きなクラスタ組織を形成していることが確認できる。一般に酸化物系セラミックスと溶融アルミニウムとの界面エネルギーは非常に高く⁶⁾、そのため、粒子同士が凝集し Fig. 8 に示すようなクラスタ組織を形成するものと考えられる。このように、いかに微細な粒子が分散していようと、それらが均一でなければ複合材料として高い材料特性を発揮することはあり得ない。また、*in situ* 生成した酸化物は、溶湯との整合性が良好であり、添加酸化物よりも濡れ性がよいと予想したが、均一分散性については基本どおりに固液界面エネルギーに強く依存するという点で不変とみなされる。そこで、今後は、固液界面エネルギーを低下させ、これら粒子の均一分散性を向上させることの検討が必要になると思われる。

Fig. 8 Microscopic distribution of *in situ* formed oxide particles.

4. 結 言

溶融アルミニウム合金および Al-Mg 合金溶湯に各種金属酸化物を添加し、攪拌を行い、以下に示す結果を得た。

(1) 1273 K の純アルミニウム溶湯に CuO を添加した結果、Al-Cu マトリックス中に Al_2O_3 粒子が分散した組織を得た。また、マトリックスとして Al-3.0%Mg 合金溶湯を用いた際には、スピネル (MgAl_2O_4) と思われる粒子が生成した。

(2) SnO_2 , ZnO を用いた場合には、マトリックスが純アルミニウムでは粒子の *in situ* 生成がないが、Al-3.0%Mg 合金のときには、これを確認できた。

(3) Cr_2O_3 を用いたときには、マトリックスが純アルミニウムおよび Al-3.0%Mg 合金のいずれを用いた場合にも、粒子の生成はなかった。

(4) *in situ* 反応により生成する粒子は、金属酸化物添加時の溶湯温度に大きく依存し、溶湯温度が高いほど、生成する粒子の粒径は大きくなり形状も複雑になる。

(5) 今回の実験で得られた *in situ* 粒子は、非常に微細であり、ミクロ的な分散状態は良好であったが、マクロ的に観察するとクラスタ状に分散しており不均一であった。

参 考 文 献

- 1) 中江ら：日本鋳物協会第111回講演大会概要集，(1987)，S-2.
- 2) M. K. Surappa et. al.: Metal. Trans. B, **14B** (1983), 273.
- 3) 長 隆郎，小橋 真，毛利 猛：軽金属学会春期概要，(1991)，21.
- 4) 長 隆郎，海老原次郎，沖 猛雄：軽金属，**38** (1989)，600.
- 5) 長 隆郎，海老原次郎，沖 猛雄：軽金属，**39** (1989)，356.
- 6) Ju. V. Naidich: Prog. Surf. Membr. Sci, **14** (1981), 353.