特 集 号

研究論文

遠心力法による Al-Al₃Ni 傾斜機能材料の作製

福井 泰好* · 山中 昇**

渡辺 義見*** · 清宮 義博****

Fabrication of in-situ Al-Al₃Ni functionally graded material by centrifugal method

Yasuyoshi FUKUI*, Noboru YAMANAKA**

Yoshimi WATANABE*** and Yoshihiro OYA-SEIMIYA****

A thick-walled tube of an in-situ Al-Al₃Ni functionally graded material (FGM) was made by the centrifugal method with an ingot of commercial purity Al-20 mass%Ni master alloy. The applied centrifugal forces, expressed by G numbers, are 23 and 147 times of the gravitational acceleration. The microstructure of the FGM tube consists of granular morphology Al₃Ni as a second phase distributed within the aluminum matrix with an increasing volume fraction gradient from the inside to the outside of the tube. The shape of the Al₃Ni particles varies from the spindle or needle to almost the rectangular or square while their sizes are dependent upon both their location in the tube thickness and the applied G number. The mean particle size is around 60 μm . The Young's modulus and the linear expansion coefficient of the Al-Al₃Ni FGM are found to vary from 72.9 to 117.2 GPa and from 23.4×10^{-6} to $19.4 \times 10^{-6}/\text{K}$, respectively, across the tube-wall thickness from the inner to outer surface reflecting the volume fraction change of the Al₃Ni phase from 3 to 58 vol%.

Keywords: intermetallic compound, functionally graded material, centrifugal method, material design, bending

(Received May 12, 1994)

1. 緒 言

金属間化合物は、機械的特性に従来の実用合金には見られない特異性を持つことから、近年注目を集めている新素材であるが、一般に硬くて脆いため取扱いが不便という欠点がある。この欠点は、靱性のあるマトリックス中に金属間化合物を分散させ、in-situ 複合材料化することにより克服できると考えられる¹⁾。ところで、組成傾斜を持つ材料開発の立場からは、このような材料が必ずしも均質組成の材料である必要はない。それゆえ、金属間化合物が傾斜分布する材料作製法として、平衡状態図を参照して熔融状態において金属間化合物が直接晶出する合金を選び、熔融状態の合金に遠心力を負荷することにより、組成傾斜を元素間あるいは晶出物と溶湯との密度の差を利用して作製する方法が考えられる。

傾斜機能材料は、材料の組成が材料設計に依存して変化するという新しい概念の材料であり^{2)~4)}、金属基傾斜機能材料の製造法の一つとして、私達は遠心力法を提案している^{5)~8)}。遠心力法とは溶湯に遠心力を負荷し、主

としてマトリックスと分散粒子の密度の差に起因する遠心力の差によって組成傾斜を制御する方法である。これまで、プラスターコランダムモデル材料^{5),7)}、Al-SiC 材料⁶⁾や Al-シラス材料⁸⁾において、この方法の有用性を示してきた。これらの材料で用いた粒子は、溶湯中での溶解や成長などの形態変化を生じない安定粒子である。したがって、溶湯から直接粒子を晶出させる遠心力法で金属-金属間化合物傾斜機能材料の作製を試みる時、この傾斜機能材料中の金属間化合物分布の様相を知ることが興味深い問題である。

上述の見地から、本研究では平衡状態図⁹⁾を考慮して選んだ Al-Ni 二元合金を用いて、遠心力法で金属間化合物の傾斜分布した厚肉円筒を作製することを目的とした。作製した円筒材料を用いて金属間化合物の傾斜分布を調べるとともに、円筒から切出した試験片を用いて四点曲げによるヤング率の測定と線膨張係数の測定を行った。さらに、金属間化合物を用いた傾斜機能材料開発における課題について検討した。

* 鹿児島大学工学部(鹿児島市)。Faculty of Engineering, Kagoshima University (Kagoshima-shi, Kagoshima)。

** 都城工業高等専門学校(都城市)。Miyakonojo National College of Technology (Miyakonojo-shi, Miyazaki)。

*** 北海道大学工学部(札幌市)。Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido)。

**** 明星大学高分解能分析電子顕微鏡センター(日野市)。High Resolution Analytical Electron Microscopy Research Center, Meisei University (Hino-shi, Tokyo)。

Fig. 1 Schematic representation of the Al-base FGM (functionally graded material) fabrication system.

2. 実験と解析方法

2.1 供試材

均質な材料という観点から、素材として選んだのは市販の Al-20 mass%Ni 合金で、その化学組成は 19.89 mass%Ni, 0.02 mass%Si, 0.08 mass%Fe, 0.02 mass%Zn, bal.Al である。この合金をアルゴンガス雰囲気中 1220 K (約 950°C) にて Fig. 1 に示す自製の溶解・攪拌・溶湯注入システムを用いて、所定の速度で回転している金型に溶解後直接注入し厚肉円筒を作製した。溶湯に負荷した重力倍数 G (遠心力と重力との比) は $G=23$ と 147 である。このシステムの特徴は、インゴット溶解時にセラミックス製の棒で栓をする穴が溶解するつぼの底にあり、この栓を抜いて溶湯をるつぼの底から湯道を経て回転する金型へ直接注入できることである。溶湯の注入後、冷却速度をコントロールし測定するため台車に載せた金型加熱炉を移動させ、非接触の温度計を用いて金型表面の温度変化を測定した。作製した厚肉円筒は長さ 90 mm、外径 90 mm で、肉厚 12 mm 前後の大きさである。この円筒を切断・研磨後、光学顕微鏡による組織観察を行った。

2.2 ヤング率と線膨張係数の測定

歪ゲージを用いた四点曲げによるヤング率測定の概略を Fig. 2 に示す。試験片は $G=147$ で作製した厚肉円筒から切出した長さ 90 mm × 高さ 6.1 mm × 幅 6.1 mm の角柱である。四点曲げ試験における下部スパン距離 $L_1=50$ mm、上部スパン距離 $L_2=26$ mm であり、七枚の歪ゲージを上部スパン間の上下面と厚さ方向に等間隔に貼った。これを Fig. 2 に示すように、円筒の外側から内側へと No. 1~No. 7 の歪ゲージと呼称する。用いた歪ゲージのグリッド寸法は、長さ 1 mm × 幅 0.68 mm と小さいものである。四点曲げ試験では ± 54 N まで 8 点の

Fig. 2 Schematic representation of FGM 4-point bending specimen and the position of strain gauges.

荷重 P で歪分布を測定した。正の負荷は Fig. 2 に示す状態であり、負の負荷は上部スパンと下部スパンを交替した試験である。また、別に均質組成と見なせる直径 3 mm × 長さ 15 mm の棒試験片を加工し、室温から 750 K (約 480°C) まで指差熱膨張計を用いて線膨張係数を測定した。

傾斜機能材料を球状粒子分散型複合材料において粒子の分布がマトリックス中で傾斜する材料と考えるとき、厚さ方向の位置 X の関数として弾性係数 $E(X)$ と線膨張係数 $\alpha(X)$ は変化し、ポアソン比 $\nu=1/3$ 一定とするなら

$$E(X) = (1-f)E_m + fE_p - f(1-f)(E_m - E_p)^2 / \{fE_m + (1-f)E_p + E_m/2\} \quad (1)$$

$$\alpha(X) = (1-f)\alpha_m + f\alpha_p + f(1-f)(\alpha_m - \alpha_p)(E_m - E_p) / \{f(1-f)E_m + (2+f)E_p\} \quad (2)$$

と表すことができる¹⁰⁾。ただし、 f は位置 X における分散粒子の体積比を、接尾辞 m と p はそれぞれマトリックスと分散粒子に対応する値を表す。Fig. 2 では、 $X=0$ と $X=1$ がそれぞれ厚さ方向位置の上部と下部表面である。

2.3 四点曲げ試験

長方形断面の傾斜機能材料棒の曲げ変形を真直はりの理論で解析する。今、Fig. 2 に示すような厚さ方向にヤング率の傾斜 $E(X)$ があるとき、はり中立軸の曲率半径を r 、中立軸からの距離を y とすると、はりに生じる歪 ε と応力 σ はそれぞれ

$$\varepsilon = y/r \quad (3)$$

$$\sigma = E(X)\varepsilon = E(X)y/r \quad (4)$$

となる。ここで、中立軸の位置は断面積 A に関する

$$\int_A \sigma dA = \int_A E(X)y dA / r = 0 \quad (5)$$

という面積モーメント零の条件より求められる。また、中立軸に対するモーメントの合計は外部からの曲げモーメント M に等しいので、

Fig. 3 Optical micrographs showing the Al_3Ni particles in the aluminum matrix.

$$\int y \sigma dA = \int E(X) y^2 dA / r = M \quad (6)$$

が成立する。さらに、四点曲げにおいて、上部スパン間の均一な曲げモーメント M は

$$M = P(L_1 - L_2) / 4 \quad (7)$$

である。式(6)と式(7)の関係より中立軸の曲率半径 r を求めることができる。したがって、歪分布の実験値と理論値との比較によりヤング率分布の妥当性がわかる。

3. 実験結果

3.1 金属間化合物の分布

組織観察結果の一例として、重力倍数 $G=147$ の組織を Fig. 3 に示す。定量分析の結果、濃色の粒子が Al マトリックスの中の金属間化合物 Al_3Ni であり、この Al_3Ni 以外の金属間化合物の晶出あるいは析出粒子は認められない。時には針状であったり紡錘型であったりするが、ほとんど粒状である Al_3Ni の結晶構造は斜方晶の D_{020} 型で、 $a=0.660 \text{ nm}$, $b=0.735 \text{ nm}$, $c=0.480 \text{ nm}$ の単位胞中に16の原子を持つ¹¹⁾。 Al_3Ni の密度を Al と Ni

Fig. 4 Distribution profiles of Al_3Ni in $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$ FGM ring. Plot points are measured values and lines are best fitted curves.

Fig. 5 Histograms for comparison of the Al_3Ni particle size distributions in three regions of the $G=23$ ring.

の原子量 26.98 g/mol と 58.7 g/mol から計算すると 4.0 Mg/m^3 となる。この値は Al の密度 (2.7 Mg/m^3) より大きいため、Fig. 1 のシステムで作製する厚肉円筒において、円筒の外周側では Al_3Ni リッチ、内周側では Al リッチな組織になることが予想される。光学顕微鏡写真より求めた、初晶 Al_3Ni 粒子の体積百分率傾斜分布を Fig. 4 に示す。横軸は外半径で規格化した半径位置で、1.00は円筒外周部を表す。Fig. 4 中の曲線は最小自乗法で求めた分布近似曲線であるが、重力倍数 G 値の大きい試験片の方が傾斜の大きな組織であり、予測と一致する。

$G=23$ と $G=147$ の条件で作製した円筒の内周部、中央部、外周部の3か所で Al_3Ni 粒子の粒径分布を $10 \mu\text{m}$

Fig. 6 Histograms for comparison of the Al_3Ni particle size distributions in three regions of the $G=147$ ring.

Table 1 Summary of measured Al_3Ni granular size

Region in Ring	Outer	Interior	Inner
$G=23$, Average (μm)	64.0	62.4	69.5
$G=23$, Standard deviation (μm)	47.3	43.3	44.6
$G=147$, Average (μm)	36.8	53.2	82.2
$G=147$, Standard deviation (μm)	19.6	35.8	60.4

ごとに測定した。分布測定結果をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 の棒グラフに、求めた平均粒子径と標準偏差を Table 1 にまとめて示す。また、この円筒作製時に測定した金型表面の温度降下曲線を Fig. 7 に示す。溶湯注入 4~6 分後に 1030 K (約 700°C) 付近で $G=23$, $G=147$ とともに温度一定となっているが、これは溶湯の凝固潜熱によるものであろう。Fig. 7 より冷却速度は $G=147$ の方が大きく、溶湯注入から凝固開始までの平均冷却速度を求めると、 $G=23$ では 37 K/min, $G=147$ では 47 K/min 程度であった。ここで、 $G=23$ の場合、粒径の変化・ばらつきともに Table 1 の値からは明瞭ではないが、Fig. 5 では外周部の方が粒径は小さいようである。一方、 $G=147$ の場合には明らかに外周部で小さく、内周部では大きい粒径である。また、円筒外周部の粒径は $G=147$ の方が $G=23$ の場合より明らかに小さい。それゆえ、冷却速度の差が、粒径の差異の一因と考えられる。

3.2 四点曲げにおける歪分布

負荷荷重と Fig. 2 に示す各歪ゲージの出力との関係を Fig. 8 に示す。プロット点が No. 1~No. 7 の歪ゲ

Fig. 7 Steel mold cooling curve for the evaluation of the cooling rate of $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$ FGM.

Fig. 8 Relationship between applied load and strain in 4-point bending test. The points are experimental values and the lines are theoretical ones.

ジの測定値であるが、負荷荷重が小さいため歪測定値も $\pm 100 \mu$ 歪の範囲と小さい。負荷荷重を小さくしたのは、へき開破壊しやすい¹²⁾ Al_3Ni が試験片表面で確実にへき開破壊しない応力範囲を選択したためである。試験片中央の No. 4 歪ゲージの測定結果は、中立軸が円筒外周側に対応する $X < 0.5$ の位置に移動していることを示し、これは組成傾斜の効果と考えられる。

負荷荷重と歪の関係を 2.3 節に従って求め、Fig. 8 に実線で示す。ここで、供試材は Al マトリックス中に球状粒子とみなす Al_3Ni 粒子が傾斜分布している組織であったので、式 (1) において Al のヤング率 $E_m = 71 \text{ GPa}$, Al_3Ni のヤング率 $E_p = 187 \text{ GPa}$ として¹³⁾ 計算した。測定点はいずれの場合も実線上にあり、結果に矛盾は認められない。本研究で作製した厚肉円筒の、Fig. 4 に示

Fig. 9 Calculated variation in Young's modulus, E , and linear expansion coefficient, α , as a function of specific radius.

す半径方向の組成傾斜分布に対応するヤング率の傾斜を Fig. 9 に示す。G=23 の円筒では組成の 24~54 vol% の傾斜に対応してヤング率は 86.3~113.0 GPa の範囲で、一方 G=147 では 3~58 vol% の組成傾斜に対し 72.9~117.2 GPa の範囲で傾斜している。

3.3 線膨張係数の傾斜

測定したのは純 Al, 純 Al_3Ni , 比較のための純 Ni と円筒から切出した均一組成とみなす Al-20 vol% Al_3Ni , Al-37 vol% Al_3Ni と Al-43 vol% Al_3Ni の 6 種類の材料である。測定した線膨張係数と温度の関係を Fig. 10 に示す。プロット点が測定値で、曲線は最小自乗法で求めた近似曲線であり、線膨張係数は Ni の体積分率増加につれて減少する。この線膨張係数と Al_3Ni の体積分率との関係は式 (2) で整理でき、線膨張係数は Fig. 9 に併せ示すように G=23 の円筒では組成の 24~54 vol% の傾斜に対し $21.8 \times 10^{-6} \sim 19.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ の範囲で、一方 G=147 では 3~58 vol% の組成傾斜に対し $23.4 \times 10^{-6} \sim 19.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ の範囲で傾斜している。さらに、室温から 450 K の温度範囲では線膨張係数の変化幅は小さく一定とみなせる。

4. 考 察

4.1 Al_3Ni 粒径分布

遠心力法で作製する Al- Al_3Ni 傾斜機能材料において、組成傾斜は溶湯中の Ni の偏析と部分的な Al_3Ni 粒子の運動の相互作用により形成されるのであろう。この組成傾斜形成機構と関連する Fig. 5 および Fig. 6 に示す円筒内側で大きく、外側で小さい Al_3Ni 粒径分布の生因について検討する。最初に、これまでのプラスターコラダムモデル材料や Al-SiC 材料のように均等に大小の粒

Fig. 10 Relationship between linear expansion coefficient and temperature for pure Al, pure Al_3Ni , pure Ni and various Al- Al_3Ni alloys.

子が分布し、遠心力負荷中に粒径が変化せず、粒子の移動がストークスの定理に従う場合⁷⁾を考える。この場合には、大きい粒子ほどより早く円筒外側へ移動するため、外側には大きい粒子が、内側には小さい粒子が集まり、円筒外側の平均粒径は内側に比べて大きくなるはずである。しかし、これは実験結果と逆の結論であり、粒径分布の生じる原因を単に粒子の均等分布に基づくストークスの定理で説明することはできない。

過共晶組成の Al-20 mass% Ni 溶湯に遠心力を負荷すると、遠心分離の効果で円筒外側では密度大の Ni が、内側では密度小の Al が濃くなる。G=147 のような大 G 値の場合、濃度分離の結果として円筒外側ではさらに過共晶組成に、円筒内側では純 Al 近くに分離するであろう。このような濃度の合金を等しい冷却速度で冷却すると、円筒外側はより高温で固相-液相線に交差するため、初晶 Al_3Ni が成長する冷却時間は長くなり、粒径は大きくなると予想できる。しかし、この予測は実験結果に反するし、遠心鑄造法において円筒の外側から凝固が進行し、円筒外側の冷却速度は内側に比べて早いという報告¹⁴⁾とも矛盾する。結局、円筒の外側の方が内側に比べ冷却速度が速く、しかも晶出物の成長時間が短いなら、相対的に小さい粒径という粒径分布の差を生じると考えられる。

半熔融状態で過共晶組成の Al-Si や Al-Cu 合金を機械的に攪拌すると、初晶粒子は破碎分断し小さくなる^{15),16)}。この攪拌効果が、より大きい重力倍数を負荷して作製した円筒ではより顕著に生じることが期待でき、その結果として粒子は小さくなると予想できる。実験結果はこの予測と一致するが、粘度は温度の低下に伴い急激に増加する性質があるため、冷却速度の速い円筒

外周側では溶湯注入後の粘度の増加が速いのでその効果を認めることはできないであろう。なぜなら、一定せん断力下の粘度とずれ速度とは反比例の関係なので、粘度が大きいほどずれ速度は小さくなるためである。以上の考察より、冷却速度・時間が速いと晶出した金属間化合物粒子の成長が抑制され粒径が小さくなるという現象が、本研究での粒径分布の差異を生じた主因と考えられる。

4.2 今後の課題

本研究で示した Al-Al₃Ni 傾斜機能材料の特徴は、Al リッチで密度 4.0 Mg/m³ と比較的軽量な金属間化合物 Al₃Ni が傾斜分布した軽量傾斜機能材料という点である。ここで、金属間化合物 Al₃Ni のヤング率は 187 GPa であり、分散強化相として十分な強度を備えているし、Fig. 4 に示す組成傾斜の Al-Al₃Ni 傾斜機能材料でも密度約 3 Mg/m³、平均ヤング率 100 GPa 程度であるので Ti 以上の比強度が期待できる。実用化されつつある金属間化合物として、同じ Al-Ni 系では Ni₃Al があるが、密度が 7.4 Mg/m³ と大きいので比強度の点で勝っているし、Al₃Ni の融点が Ni₃Al に比べて低いことは逆に比較的低温での溶解・製造が可能であり、製造プロセスの面でも有利と考えられる。

円筒全体が Al-Al₃Ni 組織であったのは、供試材の溶解温度が比較的良かったためと考える。なぜなら、より高温で大きな遠心力を負荷し遠心分離効果により金型内の溶湯状態で大きな組成傾斜が生じさせるならば、たとえ Al-20 mass%Ni 合金を用いても、Al-Ni 状態図に出てくるいくつかの金属間化合物が連続的に変化する組織を得られると推測されるためである。このことは、遠心力法により複数の金属間化合物が晶出あるいは析出した組織を作製可能であることを意味し、遠心力法は金属間化合物の特性を生かした傾斜組成材料開発の潜在能力を持つ。

近年クローズアップされてきた地球環境への対応について考慮するとき、材料開発時にリサイクリング対策を検討することが必要不可欠な問題になる。一般的に複合材料化の欠点は、いったん混合してしまうとマトリックスと強化相との分離が困難になることが多く、それゆえ、リサイクリングが容易には行えない点であろう。しかし、融点の低い Al-Al₃Ni 傾斜機能材料は in-situ 複合材料であるため、再溶解・攪拌という簡便な操作により

均質な母合金に戻るため、容易にリサイクリングが行えるという利点がある。

5. 結 言

本研究では Al-20 mass%Ni 合金を用いて、遠心力法により Al マトリックスの中に金属間化合物 Al₃Ni が組成傾斜した傾斜機能材料厚肉円筒を作製し得ることを示した。そこでは主として冷却速度の差に起因して、初晶 Al₃Ni の粒径は円筒の外周側ほど、負荷重力倍数の大きいものほど小さくなる傾向がある。また、作製した Al-Al₃Ni 傾斜機能材料における Al₃Ni の 3~58 vol% という範囲の組成傾斜に対応してヤング率は 72.9~117.2 GPa の範囲で、線膨張係数は $23.4 \times 10^{-6} \sim 19.4 \times 10^{-6}/K$ の範囲で傾斜分布する。

参 考 文 献

- 1) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984), 143.
- 2) 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌, **13** (1987), 257.
- 3) 佐多延博: 機能材料, **8** (1988), No. 2, 47.
- 4) 小泉光恵, 浦部和順: 鉄と鋼, **75** (1989), 887.
- 5) 福井泰好: 日本機械学会論文集 C 編, **56** (1990), 67.
- 6) 福井泰好, 清宮義博, 中西賢二: 日本機械学会論文集 A 編, **57** (1991), 1790.
- 7) 渡辺義見, 福井泰好, 中西賢二, 武田吉男, 山中昇: 日本機械学会論文集 A 編, **58** (1992), 2472.
- 8) 山中 昇, 渡辺義見, 福井泰好, 布村成具: 軽金属, **44** (1994), 330.
- 9) T. B. Massalski (Editor-in-Chief): Binary Alloy Phase Diagrams vol. 1, American Society for Metals, (1986) 142.
- 10) 若島健司: 日本複合材料学会誌, **2** (1976), 161.
- 11) 柳沢 平, 矢野哲夫, 内田真人: 軽金属, **38** (1988), 811.
- 12) R. W. Herzberg, F. D. Lemkey and J. A. Ford: Trans. AIME, **233** (1965), 342.
- 13) 福井泰好, 海老原徹, 中西賢二: 日本機械学会講演論文集 No. 948-1 (1994), 9.
- 14) 巨東英, 大鹿容祐, 井上達雄: 材料, **40** (1991), 144.
- 15) 三輪謙治, 市川理衛: 日本金属学会誌, **45** (1981), 853.
- 16) 三輪謙治・安藤芳康・大橋照男: 鋳物, **56** (1984), 402.