研究論文

自発的浸透による粒子強化型マグネシウム 複合材料作製プロセスにおける浸透速度

金田 裕光^{*,**}・長 隆郎^{***}

Spontaneous infiltration velocity in fabrication process of particulate reinforced magnesium composites

Hiromitsu KANEDA^{***} and Takao CHOH^{***}

The fabrication of magnesium matrix composites using spontaneous infiltration phenomenon becomes possible by adding SiO₂ powder (infiltration agent) to SiC_p powder (reinforcement), even at relatively low holding temperature and under argon atmosphere. It is probably because the wettability between Mg melt at the infiltration front and reinforcement is improved by Mg/SiO₂ thermit reaction heating. In this paper, the infiltration velocity is measured. Especially the effects of SiC_p diameter from 2 to 8 μm and SiO₂ content are discussed. The results show that the infiltration velocity is in the range from 0.01 to 0.7 mm·s⁻¹, and it depends both on SiC_p diameter and on SiO₂ content. The effect of SiO₂ content on infiltration velocity is complex, *i.e.* the velocity increases with increasing SiO₂ content up to 15 mass%, and then decreases steeply. This decrease is probably caused by the increased infiltration resistance with MgO and Mg₂Si, products of Mg/SiO₂ reaction. Up to 15 mass% SiO₂, the increasing of infiltration front temperature by increasing SiO₂ content is efficient, resulting in faster infiltration velocity. Above this content, the effect of infiltration resistance by the reaction products becomes more significant than that of the temperature increase, resulting in slower velocity.

Keywords: magnesium matrix composite, spontaneous infiltration, infiltration behavior, reaction product, thermit reaction

(Received March 9, 1995)

1. 緒 言

ここ数年の間に環境問題の重要性が高まり、自動車産業でも、リサイクル性や低燃費化を考慮した開発が行われている。特に欧米では、リサイクル性と軽量化を同時に満たすマグネシウム合金の利用が増加している¹⁾。

一方マグネシウム複合材料は、軽量化と優れた機械的性質の両立という点から期待されているが、信頼性の欠如および製造法の未確立などの理由によって市販、大量生産には至っていない。

著者らは、マグネシウム複合材料の作製法として、前報において自発的浸透による方法を提案し、その浸透機構について考察した²⁾。このプロセスは、強化材粉末に浸透助材 (SiO₂) 粉末をあらかじめ混合する特徴を有し、浸透面での SiO₂/Mg 溶湯間反応による局部加熱で強化材との濡れ性を改善して自発的浸透を起こさせるため、溶湯の保持温度そのものを上げずに済む等、実用化に適したメリットを持つ。そこで本研究では、このプロセスの実用化にとって重要な浸透速度を計測し、浸透助

材添加量と強化材粒径の影響について解析することにした。

2. 実験方法

供試材²⁾は、マトリックスに純マグネシウム、強化材に粒径 2~8 μm の SiC 粒子、浸透助材に SiO₂ 粉末を用いた。強化材の粒径および浸透助材の添加量は、前報²⁾で浸透現象が確認できた系としたが、新たに 31 mass% SiO₂ を加えた。SiC 粒径と SiO₂ 添加量の詳細を Table 1 に示す。ただし、SiO₂ 添加量は SiC に対する質量%とした。加熱保持は高周波炉で行い、雰囲気はアルゴンとした。炉の温度制御は、Mg/SiO₂ 間反応に伴う反応熱の影響を避けるため、純マグネシウムのみを装入したダミールつぼの温度測定により行い、保持温度は 973 K とした。また、るつぼはアルミナ製 (SSA-S) を用い、底にはガス抜き穴を開けた。

浸透速度の測定には、浸透面通過時の温度上昇²⁾を利用した。そのため Fig. 1 に示すように、3 本の熱電対を側面から挿入・固定したるつぼを用い、浸透中に記録さ

* 名古屋大学大学院 (名古屋市)。Graduate school, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

** 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).

Table 1 SiO₂ contents mixed in SiC_p powders with various diameters

SiC particle diameter (μm)	Content of SiO ₂ (mass%)			
2		15	23	31
3	7	15	23	31
4	7	15	23	
8	3.5	7	15	23
			31

Fig. 1 Schematic illustration of material- and thermocouple-arrangement.

れる各熱電対の温度上昇の時間的ずれから浸透速度を求めた。ただし、これら熱電対を上から順に TC1, TC2, TC3 とし、各熱電対の間隔は 5 mm とした。粉末層の高さは TC1 の上に約 5 mm の粉末が乗るように調節し、また純マグネシウムは約 4 g で一定とした。

3. 実験結果

3.1 溶湯浸透過程における温度変化

Fig. 2 に浸透中の温度変化の例として、4 μm SiC の場合を示す。ただし時間軸の原点は、ダミーの温度が 923 K になった時点とした。この図より、TC1 から順に急激な温度上昇が認められ、各ピークの時間間隔は、7 mass% SiO₂ 添加の (a) の場合が、15 mass% SiO₂ 添加の (b) よりも大きく、つまり浸透速度が遅いことが明らかである。また、温度上昇の開始温度や上昇幅、最高到達温度にも差が見られる。

3.2 溶湯浸透速度に及ぼす SiC 粒径の影響

まず浸透速度に与える SiC 粒径の影響について測定した。**Fig. 3** は浸透面が TC1 から TC3 を通過するまでの浸透速度を SiC 粒径に対してプロットしたものである。この SiC 粒径の影響は SiO₂ 添加量によって異なり、15 mass% を境に差が見られる。すなわち、7 および 15 mass% では SiC 粒径に対して浸透速度の上昇傾向

Fig. 2 Examples of time-temperature chart during spontaneous infiltration. **Fig. 3** Effect of SiC_p diameter on infiltration velocity.

が見られるが、23, 31 mass% では横ばいである。最も顕著に SiC 粒径の影響が見られるのは添加量 15 mass% の場合で、例えば 2 μm では $0.06 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であるが 8 μm では $0.69 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ に達し、およそ 10 倍にまで上昇している。一方、横ばいの傾向を示す 23, 31 mass% では、23 mass% を例にとると 2~4 μm では約 $0.15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、8 μm でも $0.29 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ とあまり差が見られない。加えて 2 μm を除く SiO₂ 添加量 15 mass% においては、これ以外のすべての浸透速度の値を越えている。

3.3 溶湯浸透速度に及ぼす SiO₂ 添加量の影響

ここで見方を変え、上記の浸透速度を SiO₂ 添加量でまとめたものが **Fig. 4** である。この図から浸透速度の SiO₂ 添加量への依存が SiC 粒子径によって異なることが明らかである。粒径 2 μm の場合の浸透速度は SiO₂ 添加量の増加とともに単純に増加している。一方粒径 3 μm 以上では添加量が 7 から 15 mass% に増加すると浸透速度が増加するが、23 mass% で減少し、31 mass% で若

Fig. 4 Effect of SiO_2 content on infiltration velocity.

干増加するという複雑な傾向を示す。ここで注目すべき点は、 SiO_2 添加量15 mass%で浸透速度が最大値を持つこと、 SiO_2 添加量が23, 31 mass%と大きくなるにつれてSiC粒径の影響が小さくなることである。15 mass%では、3 μm と8 μm ではほぼ2倍の差があったものが、23 mass%では約0.15 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (8 μm のみ0.3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)、31 mass%では約0.3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ と粒径にかかわらず同じになる。このような複雑な傾向は通常の浸透や加圧含浸では考えにくく、本プロセスの特徴であろう。

4. 考 察

4.1 浸透速度に及ぼす各種要因

ここで、浸透速度にどのような因子が関係するか考えてみる。多孔質体への熔融金属の浸透についてはいくつかの研究がなされており^{3)~7)}、浸透に関係する要素は平均毛管径、接触角、気液間の表面張力、熔融金属の粘度とされている。ただし、本研究では浸透中にMg/ SiO_2 間反応を伴うので問題は複雑となり、浸透中に溶湯および粉末の両方で変化が起こるため、

- ① Mg/ SiO_2 間のテルミット反応により、浸透面近傍の温度が高くなる
- ② SiO_2 から還元されたSiがマグネシウム溶湯へ溶解し、系がMg-Si合金となる
- ③ 反応生成物の Mg_2Si およびMgOが晶出する等が考えられ、①、②では溶湯の表面張力、粘度、溶湯/SiC間接触角が、③では粉末層中の毛管径が変化する。これらは浸透の進行につれて変化するため、単純な浸透の式が満たされるとは考えにくい。しかしながら、ここでいくつかの影響因子について考察を試みる。

4.2 SiC粒径と浸透速度の関係（平均毛管径）

本実験の系では浸透につれてSiが溶解するので、純マグネシウム溶湯が合金溶湯になる。Mg-Si合金溶湯の表面張力、粘度、SiCとの接触角などはあまり測定例

Table 2 Measured SiC_p volume fractions and calculated mean capillary diameters with various SiC_p diameters and SiO_2 contents

SiC_p diameter (μm)	SiO_2 content (mass%)	SiC_p volume fraction (vol%)	Mean capillary diameter (μm)
2	7	20	1.0
2	15	18	1.0
2	23	16	1.2
2	31	16	1.3
3	7	20	1.4
3	15	19	1.5
3	23	17	1.7
3	31	16	1.9
4	7	22	1.7
4	15	20	1.8
4	23	19	2.1
8	3.5	27	2.6
8	7	25	2.8
8	15	23	3.1
8	23	21	3.6
8	31	19	4.0

がなく、加えて浸透距離とともにSi濃度が変化するため、これらの要素を定量的に扱うことは困難である。そこでまず SiO_2 添加量を一定にし、SiC粒径のみが変化する場合を考える。この場合、同一の粉末層深さ位置に関してはMg-Si合金の表面張力、粘度、接触角はSiC粒子径に無関係に一定と考えられ、粉末層の平均毛管径のみが変化するとして扱える。

この平均毛管径 R_c は通常以下の式で近似される。

$$R_c = \frac{d_p \phi}{6\lambda(1-\phi)} \quad (1)$$

ここで ϕ ：気孔率、 d_p ：平均粒子径、 λ ：粒子の形状によって決まる係数である。本実験の粉末の充填状態でSiCの V_f を実測すると、Table 2に示すように16~27%程度の値になる。本実験では、浸透中に反応によって SiO_2 が消耗されるのでこの存在を無視し、 $\lambda=8.5/6$ として⁶⁾式(1)から平均毛管径を計算すると、表に示すように1~4 μm 程度の値になる。

文献^{4),5)}によると、浸透時間と距離は以下のような関係にある。

$$h = C \sqrt{\frac{R_c \gamma_{lv} \cos \theta}{\eta}} \sqrt{t} \quad (2)$$

ここで、 h ：浸透距離、 t ：浸透時間、 γ_{lv} ：表面張力、 η ：粘度、 C ：定数である。この式から、ある浸透距離 h における浸透速度 v は、

Fig. 5 Relationship between calculated mean capillary diameter and infiltration velocity.

$$v = \frac{C^2 R_c \gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta h} \quad (3)$$

となり、同じ浸透距離での平均速度は R_c に比例する。

この平均毛管径で浸透速度を整理すると、Fig. 5 のようになる。この図によると、SiO₂ 添加量が 7, 15 mass% のときには浸透速度は R_c に対して明らかな増加傾向を示すのに対し、23 mass% では傾きが小さくなり、31 mass% ではほとんど横ばい挙動となって毛管径との比例関係が崩れている。つまりこの結果は、SiO₂ 量が多くなると、平均毛管径以外の要素が浸透速度を支配するようになることを示唆している。

4.3 浸透速度に及ぼす SiO₂ 添加量の影響

SiO₂ 添加量の変化は、式(2)の平均毛管径を含むすべての要素に影響し、 γ_{lv} , θ , η , R_c が変化する。

4.3.1 浸透面の温度上昇

熱電対により測定した最高到達温度は、浸透面の移動や熱電対の熱容量を考慮に入れると若干低い値を示していると考えられるが、一応浸透面温度に近いものと考えられる。各 SiC 粒径、SiO₂ 添加量について TC1~TC3 の到達温度の平均値をプロットしたのが Fig. 6 である。SiC 粒径により若干の差はあるものの、SiO₂ 添加量とともに浸透面温度は上昇し、SiO₂ 添加量により 100 K 以上の差が生じている。一般的に金属溶湯では温度が上昇すれば接触角、溶湯の粘性⁹⁾、表面張力が変化し、総合的には浸透速度を速くする方向に働くと考えられる(この溶湯の温度上昇を促進因子と呼ぶ)⁴⁾。Fig. 4 において SiO₂ 添加量 15 mass% 以下での浸透速度が SiO₂ 添加量とともに増加したのはこのためと思われる。しかしながら SiO₂ 添加量 15 mass% 以上では、浸透面温度が高くなるにもかかわらず浸透速度が減少している。この浸透速度の低下因子は、Mg/SiO₂ 間反応によるマグネシウム融液中の Si 濃度の上昇および反応生成物の晶出が

Fig. 6 Effect of SiO₂ content on maximum temperature during infiltration.

考えられる。

4.3.2 Si 濃度の変化

Si 濃度の変化は、SiC との濡れ性、Mg₂Si の生成に影響を与える。この項では濡れ性への影響を述べ、Mg₂Si の影響については、まとめて次項で述べる。

Mg 合金については接触角のデータがなく、定量的に扱うことはできないが、溶湯攪拌における複合化時間の変化から濡れ性に対する影響を論じることができる。林ら⁹⁾は溶湯攪拌法による Mg-Si 合金への SiC 粒子混入時間を計測し、Si 添加量 10 mass% までの影響を調べている。これによると 4 mass% 以下で Si 濃度とともに粒子混入時間が長くなり(濡れ性の低下)、それ以上ではほぼ一定となることを示している。

さてここで、SiO₂ 還元に伴う溶湯内 Si 濃度の変化を考える。まず、熔融 Mg に SiO₂ 粉末を添加した結果、激しい白色閃光を放って瞬時に反応し溶湯内に溶解した。また、浸透途中に水冷して浸透を止めた試料の縦断面を組織観察したところ、浸透面からメタル側に 10 μm の位置ではすでに未反応の SiO₂ が見られなかった。したがって SiO₂ と Mg との反応はきわめて速く、浸透面近傍での Si 濃度は添加 SiO₂ の 100% 還元を仮定した値に近いものと考えられる。

そこで本実験の各 SiO₂ 添加量において、SiO₂ がすべて還元された場合の溶湯中の平均 Si 濃度 (mass%) および MgO の V_f を Table 3 に示す。ただし SiC の V_f は 20% とした。本実験でも浸透が進行すればマグネシウム融液中の Si 濃度は増加し、濡れ性の低下が起こり浸透速度は低下するはずである。しかし本実験の結果では、15 mass% SiO₂ 添加までは、林ら⁹⁾の結果と異なり浸透速度が上昇している。これは、この程度の SiO₂ 添加量では浸透面温度の上昇の効果が Si 濃度上昇に伴う濡れ性低下の影響を越えているためと考えられる。また Table 3 によれば、23 mass% SiO₂ 以上では Si 濃度は

Table 3 Average Si contents in matrix metal and MgO volume fractions estimated by complete reduction of SiO₂

SiO ₂ content (mass%)	3.5	7	15	23	31
Average Si content (mass%)	0.8	1.6	3.8	6.9	11.5
MgO volume fraction (vol%)	0.9	1.9	4.3	7.5	12

Assumption: Volume fraction of SiC_p in the system = 20%

6.9 mass%以上となり、林らの結果と合わせて考えれば、Siの濡れ性への影響は一定の領域にある。

4.3.3 反応生成物の晶出

次にMg/SiO₂反応による生成物晶出の影響について考える。浸透中には以下のような反応が起こっていると考えられる。

この反応により、浸透面ではMgOが、加えてSi濃度が溶解度以上のときにはMg₂Siが生成し、これらも浸透速度を減少させる一因と考えられる。

この妨害要因については、MgOとMg₂Siの晶出挙動の差も含めて、組織観察結果と関連づけながら述べる。

Fig. 7に、8 μmSiCでSiO₂添加量が15および23 mass%の製造材料の上部と下部の組織写真を示す。組織中の黒い微細粒子の凝集物がMgO、明灰色の相がMg₂Si、暗灰色はSiCである。またMg₂Siは下部にマクロ的に偏析するが、MgOではこのような挙動が見られないことは前報で述べた²⁾。この写真から、上部、下部ともにMgO、Mg₂Siの晶出量がSiO₂添加量につれて増加すること、また15 mass%SiO₂の上部ではMg₂Siが見られないが、23 mass%ではこれが観察できるようになることが注目される。

この結果をもとに浸透速度との関係を考える。MgOは融点が高いため、反応と同時に瞬時に固体の形で生成し、強化材の存在もあって晶出した場所の近傍に留まる傾向が強いと考えられる。これはFig. 7のすべての場合でMgOのマクロ的偏析が少ない事実と一致する。つまり浸透速度の点からみると、その生成量で（つまりSiO₂添加量に比例して）妨害の程度が決まることになる。またMgOはSiCよりはるかに小さい微細粒子の集合として晶出していることも考えると、MgO量が多くなればこの抵抗が主となってSiC粒径の影響が相対的に小さくなり、Fig. 4の31 mass%SiO₂添加量で見られた結果、つまりSiC粒径による浸透速度への影響にほとんど差が現れなかったことに対応する（このMgOによる妨害を妨害因子1とする）。

一方、Mg₂Siの晶出挙動をMg-Si状態図¹⁰⁾から考え

Fig. 7 Comparison of reaction products distribution with SiO₂ content and with position in the specimen.

る。ここで着目する点は、Mg側にSi固溶度がほとんどなく、またMg₂Siの融点が1358 Kと高いうえに、共晶点がMgリッチ側に近く（1.32 mass%Si）、過共晶域では液相線の傾きが大きいことである。つまりSi濃度が共晶組成を越えると、液相中にMg₂Si相が晶出する傾向が急激に大きくなる。本プロセスでは浸透面の下降とともに浸透面近傍のSi濃度が上昇してゆくので、このことは冷却時のMg₂Siの晶出量が下部ほど増加することを意味し、Mg₂Si相のマクロ偏析に対応する。

以上から、浸透速度に対するMg₂Siの影響はプロセスの進行につれて時々刻々と変化するはずだが、これを詳細に考えることは困難である。本研究の浸透速度はマクロ的に見た平均速度なので、Mg₂Siの影響をSiO₂が還元されて生じる平均Si濃度を用いて考えてみる。

Fig. 8は、Fig. 6の各SiO₂添加量での平均浸透面温度をTable 3の平均Si濃度に対してMg-Si状態図上にプロットしたものである。この図によればSi濃度6.9 mass%、すなわちSiO₂添加量23 mass%を越えると液相線温度よりも浸透面温度が低くなり、またこのSiO₂添加量は、Fig. 4において浸透速度が急激に減少した添加量と一致する。よってSiO₂添加量増加による温度上昇が液相線の傾きよりも小さいために、ある点（つまり温度上昇曲線と液相線の交点）以上のSi濃度になると、Mg₂Si晶出の影響が現れ始めて浸透速度が減少すると考えられる（Mg₂Siによる妨害を妨害因子2とする）。このようにSiO₂の100%還元を仮定したSi濃度を用いて状態図と比較考察した場合、浸透速度および組織観察の結果をかなり適切に説明できる。

Fig. 8 Infiltration front temperature against the average Si content in matrix metal on Mg-Si phase diagram.

これらの促進因子および妨害因子を合わせて考えると、浸透速度は前述の促進因子と、妨害因子1, 2とのバランスによって決まる。すなわち SiO_2 添加量が少ないときには Mg_2Si の晶出量が少なく妨害因子2は無視できるとともに、温度上昇の促進因子の寄与が MgO 晶出の妨害因子1よりも有効に働き、 SiO_2 添加量とともに浸透速度が増加する。このときには、妨害因子1が存在するものの、粒子間の間隙は粒子径に比例するため、浸透速度は平均毛管径で整理できた (Fig. 5)。しかしながら、15 mass% SiO_2 を超えると、妨害因子1に加えて妨害因子2の影響が無視できなくなる。すなわち、粒子の間隙を2種類の多量の反応生成物が埋めるようになり、これに伴う溶湯流れの不均一性が強まって、浸透速度はもはや粒子径 (平均毛管径) によって解析・整理できる範囲から外れることになる。よって Fig. 3 や Fig. 5 に見られるように、23および31 mass% SiO_2 になると、本研究で使用した SiC 粒子径の範囲内では、浸透速度はいずれも低下し、粒子径 $3\mu\text{m}$ で最小値をとるような特異な挙動を示すようにならつくことになる。ただし、それでも浸透面温度の効果は大きく、Fig. 3あるいはFig. 4に見られるように、31 mass% SiO_2 での浸透速度は全般的に23 mass% SiO_2 での速度よりも大きい。すなわち、Fig. 6に見られるように、23から31 mass% SiO_2 へと添加量が増加すると、浸透面温度の上昇量が15から23 mass% の範囲以上に大きくなるため、前述の促進因子がやや改善されたと思われる。またエンタルピー変化を用いて断熱反応温度を計算すると¹¹⁾、 SiC の V_f を20%、反応開始温度を Mg の融点とすると31 mass% SiO_2 では約1360 Kとなり、これは Mg の沸点 (1373 K) および Mg_2Si の融点 (1358 K) とほぼ同じである。

つまり浸透面直上では Mg の気化および Mg_2Si の溶融が考えられ、これによる浸透速度増加も考えられるが、正確なことは不明である。

5. 結 言

粒径 $2\sim 8\mu\text{m}$ の SiC 粒子に浸透助材の SiO_2 を添加した混合粉末への、マグネシウム溶湯の自発的浸透の速度を計測し、以下のような結論を得た。

- (1) 浸透速度は $0.01\sim 0.7\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ の値をとり、 SiC 粒径および SiO_2 添加量の双方に依存する。
- (2) SiO_2 添加量が15 mass%までは SiC 粒径が大きいほど浸透速度が速くなるが、これ以上の SiO_2 添加量では SiC 粒径の影響が小さくなる。
- (3) SiC 粒径 3, 4, $8\mu\text{m}$ のいずれも、 SiO_2 添加量15 mass%で浸透速度は最大値を示した。
- (4) 浸透速度に対する促進因子は、 SiO_2 添加量増加による浸透面の温度上昇が考えられる。
- (5) 妨害因子としては Mg/SiO_2 間反応生成物による固相率上昇が主と考えられる。これは二つに分けられ、一つは微細に晶出する MgO 、もう一つは Mg_2Si で、その晶出挙動により妨害因子としての働き方が異なると考えられる。
- (6) 浸透速度は、この促進因子と二つの妨害因子のバランスによって決まり、 SiO_2 添加量の影響が複雑なのはこれが原因と考えられる。

参 考 文 献

- 1) マグネシウム, 日本マグネシウム協会, **23**, No. 11, (1994), 1.
- 2) 金田裕光, 長 隆郎: 軽金属, **45** (1995), 321.
- 3) P. B. Maxwell, G. P. Martins, D. L. Olson and G. R. Edwards: Metall. Trans., **21B** (1990), 475.
- 4) K. A. Semlak and F. N. Rhines: AIME Trans., **212** (1958), 325.
- 5) G. P. Martins, D. L. Olson and G. R. Edwards: Metall. Trans., **19B** (1988), 95.
- 6) S-Y. Oh, J. A. Cornie and K. C. Russell: Ceram. Eng. Sci. Proc., **8**(7-8) (1987), 912.
- 7) A. Alonso, A. Pamies, J. Narciso, C. García-Cordovilla and E. Louis: Metall. Trans., **24A** (1993), 1423.
- 8) 例えば L. Battezzati and A. L. Greer: Acta. Metall., **37** (1989), 1791.
- 9) 林 爽原, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **56** (1992), 210.
- 10) Thakkeus B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM, (1990), 2547.
- 11) Ihsan Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, (1993).