回転水噴霧法による Al-Si 合金急冷凝固粉末の製作と組織

山内 勇* 大中 逸雄*
川元 暁** 福迫 達一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 1 (1985), pp. 72-77

Production and Structure of Rapidly Solidified Al-Si Alloy Powder by Rotating-Water-Atomization Process

Isamu Yamauchi*, Itsuo Ohnaka*, Satoru Kawamoto**
and Tatsuchi Fukusako*

The rotating-water-atomization process developed by the authors was applied to produce rapidly solidified Al-Si alloy powders containing Si between 7.1% and 23.7%. The particle shape was not spherical but tear-drop like. The size distribution and the mean particle diameter were independent of Si content. The structure of as-atomized particle was composed of finely dispersed Al and/or Si primary crystals in the eutectic matrix, and primary Si was hardly observed for a Si content less than 16.3%Si. The number of primary Si increased with increasing Si content. The variation with Si content of the lattice parameter of as-atomized particles showed a minimum at 16.3%Si. Two exothermic reactions were observed at about 500 K and 650 K, respectively, by DSC thermal analysis. Heat generated at about 500 K was maximum at 16.3%Si and it was consistent with the lattice parameter variation. Coarsening of Si particles at 723 K was very fast at the initial stage of annealing, and afterwards it was proportional to $t^{1/3}$.

(Received September 28, 1984)

Keywords : atomization, aluminum-silicon alloy, metallic powder, rapid solidification, differential scanning calorimeter, supersaturation, process, rotating water, precipitation of silicon

I. 緒 言

熔融金属を急冷凝固させることによって粗大な初晶の生成を抑制したり、デンドライトアーム間隔、第2相の微細化あるいは強制固溶体の生成などによって性質の向上が期待できる⁽¹⁾。

著者らはすでに急冷凝固粉末を得る方法として回転水噴霧法を提案し、本法の詳細と Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ 合金を使ってアモルファス合金粉末が得られた事を報告した⁽²⁾。また、Al-4.5%Cu 合金で実験を行ない、得られた粒子のデンドライトアーム間隔から Al 系の場合には冷却速度が $10^3 \sim 5 \times 10^5$ K/s の範囲であると推定した⁽³⁾。さらに、得られた粉末を熱間押出しして引張試験を行ない、水を使ったことから Al 粒子表面に存在すると考えられる酸化層は伸びを僅かに低下させる程度のものであり、むしろ再結晶時の結晶粒の粗大化を抑制し強さの増加につながるという結果を得た⁽⁴⁾。このことは本法によって得られた Al 粉末を熱間押出し加工することによって満足すべき機械的性質を持った材料が得られる可能性があることを示すものである。

そこで本研究では通常の凝固方法における冷却速度程度では粗大な Si 相の生成を抑制することが困難であると言われている Al-Si 系合金に本方法を適用し、続く熱間押出用の素材としての基本的特性を明らかにすることを目的として、得られた粒子の粒度分布および形状を求めると同時に、組織観察、X線回折、示差走査熱量計 (DSC) 分析などによって急冷効果を調べたのでそれらについて報告する。

II. 実験方法

本実験で使った Al-Si 合金は亜共晶組成の 7.1% から過共晶組成の 23.7%Si (組成はすべて質量%で分析値) までの 9 種類である。これらの合金を 99.7%Al と Al-25%Si 母合金から配合し大気中で溶解後直径約 20 mm の円柱状に金型鋳造した。このようにして得られた母材約 30~40 g を先端に直径 0.5 mm の孔をもつ黒鉛ノズル内で高周波加熱、再溶解し、圧力 0.05 MPa の Ar ガスによって回転水中に噴射した。使用した回転水噴霧装置は前報で述べたものと同じものである⁽³⁾。噴射温度および水膜周速度はすべ

* 大阪大学工学部冶金工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院生、現在：三菱電機株式会社伊丹製作所 (Graduate Student, Osaka University, Suita. Present address: Itami Works, Mitsubishi Electric Corp., Itami)

での組成に対して一定で各々 1193 K および 62.8 m/s とした。

得られた粉末は前報の場合と同じく噴霧後ただちに水と共に回収し、メチルアルコールによって水と置換し、さらにアセトンで洗浄した。その後約 0.13×10^{-2} Pa 程度の真空チャンバー内で乾燥保存した。十分に乾燥された粉末を 28 メッシュから 350 メッシュまでのふるいを使ってふるいわけした。粒度分布測定後、一部の粒子を光学顕微鏡組織観察, SEM 観察, X 線回折, および DSC 測定のために使った。

III. 実験結果および考察

1. 粒度分布

16.3%Si における粒度分布を対数確率紙上にプロットした例を Fig.1 に示す。この図から粒度は通常の噴霧法における場合と同じく対数正規分布していることがわかる。また、累積質量%が 50% における平均粒径(メディアン径)は約 130 μm である。粒度分布, メディアン径は本実験で使った Si 濃度範囲内では Si 濃度によってほとんど変化しなかった。一方, 前報の Al-4.5%Cu 合金で得られた実験式⁽³⁾に本実験の噴霧条件を入れて平均粒径を求めると約 120 μm となり, 前報で求めた実験式は Al-Si 系の平均粒径を求める場合にも適用できるようである。

Fig.1 Particle size distribution of Al-16.3%Si alloy particles ($D_n=0.5$ mm, $V_w=62.8$ m/s)/

2. 粒子形状

Fig.2 に一例としてふるい分けられた 16.3%Si の 74 μm から 140 μm の粒度範囲にある粒子の SEM 観察による形状を示す。形状は Al-4.5%Cu の場合とほぼ同じで比較的丸みを帯びた涙滴型であり液滴表面の酸化層による変形抵抗によって球状化が妨げられたことを示唆している⁽⁵⁾。

この場合にも Si 濃度による粒子形状への影響はほとん

Fig.2 SEM micrograph of Al-16.3%Si powder.

ど認められなかった。粒子表面は比較的なめらかで 2 次粒子などはほとんど観察されなかった。

3. ミクロ組織

Al-20.2%Si 合金における $\phi 10$ mm の金型 casting 材および噴霧されたままの粒子のミクロ組織を Fig.3(a), (b) に示す(腐食はいずれもディクス・ケラー液で約 10 s)。(a)で見られるように一般に冷却速度が比較的速度いとみなされている金型 casting においてさえ約 50~60 μm 程度の粗大な初晶 Si 相が観察される。共晶 Si は針状ではなく微細化された改良組織を呈している。これに対して粉末材の方では(b)に示すように 1 μm 以上の大きな初晶 Si 相は認められず組織が極めて均一で微細になっていることがわかる。図中の白い部分は α 相であるが、黒い部分については極めて微細な共晶になっているのか Si 相であるのか、この倍率程度では判断できない。SEM による高倍率の組織観察によっても明瞭な結果は現在までのところ得られていない。

片ロールあるいは双ロール法によって急冷された過共晶 Al-Si 合金では高倍率 SEM 観察によって共晶組織が観察されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾ので本試料の場合でも共晶である可能性が高いと思われる。18.8%Si 以上の濃度では粒子によっては(c)に見られるように約 1 μm 前後の初晶 Si 相が観察されることがあった。この Si 相の出現頻度は Si 濃度の増加と共に高くなり、25%Si ではほとんどの粒子で観察され、同時にデンドライト組織に代って結晶粒界が認められるようになった。一方、16.3%Si 以下の濃度の試料においてはこのような初晶 Si 相は観察したすべての粒子において観察されることはなかった。

4. 格子定数変化

組織観察結果から本合金系ではかなりの Si が強制固溶していると考えられる。そこで、噴霧されたままの試料と焼鈍された試料の X 線回折を行なった。16.3%Si 合金で径が 44 μm から 53 μm の範囲にある粒子を CuK α 特性 X 線を使って X 線ディフラクトメーターによる (331) 面からの回折像を Fig.4(a), (b) に示す。(a)は噴霧したままの粉末から得られたものである。回折ピークはブロードである。

この試料を 723 K で 1.8 ks 焼鈍した結果を (b) に示す。ピークはシャープになり、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ X 線に対応した 2 つ

Fig.3 Microstructure of Al-20.2%Si alloy.

- (a) As-cast in metallic mold.
(b) As-atomized.
(c) As-atomized (primary Si).

Fig.4 Xray diffraction pattern of high index plane (331) α 16.3%Si.

のピークに分離している。また、 $K\alpha_1$ によるピークの位置は低角度側にずれ、Al 側の相である α 相の格子定数の増加を示している。急冷による Si 相回折線の変化は Fig.5 (a) に示すように 7.1%Si の噴霧したままの粉末では Si 相のピークが認知できない程度であるのに対して、前述の焼鈍によって (b) に示すように明確に Si 相のピークが現われる。このことから、噴霧されたままの 7.1%Si 試料ではディフラクトメータでは検出が困難な程度にまで Si を強制固溶しており、焼鈍によって α 相に強制固溶した Si が析出するものと考えられる。しかし、16.3%Si では (c) に示すように噴霧状態ですでに Si 相のピークが認められる。これはおそらく Si 濃度が高くなったことによって、微細共晶 Si として Si が晶出しているからであろう。この試料も 723 K で 1.8 ks 焼鈍することによって、(d) に示すように Si 相の回折強度と α 相の回折強度比が高くなり Si の強制固溶体からの析出を示している。噴霧されたままの試料において回折ピークがブロードであるのは個々の粒子が種々の異なった速度で冷却された結果による Si の固溶度の違いが主な原因であろう。

格子定数の Si 濃度依存性および焼鈍後の格子定数の変化を Fig.6 に示す。噴霧したままの状態では 14~16%Si 付近で格子定数は最小になり、新宮らによるスプラット冷却された Al-Si 系合金における格子定数変化⁽⁸⁾と定性的に同じ傾向を示す。しかし、本実験における格子定数変化量は新宮⁽⁸⁾あるいは Itagaki⁽⁹⁾らによってスプラット冷却された試料における変化量にくらべてずっと小さく強制固溶量は少ないと考えられる。一方、片ロール法では格子定数の減少は 16 at% 付近で最大になったと報告されている⁽⁶⁾。本実験の結果は片ロールの場合とほぼ同じであり、Si の強制固溶量も同じ程度であろうと推定される。723 K, 1.8 ks の焼鈍では噴霧したままの粉末とは逆に 14~16%Si で最大の格子定数増加を示し純 Al の格子定数よりも大きくなる。これは Itagaki⁽⁹⁾, Mourik⁽¹⁰⁾らによって報告されているように高温での焼鈍における Si 粒子の析出に伴う歪によるものとすれば、格子定数増加分が Si を最大に固溶している組成付近でピークに達したものと考えられる。

5. DSC 分析結果

以上のような急冷凝固に伴う平衡状態からのずれをさらに検討するために噴霧されたままの径が 44 μm から 53 μm の範囲にある粒子を約 10 mg 使って、連続加熱時の放出熱量を DSC によって 0.33 K/s の速度で加熱し熱分析を行なった。Fig.7 にその結果を示す。

この図から定性的にはこれらの熱分析曲線は 500 K と 650 K 付近に 2 つのピークをもっていることがわかる。従来のスプラット冷却された試料を時効し電顕観察した結果から、この 450 K 付近から始まり、約 500 K でピークを持つ発熱反応は強制固溶体からの Si 相の析出によるものと考えられる。650 K 付近での小さな発熱ピークは現在のところ

Fig.5 Xray diffraction pattern of Al-7.1%Si and Al-16.3%Si.

Fig.6 Lattice parameter variations with Si content.
 a : lattice parameter of as-atomized Al-7.1%Si.
 a_0 : lattice parameter of sample.
 $\Delta a = a - a_0$ and a_0 were determined by (331) reflection.

明確ではない。これらの2つのピークは片ロールあるいは双ロール法で得られたリボン材でも認められているようである⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

本報告では 500 K 付近での反応のみに注目し、この反応

Fig.7 DSC curves for as-atomized Al-Si particles heated in Ar atmosphere at the rate of 3.33 K/s.

における総発熱量を Fig.7 の斜線部の面積から求めた。その結果を Fig.8 に示す。発熱量は Si 濃度の増加と共に上昇し、14~16%Si で最大に達した後再び減少する。この結果は Fig.5 の噴霧したままの試料における格子定数変化と定性的に同じ変化を示し、格子定数変化と発熱量との間に相

関があることを示している。Si の強制固溶量と発熱量との間の定量的な関係については従来報告されていないようであるが、急冷 Al-Si 合金における発熱は強制固溶体からの Si の析出と共晶 Si の粗大化の 2 つの原因によって生じると言われている⁽⁶⁾。しかしながら Al-Si 合金の Si 相のオストワルド成長は 573 K で時効した場合、時効後約 3.6 ks で始まるといわれており⁽¹⁰⁾、ここで求めたように 573 K までの発熱反応時間が昇温速度から約 900 s であることから

Fig.8 Variations of heat generated in the reaction 1 of Fig.7 with Si content.

考えて、粗大化が大きく寄与しているとは考え難い。むしろ 650 K 付近での発熱が粗大化によるものと考えられそうである。したがって、発熱反応が強制固溶からの Si の析出によるものとすれば、Fig.8 から強制固溶量が 14~16% Si 付近で最大であると推定して良いであろう。初晶 Si が晶出した場合には液体中の Si は α 相に強制固溶するよりも初晶 Si 相に晶出し易くなり、結果として強制固溶量が減少すると言われている⁽⁶⁾。Fig.3 にも示したように、18.8%Si 以上で初晶 Si が見られるようになったことと発熱量の減少は定性的に一致する。

6. 焼鈍に伴う組織の変化

Fig.9 に 16.3%Si を 723 K で焼鈍した時の組織の変化

Fig.10 Growth of Si particle (Al-16.3%Si, 723 K).

Fig.9 Coarsening of Si with aging time (Al-16.3%Si, 723 K)
(a) As-atomized, (b) 1.2×10^2 s, (c) 4.8×10^2 s, (d) 4.8×10^4 s.

を示す。1.2 ks 程度の加熱で微細な粒状 Si が観察されるようになり、4.8 ks では Si 相は成長し、均一に分散している。このように急冷凝固組織は熱処理によって強制固溶体から平衡 2 相に分解するが、得られた組織は極めて均一で、通常の凝固法では達成できないものである。また、Fig. 10 には、この時効に伴う Si 相の成長を示す。時効初期から 4.8×10^2 s までは、粒子径は急激に成長し t の $\frac{1}{2}$ 乗に比例しているようにみえる。 4.8×10^2 s を越えると、成長速度は鈍化して時間の $\frac{1}{3}$ 乗の比例するようになる。Al-Si のオストワルド成長においては粒子径は時間の $\frac{1}{3}$ 乗に比例するといわれていることから⁽¹¹⁾、 4.8×10^2 s 以上ではオストワルド成長が支配的であると考えられる。初期の成長が早いのは平衡状態と急冷状態(準安定状態)とのエネルギー差が大きいことによるのかも知れない。

IV. 結 論

回転水噴霧法を Al-Si 合金に適用した結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) 粒子形状は球形でなく涙滴型であり、表面酸化層の存在を示唆していた。

(2) 粒度分布、平均粒子径は Si 濃度 7.1~23.7% の範囲内では Si 濃度に依存せず、本実験の噴霧条件では平均粒子径は Al-4.5%Cu で得られた実験式によってほぼ推定できる事がわかった。

(3) 得られた粒子の組織は極めて微細であり、16.3%Si までの組成においては初晶 Si 相は光学的に観察されなかった。18.8%Si 以上になると初晶 Si 相は観察されるようになり、Si 濃度の増加と共にその頻度は高くなった。

(4) 格子定数の減少は 16%Si 付近で最大となった。強

凝固溶量は片ロール法の場合と同程度であると推定された。

(5) DSC 分析による加熱時において 500 K と 650 K 付近に 2 つのピークが認められた。500 K 付近の反応における発熱量は 16%Si 付近で最大となり格子定数変化と良い対応を示した。

(6) 16.3%Si の 723 K の焼鈍では初期に Si の急激な成長が生じ、その後 Si 粒子径は時間の $\frac{1}{3}$ 乗に従って成長した。

最後に本研究の実験に御協力頂いた大阪大学工学部大道徹太郎技官にお礼申しあげる。

文 献

- (1) M. Cohen, B. H. Kear, R. Mehrabian : *Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies II*, Ed. by R. Mehrabian and M. Cohen, Claitor's Publ. Div., Louisiana, (1980), 1.
- (2) 大中逸雄, 福迫達一, 堤 浩章 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 1095.
- (3) 山内 勇, 川元 暁, 大中逸雄, 福迫達一 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 1016.
- (4) 川元 暁, 山内 勇, 大中逸雄, 福迫達一 : 日本金属学会講演概要, (1983・10 月), p. 528.
- (5) 岩尾 修, 橋詰良樹 : 軽金属, **23** (1982), 622.
- (6) 汲川雅一, 小林紘二郎, 新宮秀夫 : 日本金属学会講演概要, (1983・10 月), p. 301.
- (7) 汲川雅一, 小林紘二郎, 新宮秀夫 : 日本金属学会講演概要, (1984・4 月), p. 98.
- (8) 新宮秀夫, 小林紘二郎, 下村純志, 尾崎良平 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 433.
- (9) M. Itagaki, B. G. Giessen, N. J. Grant : Trans. ASM, **61** (1968), 330.
- (10) P. V. Mourik, E. J. Mittemeijer, T. H. D. Keijiser : J. Mater. Sci., **18** (1983), 2706.
- (11) 田代 均, 藤川辰一郎, 平野賢一 : 軽金属, **29** (1979), 322.