超音波溶湯攪拌法によるアルミニウム合金 溶湯中での安定酸化物の生成複合化

弦間 喜和[†] 鈴木 秀和[†] 恒川 好樹
奥宮 正洋 毛利 尚武

豊田工業大学工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 6 (1998), pp. 570-576

In-Situ Formation of Stable Oxides in Molten Aluminum Alloy by Ultrasonic Stirring

Yoshikazu Genma[†], Hidekazu Suzuki[†], Yoshiki Tsunekawa,
Masahiro Okumiya and Naotake Mohri

*Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute,
Nagoya 468-8511*

This study is aimed at examining the influence of ultrasonic vibration on the *in-situ* formation of stable oxides, Al_2O_3 and MgAl_2O_4 , from SiO_2 particles added as an oxygen source in melt stirring. The preheated SiO_2 particles were added on a molten Al or Al-Mg alloy surface and stirred at 1073 K in an Ar atmosphere. The ultrasonic vibration was then transmitted to molten metal through a ceramic plate. The SiO_2 particles are not transferred into the molten Al by melt stirring without ultrasonic vibration. With ultrasonic vibration, the SiO_2 particles, which have been transferred into the molten Al due to the improved wettability, change to stable Al_2O_3 . The transferred SiO_2 particles into the molten Al-Mg alloy change to MgAl_2O_4 and Al_2O_3 . The application of ultrasonic vibration to melt stirring makes not only the wettability improve, but also the cracks in the particles grow, which arise from the volumetric shrinkage accompanied with the change from SiO_2 to MgAl_2O_4 and Al_2O_3 . The stable oxides are rapidly formed due to the fast diffusion of Al and Mg through the cracks. The exothermic reactions of MgAl_2O_4 and Al_2O_3 formation lead to a temperature rise in the molten Al-Mg alloy, in which the temperature rise of 99 K is approved by applying the ultrasonic vibration. Consequently, the *in-situ* reactions are promoted further. Gas defects disappear in the solidified Al alloy containing the stable oxides stirred with ultrasonic vibration, in which the particle distribution is also improved.

(Received October 22, 1997; In Final Form February 5, 1998)

Keywords: metal matrix composite, silica particle, molten aluminum-magnesium alloy, ultrasonic vibration, *in-situ* reaction, melt stirring, stable oxide, gas defect, exothermic reaction

I. 緒 言

金属基複合材料(MMC)の製造方法として代表的な鑄造法は、生産性に優れているため、実用化されている MMC 部品の多くは、この方法によって製造されている。複合化プロセスとしての鑄造法は、溶浸、溶湯攪拌および生成複合化に分類することができる。しかしながら、溶浸では、セラミック強化材とアルミニウム(Al)溶湯との濡れ性が悪いため、複合化の際、一般に 50 MPa 以上の高圧を負荷する必要がある。その対策として、成形体に混合した溶浸助剤と溶湯との発熱反応による溶湯温度の上昇⁽¹⁾⁽²⁾、成形体に含まれる気体から固体化合物を生成させ、成形体内を減圧して溶湯を吸

引する⁽¹⁾など、新しい着想に基づく無加圧溶浸が報告されている。また、マグネシウム(Mg)や珪素(Si)、窒素(N_2)による溶浸促進効果を利用した方法が古くから有名である⁽³⁾。

溶湯攪拌による複合化も数多く報告されている。中でも、半凝固状態の合金マトリックスに強化材を添加し、複合化するコンポキャストリングが効果的である。この方法では、溶湯に含まれる固相との衝突作用によって、強化材はマトリックスに取込まれ易くなり、セラミック粒子⁽⁴⁾、短繊維⁽⁵⁾、ウイスキー⁽⁵⁾⁽⁶⁾などの複合化例が報告されている。

生成複合化としては、Al 合金溶湯を成形体に溶浸させて酸素(O_2)との反応により Al_2O_3 を生成するプロセスがある⁽⁷⁾。また、Al 合金溶湯を大気中の O_2 によって直接酸化する生成複合化も報告されている⁽⁸⁾。この外、Al、チタン(Ti)、黒鉛(C)粉末を混合した成形体を、Al 溶湯中に浸漬することにより、微細な TiC を生成する方法⁽⁹⁾、O 供給源

[†] 豊田工業大学大学院生(Graduate Student, Toyota Technological Institute)

である SiO_2 粒子の成形体に Al を溶浸し、その還元によって Al_2O_3 を生成する方法⁽¹⁰⁾、Al-Ti 合金溶湯へ CH_4 を吹込むことにより、TiC を生成する方法⁽¹¹⁾などが報告されている。さらに、溶湯攪拌を用いた生成複合化プロセスも研究されている。例えば、Al-Ti 合金溶湯へ C 粒子を添加することによって TiC を生成する方法⁽¹²⁾、Al 合金溶湯に TiO_2 、 KBF_4 、 Na_3AlF_6 を添加して、TiB を生成する方法⁽¹³⁾などが報告されている。

著者らは、超音波振動を溶湯に適用して見掛けの濡れ性を改善し、低圧あるいは無加圧溶浸でも、欠陥を含まない MMC が製造できることを報告した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。また、溶湯攪拌に超音波振動を適用することにより、複合化時間を短縮でき、ガス欠陥の発生を抑制できることを報告した⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

本研究では、O 供給源として酸化物粒子を用いる生成複合化に注目する。酸化物粒子は Al 溶湯との濡れ性が悪いため、溶湯中への移行が困難であり、安定酸化物の生成までに長時間を要する。そこで、酸化物粒子を用いる生成複合化プロセスに超音波振動を適用し、溶湯への粒子移行および安定酸化物生成に対する超音波振動の効果を明らかにする。さらに、O 供給源として用いる SiO_2 と Al 溶湯は、発熱を伴うテルミット反応を生じる。発熱反応によって溶湯温度が上昇し、 SiO_2 粒子の Al 溶湯への移行、すなわち、生成複合化を促進する効果が期待できる。

II. 実験方法

SiO_2 と Al が反応して Al_2O_3 を生成するテルミット反応を想定し、示差熱分析(DTA)を行った。平均等価直径(d_e)が $38\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 粒子と、平均 d_e が $54\text{ }\mu\text{m}$ の Al 粉末(99.8 mass%)をモル比で 3 : 4 に混合した試料を、アルゴン(Ar)雰囲気中で 0.17 K/s で昇温し、発熱反応および反応開始温度を調べた。

溶湯表面に添加した SiO_2 粒子を溶湯中に移行させることにより、純 Al 溶湯中に Al_2O_3 、Al-Mg 合金溶湯中に MgAl_2O_4 や Al_2O_3 などの安定酸化物を生成複合化することを目的として、Fig. 1 に示す超音波振動系を備えた溶湯攪拌装置を自作した。容器内を真空脱気した後、99.999 vol% の高純度 Ar で置換した雰囲気中で生成複合化実験を行った。超音波振動板は、ホーンによって増幅された振動を溶湯に伝播する役割を果たす。振動板の振動モードの共振周波数(P)は式(1)で表される⁽¹⁷⁾。

$$P = \lambda^2 (EI/\rho A)^{1/2} (2\pi l^2)^{-1} \quad (1)$$

ここで、 λ は振動数係数、 E はヤング率、 I は断面二次モーメント、 ρ は密度、 A は振動板の断面積、 l は振動板の長さである。振動板の材質は、著しい溶損のないマシナブルセラミックス(BN・AlN 複合体)であり、超音波振動板を溶湯に浸漬しない時、その形状は共振状態で先端部の振幅が最大(実測値：約 $25\text{ }\mu\text{m}$)となるように、式(1)を用いて計算し、 $10\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 274\text{ mm}$ とした⁽¹⁷⁾。ただし、本振動系は11

次振動モード(共振周波数： 20.26 kHz)であった。溶湯の攪拌には、Fig. 1 の左枠内に示した SUS430 製の攪拌子を用いた。攪拌子の溶損を防ぐため、プラズマ溶射により、 ZrO_2 -20 mass% CeO_2 層を約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 被覆した。溶湯量は室温における体積が 40 cm^3 となるようにし、純 Al(99.997 mass%)、および Al-9.8Mg-0.02Cu-0.18Fe-0.01Ti(mass%) 母合金を純 Al で希釈した Al-3 mass%Mg を用いた。 SiO_2 粒子を添加する直前の溶湯温度は 1073 K とした。

直径 5 mm の SiO_2 棒を、Fig. 1 に示す超音波振動板から 2 mm 離して平行に置き、純 Al 溶湯または Al-3 mass%Mg 合金溶湯に 1.8 ks 浸漬した後引上げた。溶湯中に SiO_2 棒を浸漬した時に生じる反応層を EPMA 等を用いて調査し、溶湯中の Mg や超音波加振の影響を検討した。

次に、Fig. 2 に示す平均 d_e が $86\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 粒子を O の供給源として供試し、純 Al 溶湯中における Al_2O_3 、Al-Mg 合金溶湯中における MgAl_2O_4 や Al_2O_3 の生成複合化実験を行った。 1073 K に予熱した 20 vol% の SiO_2 粒子を溶湯表面に添加し、回転速度 16.7 s^{-1} で攪拌した。超音波加振しながら攪拌した時の溶湯温度の変化を測定するとともに、 Al_2O_3 や MgAl_2O_4 の生成量および分散状態を観察した。

Fig. 1 Schematic diagram of the melt stirring system with ultrasonic vibration.

Fig. 2 Scanning electron micrograph of SiO_2 particles with an equivalent diameter of $86\text{ }\mu\text{m}$.

III. 実験結果および考察

1. テルミット反応による発熱

SiO₂ 粒子と Al 粉末の混合試料において求められた DTA 曲線を Fig. 3 に示す. 温度上昇とともに三ヶ所でピークが認められる. X 線回折結果から, 最初の吸熱ピークは α -SiO₂ から β -SiO₂ への変態であり, 930 K 付近の吸熱ピークは Al の溶融に対応する. そして, 1070 K 付近の発熱ピークは式(2)のテルミット反応である.

また, SiO₂ 粒子と Al-Mg 合金溶湯では, 式(2)に加えて次の反応も生じる.

ここで, ΔH は反応時のエンタルピー変化である.

SiO₂ 粒子を溶湯表面に添加する時, 安定酸化物の生成複合化が瞬時に生じる断熱系を仮定して, 式(2)と式(3)から求めた溶湯温度の上昇は, 純 Al 溶湯で 635 K, Al-Mg 合金溶湯で 684 K となる. この発熱によって溶湯温度が上昇するため, SiO₂ 粒子の溶湯中への速やかな移行と生成複合化速度の上昇が期待できる.

2. Al 溶湯中における SiO₂ 棒の還元反応

純 Al 溶湯および Al-Mg 合金溶湯に SiO₂ 棒を浸漬し, 上げた後に撮影した浸漬部断面のマクロ写真を Fig. 4 に示す. すべての試料で, 反応生成層には多くの亀裂が認められる. また, 超音波加振によって反応層厚さが増し, 純 Al 溶湯中では約 0.4 mm から約 0.6 mm へ, Al-Mg 合金溶湯の場合には, 約 0.9 mm から約 1.2 mm に増加する. これは超音波加振により, SiO₂ と溶湯との濡れ性が改善され, 速やかに反応が開始することに加えて, 反応層に隣接して生じる

Si, Mg の拡散層が薄くなるためと考えられる. また, 後述のように, SiO₂ よりも Al₂O₃ 等の安定酸化物の密度が高いことから, 反応に伴う収縮によって間隙や亀裂が発生し, 溶湯から反応界面への Al と Mg の供給および溶湯側への Si の排出が容易になることも影響する. 一方, 純 Al 溶湯よりも Al-Mg 合金溶湯の方が反応層が厚くなる. これは Mg の合金化により溶湯と SiO₂ との濡れ性が改善されるためと考えられる.

純 Al 溶湯に SiO₂ 棒を浸漬した際の反応層断面における元素分布を調べるため, 試料断面の EMPA によるライン分析を行い, その代表的な結果を Fig. 5 に示す. 超音波加振の有無に拘わらず, 未反応 SiO₂ の外側の反応層には Al と O が認められ, Si の存在は僅かである.

Al-Mg 合金溶湯への浸漬によって生じた反応層断面のライン分析結果を Fig. 6 に示す. 反応層の最表面には Mg と O が存在し, Al は認められない点特徴的である. また,

Fig. 4 Optical micrographs showing the reaction zone of SiO₂ bar immersed at 1073 K for 1.8 ks, (a) in molten Al without ultrasound, (b) in molten Al with ultrasound, (c) in molten Al-Mg alloy without ultrasound, (d) in molten Al-Mg alloy with ultrasound.

Fig. 3 Resultant curve obtained from DTA scan on premixed SiO₂ particles and Al powder (molar ratio of SiO₂/Al=0.75) heated with 0.17 K/s in Ar atmosphere.

Fig. 5 Intensity profiles of characteristic X-ray in cross-sectional reaction zone of SiO₂ bar immersed in molten Al at 1073 K for 1.8 ks, (a) without ultrasound and (b) with ultrasound.

反応層はほぼ Mg, Al および O で構成されており, Si 量は極めて少ない. 反応層内の亀裂部に Al が存在するものと, 存在しないものが認められる. Al が存在する亀裂の発生は, 主として溶湯中で SiO_2 が密度の高い安定酸化物に変化する際の収縮により生じる. その亀裂に溶湯が浸入したと理解される. Al が存在しない亀裂は, 安定酸化物の生成とは無関係な凝固中に生じたものと考えられる.

以上のライン分析と X 線回折結果から予測される反応層の模式図を Fig. 7 に示す. 純 Al 溶湯への浸漬の場合, 溶湯から供給される Al は, SiO_2 棒表面の O と反応して Al_2O_3 を生成する. 還元された Si は溶湯中に排出される. その後,

Fig. 6 Intensity profiles of characteristic X-ray in cross-sectional reaction zone of SiO_2 bar immersed in molten Al-Mg alloy at 1073 K for 1.8 ks, (a) without ultrasound and (b) with ultrasound.

Fig. 7 Schematic drawing of reaction zone of SiO_2 bar immersed in (a) molten Al and (b) molten Al-Mg alloy.

Al_2O_3 反応層を通して SiO_2 と反応層界面への Al の供給と溶湯中への Si の排出現象を伴いながら, 反応界面は SiO_2 棒の内部へと進行する. 一方, Al-Mg 合金溶湯への浸漬では, SiO_2 棒の表面に MgO が生成し, この MgO 層の内側ではスピネル型の MgAl_2O_4 が生成する. この理由として, SiO_2 と Mg 濃度の異なる Al 溶湯との反応について考えると, 溶湯と接している部分は Mg の活量が高く, Mg 濃度が約 1.5 mass% 以上の場合, MgAl_2O_4 よりも MgO の生成が優先するため⁽²⁰⁾と考えられる.

3. 生成複合化プロセスへの超音波振動の適用

(1) テルミット反応による溶湯温度の上昇

Al-Mg 合金溶湯表面に SiO_2 粒子を添加し, 溶湯攪拌のみと超音波加振した攪拌を行った時, 溶湯温度の時間変化を Fig. 8 に示す. ただし, 攪拌の開始と同時に外部加熱は中止した. SiO_2 粒子を添加しないものは溶湯温度が単調に低下する. 超音波振動を加えた方が, 攪拌だけよりも温度低下が若干速くなる. SiO_2 粒子を添加したものは, 超音波加振の有無に拘わらず, テルミット反応は進行し, 溶湯温度が上昇する. しかしながら, 溶湯攪拌のみでは, 溶湯の温度上昇が 53 K であり, 超音波振動を加えた場合は, 99 K と大きい溶湯温度の上昇が認められる. これは超音波振動によって, 多くの SiO_2 粒子が速やかに溶湯中に移行し, テルミット反応が促進されるためと理解される. しかし, 90 s を過ぎると, 急激に溶湯温度が低下する. 添加した全 SiO_2 粒子が瞬時に反応を開始しないことや, 反応系外への攪拌に伴う放熱のため, 計算値よりも溶湯の温度上昇は小さいが, SiO_2 粒子と溶湯間の濡れ性を改善し, 安定酸化物の生成反応を促進する効果は十分に期待できる.

(2) Al_2O_3 の生成複合化

純 Al 溶湯表面に SiO_2 粒子を添加し, 超音波加振しながら 3.6 ks 間攪拌した. 反応生成した Al_2O_3 粒子を含む複合

Fig. 8 Change in temperature of molten Al-3 mass%Mg alloy as a function of elapsed time after SiO_2 particle addition at 1073 K.

スラリーを冷却した後、光学顕微鏡で観察した断面写真を Fig. 9 に示す。7.4 vol% の SiO_2 粒子が溶湯に取込まれ、そのすべてが Al_2O_3 になっている。 SiO_2 粒子から排出された Si は、マトリックス中に移行する。同一条件で超音波加振しない場合、 SiO_2 粒子は溶湯に全く取込まれず、超音波振動の効果が証明されている。すなわち、超音波振動により、 SiO_2 粒子と Al 溶湯との見掛けの濡れ性が改善され、粒子は溶湯中に移行し易くなる。テルミット反応により溶湯温度が上昇するので、濡れ性はさらに改善される。その結果、多くの SiO_2 粒子が溶湯中に移行し、Al 溶湯との反応によって速やかに Al_2O_3 粒子となる。

(3) MgAl_2O_4 の生成複合化

Al-Mg 合金溶湯表面に SiO_2 粒子を添加し、溶湯攪拌による生成複合化実験を行った。Mg の合金化によって濡れ性が著しく改善されるため、攪拌時間は 90 s とした。粒子を含む試料断面を EMPA によってライン分析した結果を Fig. 10 に示す。溶湯攪拌だけの場合、生成した酸化物粒子を構

Fig. 9 Optical micrograph showing engulfed particles by melt stirring with ultrasonic vibration at 1073 K for 3.6 ks. note: transferred SiO_2 particles are changed into Al_2O_3 due to the reaction with molten pure Al.

Fig. 10 Intensity profiles of characteristic X-ray in cross-section of engulfed particle by melt stirring at 1073 K for 90 s, (a) without ultrasound and (b) with ultrasound.

成する Mg, Al, O の濃度比が一定であり、酸化物は一種類と考えられる。超音波加振した溶湯攪拌では、酸化物粒子内に Mg と Al の濃度変動があり、二種類以上の酸化物から構成されていると予想される。マトリックス中の Mg 濃度は低く、そのほとんどが生成した酸化物粒子内に存在している。また、 SiO_2 粒子から変化した酸化物粒子の亀裂部、および酸化物粒子とマトリックスの界面に Si の濃化が認められる。

Fig. 10 の試料断面における X 線回折図形($\text{CoK}\alpha$)を Fig. 11 に示す。溶湯攪拌のみに比べて超音波加振した試料では、生成する MgAl_2O_4 および SiO_2 から還元される Si が多く、未反応の SiO_2 が減少している。攪拌時間が短いので SiO_2 粒子の還元は完全に終わっていない。また、溶湯攪拌の時には認められなかった Al_2O_3 が生成しており、 Mg_2Si は認められない。Fig. 6 に認められた MgO の存在も考えられるが、X 線回折図形には表れていない。

上記試料断面の光学顕微鏡写真を Fig. 12 に示す。Mg の合金化によって SiO_2 粒子と溶湯間の濡れ性が改善されるため、90 s と短時間の溶湯攪拌のみでも 8.2 vol% の SiO_2 粒子が溶湯に取込まれ、溶湯中で MgAl_2O_4 を生成する。超音波振動を加えると、濡れ性がさらに改善され、溶湯に取込まれる SiO_2 粒子は 16.4 vol% まで上昇する。また、超音波加振した試料には、溶湯に取込まれる SiO_2 粒子が多いにも拘わらず、Fig. 11 のように未反応 SiO_2 粒子が減少している。すなわち、超音波振動により溶湯中での MgAl_2O_4 の反応生成が促進されている。

Al-3 mass%Mg 合金溶湯と 14.6 vol% の SiO_2 粒子が

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of *in-situ* composites stirred at 1073 K for 90 s, (a) without ultrasonic vibration, (b) with ultrasonic vibration.

Fig. 12 Optical micrographs showing engulfed particles by melt stirring at 1073 K for 90 s, (a) without ultrasonic vibration, (b) with ultrasonic vibration.
note: transferred SiO_2 particles are mainly changed into MgAl_2O_4 due to the reaction with molten Al-Mg alloy.

MgAl_2O_4 を生成すれば、溶湯中の Mg が完全に消費される。したがって、14.6 vol% 以上の SiO_2 粒子が溶湯中に移行する場合には、 MgAl_2O_4 に加えて Al_2O_3 が生成する。溶湯攪拌のみでは、溶湯に取込まれる SiO_2 粒子は 8.2 vol% であるので、そのすべてが MgAl_2O_4 を生成する。マトリックス溶湯に排出された Si の一部は、溶湯中に残っている Mg と反応し、凝固時に化合物相 Mg_2Si を生成する。超音波加振した溶湯攪拌の場合、溶湯に移行した 16.4 vol% の SiO_2 粒子中、14.6 vol% が MgAl_2O_4 を生成し、残る 1.8 vol% の SiO_2 粒子は Al_2O_3 を生成する。溶湯に排出された Si は、Mg が消費されているため Si として析出する。

溶湯攪拌だけの場合は、溶湯に取込まれた粒子と Al 合金溶湯とは完全には濡れておらず、Fig. 12(a) のように、雰囲気 Ar を巻込んだ欠陥が粒子凝集部に多数認められる。画像解析によりこのガス欠陥の平均体積率を測定すると 5.7 vol% になる。しかし、超音波加振を行うと、粒子の全周が Al 合金マトリックスに囲まれており、欠陥は認められなくなる。したがって、超音波振動を加えると、安定酸化物生成量の増加だけでなく、ガス欠陥の発生を防ぎ、粒子の複合化状態を改善する効果がある。

(4) 安定酸化物の生成に伴う収縮による空隙の発生

溶湯表面に SiO_2 粒子を添加し、超音波加振しながら 3.6 ks 間の溶湯攪拌を行った試料中に生成する酸化物粒子断面の SEM 写真を Fig. 13 に示す。(a) は Al 溶湯中で生成した Al_2O_3 であり、(b) は Al-Mg 合金溶湯中で生成した MgAl_2O_4 である。3% NaOH 水溶液を用いた深腐食により、粒子内部の金属マトリックスは除去され、多くの微細間隙が認められる。この間隙の発生は、 SiO_2 から Al_2O_3 あるいは MgAl_2O_4 を生成する際の密度の差による収縮に起因すると考えられる。 SiO_2 から Al_2O_3 または MgAl_2O_4 を生成する際の密度の差による収縮は、それぞれ 34.8%, 23.9% と計算される。したがって、 Al_2O_3 の方が MgAl_2O_4 よりも収縮が大

Fig. 13 Scanning electron micrographs showing a cross-sectional microstructure of oxide by melt stirring with ultrasonic vibration at 1073 K for 3.6 ks.
note: (a) transferred SiO_2 particles are changed into Al_2O_3 due to the reaction with molten pure Al.
(b) transferred SiO_2 particles are mainly changed into MgAl_2O_4 due to the reaction with molten Al-Mg alloy.

きく、Fig. 13(a) のように多数の微細間隙が認められる。間隙を通じて Al や Mg の供給が容易になり、 Al_2O_3 や MgAl_2O_4 の生成複合化が進行する。

(5) 生成酸化物粒子の微細化

3.6 ks 間の溶湯攪拌によって生成した MgAl_2O_4 粒子の d_e を、画像解析により測定した。その d_e のヒストグラムを Fig. 14 に示す。供試 SiO_2 粒子の平均 d_e は 86 μm であり、超音波加振を併用しない溶湯攪拌の場合、生成した MgAl_2O_4 粒子の平均 d_e は 83 μm とほぼ同等である。しかしながら、超音波加振によって 50 μm 以下の粒子が増え、平均 d_e も 75 μm に減少している。

超音波加振した Fig. 14(b) 試料中の MgAl_2O_4 粒子の拡大写真を Fig. 15 に示す。 MgAl_2O_4 粒子には亀裂が生じている。すなわち、超音波振動により生成酸化物粒子の微細化が促進され、その寸法が小さくなる。したがって、溶湯に取込まれ易い大きな SiO_2 粒子を添加しても、超音波振動により生成酸化物粒子が微細化され、MMC の機械的性質を向上できる可能性がある。

IV. 結 言

O 供給源として添加した SiO_2 粒子を、純 Al 溶湯あるいは Al-Mg 合金溶湯中へ移行させ、 Al_2O_3 や MgAl_2O_4 など安

Fig. 14 Histograms of equivalent particle diameter engulfed by melt stirring at 1073 K for 3.6 ks, (a) without ultrasonic vibration (b) with ultrasonic vibration.

Fig. 15 Optical micrograph showing cracks in MgAl_2O_4 particles formed by melt stirring with ultrasonic vibration at 1073 K for 3.6 ks.

定酸化物を生成させる生成複合化プロセスに超音波振動を適用し、以下の結論を得た。

(1) 純 Al 溶湯中に浸漬した SiO_2 棒の反応層は Al_2O_3 であり、Al-Mg 合金溶湯中では表面層に MgO 、反応層内部に MgAl_2O_4 を生成する。超音波振動を加えると、 Al_2O_3 と MgAl_2O_4 の生成が促進される。

(2) 純 Al 溶湯あるいは Al-Mg 合金溶湯と SiO_2 粒子が反

応すると、発熱によって溶湯温度が上昇する。Al-Mg 合金溶湯の場合、超音波加振すると溶湯の温度が 99 K 上昇する。

(3) 溶湯攪拌のみでは、純 Al 溶湯に平均 d_e が 86 μm の SiO_2 粒子は全く取込まれない。超音波加振すると、 SiO_2 粒子は Al 溶湯中に取込まれ、安定酸化物 Al_2O_3 を生成する。

(4) Al-Mg 合金溶湯中に取込まれる SiO_2 粒子は、主に MgAl_2O_4 と Al_2O_3 を生成する。超音波加振による濡れ性改善効果に加え、生成する MgAl_2O_4 中に間隙と亀裂が発生し、 SiO_2 の反応界面への Al と Mg の供給および Si の排出が増すため、生成複合化が促進される。亀裂の導入により、添加 SiO_2 粒子より微細な生成酸化物粒子を含む MMC 試料になる。

(5) 超音波加振しながら作製した MMC 試料にはガス欠陥が発生せず、生成した安定酸化物の分散性もよく、超音波振動は複合化状態の改善にも効果的である。

本研究は、文部省科学研究費(08555180)によって行われたものであり、ここに特記して深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) Y. Kajikawa, T. Nukami and M. C. Flemings: *Metall. Mater. Trans.*, **26A**(1995), 2155.
- (2) 金田裕光, 長 隆郎: *軽金属*, **45**(1995), 321.
- (3) M. K. Aghajanian, J. T. Burke, D. R. White and A. S. Nagelberg: 34th Int. SAMPE, SAMPE Press, California, (1989), 817.
- (4) K. Miwa and T. Ohashi: *Proc. of Fifth Japan-U.S. Conf. Comp. Mater.*, Technomic Pub. Co. Press, Lancaster, (1990), 355.
- (5) F. A. Girod, L. Albingre, J. M. Quenisset and R. Naslain: *J. Metals*, (1987), 18.
- (6) K. Miwa, T. Ikeda and T. Ohashi: *Proc. of Second Int. Conf. Proc. of Semi-Solid Alloys and Composites*, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, (1992), 398.
- (7) M. S. Newkirk, A. W. Urquhart, H. R. Zwickler and E. Breval: *J. Mater. Res.*, **1**(1986), 81.
- (8) H. Venugopalan, K. Tankala and T. Debroy: *Metall. Mater. Trans.*, **27B**(1996), 43.
- (9) T. Nukami and M. C. Flemings: *Metall. Mater. Trans.*, **26A**(1995), 1877.
- (10) W. Liu and U. Köster: *Mater. Sci. Eng.*, **A210**(1996), 1.
- (11) P. Sahoo and M. J. Koczak: *Mater. Sci. Eng.*, **A144**(1991), 37.
- (12) 森本啓之, 野村正裕, 芦田喜郎: *日本金属学会誌*, **59**(1995), 429.
- (13) Y. Chen, D. D. L. Chung: *J. Mater. Sci.*, **31**(1996), 311.
- (14) H. Nakanishi, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and N. Mohri: *Mater. Trans.*, *JIM*, **34**(1993), 62.
- (15) Y. Tsunekawa, H. Nakanishi, M. Okumiya and N. Mohri: *Trans. AFS*, **102**(1994), 953.
- (16) 弦間喜和, 恒川好樹, 奥宮正洋, 棚田優子, 毛利尚武: *铸造工学*, **68**(1996), 969.
- (17) Y. Genma, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and N. Mohri: *Mater. Trans.*, *JIM*, **38**(1997), 232.
- (18) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Pub., Weinheim, (1989), 43.
- (19) M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud: *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed., American Chemical Society and American Institute of Physics Pub., **14**(1985), 61.
- (20) A. D. Mcleod and C. M. Gabryel: *Metall. Trans.*, **23A**(1992), 1279.