

金属粉末添加によるその場生成金属間化合物粒子分散 アルミニウム基複合材料の作製

In-situ Fabrication of Intermetallic Compound-Dispersed Al Matrix Composites by Addition of Metal Powders

松室 光昭* 橘堂 忠*
Mitsuaki Matsumuro Tadashi Kitsudo

(2006年6月1日 受理)

A new process is proposed to fabricate an intermetallic-compound-reinforced aluminum matrix composite using the reaction between metal powders and molten aluminum. Nickel powders were stirred gradually onto the surface of molten pure aluminum. The Al_3Ni particles, which are smaller than the added nickel powder, were formed in situ and dispersed homogeneously throughout the aluminum. The processing temperature was lower and the stirring time was shorter than those of the conventional vortex method for fabricating non-metal (Al_2O_3 , SiC, etc.) reinforced aluminum matrix composites. The effects of processing variables, such as processing temperature, nickel powder particle size, and stirring time on the formation and dispersion behavior of Al_3Ni were investigated. Results showed that the Al_3Ni size decreased with decreasing processing temperature and stirring time. The process was also applied to Ti, Zr, Cr, Mo, W, and Fe powders. The Al_3Ti , Al_3Zr , Al_7Cr , and Al_{12}Mo were formed and dispersed homogeneously, but the others failed. The size of intermetallic compounds depended considerably on the metal powder type.

キーワード：複合材料, その場生成, アルミニウム, ニッケル, 粉末, 金属間化合物, Al_3Ni , 攪拌

1. はじめに

最近、素形材分野における軽量化が要望されており、鉄系材料からアルミニウム系材料への転換が進行している。これとともに、アルミニウム合金の高機能化への要求が高まっている。それに応えるための一つとして、アルミニウム合金へセラミックス強化材を複合化した粒子分散複合材料の使用が有効であり、ディスクブレーキロータで実用化されている^{1,2)}。

一般的にセラミックス粒子分散複合材料の作製方法として、粉末冶金法、鑄造法が用いられている。粉末冶金法は製造プロセスが高コストであり、鑄造法では、粉末冶金法に比べて製造工程の簡略化が可能である一方、添加粒子とアルミニウム溶湯とは濡れ性が低いいため、複合化と粒子分散性が問題となる。これを克服するために、添加粒子の表面に溶湯と濡れ性を高める金

属をコーティングする方法³⁾、溶湯へ合金元素を添加する方法^{4,5)}、コンポキャスト法⁶⁾などがある。しかし、これらの手法は、母相との界面に脆い反応生成物が形成される⁷⁾、微細粒子の添加が困難である⁸⁾といった問題を含んでいる。

これらの方法とは別に、素材同士の反応を利用した強化相のその場生成プロセスに関する研究がある。例えば、Al-Ti系合金にSiCや Al_4C_3 を添加しTiCを分散させる方法^{9,10)}、酸化物粒子を添加し Al_2O_3 を分散させる方法^{11,12)}が報告されている。これらの特徴として、熱力学的に安定な反応生成物が形成され、その分散性が良好であるという利点がある。また、その粒子生成過程から、母相と強化相の界面には酸化物等の介在物が少なく、清浄度の高い界面が期待される。一方で、プロセス温度を高温に保つ必要がある、反応副生成物が不純物としてアルミニウム中に残存するという欠点がある。

本研究では、溶湯攪拌法に添加粒子のその場反応を

* 機械金属部 金属材料系

応用したアルミニウム基複合材料を簡便なプロセスにて作製することを試みた。具体的には、アルミニウム溶湯への添加が容易であり、アルミニウムと硬質の金属間化合物を生成する遷移金属粉末を添加し、溶湯を攪拌する。これにより、その場で金属間化合物を生成・均一分散させることを目的に、金属間化合物粒子生成挙動に及ぼす複合化の諸条件について検討した。

2. 実験方法

図1に実験装置の概略図を示す。まず、電気炉内に設置したSUS304製の容器内(内径30mm)で50gの純アルミニウム溶湯(純度99.99%)を、所定の温度で保持した。次に、超音波モータ式の粉末供給装置を用いて、溶湯表面から各種金属粉末を10~25 mass%添加し、溶湯を攪拌することにより、アルミニウム基複合材料を作製した。金属粉末にはニッケル(粒径3~5 μm , 53 μm 以下, 150 μm 以下: 3種類), チタン(150 μm 以下), クロム(63~90 μm), ジルコニウム(150 μm 以下), モリブデン(44~88 μm), タングステン(150 μm 以下), 鉄(150 μm 以下), 純度はいずれも98%以上のものを用いた。粉末の添加は大気中で行ったが、ジルコニウム粉末についてはアルゴン雰囲気中でも実施した。粉末の添加速度は数g/minとした。攪拌子はSUS304丸棒(直径8mm)の先端にアルミナプレート(10mm×25mm×1mm)を取り付けたもので、溶湯中央に設置した。攪拌速度は2000rpmを基本条件としたが、比較として1000rpm, 3000rpmでも実施した。添加完了後、所定の時間(5~30min)攪拌を継続した後、金型を炉外へ取り出し、1min放冷してから水冷した。溶湯温度はK型熱電対を溶湯に浸漬させて測定した。この熱電対は電気炉の温度制御用としても使用し、その設定温度は粉末添加開始時の溶湯温度で、攪拌終了

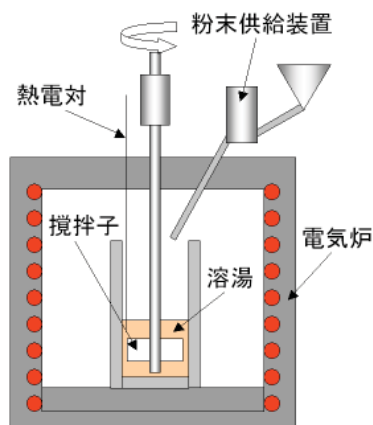


図1 実験装置の概略図

Schematic illustration of experimental apparatus

まで一定とした。凝固組織は円柱状試料の縦断面を光学顕微鏡にて観察した。晶出物の同定にはエネルギー分散型X線分析装置(EDX), 及びX線回折装置(XRD)を用いた。

3. 実験結果及び考察

(1) Al-Ni系

(A) 凝固組織

図2にAl-Ni系状態図¹³⁾を示す。Al-20mass%Ni組成の合金を1123Kから炉冷し、1003Kで水冷した場合は、図3(a)に示すように、初晶として金属間化合物 Al_3Ni が針状・粗大に晶出する。(b)は(a)の冷却過程で攪拌(1000rpm)を施した場合の凝固組織である。(a)で観察された針状の Al_3Ni は(b)では攪拌により分断されているが粗大である。これは攪拌による剪断力によって、 Al_3Ni が(a)のように針状には成長できなかったためであると考えられる。(c)は943Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末(53 μm 以下)を20 mass%添加・攪拌(2000rpm, 30min)した試料である。アルミニウム中に Al_3Ni が微細・均一に分散している。このような組織は本手法に特徴的なものであり、機械的性質の向上

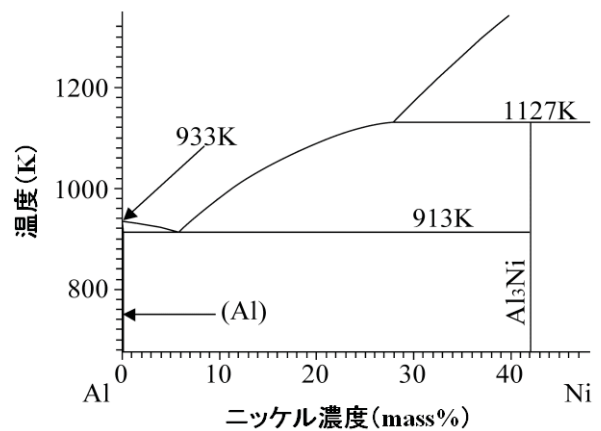


図2 Al-Ni系状態図

Phase diagram for Al-rich side of Al-Ni binary system

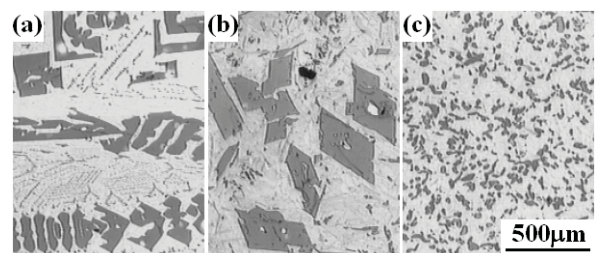


図3 Al-20 mass%Ni合金の組織
(a) 攪拌なし, (b) 攪拌あり, (c) Ni粉末添加・攪拌

Optical micrographs of Al-20 mass%Ni alloy
for various processes:

(a) no stirring, (b) stirring, (c) Ni powder addition and stirring

が期待できる。

なお、SUS304 容器とアルミニウム溶湯との反応が懸念されるが、比較的低温、かつ攪拌速度が低い場合には、凝固組織中に鉄系化合物は観察されなかった。

(B) 溶湯温度の推移

図4に溶湯温度の推移の一例を示す。973 Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末（53 μm以下）を添加することにより、(1)式の反応熱（973 Kにおける標準生成エンタルピー）により溶湯温度は上昇し始め、1回目のピークを示す。その後、一旦温度は降下するが、再び温度は上昇し、添加終了付近で2回目のピークを示した後、電気炉の設定温度である973 Kまで徐々に降下する。



このような温度変化を示す原因については、次のように考えることができる。ニッケル粉末の添加初期には、安定相は液相単相であるため、アルミニウム溶湯との反応が急激に生じ、添加したニッケル粉末全てが比較的短時間に Al_3Ni へと変化し、液相に溶解していく。その後、溶湯のニッケル濃度が上昇して飽和すると、後述するようにニッケル粉末の周囲から徐々に反応が生じるようになり、反応に寄与するニッケルの総量が減少するために溶湯温度が降下するものと思われる。その後の温度上昇は、継続するニッケル粉末の添加により、反応するニッケル粉末の数が増加したためであると考えられる。

(C) 粉末と溶湯の反応

図5に943 Kの純アルミニウム溶湯へニッケル粉末（53 μm以下）を20 mass%添加した直後に水冷した凝固組織を示す。EDXを用いた点分析の結果、図中に示すように、比較的色の濃い部分が Al_3Ni であり、粉末の中央にはNiが認められた。それらの中には中間相 Al_3Ni_2 が存在した。図5の観察結果から、添加したニッケル粉末は全体が瞬時に Al_3Ni に変化するのではなく、ニッケル粉末の周囲から徐々にアルミニウム溶湯との反応が進行し、添加したニッケル粉末よりも微細な Al_3Ni がニッケル粉末より剥離し、攪拌により母相中に剥離分散していく様子が見える。

ここで、剥離の原因を考える。Ni、 Al_3Ni_2 、 Al_3Ni の密度はそれぞれ 8.9×10^3 、 4.8×10^3 、 $4.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であり¹⁵⁾、ニッケル粉末はアルミニウム溶湯との反応により膨張すると考えられる。攪拌による剪断力に加え、上記体積膨張に伴う応力も微細な Al_3Ni が生じる要因になっていると考えられる。

(2) 凝固組織に及ぼす各種作製条件の影響

(A) 攪拌速度の影響

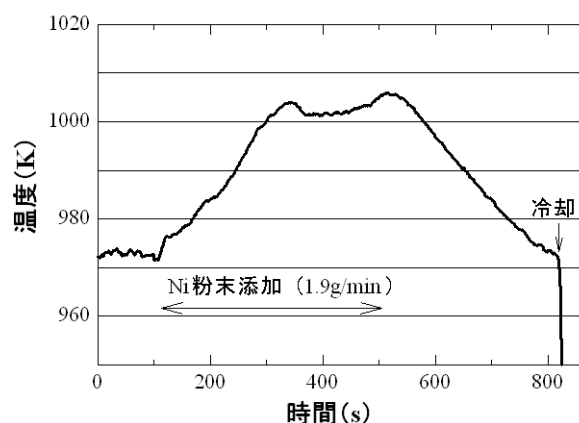


図4 溶湯温度の推移

Temperature change of molten Al with Ni addition

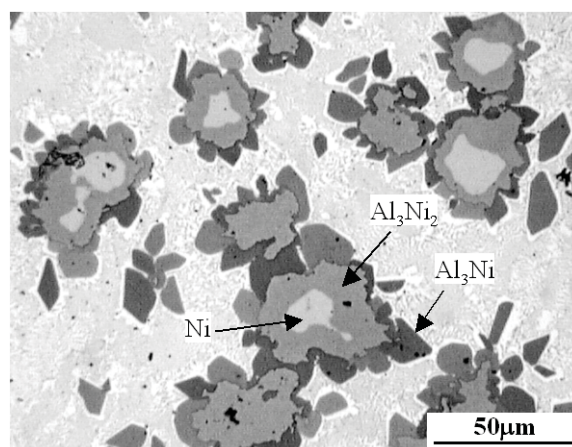


図5 Al溶湯とNi粉末の反応

Reaction between molten Al and Ni powder

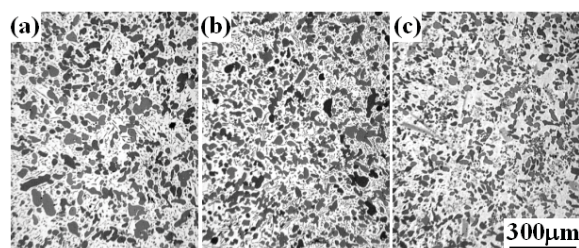


図6 組織に及ぼす攪拌速度の影響

(a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm, (c) 3000 rpm

Influence of revolution rate on microstructure:

(a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm, (c) 3000 rpm

図6に943 Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末（53 μm以下）を20 mass%添加し、種々の速度で溶湯を攪拌した場合の凝固組織を示す。攪拌は粉末添加完了後10 min継続した。攪拌速度が速くなるとともに、生成する Al_3Ni のサイズは若干小さくなる傾向を示す。この原因として、攪拌速度の増加に伴う剪断力の増加によって、ニッケル粉末の周囲において、 Al_3Ni が比較的小さい段階で剥離が生じたことが考えられる。

(B) 添加粉末サイズの影響

図7に943 Kの純アルミニウム溶湯に種々のサイズのニッケル粉末を20 mass% 添加した場合の凝固組織を示す。攪拌は粉末添加完了後5 min 継続した。(a)の3~5 μm の粉末を用いた場合は、粉末が凝集した部分で瞬時にアルミニウム溶湯と反応・生成した粗大化合物が観察される。この粉末は実験方法に記述した供給装置で自動添加できず、少量ずつ手動添加したため、添加が不連続でニッケル粉末が凝集しやすい状況にあったことが原因と推測される。(c)のように比較的大きな粉末(150 μm 以下)を用いた場合は反応が十分に進行せず、未反応ニッケルが重力偏析により試料下部に沈殿する。(b)の53 μm 以下の粉末を用いた場合は、未反応ニッケル粉末は観察されず、均一に微細な Al_3Ni が分散する。

(C) 粉末添加温度及び攪拌時間の影響

図8に種々の温度の純アルミニウム溶湯にニッケル粉末(53 μm 以下)を20 mass% 添加し、種々の時間、攪拌を継続した場合の凝固組織を示す。5 min 攪拌することで添加した全てのニッケル粉末の反応が完了した。 Al_3Ni の形状は溶湯温度が943 K, 973 Kの場合は粒状であるが、1023 Kでは図3(a)で観察されたような針状の化合物が多くなる。溶湯温度が1023 Kの場合は、ニッケル粉末の添加により溶湯温度が1073 Kにまで上昇した。この温度は試料の最終組成であるAl-20mass%Niの液相線温度1087 K以下ではあるが、局所的に液相線以上の温度にまで上昇し、それが冷却される過程で初晶として Al_3Ni が針状・粗大に晶出したと考えられる。また、 Al_3Ni のサイズは、攪拌時間が長くなるほど大きくなったが、これは Al_3Ni 粒子のオストワルド成長や衝突合体によるものと推察される。

(D) 粉末添加量の影響

図9に943 Kの純アルミニウム溶湯にニッケル粉末(53 μm 以下)を種々の量添加した場合の凝固組織を示す。攪拌は粉末添加完了後10 min 継続した。状態図から予想される通り、添加量の増加とともに Al_3Ni の割合が増加する。また、いずれの添加量においても Al_3Ni は粒状であり、添加量の増加とともに粗大化した Al_3Ni が増える傾向を示す。これは、添加量が増加することによって添加に時間を要すること、及び Al_3Ni の生成発熱反応の増加により溶湯の温度上昇が大きくなることで Al_3Ni の粗大化が促進されたためであると考えられる。

以上の結果より、材料作製条件を変化させることで、目的とする製品に適したサイズ及び分散率の Al_3Ni の分散が可能であることが分かる。

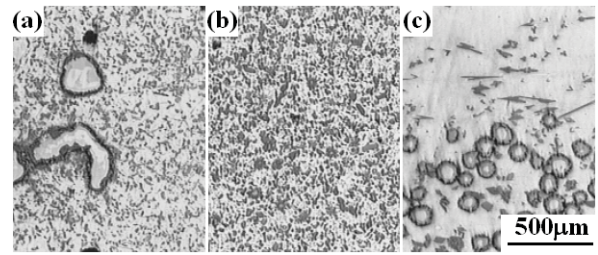


図7 組織に及ぼすNi粉末サイズの影響
(a) 3~5 μm , (b) <53 μm , (c) <150 μm

Influence of the size of the Ni power on microstructure:
(a) 3~5 μm , (b) <53 μm , (c) <150 μm

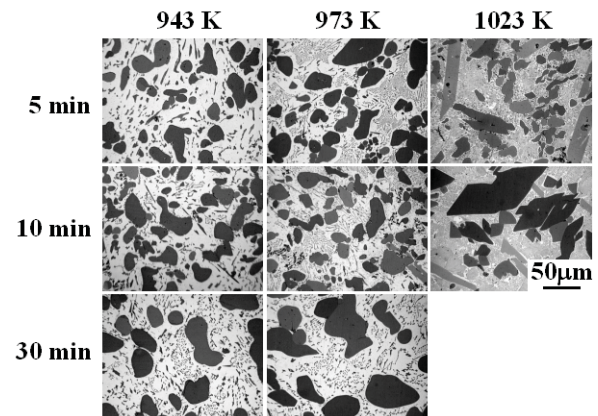


図8 組織に及ぼす溶湯温度と攪拌時間の影響

Influence of the temperature of molten Al alloy and the stirring time on the microstructure

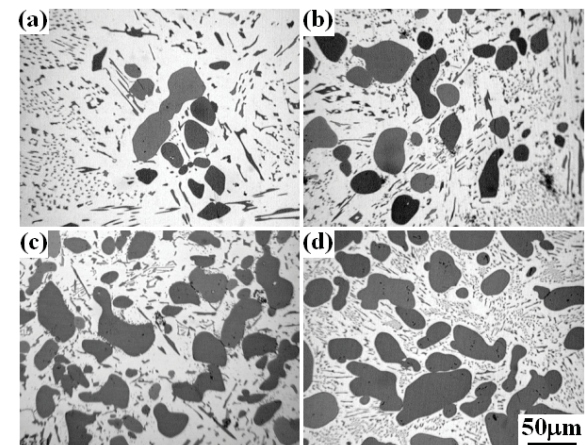


図9 組織に及ぼすNi添加量の影響
(a) 5.6 g, (b) 8.8 g, (c) 12.5 g, (d) 16.7 g

Influence of the amount of Ni addition on the microstructure:
(a) 5.6 g, (b) 8.8 g, (c) 12.5 g, (d) 16.7 g

(3) 各種合金系

図10は純アルミニウム溶湯にチタン、クロム、ジルコニウム、モリブデン粉末を10 mass% 添加した場合の凝固組織を示す。溶湯温度はチタン粉末の場合が973 K, それ以外が943 K, 粉末添加完了後の攪拌時間はチタン粉末の場合は30 min, それ以外が5~10 minである。

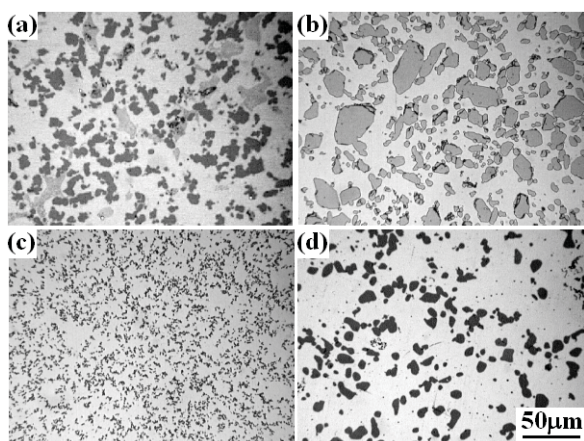


図 10 各種金属間化合物を分散させたアルミニウム合金の組織

(a) Al_3Ti , (b) Al_7Cr , (c) Al_3Zr , (d) $Al_{12}Mo$

Optical micrographs of intermetallic compounds dispersed aluminum alloys:

(a) Al_3Ti , (b) Al_7Cr , (c) Al_3Zr , (d) $Al_{12}Mo$

いずれの場合も粒状の金属間化合物が晶出する。これらはいずれも状態図でアルミニウム溶湯と平衡する化合物であることをXRDにより確認した。なお、ジルコニウム粉末についてはアルゴン雰囲気中で添加した結果を示す。これは、大気中で添加した場合は粉末の酸化が激しく、 Al_3Zr を均一に分散させることはできなかったためである。その他、タングステン、鉄粉末の添加も試みたが、試料上部及び下部に未反応の粉末が複合化せずに凝集し、金属間化合物を分散させた材料を得ることはできなかった。

添加金属の種類により金属間化合物の分散性に差が生じた理由については、ジルコニウム粉末添加の結果から金属粉末の酸化が大きく影響していると推察される。金属間化合物が生成するためには金属粉末と溶湯が濡れる必要がある。ただし、粉末が溶湯中に入るまでに大気により酸化されれば、溶湯との濡れ性は低下するため、酸化された粉末は試料上部及び下部に凝集する。しかし、酸化された粉末の一部はテルミット反応により還元され、アルミニウムとの反応により金属間化合物が形成されることが考えられる。そのためには、粉末と溶湯との十分な接触が必要である。比較的比重の大きい、例えばタングステン粉末の場合には、攪拌により粉末を溶湯中に巻き込んだとしても、それらは溶湯との比重差により試料下部に沈殿する。そのため溶湯との十分な接触が実現できなかったことが、タングステン粉末において金属間化合物が生成しなかった原因の一つと考えられる。すなわち、金属間化合物の分散性には、溶湯と添加粉末との直接反応による金属間化合物の生成速度に加え、粉末の酸化速度、テルミッ

ト反応の速度、粉末と溶湯との比重差などの要素が複合的に影響していると考えられる。

金属間化合物を分散させることができた合金系の中でも、そのサイズには差があり、特に Al_3Zr は数 μm と微細であった。つまり、生成する金属間化合物のサイズは添加金属種に大きく依存する。この原因については今後の検討が必要である。

4. 結言

アルミニウム溶湯に金属粉末を添加し、溶湯を攪拌することにより、その場で金属間化合物を生成させ、それらが均一・微細に分散した材料の創製を試みた。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) これまでの溶解・鋳造法では針状・粗大に晶出する金属間化合物を本手法の適用により微細・粒状化できる。
- (2) 金属間化合物を微細化させるにはプロセス温度の低下とともに、攪拌時間の短縮が有効である。
- (3) 本手法は種々の遷移元素に適用することが可能であり、生成する金属間化合物のサイズは添加金属種に大きく依存する。
- (4) 以上のことにより、添加金属、処理条件を適宜選択することで、用途に応じた金属間化合物粒子分散アルミニウム基複合材料の創製が可能である。

参考文献

- 1) 初山圭司, 平岩淳伺, 山内和実, 加藤純二郎, 大澤 修: 素形材, **42**, 3 (2001) p.20
- 2) 菅沼徹哉: 鋳造工学, **73** (2001) p.829
- 3) F. A. Badia and P. K. Rohatgi: Trans. AFS., **77** (1969) p.402
- 4) M. Banerji, M. K. Surappa and P. K. Rohatgi: Metal. Trans., **14B** (1983) p.273
- 5) 長 隆郎, 海老原次郎, 沖 猛雄: 軽金属, **38** (1988) p.600
- 6) R. Mehrabian, R. G. Riek and M. C. Flemings: Metall. Trans., **5** (1974) p.1899
- 7) V. M. Bermudez: Appl. Phys. Lett., **42** (1983) p.70
- 8) 中江秀雄, 藤井英俊, 趙 柏栄, 篠原 徹: 鋳造工学, **75** (2003) p.545
- 9) 中田博道, 長 隆郎, 金武直幸: 軽金属, **43** (1993) p.152
- 10) 中田博道, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **57** (1993) p.1317
- 11) 辻川正人, 橋本 哲, 川本 信: 鋳物, **64** (1992) p.526
- 12) 小橋 真, 長 隆郎: 軽金属, **42** (1992) p.138
- 13) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker.(Ed.): Binally Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals (1986) p.142
- 14) O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. J. Spencer(Ed.): Material Thermochemistry, Sixth Edition, Pergamon Press (1993) p.299
- 15) JCPDS: International Centre for Diffraction Data, 4-0850, 14-0648, 2-0416