

スプレイフォーミング法によるセラミックス粒子分散 アルミニウム及びマグネシウム合金複合材料

金子純一*

1. 緒言

合金を急冷凝固させることにより、微細結晶粒組織、ミクロ偏析の低減、マクロ偏析の抑制、等の組織改善効果が得られるが、そのためには熔融金属の体積を小さくして周囲から急速に奪熱することが必要である。したがって、粉末やリボン等のような小体積の急冷凝固体がまず得られ、これを粉末冶金法によって固化成形してバルク材としなければならない。固化成形には、ホットプレスや熱間押出のような高温での緻密化工程がと採られるため、その際の加熱と変形によって急冷凝固したままの組織から変化することが避けられない。このような一連の手法を適用して、従来の溶解鋳造法によっては得られない特性の材料開発を図ったのが急冷凝固材料で、アルミニウム基をはじめとして種々の金属において、溶解鋳造法によっては得られないすぐれた特性の材料が得られている¹⁾。しかしながら、急冷凝固法による粉末冶金材料の製造プロセスは、工程的に複雑で、コスト高をもたらさざるを得ない。

急冷凝固法による材質改善効果を保ちながら、煩雑な粉末冶金工程の省略が可能な方法としてスプレイフォーミング法がある²⁾。溶融合金をガスにより噴霧して小滴とし、それをコレクタ上に堆積凝固させる方法で、コレクタ形状を種々に変化させることにより、単一工程で素形材が得られる利点を有する。また、セラミックス粒子などの分散を同時に図ることも可能であり、粒子分散複合材料のための製造プロセスとしても注目されている。本研究は、粒子分散複合材料のためのスプレイフォーミング装置を実験室的に設計・製作し、それを用いて、SiC（炭化けい素）粒子を分散したアルミニウム及びマグネシウム合金複合材料の作製を試みた。得られた複合材料について組織と機械的性質を評価した。

2. スプレイフォーミング法

本法は、1940年代に米国の Brennan が溶湯流をスプレイして回転ベルト上に堆積させる方法を考案したことに原形をみることができる³⁾。1960年代になって、英国の Singer がスプレイローリング法を考案し、実験室的に素形材の作製に初めて成功している。Singer は、熔融金属流をガスアトマイズし、回転ドラム上に堆積させて板状の

素形材を作製し、直ちに圧延して薄板を製造している。その後、Osprey 社がこの技術を種々改良して実用化に成功して、スプレイフォーミング法は種々の素形材の新しい製造技術として世界的に認知されるようになった。得られる素形材は、円柱、厚板及び薄板形状の他、丸棒やパイプ形状などが主なものである。

スプレイフォーミング法は、図1に示すように熔融金属流を窒素やアルゴン等の不活性ガスによってアトマイズして、細かな液滴に分割させ、これらが飛行中に急速に熱を奪って半溶融状態とし、これをコレクタ（サブストレート）上に堆積させて所定の形状のプリフォームを作製する。プリフォームが形成される様子を模式的に示したのが図2である。この際に重要なプロセス因子としては、溶湯温度、溶湯流量、アトマイズガスの圧力及び流量、スプレイ距離（アトマイザーとコレクタ間の距離）等である。これらを適切にコントロールすることにより、高い凝固冷却速度のもとで高い相対密度のプリフォームが得られる。

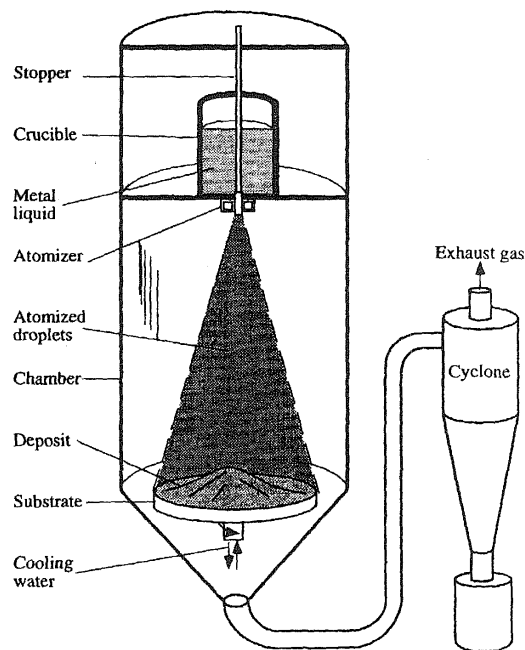


図1：スプレイフォーミング法装置の概略

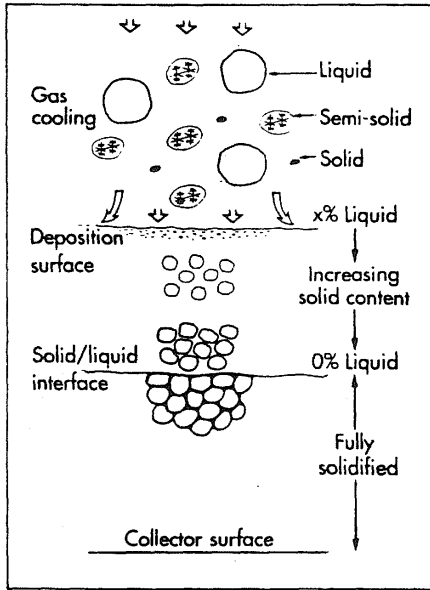


図2：スプレIFOーミング法における凝固過程

スプレIFOーミング法の特徴⁴⁾を以下に述べる。鑄造法に比べて、微細均一なマイクロ組織で、マクロ偏析のないプリフォームが得られ、したがって鑄塊より加工性や鍛造性にすぐれる。また、粉末冶金法に比べて、工程数が少なくコスト的に有利であり、粉末の酸化の心配もなく、大型製品への対応も容易で、高い相対密度の製品が安定して製造できる。問題点としては、鑄造法に比べて、単純形状に限定され、ポロシティが生成しやすく、オーバースプレイを生じるため歩留まりが低くなること、などが挙げられる。粉末冶金法との比較においては、凝固冷却速度は高々 10^4K/s 程度であること⁴⁾、適用合金に制限があること、形状的な制約があること、などである。

スプレIFOーミング法のもう一つの特徴は、粒子分散型の金属基複合材料の製造に適用できることである。すなわち、アトマイズ液滴と強化粉末粒子を同時にコレクタ上に堆積させることにより、連続的に金属基複合材料の製造ができる。体積率約20%までのSiC粒子を分散させたAl合金複合材料が製造可能であり、複合材プリフォームは鑄造複合材に比べて、冷間及び熱間での加工性にすぐれている。得られる複合材は、高比剛性、高比強度で、低熱膨張率であり、耐摩耗性にすぐれる⁵⁾。また、耐摩耗材を念頭に置いた鋼基の粒子分散複合材料もスプレIFOーミング法により製造されている⁶⁾。

3. 実験方法

下吹きのアルゴンガスアトマイズ装置の下部に液滴を堆積凝固させるためのコレクタを設置して、全体をアルゴン雰囲気としたスプレIFOーミング装置を設計・製作した。装置の概略を図3に示す。ガスアトマイズ部分は既報の急冷凝固装置⁷⁾とほぼ同一で、円柱形状のキャビティを有するコレクタを用いた。ガス流動槽内のSiC粒子キャ

リヤガスによって吹き上げて、接続しているアトマイザーノズルからアルゴンガスとSiC粒子の混合体で溶融合金に吹き付けながらガスアトマイズを行った。このようにして、SiC粒子の連続供給と、アルミニウム及びマグネシウム合金のガスアトマイズを並行して行える装置を用いて、粒子分散複合材料のスプレIFOーミング材を作製した。

スプレIFOーミングに当たっては、合金を黒鉛るつぼ内で高周波溶解し、液相線温度より100K高い温度に保持した。るつぼ内をアルゴンガスにより加圧することにより、るつぼ底部のノズルより溶湯を流出させた。この溶湯をアルゴンガスによってアトマイズして小滴とし、装置下部に設置したコレクタ内に堆積凝固させた。コレクタは、純銅製の内径34mmの円筒形で、回転しながら小滴を堆積させた。アトマイズ圧を高くすると液滴は小さくなるが、液滴が広い範囲に広がってコレクタ内への収率が低下するため、0.5~0.7MPa程度とした。分散粒子として用いたSiC粉末(昭和電工(株)製、以下SiCp)は六方晶の α -SiCで、平均粒径として0.45、4.5及び $12\mu\text{m}$ の3種類とした。アルミニウム合金としてはAl-5mass%Cu、マグネシウム合金としてはAZ91、Mg-10mass%Ce及びMg-6mass%Caを用いた。Al-5mass%Cu及びAZ91合金を選んだのは、典型的な鑄造用合金として凝固条件と凝固組織との対応がこれまで明らかにされているためである。また、Mg-Ce及びMg-Ca合金は急冷凝固によって高比強度の材料が得られており^{8,9)}、SiCp粒子の分散によってこれをさらに向上させることをねらっている。

スプレIFOーミング材はそのまま組織観察と比重測定を行い、一部は熱間押出により直径7mmの押出材に加工した。押出は473Kで、押出比25で行った。押出材については、組織観察、比重測定、硬さ測定、引張試験などを行い、材料特性を評価した。分散しているSiCpの体積率は比重値より推定した。

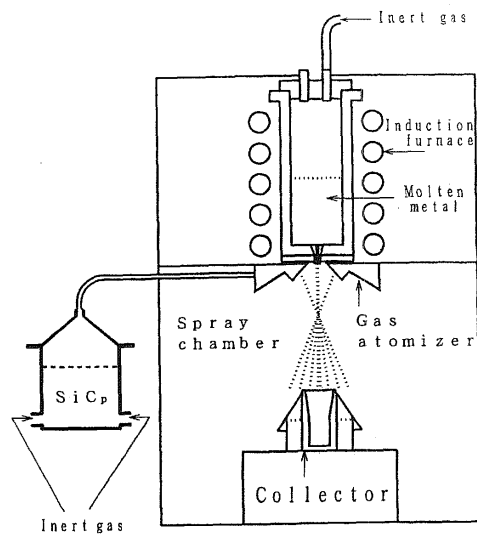


図3：スプレIFOーミング実験装置概略図

4. 実験結果と考察

4.1 スプレIFOーミングの諸条件

スプレIFOーミング (以下 SF) 条件として、るつぼ内圧、るつぼノズル径、溶湯温度、アトマイズガス圧と噴射角度、スプレIFO距離、コレクタ形状、コレクタ回転速度などについて検討した。その結果、アトマイズガスの噴射角度は、小さいと溶湯がガス圧の影響を受けてはね返り、アトマイザー中心の穴を塞いでしまうおそれがあるため、比較的大きい 30° とした。るつぼの内圧とノズル径は溶湯の流出が可能な最小値とし、溶湯流出量を少なくした。スプレIFO距離は大きいほうが冷却速度は上がるが、内径 34mm のコレクタ内に入る液滴の収率が低下し、SF 材の相対密度も低下する傾向を示した。アトマイズガス圧は、 0.4MPa 以下では液滴の噴霧が不十分であり、 0.6MPa 以上になると液滴の飛散が大きくなって収率が低下するので、 0.5MPa とすることにした。

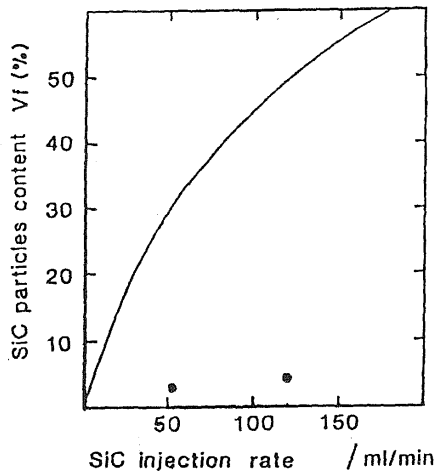


図4：SiCp($4.5\mu\text{m}$)の噴射量と分散量(AI-5%Cu 合金)

SiCp の供給方式については、コレクタ上方から直接噴射する方式と、アトマイズガスと一緒にアトマイザーから噴射する方式の二つを比較した。いずれの場合もアルゴンをキャリアガスとして用いた。その結果、アトマイザーからの噴射により、分散粒子の体積率が向上することがわかった。しかしそれでも、SiCp の噴射量に対して SF 材中の SiCp 量ははるかに少なく、噴射した SiCp のほとんどは装置中に飛散して、低い収率をもたらした。SiCp の噴射量に対する SF 材の分散体積率の測定結果の一例を図4に示す。図中の実線は、噴射したすべての SiCp 粒子が SF 材内に分散された場合の体積率を示している。これより、噴射量を増すと分散体積率も若干増加するが、収率はむしろ低下する傾向になる。

4.2 スプレIFOーミング材

SF 材の外観写真の一例を図5に示す。AZ31Mg 合金の場合で、下側がコレクタ底部に対応しており、コレクタ

のキャビティ形状に比較的精度よく成形されている。粒子無添加の SF 材の凝固組織の一例として、Mg-5Ca 合金 SF 材を図6に示す。写真の上下が液滴の堆積方向で、液滴が衝突して扁平になり層状に堆積凝固していることがわかる。また、デンドライトの枝間隔は数 μm であり、急冷凝固に対応する微細な凝固組織を呈している。デンドライト枝間隔から求めた凝固冷却速度は $30\sim 300\text{K/s}$ の範囲で、金型铸造とガスアトマイズとの中間の冷却速度が得られている。

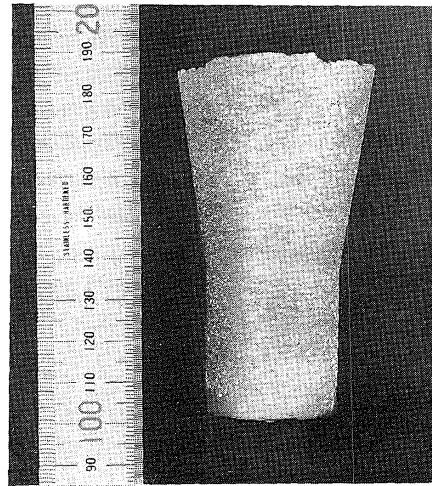


図5：スプレIFOーミング材の外観(AZ91Mg 合金)

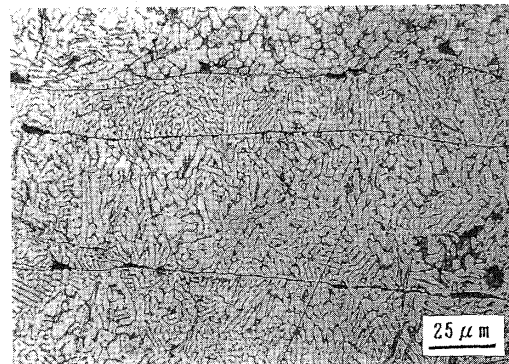


図6：スプレIFOーミング材の組織(Mg-5%Ca 合金)

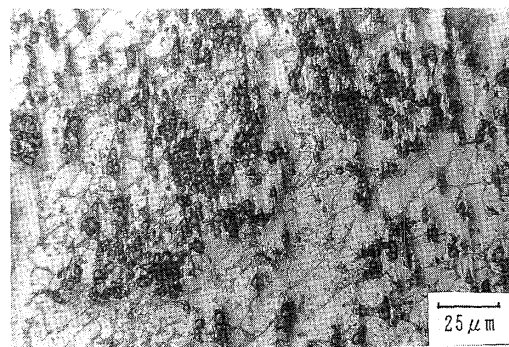


図7：スプレIFOーミング法による粒子分散複合材料の組織(SiCp12/AZ91Mg)

平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ の SiCp を分散させた SF 複合材の組織を図 7 に示す。マトリックスは Mg-5%Ca 合金で、堆積する液滴同士の間部分に SiCp が多く分布している。しかし、堆積した液滴の内部と思われる領域にも SiCp は分布している。これは、ガスアトマイズ時に噴射された SiCp の一部が液滴の内部にもぐり込むことを示唆している。そこで、液滴をそのまま凝固させて、内部組織をしらべた。その結果の一例を図 8 に示す。純 Al をマトリックスとして平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ の SiCp を噴射させた場合であるが、液滴の内部に SiCp が分布しており、ガスアトマイズ時に SiCp が各液滴内に入り込んでいることが明らかである。また、そのまま凝固させた液滴の表面を SEM で観察すると、多数の SiCp が表面に付着している。したがって、SF 材中で層状に偏析して分布する SiCp は、液滴表面に付着したまま堆積凝固したためと考えられる。

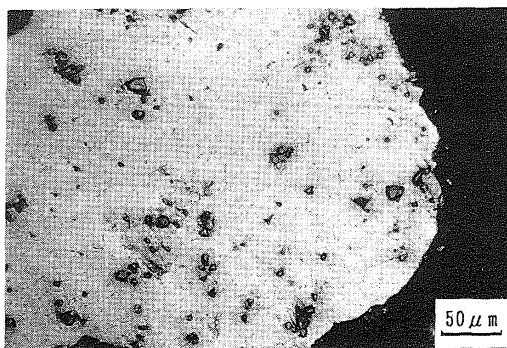


図 8 : 粒子分散アトマイズ粉の組織(SiCp4.5/純 Al)

なお、SF 材の相対密度は 95% 以上のものが総じて得られたが、SF 条件によって変化し、一つの SF 材内でも場所によって異なっていた。また一般に、凝固冷却速度の増加とともに相対密度は低下する傾向が得られた。SiCp の体積率(Vf)は密度値から求めたが、SF 材の段階では相対密度が個々にまた場所により変化するため、Vf は求めることができない。なお、SF 材を熱間押出することによりキャビティは圧着されて、相対密度はすべて 99% 以上になった。したがって、押出材については相対密度を 99% 一定と仮定して、SiCp の Vf を算出した。

4.3 熱間押出材

押出比 25 の熱間押出により、SiCp の分布は熱間押出前に比べて均一化した。Mg-10%Ce 合金をマトリックスとして 3 種類のサイズの SiCp を添加した押出材の組織を図 9 に示す。このように、粒径が粗くなるにしたがって SiCp の Vf は増加している。その場合、密度の測定値より、SiCp の Vf は、平均粒径 $0.45, 4.5, 12\mu\text{m}$ に対してそれぞれ 1.5, 3.0, 18.8% と求められた。これは、他の Al 及び Mg 合金についてもほぼ同様な傾向であった。したがって、SiCp の粒子が細かいほど、Vf は小さくなっており、SF 法によって分散させにくいことがわかる。しかし、Vf ではなく、分散密度を考えると、図 9 の Mg-10%Ce 基の場合、平均粒径 $0.45, 4.5, 12\mu\text{m}$ に対してそれぞれ、31, 0.063, $0.021 (\times 10^{10} \text{個}/\text{cm}^3)$ となり、個数的には粒径が細かい粒子が多く分散している。このように、溶湯攪拌法では分散させることが困難とされている $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子も SF 法では分散可能であることが示された。

Mg-10%Ce 基の押出材について、各温度で 2h の等時焼鈍による硬さ変化を示したのが図 10 である。押出まま材では $12\mu\text{m}$ の SiCp の分散複合材が最も硬く HV115 を示しており、573K までの焼鈍による軟化も示さない。また、いずれも SiCp の分散複合化によりベース合金より硬くなっている。しかし、673K の焼鈍によりいずれの材料とも軟化している。このような傾向は、Al 合金や他の Mg 合金をベースとした場合もほとんど同様であった。

Mg-10%Ce 及び Mg-5%Ca 合金基の SF 押出材の引張強さ図 11 に示す。室温、473 及び 573K において引張試験を行った結果であるが、両者ともベース合金が最も高い引張強さを示しており、SiCp の分散によって引張強さの向上が得られていない。この程度の粒子分散密度では分散強化理論からもほとんど降伏強さの向上が見込めないことと、SiCp の分散により実際には伸びが低下したことが原因と考えられる。473, 573K となるにしたがって引張強さは低下するとともに、573K ではベース合金で決まるほぼ同一な値を示している。

常温の弾性率は SiCp の分散によって増加した。表 1 に Mg-10%Ce 合金基粒子分散複合材料の弾性率、比重、比弾性

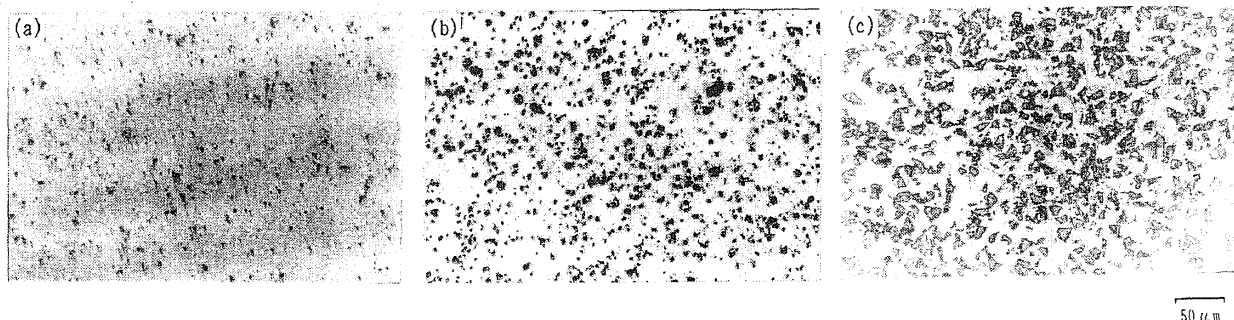


図 9 : Mg-10%Ce 基粒子分散複合材料押出材の組織。SiCp 平均粒径、(a) $0.45\mu\text{m}$ 、(b) $4.5\mu\text{m}$ 、(c) $12\mu\text{m}$

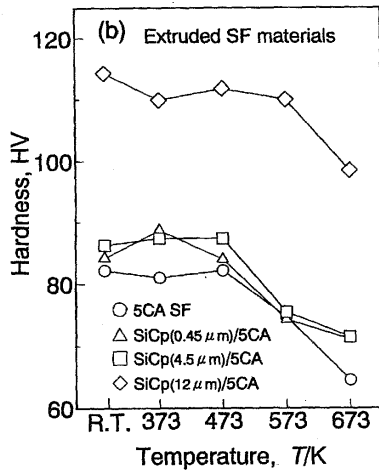
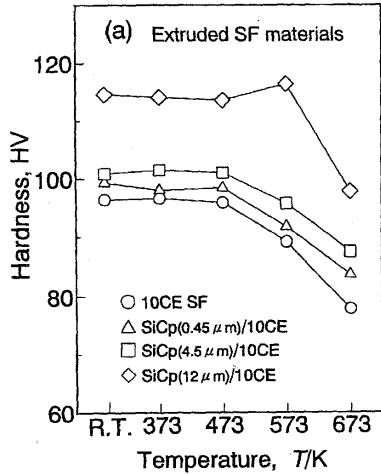


図 10：粒子分散複合材料押出材の等時焼鈍(2h)による硬さ変化。(a)Mg-10%Ce 合金基、(b)Mg-5%Ca 合金基

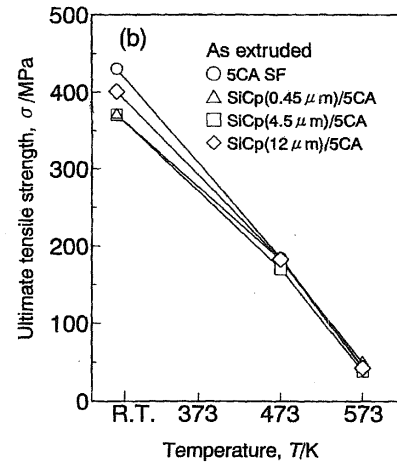
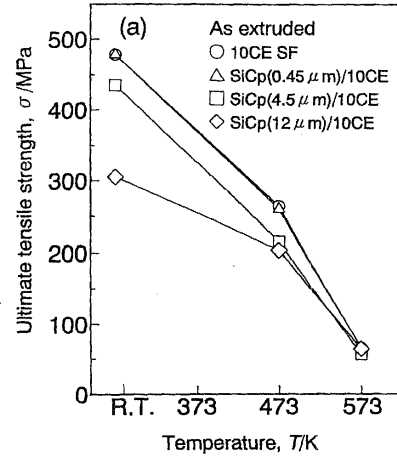


図 11：粒子分散複合材料押出材の引張強さの温度変化。(a)Mg-10%Ce 合金基、(b)Mg-5%Ca 合金基

率及び比強度を示す。Vf の高い 12 μm 粒子添加の場合が最も高い弾性率を示しており、ベース合金に比べて約 25%の増加となっている。しかし、SiCp の分散によって比重が増加するため、比弾性率では約 10%の向上にとどまった。

表 1：スプレIFOーミング法による Mg-10Ce 基粒子分散複合材料押出材の引張強さ、弾性率、比重、比強度、比弾性率

Designation	σ_B (MPa)	E (GPa)	ρ (Mg/m ³)	σ_B/ρ (MPa)	E/ ρ (GPa)
10CESF	478	48.0	1.87	256	25.7
SiC _p 0.45/10CESF	478	49.8	1.89	253	26.3
SiC _p 4.5/10CESF	436	48.3	1.91	228	25.3
SiC _p 12/10CESF	306	59.8	2.12	144	28.2

E: Elastic modulus, E/ ρ : Specific elastic modulus, σ_B/ρ : Specific strength

5. むすび

設計・試作した SF 装置を用いて、SiC 粒子分散 Al 及び Mg 合金 SF 複合材料を作製することができた。相対密度 95%以上の SF 複合材が得られ、これを熱間押出することにより相対密度は 99%以上に向上した。SF 法により Al 及び Mg 合金中に分散した SiCp の Vf は粒子が粗いほど大きくなった。また、SF 法による粒子分散複合材料においては、強化粒子の Vf の制御が困難であった。しかし、SF 法では、1 μm 以下の細かい粒子の分散を図ることができる。溶湯攪拌法では、このような細かい粒子の分散を図ることは困難である。SiCp の分散により SF 押出材の硬さは増加したが、延性の低下に起因して引張強さの向上は得られなかった。

本研究の一部は財団法人天田金属加工機械技術振興財団からの研究開発助成により行われました。ここに同財団に対しまして深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) たとえば, 村上陽太郎編: アルミニウム材料の基礎と工業技術, 軽金属協会, (1985), 402.
- 2) たとえば, E.J.Lavernia and Q.Xu: 軽金属, 50(2000), 479.
- 3) 伊丹 哲: 日経ニューマテリアル, 1991年5月20日号, 126.
- 4) 伊丹 哲: 塑性と加工, 29-335(1988), 1202.
- 5) A.Leatham, et al.: Metals and Materials, March, 1989, 140.
- 6) P.Chesney: Metals and Materials, June, 1990, 373.
- 7) 菅又, 磯村, 金子, 堀内: 軽金属, 37(1987), 366.
- 8) T.Miyazaki, J.Kaneko and M.Sugamata: Matr. Sci. Eng., A181/A182(1994), 1410.
- 9) 埴, 宮崎, 菅又, 金子: 軽金属, 49(1999), 14.