

# スプレイフォーミング法によるセラミックス粒子分散 Al及びMg合金複合材料の作製

日本大学 生産工学部 機械工学科

教授 金子純一

(平成5年度研究開発助成 AF-93017)

## 1. 緒言

合金を急冷凝固させることにより、種々の組織改善効果が得られるが、そのためには溶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、粉末ヤリボン等のような小体積の急冷凝固体がまぎ得られ、そ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、従来の溶解鑄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あるが、工程的にも繁雑にならざるを得ない。

急冷凝固法による材質改善効果を保ちながら、繁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。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変化させることにより、単一工程で種々の形状の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. 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イフォーミング装置を設計・製作した。装置の概略を図1に示す。ガスアトマイズ部分は既報の急冷凝固装置<sup>1)</sup>とほぼ同一で、円柱形状のキャピティを有するコレクタを用いた。ガス流動槽内のSiC粒子をキャリア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粒子と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

イフォーミング材を作製した。

スプレイフォーミングに当たっては、合金を黒鉛るつば内で高周波溶解し、液相線温度より100K高い温度に保持した。るつば内をアルゴンガスにより加圧することにより、るつば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取率が低下するため、0.5~0.7 MPa程度とした。分散粒子として用いたSiC粉末(昭和電工鑄製、以下SiCp)は六方晶の $\alpha$ -SiCで、平均粒径として0.45、4.5及び12 $\mu$ 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% Co及びMg-5mass% 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の対応がこれまで明かにされているためである。また、Mg-Co及びMg-Cu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<sup>2)</sup>、SiCp粒子の分散によってこれをさらに向上させることを狙った。

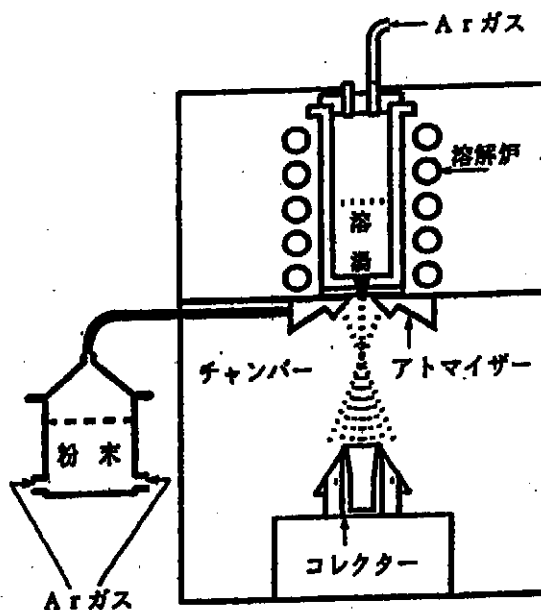


図1: SF装置概略図

スプレイフォ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7 mmの押出材に加工した。押出は673K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。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 スプレイフォーミングの諸条件

スプレイフォーミング (SF) 条件として、ろつば内圧、ろつばノズル径、溶湯温度、アトマイズガス圧と噴射角度、スプレイ距離、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流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 $30^\circ$ とした。ろつばの内圧とノズル径は溶湯の流出が可能で最小の値とし、溶湯流出量を少なくした。スプレイ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以下では溶湯の噴霧が不十分であり、0.5MPa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。

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を飛散して、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2に示す。噴射量を増すと分散体積率も増加するが、収率はむしろ低下する傾向になる。

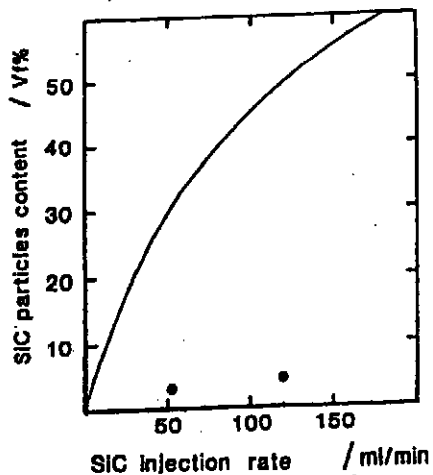


図2 : SiCp(0.45 μm)の射出量と分散量(Al-5%Cu合金基)

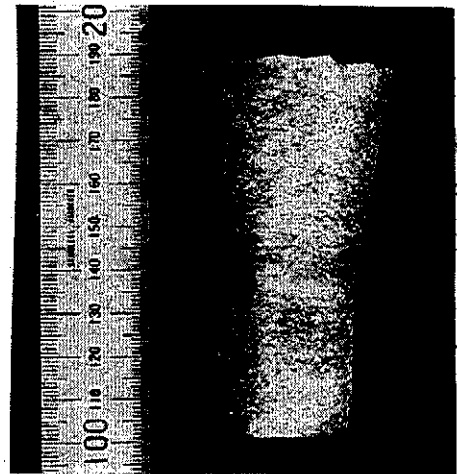


図3 : SF材の外観(AZ91Mg合金)

#### 3.2 スプレイフォーミング材

SF材の外観写真の一例を図3に示す。AZ91Mg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4に示す。写真の上下が液滴の堆積方向で、液滴が衝突して偏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、金型鑄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。

平均粒径 $12 \mu\text{m}$ のSiCpを分散させたSF複合材の組織を図5に示す。マトリックスはAZ91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6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

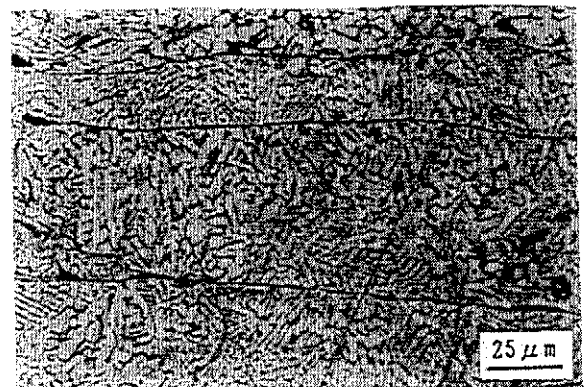


図4 : SF材の組織(Mg-5%Ca合金)



図5：粒子分散SF材の組織(SiCp12/AZ91Mg)

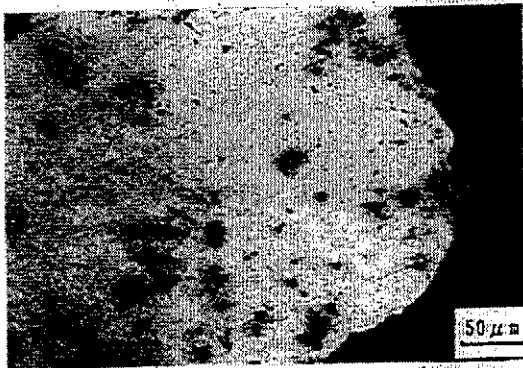


図6：粒子分散アトマイズ粉の組織(SiCp4.5/純Al)

各液滴内に入り込んでいることが明かである。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。

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、一個の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。

### 3.3 熱間押出材

押出比25の熱間押出により、SiCpの分布は変形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7に示す。このように、粒度が粗くなるにしたがってSiCpのVfは増加している。この場合、密度の測定値より、SiCpのVfは、平均粒径0.45、4.5、12μm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7のMg-10%Ce基の場合、平均粒径0.45、4.5、12μmに対してそれぞれ、 $S_1$ 、0.063、0.021 ( $\times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>)となり、個数的には粒径が細かい粒子が

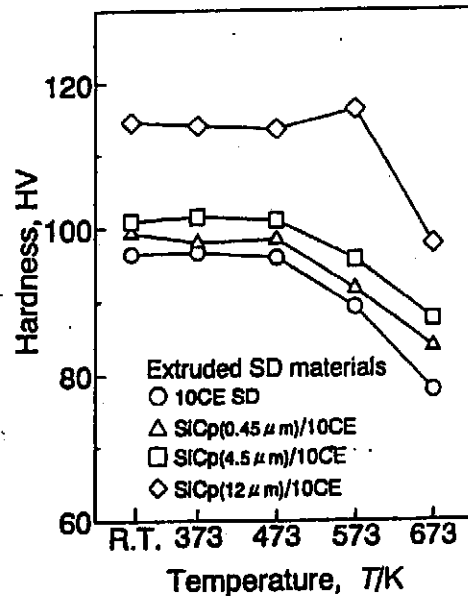


図8：粒子分散SF押出材の等時焼鈍(2h)による硬さ変化

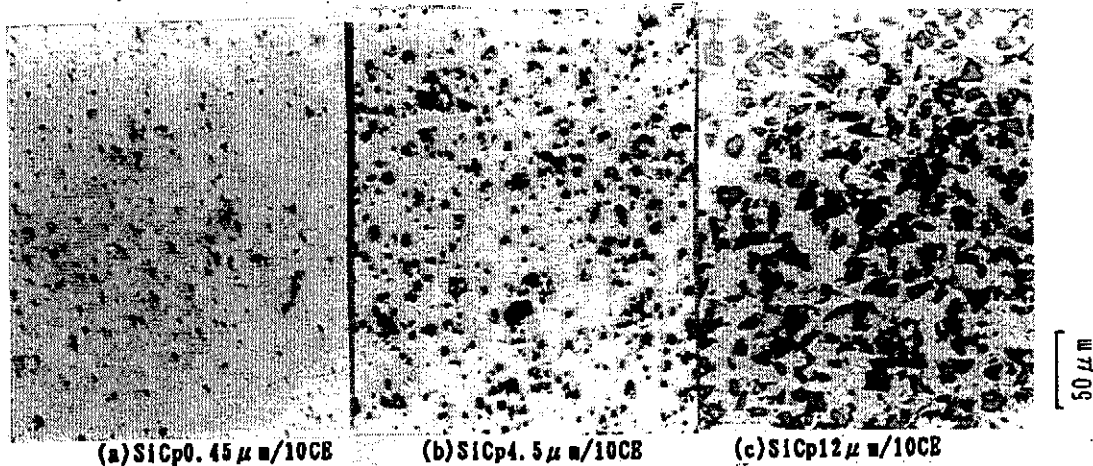
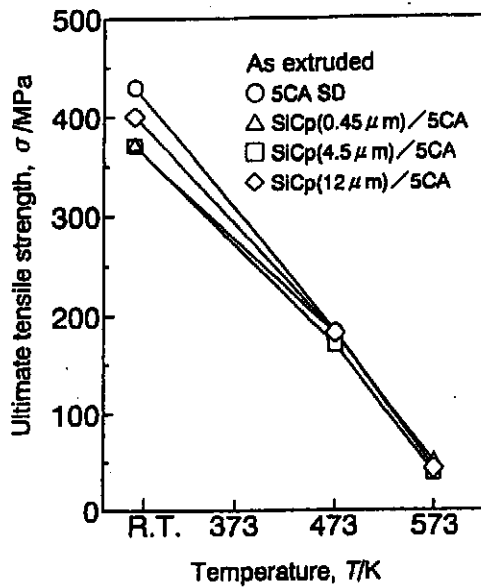
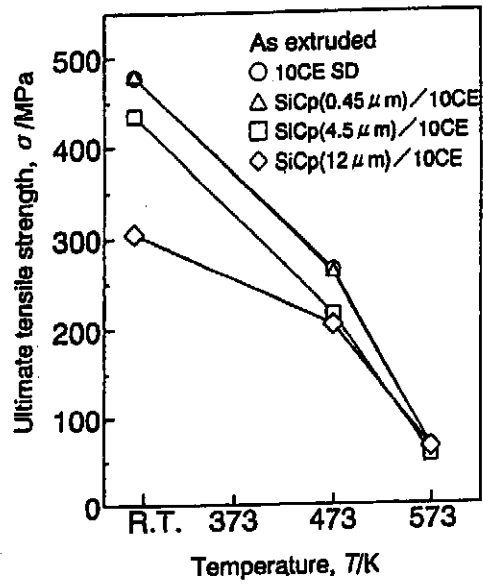


図7：Mg-10%Ce基粒子分散SF押出材の組織、平均SiCp粒径(a)0.45μm、(b)4.5μm、(c)12μm



(a) Mg-5%Ca合金基



(b) Mg-10%Ce合金基

図9：粒子分散SF押出材の引張強さの温度変化，(a)Mg-5%Ca合金基，(b)Mg-10%Ce合金基

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SF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8である。押し出された材では $12\mu\text{m}$ 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で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押出材の引張強さを図9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は得られていない。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合金基粒子分散材の弾性率、比重、比弾性率及び比強度を示す。Vfの高い $12\mu\text{m}$ 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：Mg-10%Ce基粒子分散SF押出材の引張強さ、弾性率、比重、比強度、比弾性率

Designation	$\sigma_u$ (MPa)	E(GPa)	$\rho$	$\sigma_u/\rho$ (MPa)	E/ $\rho$ (GPa)
10CESF	478	48.0	1.87	256	25.7
SiC <sub>0.45</sub> /10CESF	478	49.8	1.89	253	26.3
SiC <sub>4.5</sub> /10CESF	436	48.8	1.91	228	25.3
SiC <sub>12</sub> /10CESF	306	59.8	2.12	144	28.2

#### 4. 結 言

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材を作製した。相対密度95%以上のSF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。しかし、SF法では、溶湯攪拌法よりも細かい粒子の分散を図ることができる。SiCpの分散によりSF押出材の硬さは増加したが、引張強さの向上は得られなかった。

#### 参考文献

- 菅又，磯村，金子，堀内：軽金属，37(1987)，366。
- 宮崎，菅又，金子：軽金属学会第85回秋期大会講演概要，1993，61。