

SiC 粒子強化 Al 合金複合材料の作製における 自発浸透機構とその材料特性

Spontaneous infiltration mechanism for Al/SiC particle composites process and properties of this material

2006 年 7 月

山浦 秀樹
Hideki Yamaura

第1章	緒言	3
第2章	従来からのアルミニウム基複合材料の製法とその研究	5
2.1.	緒言	5
2.2.	一般的な製法	6
2.2.1	粉末冶金法	6
2.2.2	粒子添加法	6
2.2.3	加圧浸透法	7
2.3.	自発浸透法に関する従来製の製法と研究	8
2.3.1	自発浸透法とは	8
2.3.2	従来の研究	9
2.3.3	Lanxide 法	9
2.3.4	減圧吸引法	10
第3章	自発浸透法によるアルミニウム基 SiC 複合材料の製法の基礎検討	13
3.1.	本研究の自発浸透法の考え方	13
3.2.	浸透過程の測定	14
3.2.1	緒言	14
3.2.2	実験方法	14
3.2.3	結果	17
3.2.4	考察	18
3.2.5	結言	19
3.3.	減圧発生の確認	20
3.3.1	緒言	20
3.3.2	実験方法	20
3.3.3	結果	22
3.3.4	考察	26
3.3.5	結言	28
3.4.	浸透現象の直接観察	30
3.4.1	緒言	30
3.4.2	実験方法	30
3.4.3	実験結果および考察	30
3.4.4	結言	33
3.5.	SiC 粒子とアルミニウムマトリックス界面のミクロ組織観察	34
3.5.1	緒言	34
3.5.2	観察方法	34
3.5.3	結果および考察	35
3.5.4	結言	44
3.6.	本研究による自発浸透機構 (総合考察)	45

3.6.1	想定される化学反応	45
3.6.2	金属酸化物を添加しない場合の溶浸機構	46
3.6.3	金属酸化物を添加した場合の溶浸機構	48
3.6.4	本研究における DRA 製法の自発浸透機構	50
第 4 章	テルミット反応に使用する金属酸化物と浸透率の関係	56
4.1.	緒言	56
4.2.	実験方法	56
4.3.	結果	59
4.4.	考察	64
4.5.	結言	68
第 5 章	部分複合材料の製法	70
5.1.	緒言	70
5.2.	実験方法	70
5.3.	結果および考察	74
5.4.	結言	85
第 6 章	アルミニウム基 SiC 粒子分散型複合材料の性質	86
6.1.	DRA の強化機構に関する概説	86
6.2.	乾燥摩耗挙動	87
6.2.1	緒言	87
6.2.2	実験方法	89
6.2.3	結果および考察	92
6.2.4	結言	117
第 7 章	総括	119

第1章 緒言

社会の発展に対する「材料性能」の向上の寄与率は非常に高いことは言うまでもなく、金属、プラスチックほか、あらゆる材料の性能向上が常に求め続けられている。この「材料性能」は多岐にわたって定義される。構造材料に関して具体的に挙げると、軽量かつ機械的性質に優れる材料は、輸送機械は言うまでもなく、工作機械や半導体製造装置などあらゆる産業機器の構造部材に対して求められている。

実用上、工業的に比強度に優れる金属材料の代表はアルミニウム合金で、熱伝導などの面でも鉄系材料よりも優れた特性があるが、現実には鉄系材料からの転換に至らない場面が多く、その最大の理由はコストである。しかし、たとえコスト条件を解決したとしても、材料特性の観点からアルミニウム合金の弱みの一つである剛性や耐摩耗性が低いことが妨げになっている場合がしばしばである。構造部材は、当然のことながら通常の使用状況は弾性変形の範囲内の荷重条件で使用される。すなわち、その材料の耐力値と弾性係数に基づいた材料力学的検討結果が構造設計の基本となる。鉄鋼系材料の縦弾性係数がおよそ 200GPa に対してアルミニウム合金は 70～80GPa と低いため、同等の荷重条件を満たす形状を得るためには製品の体積を増して補うことが必要で、このことが設計上の制約となり、期待ほどの軽量化にならない原因になっている。よって、剛性がありかつ軽量で低コストが期待できる材料の出現が待たれている。

弾性係数は材料固有値ゆえに、この値を向上させる手段としては剛性に優れるセラミックス系の材料との複合化以外には有り得ない。アルミニウム合金中にセラミックス系の材料を高体積率で複合化することでアルミニウム合金の持つ低密度、高熱伝導の性質を残したまま、剛性を鉄鋼材料並の特性にすることが可能である。

また、耐摩耗性についてアルミニウム合金は、鉄鋼系材料に比べて硬度が低いばかりでなく、反応性が強いために他の材料と化合物を作りやすい性質を有していることが、相手材と焼きつきを起こす要因となり、結果として耐摩耗性の向上に限界があった。そこで、硬度が高く、化学的に安定なセラミックス粒子を分散させることで、耐摩耗性を大きく改善することが見込まれる。

以上の要求は一つの例だが、さまざまな理由から現在までにアルミニウム基複合材料の研究開発が数多くなされてきた。そして、低コストを意識すると製法に関する具体的な開発の思想は、次の三点になる。

複合化に特殊な雰囲気や圧力を必要としない

必要な部位のみを強化する部分複合が可能

製品の形状の自由度を確保

は複合化プロセス自体のコストを最小限にするための条件として想定している。、 は複合材料素材を最終部品に仕上げるために不可欠な機械加工のコストを意識した前提である。さらに、材料の耐摩耗性、耐熱性などの高機能化を意識すると以下の状態を得る必要がある。

強化粒子の体積率は 50% 以上、かつ粒子サイズは小さいほど良い

従来の主な製法については次章でまとめるが、上述の低コストかつ高粒子体積率で量産することが期待できそうな方法は多くない。そこで、アルミニウム基セラミックス粒子分散型複合材料 (Discontinuously Reinforced Aluminum Metal Matrix Composite, DRA または DRA-MMC と略記す) を低コストかつ高体積率で生産する方法の開発を目標に研究対象として取り上げた。

本論文では、従来の製法では十分とはいえないこれら要求に対して、実現が望める大気雰囲気自発浸透法を提案し、そのメカニズム解明を主要テーマに取り上げた。さらに、本材料で最も期待される性質の一つである耐摩耗性について論じ、DRA の本格的な普及の一助になることを目的としている。

第2章 従来からのアルミニウム基複合材料の製法とその研究

2.1. 緒言

複合材料そのものは、「二種類以上の異なる材料を人為的に組み合わせた、主として構造用材料」と定義される^{1,2)}ことから、組み合わせ次第では無数の種類が考えられ、実際に狙いとする用途と特性の違いからさまざまな材料の組み合わせで研究されている。その中でも金属基複合材料(Metal matrix composite, MMC)を最初に科学的に作ったのがSchmidtで、1924年のアルミニウムにアルミナを分散させたものであるといわれている³⁾。

本論文で取り上げるアルミニウム基セラミックス粒子分散型複合材料は、アルミニウム合金をマトリックス組織とする金属基複合材料にあたり、従来から研究されている金属基複合材料の中でも最も一般的なものである。特に「粒子分散型」としているのは、一方の複合材料として主流を成す「繊維強化型(Fiber Reinforced Metals, FRM)」と区別していることにある。よって、以下にまとめる金属基複合材料の製法分類は、主としてアルミニウム基セラミックス粒子分散型について述べていく。ただし、近年になって実用例が多く報告されている、ウイスキーを強化材とする短繊維強化型複合材料は粒子分散型との類似点も多くあることから必要に応じて比較対象としていくこととした。

複合材料製法上の分類として最上位の範疇は、材料の製造出発点における「三態」で説明するのが一般的である⁴⁾。

固相法:マトリックス金属とセラミックスを固相状態で混合する方法

液相法:液相のマトリックス金属と固相のセラミックスを混合する方法

気相法:CVD法やPVD法などにより原子や分子レベルでセラミックスと金属を積層させて製造する方法

in-situ法:マトリックス金属に加熱や冷却を施し、強化材を直接金属中に発生させる方法

さらに具体的な製法を示す分類が有り、多くの方法が提案されているが、ここではアルミニウム基粒子分散型複合材料の代表的な製法である「粉末冶金法」、「粒子添加法」、「加圧浸透法」そして「自発浸透法」について、今日までの研究開発報告をまとめる。

2.2. 一般的な製法

2.2.1 粉末冶金法

粉末冶金法は、強化材とマトリックスになる材料粉末を所定比率で混合して圧粉体に成形し、焼結で製品を得る固相法の代表的な製法である。強化材の体積率は原料粉末の混合比率そのものになるので厳密に管理することが可能であり、高体積率強化材が容易に得られる点が長所である。しかし、強化材がウイスキーの場合は均一に混合することが困難になってくるといわれている^{5,6)}。様々な具体的製造例が報告されているが、多くは原料粉末を混合、予備成形した後に押し出しなどの塑性加工により板または棒状に成形する方法と、乾式もしくは液体中に懸濁させた状態でこれらを缶に詰めて必要な形状にし、これを HIP など圧縮加熱して焼結させて複合材料とする方法である^{7,8)}。

粉末冶金法は、それゆえの短所である焼結収縮に起因する寸法精度の維持と、製品の形状（特に中空部位を含む形状）や大きさに限界がある。言い換えれば小物の複合材料を得るに適した方法である。

2.2.2 粒子添加法

粒子添加法は、単純に強化粒子をマトリックス合金金属溶湯中に攪拌しながら添加していく溶湯攪拌法と、マトリックス合金を固液共存温度域で強攪拌しながら粒子を添加していくコンポキャスティング法が代表的な製法になる。

一般に強化材とするセラミックス粒子は金属溶湯との濡れ性が悪いため、機械的に混ぜ込むことは困難であることが知られている。さらには液相に対して濡れ性の悪い粒子は、凝固の際に初晶内部には捕り込まれず押し出されていくことはよく知られている^{9,10,11,12,13,14)}。したがって、普通に凝固させればセラミックス粒子は初晶間の界面に凝集して固定される。アルミニウム合金のような dendritic 凝固の場合は dendritic アーム間に強化粒子が集まるが、結局、アーム間隔が凝固速度に大きく依存することから、その分散の程度も凝固速度に依存する。つまり複合材料としての性能が凝固速度に大きく影響されることになる。したがって、粒子添加法に関する研究には、適切な複合材料を得るために必要な臨界凝固速度を理論や実験で求めようとするものが多くある^{15,16,17,18,19)}。

Alcan から市販され実用に供されている Duralcan[®] は溶湯攪拌法による代表的な DRA である^{20,21,22)}。この方法では、あらかじめ強化粒子が添加されているインゴットを再溶解して鋳型に鋳造することで必要な形状を得る方法である。現実には、再溶解の際に分散していた粒子が凝集や

沈殿(浮上)する 경우가多く²³⁾、それらを誘発する脱ガス処理などいわゆる溶湯処理がほとんど適用できないなどの理由で、鑄造性に限界がある。

コンポキャストリング法は濡れ性の悪いセラミックス粒子を溶湯攪拌法よりも確実に均一分散させる手段として、半凝固鑄造 (Semi-Solid Molding, SSM) やレオキャストリング (Rheological Casting) と呼ばれる方法を応用した製法である。初晶デンドライトを強攪拌することでデンドライトの成長を阻害、あるいは破壊して初晶を球状に凝固させ、初晶に押出されるセラミックス粒子の均一分散も得ようとするものである。この強化粒子を含む半凝固のスラリーを直接、金型に注入するので、再溶解を必要とする Duralcan[®]よりも均一分散組織が得られやすい。

しかし、スラリーが半凝固状態のうえに固体のセラミック粒子を含んでいるため流動性は極めて悪く、粒子体積率は 25% が限界である²³⁾、との報告があり、少なくとも高粒子体積率の DRA を得るには適当な製法ではない。

粒子添加法の DRA は、あくまでも初晶アルミの結晶粒界に強化粒子が集まっている状態がほとんどであり、粒子/マトリックス界面の結合力が期待できないことから、機械的性質の中でも伸びや衝撃値といった破壊靱性に関わる特性はマトリックス金属単独の性能よりも著しく劣る²⁴⁾。この欠点を克服するためには、変形能のあるマトリックス金属結晶内部に強化粒子が完全に捕り込まれ、かつ界面に結合力を持たせた複合材料にしなければならないが、凝固速度を速めるだけで達成できるものではない。

コストの観点からこの製法を考えると、複合化プロセスは比較的単純なので有利になるが、鑄込まれた素材全体に強化粒子が存在するため、完成部品にするために不可欠な機械加工のコストが大幅に上がってしまうことが最大の欠点である。

2.2.3 加圧浸透法

加圧溶浸法は、あらかじめ強化材の多孔質成形体 (プリフォーム、preform) を成形して、これに金属溶湯を圧力をかけて浸透させ、製品を得る方法である。この方法では必要な部位のみを強化する部分複合化に最も適する製法である。実際に、エンジン・シリンダーブロックのシリンダ摺動面のみをセラミックス粒子やウイスキーで複合化した実用例がよく知られている^{25,26)}。

プリフォーム成形には、単純にプレスで突き固めて圧粉体にする方法とバインダーの粘結力を利用する方法があり、強化材にウイスキーを選択する場合はプレス成形の例が多い。これは、高圧成形のみでも適当に絡み合ってプリフォームにしやすいことが理由の一つである。ただし、高圧力で成形する場合はプリフォーム自体の破損に注意をしなければならない。なぜなら破損部

は、複合化後の非強化部となり応力集中などを招く欠陥になるからである²⁷⁾。強化材に粒子を選択する場合は、プリフォーム成形にバインダーを使用する必要がある。

このようにして得られたプリフォームに溶湯を浸透させる際、溶湯との濡れ性が悪いセラミックス系のプリフォームに浸透させるためには、しきい圧 P_c 以上の高圧力で強制的に含浸させる必要がある。 P_c は、粒子と溶湯の接触角 θ 、界面張力 γ_{sl} 、粒子径 D 、そして粒子の体積率 V_f によって(2-1)で表される⁴⁾。

$$P_c = \frac{-\gamma_{sl} A_f \cos \theta}{1 - V_f} \quad A_f = \frac{6V_f}{D} \quad (2-1)$$

濡れ性が悪い場合は、接触角 θ が 90° 、すなわち $P_c > 0$ となり、粒子径が細かく、高体積率になるほど、 P_c が増大し、より大きな圧力を必要とする。

今日ではアルミニウム合金の高圧鋳造法としてスクイズキャスト(Squeezecast)技術が向上し、性能の良い鋳造機が市販されるようになってきたことから、加圧浸透は、最も量産実用実績がある製法といえる。前述のシリンダーブロックは、この鋳造機を活用して実用化している²⁶⁾。実際の鋳造性や品質に対しては、加圧力のほかにプリフォームの予熱が大きく影響する。つまり、溶湯を凝固させることなくプリフォーム中に浸透させるためには、十分な温度に加熱した状態でプリフォームを金型に装填して高圧鋳造をしなければならず⁴⁾、この予熱に関わる工程は、加圧浸透法の生産性に対するマイナス要因の一つである。

2.3. 自発浸透法に関する従来の製法と研究

2.3.1 自発浸透法とは

自発浸透法は、強化材と熔融金属界面で何らかの反応を起こさせて両者の界面エネルギーを下げる、すなわち濡れ性を改善してプリフォーム中に自発的に溶湯を浸透させる方法である。前述の加圧浸透法に対して優位な点としては、圧力を伴わないために大物品に適用しやすいことがあるが、最大のメリットはより細かい強化粒子を加圧浸透では不可能に近い高体積率で分散させることが原理的に可能であることにある。

液体/固体界面の接触角が 90° 以下の濡れる組み合わせでは、その固体で構成される隙間に液体は自発的に浸入する。しかもその隙間が狭いほど液体は容易に浸入する、いわゆる毛細

管現象が生じる。これをプリフォームに当てはめると、細かい粒子で構成され、かつ充填密度の高いものほど粒子間の隙間は狭いことになるが、濡れ性改善による浸透に対しては有利に働くことになる²⁸⁾。DRA においては、強化材の微細化が強度向上に対して非常に効果が大いことは今井らが Orowan 則から予測し、アルミナ短繊維強化アルミニウム複合材料に適用して、粒子サイズと体積比の関係を述べており、粒子は細かいほど強化することを示している²⁹⁾。そして、戸田は複合則の原理からして 50%以上の強化体積率こそ複合材料としての特長が顕在化する³⁰⁾と述べている。すなわち微細かつ高体積率 DRA こそが材料特性の向上が期待され、その製法として自発浸透法の発展は重要である。

2.3.2 従来の研究

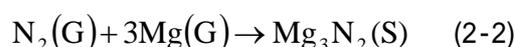
DRA を得るために溶湯と強化粒子間の濡れ性を改善するための手法は、多くの研究者から提案されている。Chungらは平均粒径 80 μm の SiC 粒子表面にニッケルを無電解めっきし、溶浸過程の界面を Al/Ni にすることで濡れ性の向上を図って、その圧粉体に減圧力で溶湯を浸透させている^{31,32)}。しかし、セラミックス微粉末表面にめっきを施すことが困難な工程であり、材料コストの上昇を招くことが予想される。最近の報告では、Ureñaらは SiC 粒子を意図的に酸化させて SiO₂ 層を成長させ、これを介して DRA 特性に不利益になるといわれる炭化アルミニウム (Al₄C₃) の発生を抑えながら濡れ性の向上を実現している³³⁾。この粒子表面改質法は比較的単純であり、材料コストの面で優れている。そして、次章で述べていく本研究の製法ではプリフォームのバインダーに水ガラスを使用するが、これは見方を替えれば SiO₂ のコーティングをしていることと同じであり、Ureñaらの方法は、本製法に近いと考えられる。

2.3.3 Lanxide 法

現在までに自発浸透法で実用化されている製法は、Lanxide 法である^{34,35,36)}。発明者の一人である Burkeらによると、その浸透原理は次のように説明されている³⁷⁾。

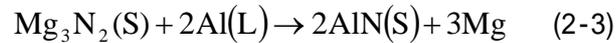
自発浸透の必要条件は、窒素雰囲気と溶湯中にマグネシウムが存在すること

溶湯は約 1023K になると成分中のマグネシウムが雰囲気中に蒸発し、窒化マグネシウム (Mg₃N₂) が生成する。



生成した Mg_3N_2 は強化粒子表面をコーティングする

Mg_3N_2 と溶湯(Al)が接触する界面で AlN の生成反応が生じる。この反応に伴い、Al/粒子界面の濡れ性が向上する



濡れ性が向上した結果、溶湯は自発的に浸透する

この原理は典型的濡れ性改善による自発浸透法で、強化粒子の体積率が 75% の DRA を製造することも可能である。したがって、アルミニウム合金に SiC 粒子を 70% 添加した本材の縦弾性係数は約 265GPa と鋼以上の縦弾性係数に達し、密度は $3 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ と鋼の半分以下になると報告している³⁸⁾。ただし、Lanxide 法は浸透速度が遅いため、一つの製品を得るのに数時間から数日の時間がかかることと、窒素雰囲気を長時間保つ必要があることから、コスト低減は限界があると考えられる。

2.3.4 減圧吸引法

プリフォーム中に存在する空気を反応で消費させて減圧にし、これを駆動力にして複合材料を得る、というアイデアが、1968年の Reding らから特許³⁹⁾で提出されている。彼らはその明細書で、SiC 粒子をガラスモールドに充填し Al-Mg 合金溶湯中に浸漬すると、合金中のマグネシウムが気化、強化粒子の隙間に存在する酸素および窒素との反応で MgO および Mg_3N_2 を生成し、その結果、モールド内部に減圧状態を生じて溶湯が SiC 粒子間に吸引されて浸透し複合材料が得られる、と述べている。この考え方を発展させると、ガラスモールドの代わりにマトリックス金属に近い材料、すなわち純アルミニウムもしくはアルミニウム合金を用いれば大気中・無加圧で複合材料を得ることができ、しかもモールドを配置した部位のみを複合化することが期待できるため、高体積率の部分複合材料の製造が可能となる。しかし、Reding らの特許明細書にはその原理は証明されておらず、工業的製法についても明確にされていない。また、使用できる合金は Al-Mg 合金に限られてしまう、などの問題点があり現在までに実用化されたという報告はない。

第2章 参考文献

- 1) 三浦維四, 日本材料科学会編:「金属基複合材料」, 共立出版(1973)
- 2) 大倉明光, 福田 博, 香川 豊, 西 敏夫:「複合材料」, 材料テクノロジー17, 東京大学出版会(1984)
- 3) T. W. Clyne, P. J. Withers: An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press (1993)
- 4) 西田義則:「金属基複合材料入門」, コロナ社 (2001)
- 5) J. H. T Haar, J. Duszczyc: Mat. Sci. & Eng., A135(1991), p. 65-72
- 6) H. J. Rack: Processing and Interfaces, R. K. Everett and R. J. Arsenault (eds.), Academic, Boston, (1991) p. 83-101
- 7) A. D. McLeod, C. Gabryel, D. J. Lloyd and P. Morris: Particle Incorporation Studies in Support of the Dural Process, in *Processing of Ceramic and Metal Matrix Composites*, Halifax, Nova Scotia, Pergamon, (1989) p. 228-35
- 8) A.K.Jha, S.V.Prasad and G.S.Upadhyaya: Powder Metall., 32(1989), p. 309-12
- 9) J.Cisse, G.F.Bolling: J. Crystal Growth, 10(1971), p. 56-66
- 10) J.Cisse, G.F.Bolling: J. Crystal Growth, 11(1971), p. 25-28
- 11) C.Korber, G. Rau, M.D.Cosman, E.G.Crvalho: J. Crystal Growth, 72(1985), p. 649-662
- 12) B.K.Dhindaw, A.Moitra, D.M.Stefanescu, P.A.Curreri: Metallurgical Trans. A, 19A(1988), p.1899-1904
- 13) R.P. Smith, D. Li, D.W. Francis, J.Chappuis, A.W. Newmann: J. Colloid Interface Sci, 157(1993), p. 478-484
- 14) J.Potschke, V.Rogge: J. Crystal Growth, 94(1989), p. 762-738
- 15) R.Sasikumar, T.R.Ramamohan, B.C.Pai: Acta metall., 37(1989), p.2085-2091
- 16) P.K.Rohatgi, R.Asthana, S.N.Tewari, C.S.Narendranath: High Performance Composites: Commonalty of Phenomena; Edited by K.K.Chawla, P.K.Liaw and S.G.Fishman, The Minerals, Metals & Materials Society, (1994), p.93-108
- 17) D.M.Stefanescu, B.K.Dhindaw, S.A.Kacar, A.Moitra: Metallurgical Trans. A, 19A (1988), p.2847-2855
- 18) D.M.Stefanescu, A.Moitra, S.A.Kacar, B.K.Dhindaw: Metallurgical Trans. A, 21A (1990), p.231-239
- 19) J.K.Kim, P.K.Rohatgi: Metallurgical and Materials Trans. A, 29A(1998), p.351-358
- 20) D.M.Schuster, M.D.Skibo, R.S.Bruski, R.Provencher, G.Riverin: JOM, 45(1994), No. 5, p. 26-30
- 21) W.R.Hoover: Fabrication of particulates reinforced metal composites; Edited by J.Masounave and F.G.Hamel, (1990), ASM; p. 115-123
- 22) W.R.Hoover: Metal Matrix Composites - Processing, Microstructure and Properties; Proceedings of the 12th Riso International Symposium on Materials Science, (1991), RISO NATIONAL LABORATORY ROSKILDE, p. 387-392
- 23) D.J.Lloyd, B. Chamberlain: Casting Reinforced Metal Composites; International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, (1988), ASM, p. 263-269
- 24) 吉野正樹, 岩成弘美, 新家光雄, 小林俊郎: 軽金属, 38(1988), No. 10, p. 593-599
- 25) 大橋正昭: 鋳物, 61(1989), p. 546
- 26) 末永高弘: 鋳物, 64(1992), p. 881
- 27) S. B. Kim, D. A. Koss, D. A. Gerard: High Cycle Fatigue of Structural Materials; Edited by W. O. Soboyejo and T. S. Srivatsan, The Mineral Metals and Materials Society (1997), p.

355-370

- 28) 中江秀雄:「鋳造工学」, 産業図書(1995), p. 182
- 29) 今井恒道, 西田義則, 山田 守, 白柳 格, 松原弘美: 軽金属, 37(1987), p. 179-184
- 30) 戸田裕之:「アルミニウム合金の強度」, 小林俊郎 編著, 内田老鶴圃(2001), p. 274-
- 31) W.S. Chung, S.J. Lin: Materials Research Bulletin,31(1996), p.1437-1447
- 32) W.S. Chung, S.Y. Chang, S.J. Lin: J. Mater. Res., (1999), p.803-810
- 33) A. Ureña, E.E. Martínez, P. Rodrigo, L. Gil: Composites Sci.& Tech., 64(2004), p. 1843-1854
- 34) M.K.Aghajanian, J.T.Burke, D.R.White, A.S.Nagelberg: 34th International SAMPE Symposium and Exhibition, 34(1989), p. 817-823
- 35) J.T.Burke, M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella: 34th International SAMPE Symposium and Exhibition, 34 (1989), p. 2440-2454
- 36) M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella, J.T.Burke, S.D.Keck: J. Materials Science, 26(1991), p. 447-454
- 37) J.T.Burke, C.C.Yang, S.J.Canino: Trans. AFS, 102(1994), p. 585-591
- 38) セラックス(株)カタログ: 000501G20-03
- 39) J.N. Reding, and M.R. Bothwell: US Patent No.3, 364, 976 Jan. 23(1968)

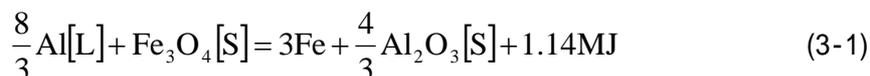
第3章 自発浸透法によるアルミニウム基 SiC 複合材料の製法の基礎検討

3.1. 本研究の自発浸透法の考え方

前章で述べたように、DRA の強化粒子として SiC を考えた場合、マトリックス金属になるアルミニウム合金と SiC の濡れ性改善が、自発浸透を実現させるためには不可欠である。

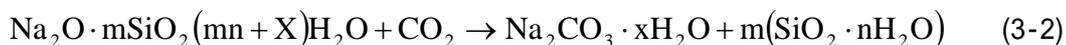
その解決手段として Lanxide 法^{1,2,3,4)}のほかに、溶湯含浸過程において温度を高める方法が考えられる。例えば Köhler によると、単結晶 SiC とアルミニウムは 1173K 以下では濡れないが、それ以上の温度から急激に濡れ始めたという報告⁵⁾がある。そして、Xi らは SiC プリフォームを 1673K の Al-Si 合金溶湯に浸漬して自発浸透を達成している⁶⁾。そのほかにも一般的なアルミニウム合金溶湯の溶解温度(約 950 ~ 1050K)で両者は濡れにくい、1273K 以上になると濡れる関係になるという報告がある⁷⁾。しかし、工業的な生産を意識するとアルミニウム合金をこのような高温で溶解することは短所も多く、長時間にわたって SiC と接触すると、Al₄C₃の生成が顕著となり^{6,8)}、DRA の材料特性を落としてしまう⁹⁾。

そこで、界面のみを局所的に短時間、高温にする手段としてテルミット反応の利用を考案した。代表的なテルミット反応はアルミニウムと酸化鉄の酸化・還元反応で、例えば 1073K の際に発生する発熱量を定圧比熱と標準エンタルピー¹⁰⁾から計算すると酸化鉄(Fe₃O₄) 1mol 当たり 1.14MJ である。



これより、あらかじめ SiC プリフォームに酸化鉄粉を混入させてアルミニウム溶湯と反応させることで SiC/アルミニウム溶湯界面にテルミット反応を起こさせ、局所的な高温状態になれば濡れ性が向上し、自発的な溶湯の浸透が生じると考えた。

また、このプリフォームを成形する方法として、鑄造用砂型や中子の成形において一般的に使用されている水ガラス(珪酸ソーダ系粘結剤)をバインダーにする CO₂ プロセスを応用する。具体的には、強化材である SiC 粒子表面に水ガラスをコーティングさせ、これを型に充填する。そして粒子間に二酸化炭素を通気させることで以下の反応により硬化させることができる。



m; 珪酸ソーダのモル比 n; 珪酸ゲルの含水量を表す水のモル比 X; 炭酸ソーダの結晶水のモル比

上式において CO_2 と Na_2O が反応して Na_2CO_3 が生成されると同時に SiO_2 のゲル化で粒子が結合すると言われている¹¹⁾。実際にアルミ溶湯中にプリフォームを浸漬する際には、事前にオーブンで結晶水を乾燥させるので、固体化した SiO_2 で結合していると考える。そして、この方法ではプリフォーム成形に高圧プレスや金型を必要とせず、副資材も安価な水ガラスと二酸化炭素なので工業的に低コストが期待できる。

この仮説を基に予備実験を行い、Al-13%Si 溶湯の保持温度が 1173K で SiC プリフォームに自発浸透させることに成功した¹²⁾。しかし、その浸透メカニズムについては不明な点が存在し、そのために安定かつ効率良く高体積率 DRA を得るまでには至っていない。そこで、浸透メカニズムを明らかにすることを目的に実験を重ねてきた。本章ではそれぞれの実験について述べ、その結果および考察から自発浸透のメカニズムを推定していく。

3.2. 浸透過程の測定

3.2.1 緒言

SiC プリフォームをアルミニウム溶湯中に浸漬する場合、始めは粒子間の空隙に空気が存在するため浮力に逆らって押し込む必要がある。したがって、プリフォームを重量センサーに懸垂して溶湯に浸漬し、重量変化を計測すれば溶湯の浸透に伴って浮力が変化し、浸透の過程が把握できる。そこで、最初に浸漬開始から浸透完了までの挙動把握を目的とした。

3.2.2 実験方法

(1) 供資材

36 メッシュ (#36) のふるいを通過した SiC 粒子 (グリーンカーボランダム平均粒径 450 μm) を使用した。SiC は条件によってはアルミニウム溶湯と(3-3)の反応で Al_4C_3 が生成し Si は溶湯中に溶解する。



したがって、浸透させるアルミニウム合金はこの反応を押さえるために Al-Si 合金を用いた。これは、Si が 10%以上の溶湯では SiC が安定で、 Al_4C_3 が生成しないという幸塚ら¹³⁾と井関ら¹⁴⁾の報告

や、(3-3)の反応を温度とSi濃度の関係で整理した Salvo らの報告¹⁵⁾に基づくものである。実際の溶湯は99.8mass%(以下%で示す)Al、99.5%Siを原材料に共晶組成の12.6% Siとした。なお、Mgを合金化すると濡れ性が向上することが Köhler⁵⁾など多くの報告^{16,17)}や経験からわかっており、Paiら¹⁸⁾がMgの挙動をまとめている。そこで、本実験では99.9%Mgにて3.0%のMgを添加した。

(2) SiC プリフォームの作成

SiC プリフォームを成形するためのバインダーには前節でも触れたように、水ガラスを用いた。水ガラスを選定した理由として、比較的安価であり二酸化炭素との反応で硬化する技術が鋳造業界では普及していることから、将来のプリフォーム成形の量産化に適応しやすい、溶湯中に浸漬して溶湯が浸透するまでは形状を保つ必要がありこれに適合する、主成分であるSiO₂はSiC粒子表面にも存在しており、アルミニウム溶湯との濡れ性も良い、などからである。テルミット反応用の添加酸化物は酸化鉄(Fe₃O₄)を用いた。

プリフォームの成形には、ポリエステル製の1リットル容器に純水を240ml、水ガラスを90ml、酸化鉄(Fe₃O₄)を50g、および攪拌用に直径10mmアルミナボールを数個入れ、43ksボールミルにかけることで水ガラス中に酸化鉄粉を均一に混合させた水ガラス水溶液を作成した。

次にSiC粉末をポリプロピレン容器に60g取り、この水ガラス水溶液を5ml注入してステンレススプーンで混ぜ合わせそのまま86ks、乾燥炉にて仮焼成を行った。乾燥後はシリコニット角型炉にて973Kで7.2ks保持してプリフォーム焼結体を製作した。このようにして得られたプリフォーム(Fig. 3-1)の空隙率は、約50%であった。

(3) 実験方法

Fig. 3-2に実験装置の模式図を示す。塊状に焼成したSiCプリフォーム60gを黒鉛るつぼ内の溶湯中に浸漬させた際、浮力で浮かないようにするために直径12mm×長さ50mmのステンレス製の重錘を線径1.2mmのステンレス製の針金で固定する。その際に鋼線の一端は荷重センサーに懸垂した。なお、ステンレス材が浸漬中に溶湯に溶け出さないようにアルミナコーティングを施した。

実際の手順としては、シリコニット角型炉で溶湯が1173Kになっているのを確認し、SiC成形体をセンサーから吊るして溶湯直上で300s保持して予熱する。これは熱衝撃によりSiC成形体とセラミック被覆が割れないようにするためである。予熱後は溶湯温度1173Kのままプリフォームを完全に溶湯中に浸漬させる条件と、溶湯面から上部を露出させる条件で、浸漬開始からの質量変

化を記録した。上部を大気に露出させる方法は、溶湯がプリフォーム中へ浸透する際に存在していた空気を容易に放出することを期待したからである。浮力変化が認められなくなった時点
を溶湯が浸透完了と判断して SiC 試料を溶湯から取り出した。



Fig. 3-1 SiC Preform before infiltration process

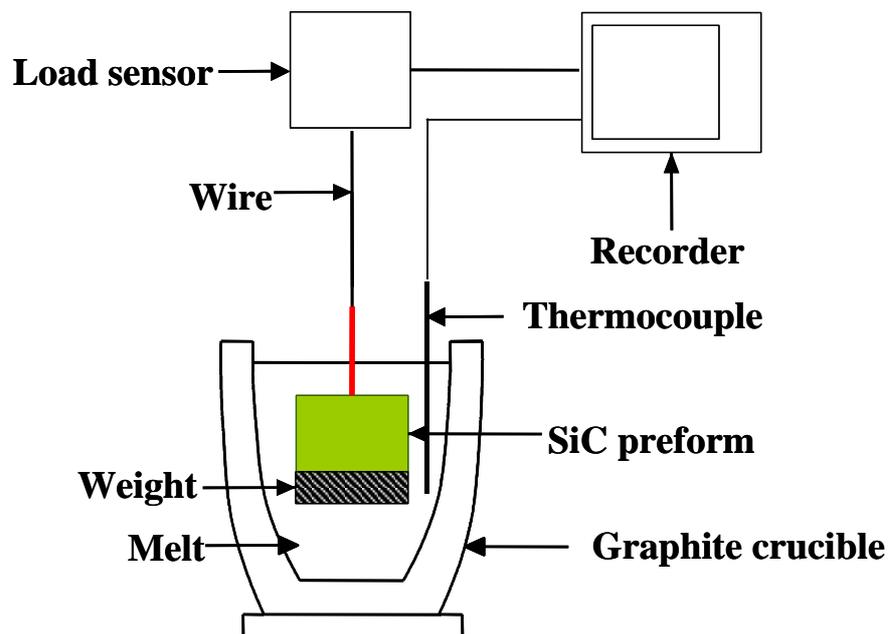


Fig. 3-2 Schematic drawing of measurement method for infiltration rate by weight change of the melt

3.2.3 結果

Fig. 3-3は、 Fe_3O_4 を添加したプリフォームを溶湯中に完全に浸漬させて、時間を追う毎に SiC プリフォームに掛かる浮力の変化、すなわち溶湯の浸透状態の変化の測定結果である。浸透はプリフォーム浸漬直後から開始されることはなく、約 80s の潜伏時間が経過した後に 20s 前後の時間で浸透することがわかった。浮力変化を測定しながら溶浸させた後の試料の外観とマイクロ組織がFig. 3-4である。なお、上部を大気中に露出させた場合は、すべての実験で全く溶湯は浸透しなかった。

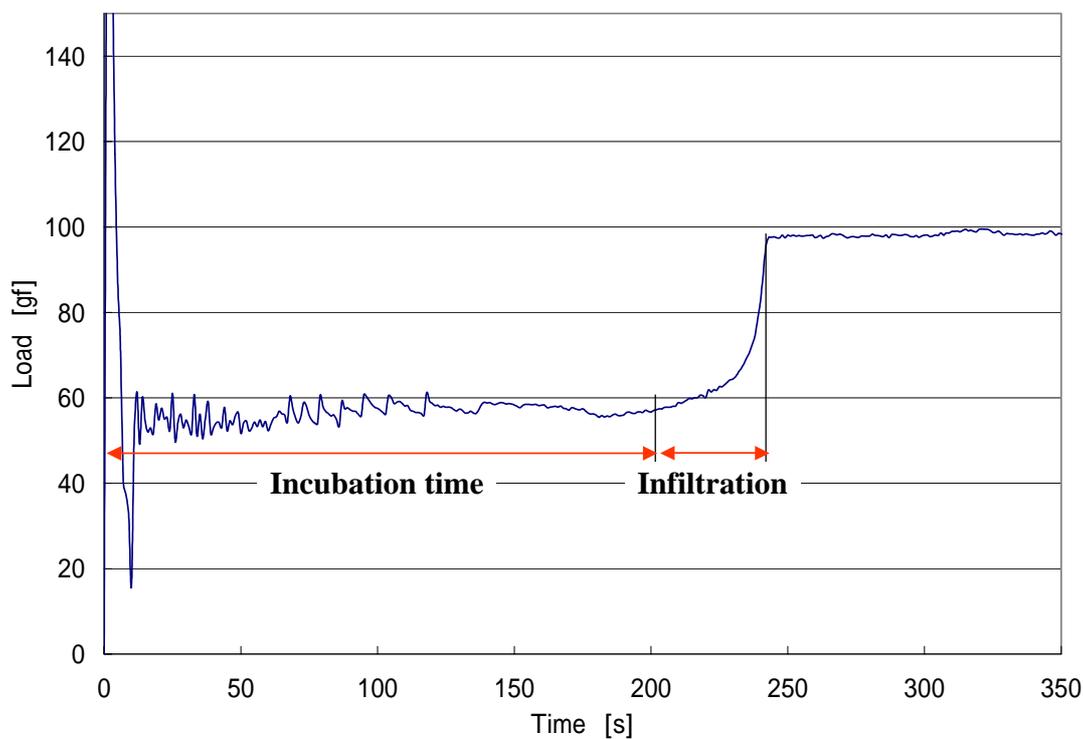


Fig. 3-3 Example result of weight change in dipped preform

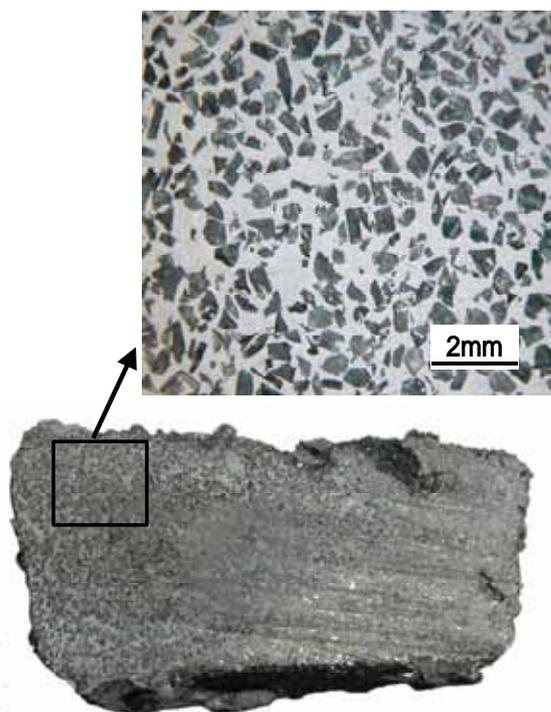


Fig. 3-4 Cross section and microstructure of solidified specimen after infiltration

3.2.4 考察

プリフォームが溶湯中に完全に浸漬されている場合と一部が露出している場合で浸透結果が大きく異なる理由について考える。溶湯と SiC 界面の濡れ性改善で浸漬濡れ(自発浸透)状態を得る、という考え方で本研究は始まっている。しかし、現実の浸透メカニズムはこれが単独で作用しているわけではないことを本結果は示唆している。つまり、いわゆる毛細管現象的な浸透であれば、プリフォームが大気に開放されている方が空隙内の空気と溶湯の置換が容易になり有利に働くはずであるが、実際には溶湯で密閉されている状態でのみ浸透が生じている。

浸漬前のプリフォーム内には、その温度と空隙率に相応する大気が存在する。本実験では空気を含むプリフォームを強制的に溶湯中に浸漬すれば、溶湯による加熱と圧力である程度の空気は気泡となって排出することは容易に想像され、Fig. 3-3に認められる浸漬直後の質量変化の波形の乱れはこの状態と判断する。完全に溶湯で密閉された空隙に溶湯が浸透するということは、閉じ込められた空気との置換とも言い換えられ、一部を大気に開放する条件の方が浸透は容易なはずである。しかし、実験結果は予想の逆であることから、浸漬濡れの駆動力による空気の排出以外に、Lanxide 法のメカニズムの第一段階である溶湯中のマグネシウムの蒸発⁴⁾と、その後の Reding らの特許で主張されている、マグネシウムによって空気中の窒素や酸素が反応で

消費されて減圧されて生じる吸引力¹⁹⁾も作用していると考える。

プリフォームの浸漬直後から浸透が開始されないという事実に対しては、上述の減圧が浸透に寄与するまでの待ち時間も考えられる。しかし、実測結果は浸透が無い潜伏期間から突然、短時間で浸透が完了することを示しており、減圧の度合いに応じて徐々に浸透する現象が全く認められない以上、この遅れの原因は減圧変化のみではなく濡れ性向上に関連する反応にも関係していると考えられる。界面に反応を伴う場合、初期の定常濡れと反応に伴う濡れの進行といった異なる過程が存在することをこれまでに見出しており^{20,21)}、SiCとAl溶湯の組み合わせでも確認されている²²⁾。Maxwellらは溶湯を真空吸引でプリフォームに浸透させる実験を行っているが、彼らも潜伏期間を認めており、その理由は溶湯とその表面の酸化皮膜の反応時間ではないかと述べている²³⁾。したがって、潜伏期間が初期濡れ段階から界面反応で浸漬濡れに移行するまでに相当している可能性は高い。

3.2.5 結言

酸化鉄とアルミニウム溶湯とのテルミット反応によるアルミニウム溶湯/SiC 界面の濡れ性改善による自発浸透の発現を想定して、プリフォーム浸漬開始から浸透完了までの挙動把握を浮力変化から推定した。その結果をまとめると以下ようになる。

1. プリフォームの上部を大気に開放した浸漬状態では溶湯は全く浸透せず、完全に溶湯中に浸漬しなければ、自発浸透は開始されない。
2. この結果から溶湯の浸透は、濡れ性向上による浸漬濡れの駆動力のみで生じるのではなく、プリフォーム空隙中の酸素と窒素が溶湯から蒸発したマグネシウムとの反応で消費され減圧状態になって吸引することが考えられる。
3. 溶湯の浸透はプリフォーム浸漬直後から開始されることはなく、必ず潜伏期間が存在する。

3.3. 減圧発生の確認

3.3.1 緒言

前節の実験結果から、溶湯中のマグネシウムが蒸発してプリフォーム内の酸素や窒素と反応し、内部を減圧雰囲気にする現象が溶湯の浸透に深く関わっていると考えられる。そこで、Redingらの製法¹⁹⁾を応用して、アルミニウム箔内に SiC 粒子とマグネシウム切粉を封入したものをプリフォームモデルとして溶湯内に浸漬し、容器内で空気とマグネシウムの反応を再現させ、減圧雰囲気になって溶湯の浸透の駆動力に成り得るかを確認し、さらには大きさの異なる SiC 粒子をそれぞれアルミニウム箔に封入して浸透性を比較することで、減圧吸引による浸透のメカニズムを考察する。

3.3.2 実験方法

(1) 供資材

減圧の確認実験には平均粒径 58 μm の SiC 粒子を使用した。反応材として添加するマグネシウムは純マグネシウム切粉(純度 99.9%)を、これらの混合体を密閉する容器としてアルミニウム箔(市販の工業用アルミニウム箔幅 300mm)を用いた。母相になるアルミニウム合金溶湯は合金成分に Mg を含む、JIS-AC4CH とした。AC4CH の一般組成を Table 3-1 に示す。

また、溶浸率におよぼす SiC 粒径の影響を調べるために、平均粒径 58 μm の SiC 粒子以外に、28、19、13 μm の粒子を使用した。

Table 3-1 Chemical compositions of JIS-AC4CH

Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Al
<0.20	6.5 -7.5	0.25 -0.45	<0.10	<0.20	<0.10	<0.05	<0.20	bal.

(2) 実験装置

SiC 粒子の乾燥はサイエンスオープンを用い、高温度の保持には並型クレイボンド系黒鉛坩堝の #10(口径 147mm×底径 94mm×高さ 182mm)内に充填し、電気式ポット炉に挿入して行った。アルミニウムインゴットの溶解は小型の溶解炉を用いた。Fig. 3-5が減圧測定に使用した装置の模式図である。反応に伴う減圧度の測定にはダイヤフラム式のマノメーターを使用した。

(3) 減圧測定方法

2000g の SiC 粉末をオープンにて 390K、7.2ks かけて乾燥し、その後 100g(5%相当)の純マグネシウム切粉をステンレス容器内で混合する。この混合体をアルミニウム箔に包み「混合粉ボール」とした。このボールに、Fig. 3-5の模式図で示すように内径 6.35mm のステンレスチューブとシース熱電対をそれぞれの先端がほぼ中心にくるように挿入した。チューブの他端はマンローメーターに連結した。

次に混合粉ボールを 773K に加熱した黒鉛坩堝内に装填し、ここに 923K で保持していた AC4CH 溶湯、約 15kg を注湯する。この際にボールが浮上しないように鉄の棒で押さえた。ボール内部の圧力変化は 923K で溶湯を保持しながら 3.6ks の測定を行った。その後に坩堝内で溶湯を凝固させて室温まで放冷し、ダイヤモンドカッターで切断して浸透状態を観察した。

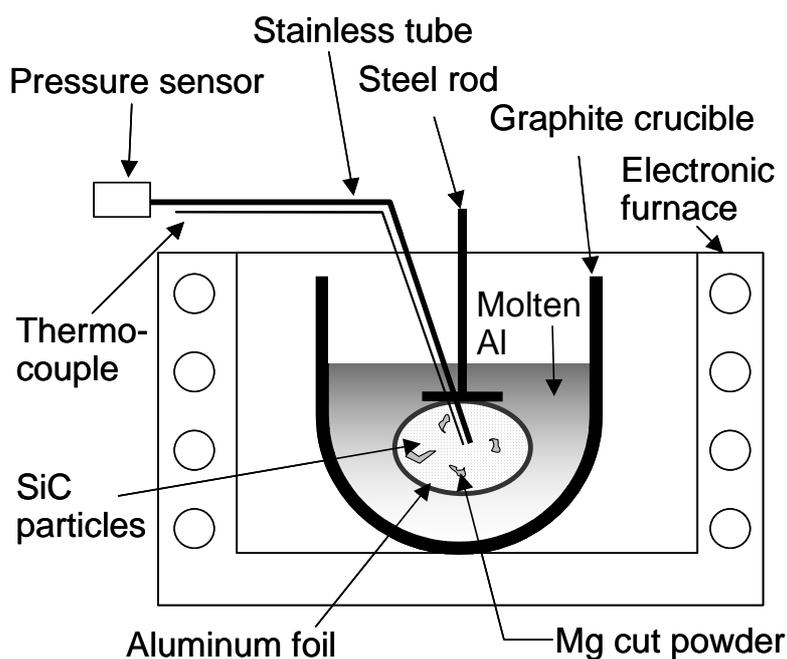


Fig. 3-5 Schematic drawing of measurement apparatus for pressure reduction in SiC sample enclosed by aluminum foil

(4) SiC 表面の反応性生物の観察

ボール内でマグネシウムが酸素や窒素との反応で生成した物質を特定するために次の処理を行った。乾燥した SiC 粉中に重量比で 5%の純マグネシウム切粉をほぼ均一に分散させた混合粉をアルミ箔で包み、前述と同様の「混合粉ボール」とした。このボールをあらかじめ 873K に加熱した大気雰囲気のパット炉内に投入して 3.6ks の保持を施した。その後、ボールを炉から取り出して直ちに適量の SiC 粉を採取して FE-SEM 観察と EDS 分析を試みた。また、同様に採取した SiC 粉は、酸素・窒素分析器 (LECO TC-436) にて窒素濃度測定に供した。

(5) アルミニウム合金溶湯の浸透性におよぼす SiC 粒子の影響

実験に供した炭化珪素粒子の大きさは、標準の平均粒径 58 μm のほかに、28、19、13 μm のものを使い、アルミニウム合金溶湯の浸透性の比較を行った。それぞれの炭化珪素粉 300g をオープンで乾燥させてから純マグネシウム粒を 6g 混ぜ込み、アルミ箔に包んで混合粉ボールにした。浸透実験は一つずつ電気炉で 773K に加熱した黒鉛坩堝に入れ、そこに 873K の半熔融 AC4CH 溶湯約 2.5kg を注いだ。半熔融状態で注湯した理由は、ボールの浮上を避けるためである。その後、923K まで昇温して 3.6ks 保持をし、坩堝内で冷却・凝固させた。

凝固したそれぞれのボールの溶湯浸透性は次の方法で定量化した。まず、ほぼ中央でボールを切断して切断面を 240 μm のダイヤモンド砥粒で研磨する。この研磨面をスキャナーでパソコンに画像として取り込み、浸透相の面積率を画像処理ソフトで算出し、これを浸透率とした。

3.3.3 結果

(1) 圧力変化と溶湯の浸透状態

Fig. 3-6に「混合粉ボール」内の中心部における圧力と温度の変化を示す。時間軸の原点は溶湯を注湯した時点としている。この結果によると、内圧が下がり始めるのは注湯後約 500s 後、内部温度が約 600K に達した時点であり、減圧はボール内の空気と混合粉中のマグネシウムの反応によるものと考えられる。そして約 1.2ks 後の 770K から減圧が急速に進行し、ほぼ 1.5ks で圧力は上昇に転じた。すなわち、混合粉を包んでいるアルミ箔の一部が融けて溶湯が浸透を開始したことを示している。その後、約 2.5ks で圧力は平衡に達して浸透が終了したと考えられる。このように潜伏期間を経てから浸透が急速に開始される様子は、前節の結果と同様である。

Fig. 3-7は圧力測定後に坩堝内の溶湯を凝固させて断面を切断した状態を示す。中央下部

の濃灰色部が、SiC 粒子間に溶湯が浸透した複合部で、Fig. 3-8がそのマイクロ組織例である。なお、図中矢印で示した部位は、圧力変化測定のために挿入したステンレスパイプの跡である。このように、溶湯が SiC 粒子間に自発的に浸透していることが確認され、混合粉ボール内の圧力変化は溶湯浸透の駆動力になっていると考える。

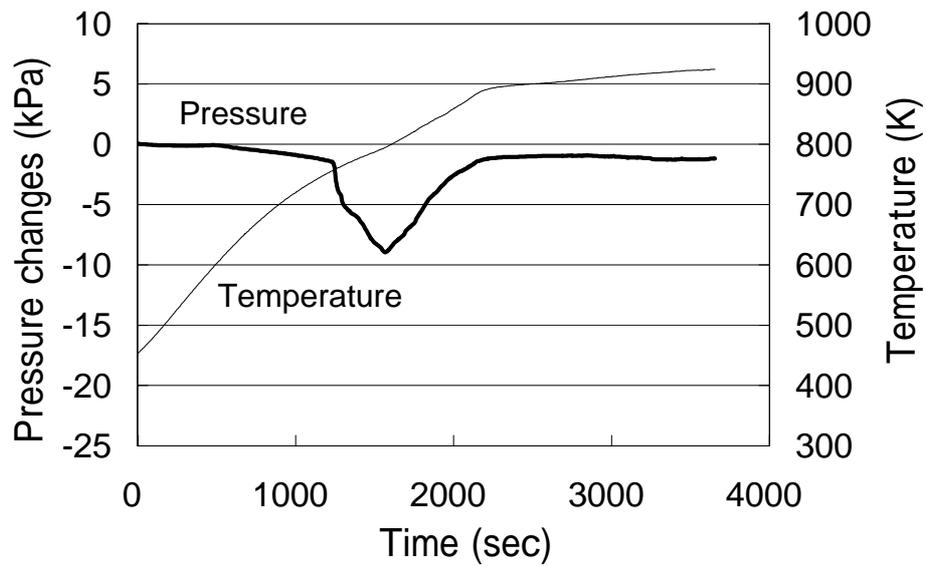


Fig. 3-6 Pressure changes around the SiC particles in AC4CH melt

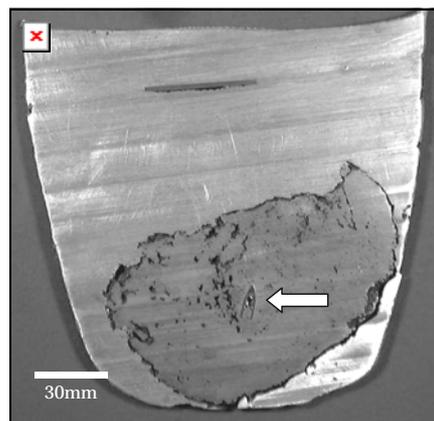


Fig. 3-7 Composite region (dark-gray area) in cross section of the solidified specimen

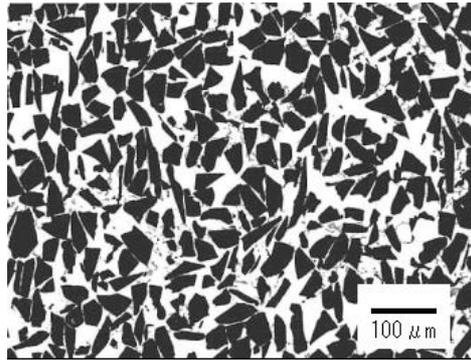


Fig. 3-8 Microstructure of infiltrated area

(2) SiC 粒子表面の反応生成物の同定

Fig. 3-9に3.3.2(4)で述べた方法で SiC 粒子を処理し FE-SEM で観察した二次電子線像を、Fig. 3-10にその際実施した EDS 分析結果を示す。混合粉にして加熱した SiC 粒子の表面には加熱前には存在していないナノメートル程度の微細なマグネシウム化合物の存在が認められた。したがって、このマグネシウムを含む物質は空気との反応物と考えられ、具体的には酸化マグネシウムと窒化マグネシウムと推定する。この内、酸素は純マグネシウム粒の表面や SiC 粒子表面にも SiO_2 の形態で存在するので、処理中に大気と反応して生成したものととの区別は難しい。しかし、窒素は未処理の SiC 粒子を酸素・窒素分析器にかけても検出されないが、処理後の試料からは 1~5%の窒素が検出された。よって、EDS 分析結果における窒素の存在は窒化マグネシウムが主成分と考えられる。

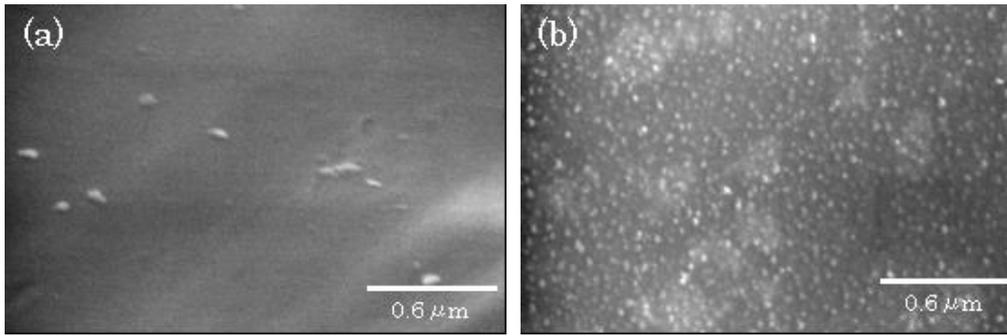


Fig. 3-9 FE-SEM images of (a) SiC surface before heating and (b) products absorbed on SiC surface after heating

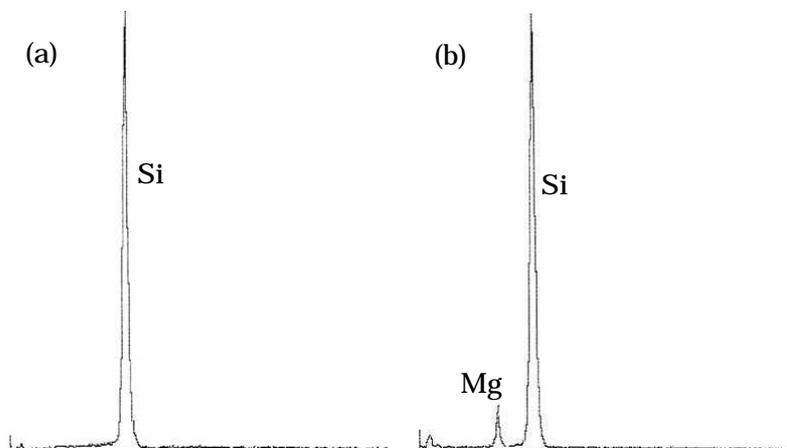


Fig. 3-10 EDS profiles at SiC surface (a) green SiC (b) preheated SiC

(3) アルミニウム合金溶湯の浸透性とSiC粒子の大きさの関係

SiC 粒子の平均粒径と浸透面積率の関係をFig. 3-11に示す。本結果では粒子径が細かいほど浸透面積率が下がり、粒径 13 μm ではまったく浸透しなかった。Burke、Agajanianらのアルミナ粒子と Al-Mg 合金溶湯の浸透実験によると、細かいアルミナ粒子ほど容易に溶湯が浸透すると報告している²⁴⁾。したがって本実験で生じている溶湯浸透メカニズムは Burke、Agajanian らの唱えたものとは異なると考えられる。

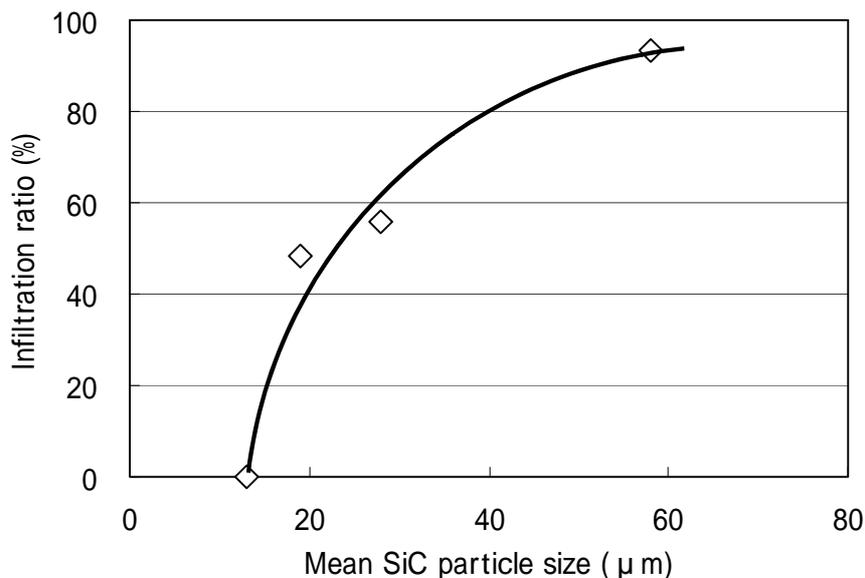


Fig. 3-11 Relationship between mean SiC particle size and reinforced area fraction

3.3.4 考察

Laurent らによる SiC 基板上的アルミニウム溶湯の接触角は、923K において約 120 度になるとい報告²⁵⁾など、従来からこの組み合わせの濡れ性は悪いといわれている。それゆえ、この実験温度では何らかの駆動力が働かない限りアルミニウム溶湯中に SiC 粒子を分散させたり SiC 粒子プリフォーム中に浸透させたりすることは不可能である。

しかし、前述のように Burke らは窒素雰囲気中で高温の Al-Mg 合金溶湯が SiC 粒子プリフォーム中に自発的に浸透することを報告している²⁶⁾。この場合の浸透メカニズムは、2.3.3で述べたように、以下のメカニズムで発現しているとしている。

合金から発生するマグネシウム蒸気が雰囲気中の窒素と(3-4)式のように反応して、SiC 表面に窒化マグネシウムが付着する。



さらに窒化マグネシウムは溶湯のアルミニウムと(3-5)式の反応をする。



このような反応が SiC/Al 界面で生じると濡れ性が向上して自発的に溶湯がプリフォーム中に浸透していくという報告が Banerji らからもある²⁷⁾。Agajanian らも溶湯の接触角が 90° 未満となり毛細管現象で浸透していくと述べている²⁴⁾。

プリフォーム内部の粒子間に存在する気体の圧力 P_i とプリフォームを囲む溶湯圧 P_e による差圧 P が存在すると、溶湯の浸透に作用する圧力 P は $P = P_i - P_e$ で示される。これは(3-5)式のように粒子と溶湯の接触角 θ や表面張力 γ_{sl} 、粒子径 D によって溶湯の浸透の可否が決定される²⁸⁾。

$$P_i - P_e = \Delta P = \frac{-4\gamma_{sl} \cos \theta}{D} \quad (3-6)$$

したがって濡れ性が向上して θ が 90° 未満になれば浸透の駆動力になり、毛細管現象による浸透が生じる。この場合には、細かい粒子で成形したプリフォームほど溶湯の浸透が容易であり、Burke、Agajanian らの結果の説明になる²⁴⁾。

本実験では、SiC 粒子表面に窒素とマグネシウムの存在が確認されている(Fig. 3-10)ことから(3-3)式と(3-4)式の反応は発生している可能性がある。しかし、一方で細かい粒子ほど浸透性が悪いというFig. 3-11の結果から、本実験条件では毛細管現象が主要な駆動力になっているとはいえない。言い換えると、今回の粗い SiC 粒子の場合には、浸透前に粒子間に存在していた酸素や窒素が Mg との反応で消費され、SiC 成形体内部は減圧になり溶湯を吸引したことが主要メカニズムと考える。そして、細かい SiC 粒子の場合は、表面を覆うに十分な Mg_3Al_2 が生成されなかったため、濡れ性改善効果が現れなかったと推測する。

以上の考えから、本方法の溶湯浸透メカニズムをFig. 3-12の模式図で説明する。(1)アルミニウム箔内に密封された SiC 粒子と純マグネシウム粒の混合粉の空隙には空気の主成分である窒素と酸素が存在する。(2)この「混合粉ボール」がアルミニウム合金溶湯中に投入・保持され温度が上昇していくとマグネシウムが溶解し、さらにはマグネシウム蒸気が発生する。ここで、混合粉の空隙率は約 50%であり熱伝導度は低いと考えられ、混合粉ボールの外周部と中心部には無視できないほどの温度勾配が存在しているはずである。よって、以後の蒸発や反応は、外周部から開始されるはずである。そして、この伝熱性が潜伏期間の要因の一つである可能性がある。(3)マグネシウム蒸気は周囲の酸素や窒素と反応して酸化マグネシウムと窒化マグネシウムが生

成する。この際に消費された酸素と窒素に応じてボール内の圧力が低下していく。(4)やがて密閉していたアルミニウム箔(ケース)が溶損してアルミニウム溶湯が減圧力を駆動力にして浸透していく。SiC 粒子表面に存在している窒化マグネシウムは溶湯の濡れを促進して溶湯の浸透を助けるが、SiC 粒子全体を覆うことはなく、浸透の主要因ではない。

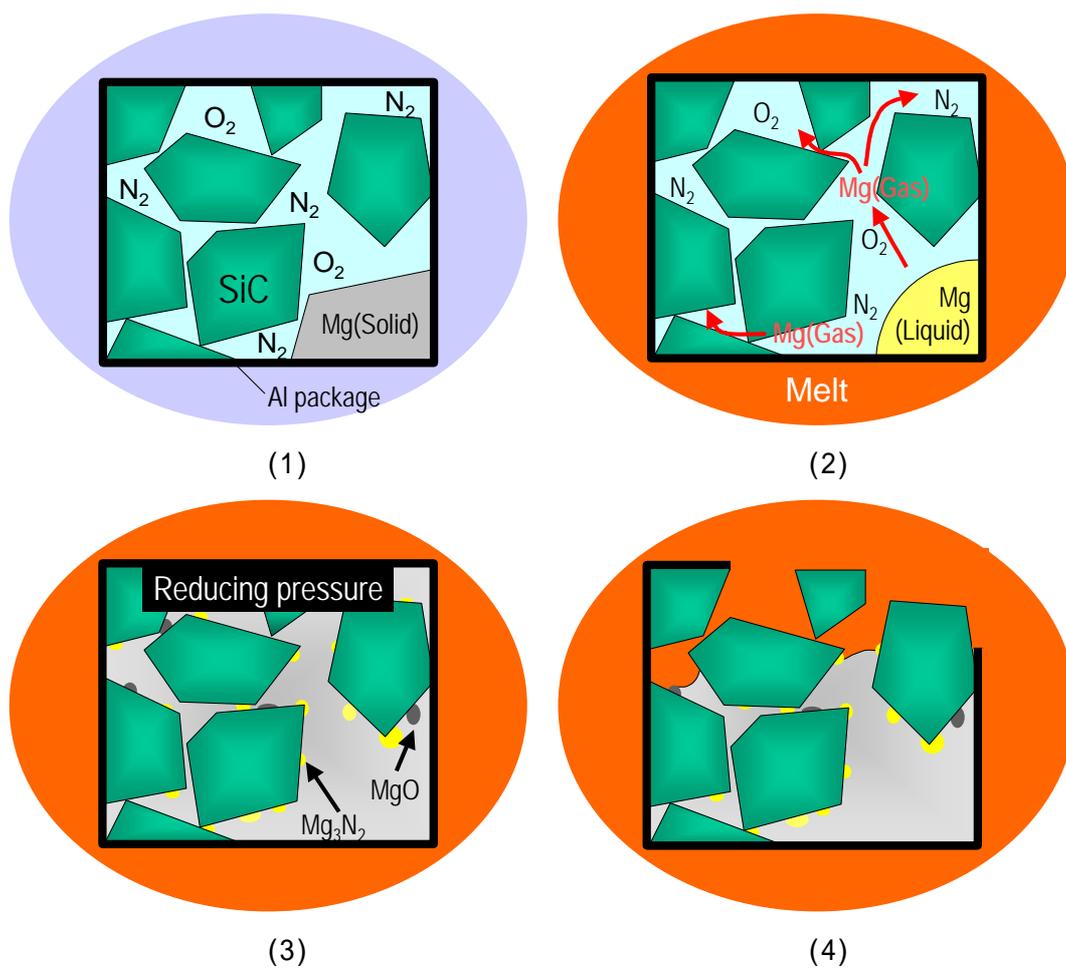


Fig. 3-12 Schematic drawing of infiltration process

3.3.5 結言

Redingら¹⁹⁾の提案した方法の応用で、アルミニウム箔で包んだ SiC-Mg 混合粉中の Mg が粒子間の空気を消費して減圧雰囲気になり、溶湯が自発的に浸透することを再現した。その浸透メカニズムを以下のように推定する。

1. 分散させたい SiC 粒子に純マグネシウム粒子を混合し、これをアルミニウム箔で包んだものをアルミニウム合金溶湯中に浸漬すると、包まれたマグネシウム粒子は溶解、蒸発して、閉じ込められている空気中の酸素や窒素と反応(消費)して、減圧雰囲気を形成する。
2. やがて包んでいたアルミニウム箔が溶損し、SiC 粒子間に生じている減圧力を駆動力にして周囲の溶湯が浸透する。
3. 減圧力のみでは、微細 SiC 粒子中に溶湯を浸透させることは困難である。

本実験では溶湯の浸透が不完全な部位が存在しており、アルミニウム箔内部の減圧度とアルミニウム箔が破損するタイミングに影響する要因を把握しなければ減圧効果単独で安定して複合材料を得ることは困難である。しかし、減圧作用が自発浸透の駆動力の一つであることは言える。

3.4. 浸透現象の直接観察

3.4.1 緒言

前節で述べたように、SiC とマグネシウムの混合粉を密閉状態でアルミニウム合金溶湯中に浸漬すると、SiC 粒子間に溶湯が自発的に浸透する。この浸透過程を混合粉集合体内部の圧力変化から考察した。次に、透明石英管内で自発浸透を発生させ、これを浸透挙動を直接観察することで内部反応を検討することを目的に実験を行った。

3.4.2 実験方法

2.2 の実験と同様の混合粉を 923K に予熱した内径 20mm の透明石英のタンマン管に入れ、次に AC4CH 溶湯を注入して、同じく 923K で保持している角型マッフル炉内に設置する(Fig. 3-13)。これをビデオ撮影して溶湯の浸透状態を直接観察した。

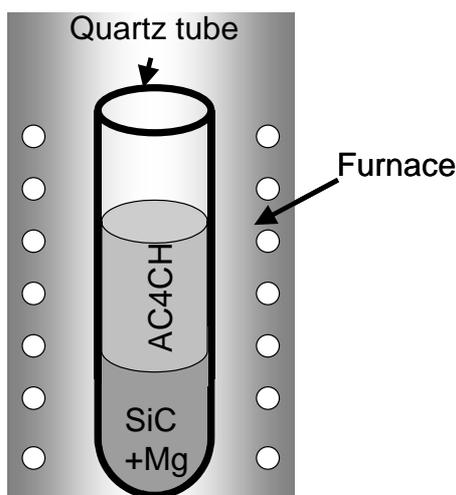


Fig. 3-13 Schematic drawing of direct observation method for infiltrating condition

3.4.3 実験結果および考察

透明石英管内で溶湯を浸透させた結果をFig. 3-14に示す。これより時間と共に混合粉の部位が黒く変色していき、溶湯液面が下がっていく経過が認められる。この場合は約 300s で混合粉部が水玉模様に変色していることから、何らかの反応が生じ始めていることがいえる。そして、変色領域がほぼ全域におよんだ後、約 500s から溶湯液面が下がり始めることが認められた。この際

に、気泡が溶湯から上昇して離脱する様子は観察されなかった。なお、この実験で溶湯が浸透した領域の断面とマイクロ組織をFig. 3-15に示す。

実際に溶湯の浸透が開始されるまでに本実験では約 500s を要しており、重量変化測定結果から得られた潜伏時間の存在と一致する。直接観察で認められた水玉模様の変色は、混合粉中の純マグネシウム粒子で石英に接触しているものが融けて石英ガラスと反応した結果であることを確認した。純マグネシウムは明らかに石英(SiO_2)から酸素を奪う反応を起こすが、そのためにはマグネシウムが溶解して石英に濡れる必要がある。したがって、マグネシウムと石英で酸化・還元反応が水玉模様(球形)で生じているということは、マグネシウムが溶けている証拠でもある。このマグネシウムと石英の反応開始(変色開始)時は約 200s 後からで、この時には溶湯は浸透を開始していなかった。

本実験で SiC 混合粉は、空隙率が約 50%なので伝熱性は決して良いとは言えず、保持炉内に設置して直ちに粉体中央部のマグネシウムが溶解する温度に達するとは考えられない。つまり浸透開始までの潜伏期間に伝熱も関係している可能性が高い。

浸透実験中の AC4CH 溶湯のメニスカスは凹の形状であり、石英面が濡れていることを示している。特に 500s 以降の浸透中の液面を見ると明らかである(Fig. 3-14)。すなわち溶湯で SiC 混合粉は密閉されている。そこで、マグネシウムの気化は溶解後に急増し、粒子間に存在する空気中の酸素や窒素との反応が積極的に開始され、減圧が生じていると考える。

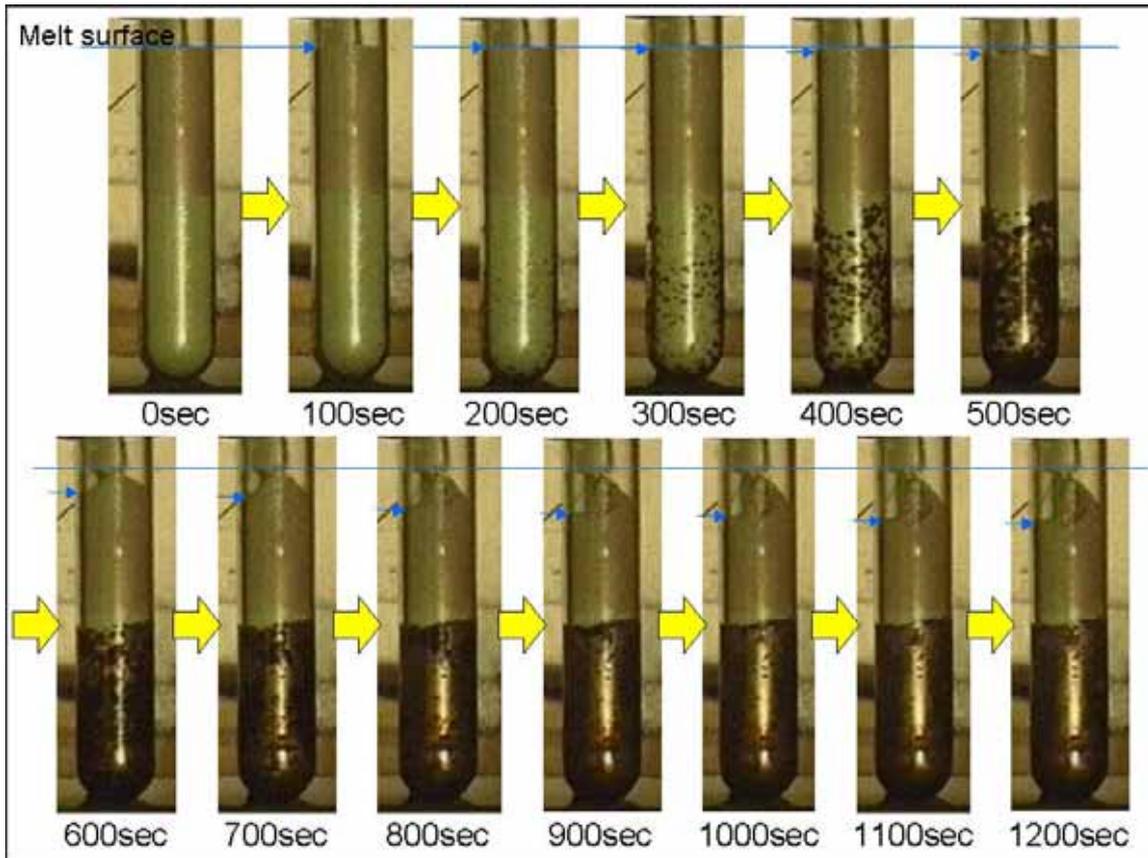


Fig. 3-14 Observation of infiltration condition in the quartz tube

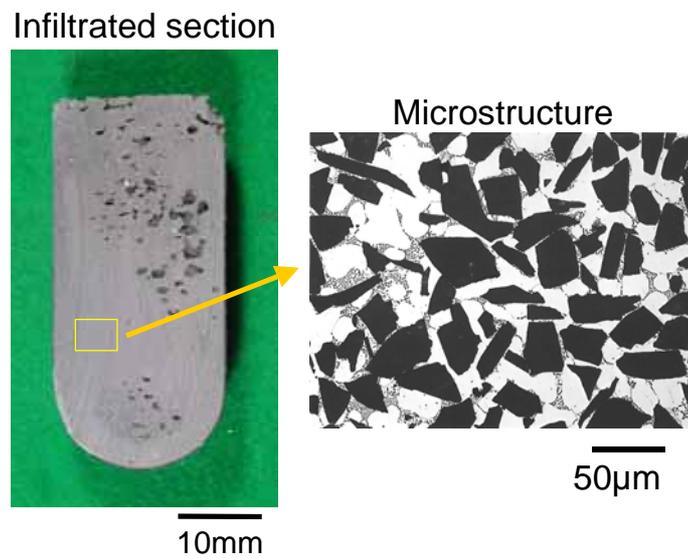


Fig. 3-15 Longitudinal section and microstructure of the specimen

3.4.4 結言

透明石英管内で自発浸透状態を直接観察して、以下の過程で浸透が進むと推定した。

1. 注湯後しばらくしてから、まず、石英管近傍のマグネシウム粒が溶解して石英と反応を開始する。この時はまだ溶湯は、SiC 粒子間に浸透しない。
2. 石英管に近い部位の未反応のマグネシウム粒から溶融して、蒸発する。
3. 溶湯は石英と濡れているメニスカスを呈していることから、SiC 混合粉の上部を密閉している。
4. 蒸発したマグネシウムは、SiC 粒子間の空隙に存在する酸素や窒素と反応して減圧雰囲気になる。
5. 減圧を駆動力にして溶湯が SiC 粒子間に浸透する。

3.5. SiC 粒子とアルミニウムマトリックス界面のマイクロ組織観察

3.5.1 緒言

本研究における自発的溶湯浸透のメカニズムを推定するために、前節までに各種の実験を行ってきた。そして、本研究の初期段階で仮定した添加酸化鉄粉末のテルミット反応の作用については、溶湯/プリフォーム界面での局部的発熱反応による単純な濡れ性向上のみならず、以下の作用が重要な要因になっていることが推定された。

プリフォームが溶湯で密閉されることで、閉じ込められた空気がアルミニウムや溶湯中のマグネシウムと反応して減圧雰囲気になり、浸透の駆動力になる。

テルミット反応を連鎖的に安定して発現させるために、反応生成物が速やかに溶湯中に拡散していくべきである。

金属酸化物を添加しなくても、自発的な溶浸は発現する。これはプリフォームのバインダーに用いた水ガラスの SiO_2 の酸化・還元反応が寄与している。

これらの仮説は実験結果に基づくものであるが、本節では実験で得られた試料のマイクロ観察でテルミット反応後の生成物の存在、さらに SiC 粒子とマトリックスの結合状態を確認していくことでこれらの仮説を裏付けていく。

3.5.2 観察方法

(1) 溶浸前のプリフォームの状態観察

3.2.2で述べた実験方法と同様に、酸化鉄粉末添加のプリフォームを作成し、FE-SEMにてSiC粒子の結合状態と酸化鉄の存在部位を観察した。実際の作成方法は以下である。

500ml のポットミルに水ガラス 100ml、水 200ml および Fe_3O_4 粉末を 60g 入れ、さらに直径 10mm のアルミナボールを数個入れてボールミルで 21.6ks の攪拌を行い、混合液を作製する。

SiC 粒子 100g に対して混合溶液 5ml(1g の Fe_3O_4 添加に相当)を加え、万能混合攪拌機で 180s の混錬を行う。

混錬後、 CO_2 ガスを通気させてプリフォームを硬化させる。

成型したプリフォームは乾燥炉で 363K × 43.2ks の乾燥を行い、1073K × 7.2ks 保持して水

ガラス内の結晶水を取り除く。その後、砕いて FE-SEM 観察に適する大きさの破片を採取した。

(2) 溶浸試料の FE-SEM、FE-TEM 観察

上述の手順で得られたプリフォームに Al-12%Si-3%M g 溶湯を溶浸させ、凝固した試料を観察に供した。TEM 試料は FIB(Focused Ion Beam)にて作成した。また、第 4 章で後述するように、金属酸化物粉末を添加しないプリフォームにおいても、自発的に溶湯が浸透した。そこで、こちらの試料も同様に観察した。

3.5.3 結果および考察

(1) プリフォームの状態

FE-SEM によるプリフォームの観察結果を Fig. 3-16 に示す。SiC 粒子は水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) で相互に連結し、添加した酸化鉄 (Fe_3O_4) 粉末が水ガラス内に取り込まれるように付着している状態が認められた。水ガラスは SiC の表面すべてを覆い尽くしていることはなく、酸化鉄粉末は SiC 表面に単独で付着せず、あくまでも水ガラスに取り込まれるかたちで存在している。前節では酸化鉄以外の金属酸化物粉末を添加しているが、それらも同様の状態で SiC に付着していると考えられる。

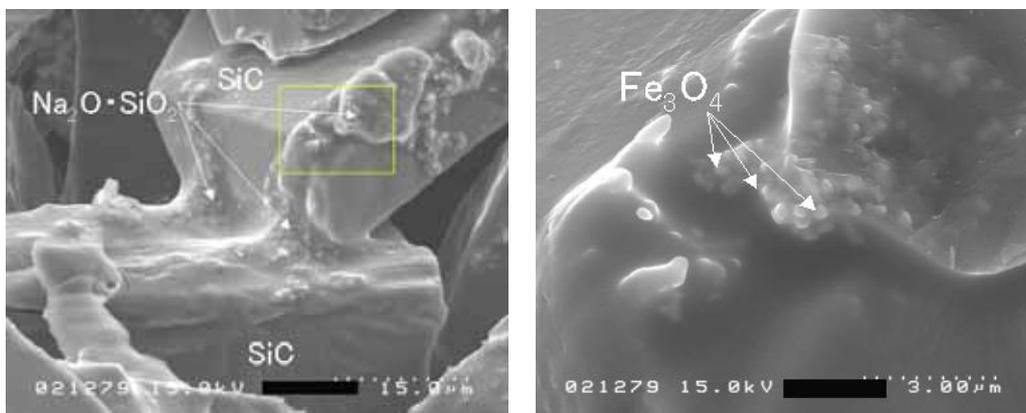


Fig. 3-16 SEM images of perform with iron oxide powder

(2) 自発的浸透で得られた DRA のマイクロ組織

酸化鉄 (Fe_3O_4) を添加してテルミット反応が生じたと思われる試料の SiC とマトリックス界面近傍を、特に Fe の存在を明確にするために、二次電子像と反射電子像および EDS にて解析を実施した。Fig. 3-17の反射電子像によると、 Al_4FeSi が多く認められ、中には SiC 表面からマトリックス中に向かって伸びるように存在していることが観察された。 Al_4FeSi は Al-Si 合金中に Fe が含まれる場合の典型的な金属間化合物であるが、溶浸に供した Al-12%Si-3%Mg 合金溶湯中に存在する Fe 濃度は高くても 0.18%であり、この Fe 濃度では Al_4FeSi はほとんど生成されない²⁹⁾。したがって、この Fe の起源はプリフォームの Fe_3O_4 であると判断される。しかも酸化物としての Fe の存在は認められなかったことから、Al で還元された後、溶湯中に溶解して凝固時に化合物化したと考えられる。つまり、酸化鉄がテルミット反応を起こし、発熱したと推定する。

さらに SiC/マトリックス界面には、液滴が SiC 上に付着したような形状で SiO_2 が存在している (Fig. 3-17)。形状から推定するに、水ガラスで存在していた SiO_2 の可能性がある。ここからも Al_4FeSi とマトリックスが直接接触しているように見える。また、界面に認められる層状の組織を拡大した写真が Fig. 3-18 である。ここには反応前には存在していた Al_2O_3 や SiO_2 といった酸化物は認められず、約 $1\ \mu\text{m}$ の厚さを持つ中間層の存在が認められ、EDS 分析の結果、Al、Si、Mg、O の存在が確認された。おそらく Al、Si、Mg の複合酸化物と考えられる。この中間層は、SiC 表面のほぼ全面を覆っており、これを介して SiC とマトリックスが接着しているように見える。

この中間層の内容を明らかにするために行った、FE-TEM 観察結果を Fig. 3-19、そこにおける主要元素の分布を Fig. 3-20、EDS 分析結果を Table 3-2 にそれぞれ示す。これらによると、SiC とマトリックスの界面の中間層は数百 nm から数 μm の Al-Si-Mg 系の酸化物層で、EDS の結果から、この層は単一物質ではなく数種の Al-Si-Mg 系複合酸化物の集合体であることが分かった。そして、この複合酸化物層を介して SiC とマトリックスは、隙間無く接着している。

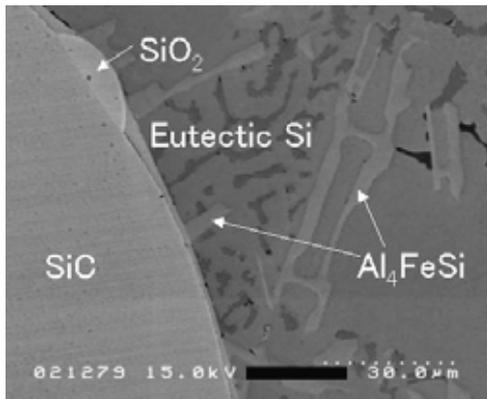
SiO_2 と Al(-Si)-Mg 合金溶湯の接触界面で Al-Si-Mg 系複合酸化物が生成することを述べている報告は多く^{15,18,30,31,32,33)}、本試料においても Al と Mg の還元作用で Al_2O_3 と MgO、 SiO_2 が複合酸化物化したと推定する。この反応と自発浸透の関係については次節で詳細に述べる。

Fig. 3-21 は、金属酸化物粉末を添加しないで浸透させた場合の SiC 近傍の状態である。そして、Al マトリックス中の Si 濃度変化を EDS にて Fig. 3-21 のポイントで測定した結果が Fig. 3-22 である。界面付近に Si の濃化した部位が認められ、離れるに従って濃度が減少していることが認められることから、 SiO_2 の還元反応は生じていると考える。

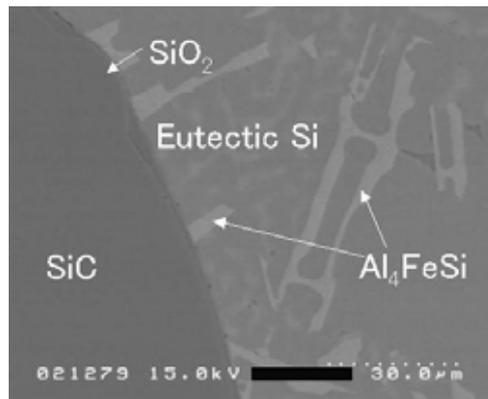
さらに FE-TEM で解析した結果を Fig. 3-23、Fig. 3-24、Table 3-3 に示す。SiC の周囲はプリ

フォーム時に存在していた SiO_2 は認められず、Si 比率の高い相が存在しており、酸化物層というよりは、直接 Al-Si 合金が接着しているように見受けられる点が、前述の酸化鉄を添加した試料と異なる。この試料においては、Mg を含む組織が多く存在していないことから、 SiO_2 が主として Al で還元されたと推定する。

なお、ここまでのマイクロ解析では、マグネシウムやアルミニウムの窒化物は明確には観察されなかった。プリフォームに閉じ込められていた窒素と溶湯中のマグネシウムの反応も3.3章で測定された減圧と同様に寄与していると考えたが、直接的にマグネシウムを粒子で添加しない場合は、窒化反応が生じていない可能性がある。言い換えると、減圧作用は酸化反応が主体と推定する。



Secondary electron image



Back scattering electron image

Fig. 3-17 FE-SEM images of interface between Al matrix and SiC on SiC preform with iron oxide powder

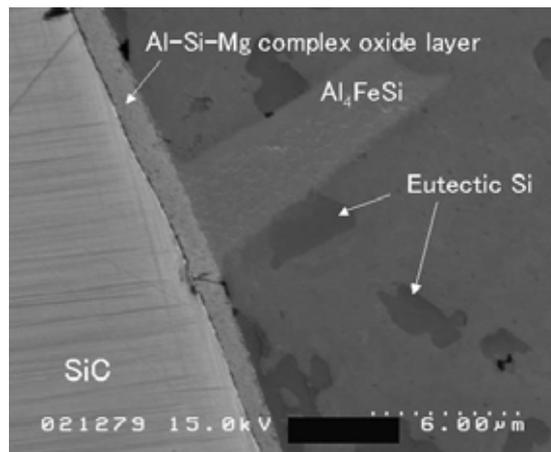


Fig. 3-18 FE-SEM images of Al-Si-Mg complex oxide layer along the interface between Al matrix and SiC on SiC preform with iron oxide powder

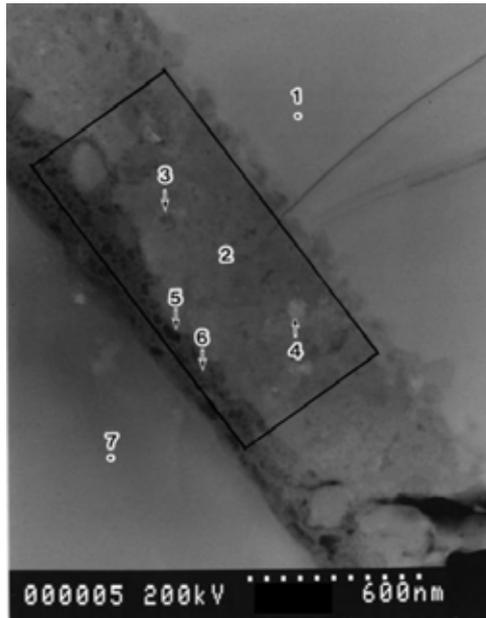


Fig. 3-19 TEM image of interface between SiC and matrix structure on SiC preform with iron oxide powder

Table 3-2 EDS analysis results of points on Fig. 3-19 (%)

Position	Al	Si	Mg	O	Fe	C	N	Notes
1	55.0	13.3	Tr.	0.4	31.3	Little	Tr.	Al ₄ FeSi
2	62.6	3.2	17.7	16.5	Tr.	Little	Tr.	Boundary area
3	54.0	6.8	20.6	18.0	0.6	Medium	Tr.	Boundary
4	58.5	2.8	21.1	17.4	0.2	Medium	Tr.	
5	49.8	38.1	2.5	7.4	2.2	Medium	Tr.	
6	56.5	18.8	2.0	20.2	2.5	Medium	Tr.	
7	0.3	99.5	Tr.	Tr.	0.2	Much	Tr.	SiC

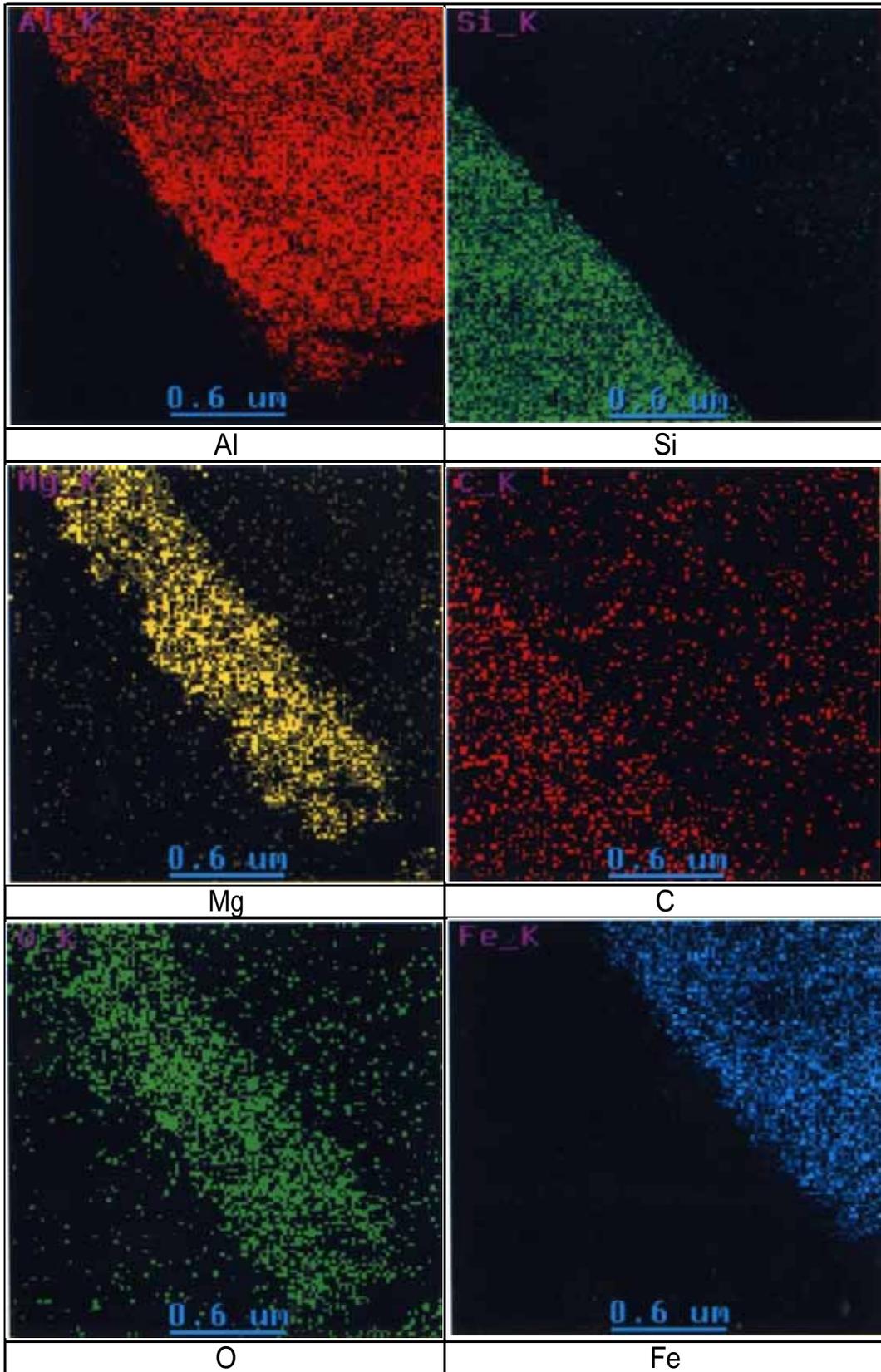


Fig. 3-20 Results of element mappings of Fig. 3-19

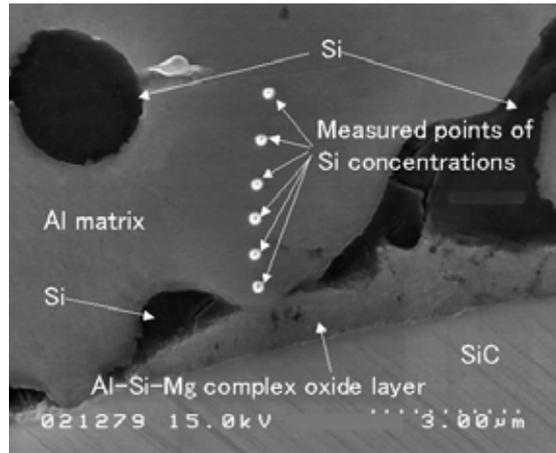


Fig. 3-21 Measured points of Si concentrations near Al/SiC interface in Al matrix

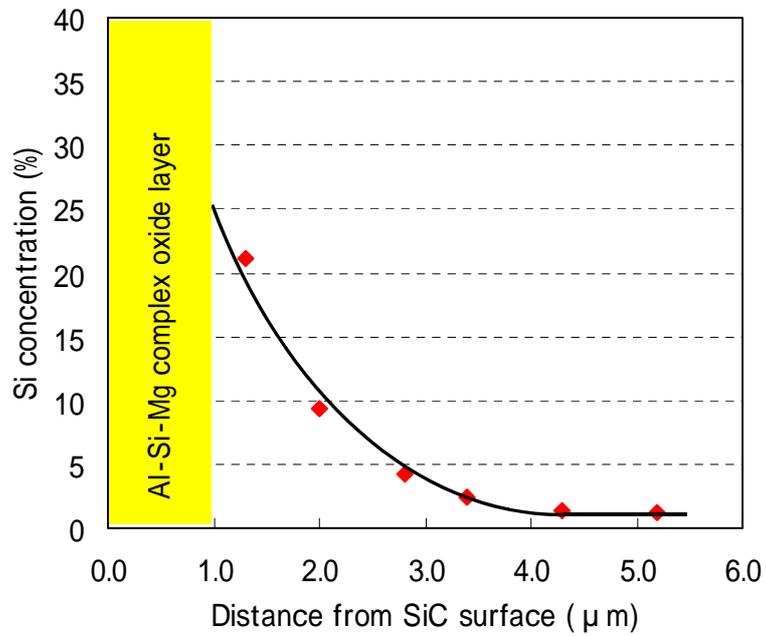


Fig. 3-22 Si concentration change near Al/SiC interface in Al matrix

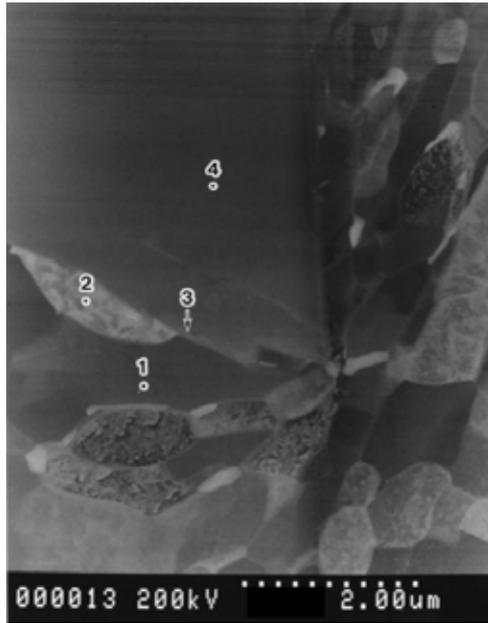


Fig. 3-23 TEM image of interface between SiC and matrix structure on SiC preform without oxide powder

Table 3-3 EDS analysis results of points on Fig. 3-23 (%)

Position	Al	Si	Mg	O	Fe	C	N	Notes
Matrix	93.5	6.6	-	-	-	-	-	Al
1	99.0	0.8	-	0.2	-	Little	-	
2	52.6	47.0	-	0.4	-	Little	-	
3	23.6	73.6	2.4	0.4	-	Medium	-	
4	1.8	98.2	-	-	-	Much	-	SiC

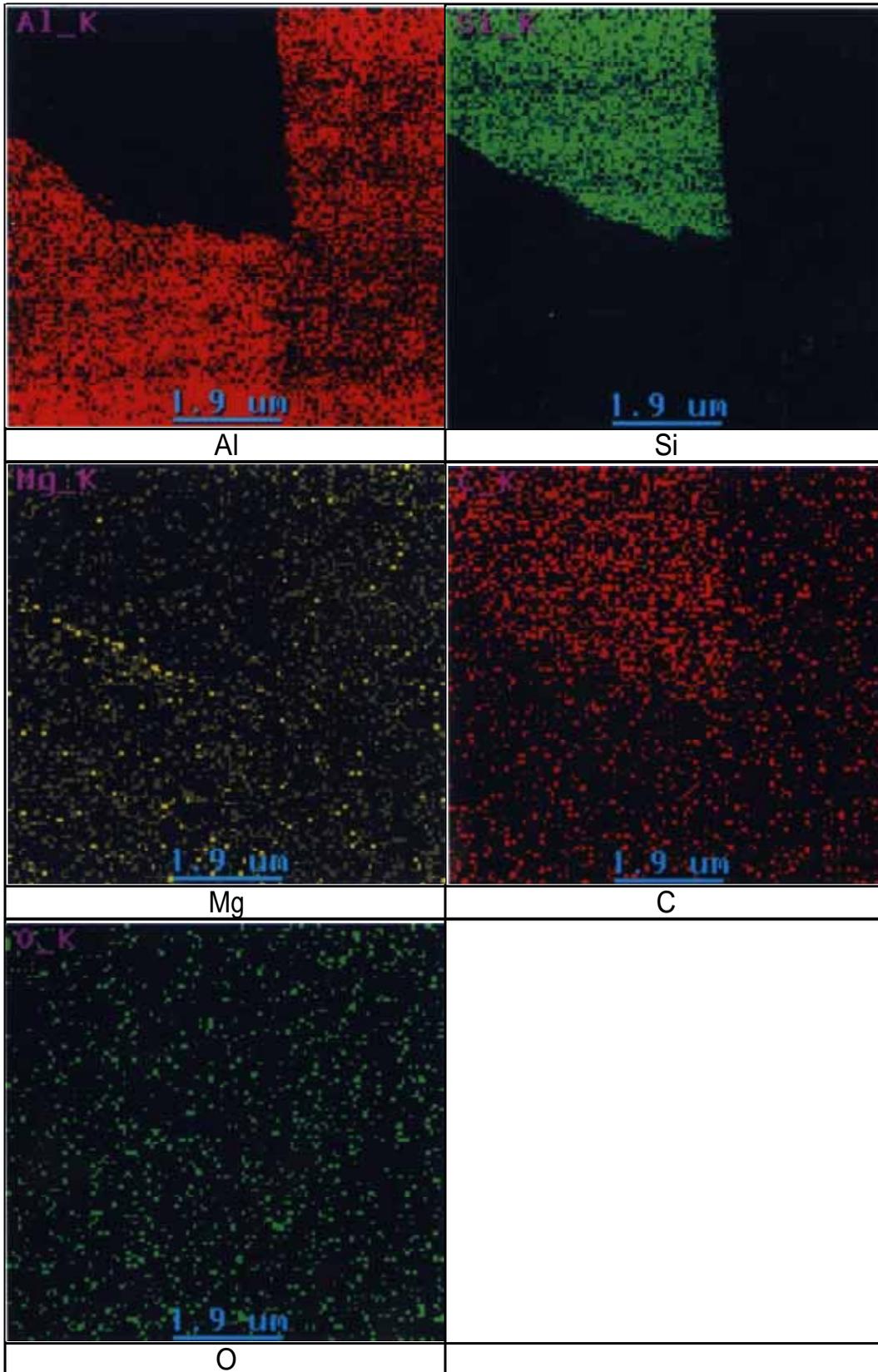


Fig. 3-24 Results element mapping of Fig. 3-23

3.5.4 結言

本研究で得られた試料の SiC/マトリックス界面を詳細にマイクロ観察をした結果、以下の結論を得た。

1. SiC 粒子を水ガラスで連結して得たプリフォームは、結合に寄与している水ガラスの中に酸化鉄粉末が取り込まれている。
2. 酸化鉄(Fe_3O_4)を含むプリフォームに溶浸させた試料の SiC/マトリックス界面には、SiC から伸びるように Al_4FeSi が存在し、周辺にも多く認められる。 Al_4FeSi は、Fe 濃度が 0.18%以下のマトリックス合金中にはほとんど生成しない²⁹⁾ことから、酸化鉄が還元された後、アルミニウム溶湯中に溶解し、凝固時に金属間化合物化したと考える。
3. 酸化鉄が還元されたということは、溶浸時に界面でテルミット反応が生じ、発熱していたと推定する。
4. 酸化鉄添加プリフォームによる溶浸試料の SiC/マトリックス界面には、数百 nm から数 μm の Al-Si-Mg 系複合酸化物層が存在し、これを介して両者は接着している。この複合酸化物層は単一物質ではなく、数種の複合酸化物の集合体である。
5. 金属酸化物粉末を添加しないで作成したプリフォームによる溶浸試料の SiC/マトリックス界面近傍は、Si が濃化して存在していることから、浸漬前に存在していた水ガラス中の SiO_2 が還元されたと考える。また、Mg を含む組織が多く存在していないことから、主として Al で SiO_2 は還元されたと推定する。
6. 金属酸化物粉末を添加しないで作成したプリフォームによる溶浸試料の SiC/マトリックス界面には、酸化物層が顕著には認められず、直接 Al-Si 合金が SiC に接着している。
7. 酸化鉄の有無にかかわらず、マグネシウムやアルミニウムの窒化物が明確に観察されない。この事実は、直接的にマグネシウム粒子を添加しない場合には、窒化反応が生じていない可能性がある。言い換えると、減圧作用は酸化反応が主体と推定する。

3.6. 本研究による自発浸透機構 (総合考察)

SiC とアルミニウム溶湯の界面で濡れ性が向上し、自発的に溶湯がプリフォーム内に浸透するためには、いわゆる界面活性な状態になって、液相である溶湯との界面エネルギーが低下する必要がある。界面で化学反応が生じることは界面活性状態を得るひとつの手段である。

そこで、本研究の一連の結果および考察から界面の現象を推定することで、水ガラスをバインダーとして成形した SiC プリフォームへのアルミニウム溶湯の自発浸透のメカニズムについてまとめていく。

3.6.1 想定される化学反応

強化粒子 SiC、その表面に酸化物層として、あるいはプリフォームのバインダーとして存在する SiO₂、溶湯には Al、Mg、Si および溶湯表面に不可避に存在する Al₂O₃、これらの 1027K 付近の温度で想定される相互の反応は、以下のとおりである。

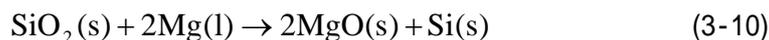
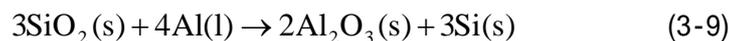
アルミニウム溶湯に Mg が添加されている場合、酸化物生成自由エネルギーの差から、Al₂O₃ が Mg で還元されて(3-14)の反応が生じる¹⁸⁾。



また、(3-8)に示す MgAl₂O₄(スピネル)の生成反応も考えられる¹⁸⁾。



大気中の SiC 表面に必ず存在し、水ガラスの主成分でもある SiO₂ は、Al や Mg と相互に(3-9, 10)の酸化還元反応が生じることが知られている^{18,34,35,36)}。



実際の溶浸・凝固後の界面では、前節の観察結果で示したように SiO₂、Al₂O₃、MgO それぞれの単独相は存在せず、Al-Mg-Si 複合酸化物が存在していることから、(3-7 ~ 10)の反応が相互

に進行していると考えられる。そして、金属酸化物を添加した場合は、いわゆるテルミット反応も加わって、これらの反応を通じて溶湯はSiC粒子を濡らしていき、凝固後は複合酸化物を接着層にしてSiCとAlマトリックスが結合されていくと考える。

3.6.2 金属酸化物を添加しない場合の溶浸機構

以上の想定される相互反応を踏まえて、さらには金属酸化物を含まない状態でも自発浸透することから、モデルを単純にするためにプリフォームに取り込まれた空気を考慮せずにSiC粒子が単独で溶湯に濡れるまでのメカニズムを次のように考えた(Fig. 3-25)。

- (1) SiCが溶湯中に浸漬された直後の各相を示す。SiC表面は自らの酸化物とバインダーに用いた水ガラスによるSiO₂層で覆われている。また、溶湯表面はAl₂O₃層で覆われている。
- (2) 溶湯中のMgがAl₂O₃層に拡散してくると(3-8)の反応でAl₂O₃が分解し、アルミニウム溶湯が直接、SiO₂層に接触する部位が生じ始める。この反応では、溶湯中のMgが界面に到達する速度が律速と考える。
- (3) Al₂O₃の分解が進み、溶湯とSiO₂層の接触面積が増加するに従い、AlによるSiO₂の還元反応が促進され、Siは溶湯内に溶解する。
- (4) SiO₂の還元が進んだ結果、Al溶湯とSiCが接触することになる(4)。しかし、MgとAl₂O₃の反応が不十分な部位、あるいは反応生成物のAl₂O₃の拡散が不十分な部位は、SiC表面に溶湯が到達せず、完全に溶湯に覆われない(5)。

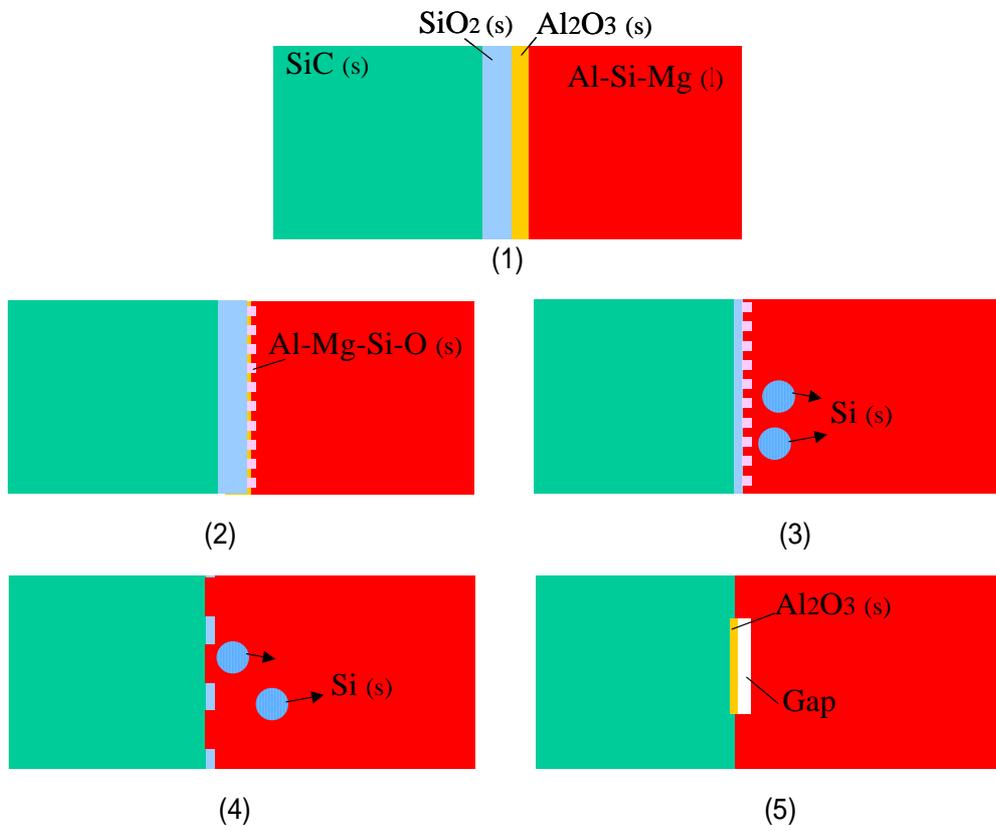


Fig. 3-25 Reaction models at interface between molten aluminum and SiC coated by water glass binder

3.6.3 金属酸化物を添加した場合の溶浸機構

次に、金属酸化物粉末を SiC 表面に添加した場合は、Fig. 3-26の模式図に示す、以下の過程を経て SiC 粒子が溶湯に濡れていくと推定する。

- (1) プリフォームが溶湯中に浸漬された直後の各界面。SiC 表面は XO 粉末の入った SiO_2 層で覆われている。また、溶湯表面は Al_2O_3 層で覆われている。
- (2) Fig. 3-25(2)と同様に、(3-7, 8)の反応で Al_2O_3 が分解し、アルミニウム溶湯が直接、 SiO_2 層に接触し始め、 SiO_2 の還元反応が始まる。ここまでは金属酸化物無添加の場合と同じである。
- (3) SiO_2 層が薄くなり Al と XO が直接接触すると、テルミット反応が開始される。生成物の Al_2O_3 はさらに Mg の作用で、Fig. 3-18で観察されたような Al-Mg-Si 複合酸化物化する。ここで還元された X がアルミニウム溶湯中に溶け込みやすい(混合エンタルピーの絶対値が高い)場合は、X の拡散に対して有利になり、テルミット反応が連鎖的に進行する(Fig. 3-26(3-1))。低い場合は、界面に X が濃化してテルミット反応の連鎖や SiO_2 の還元反応を妨害する(Fig. 3-26(3-2))。
- (4) テルミット反応が連鎖的に進行して界面の温度が上昇していると、 SiO_2 の還元反応性や拡散性も向上して、金属酸化物のない場合よりも以後の反応速度が速いと思われる。
- (5) SiC 表面に残存する SiO_2 が還元され、生成した Si が溶解すると、Fig. 3-18で観察されたような複合酸化物は Al 溶湯に対して濡れると予想され、以後は XO 粉末無添加と同様で SiC は複合酸化物を通じて溶湯に覆われる。

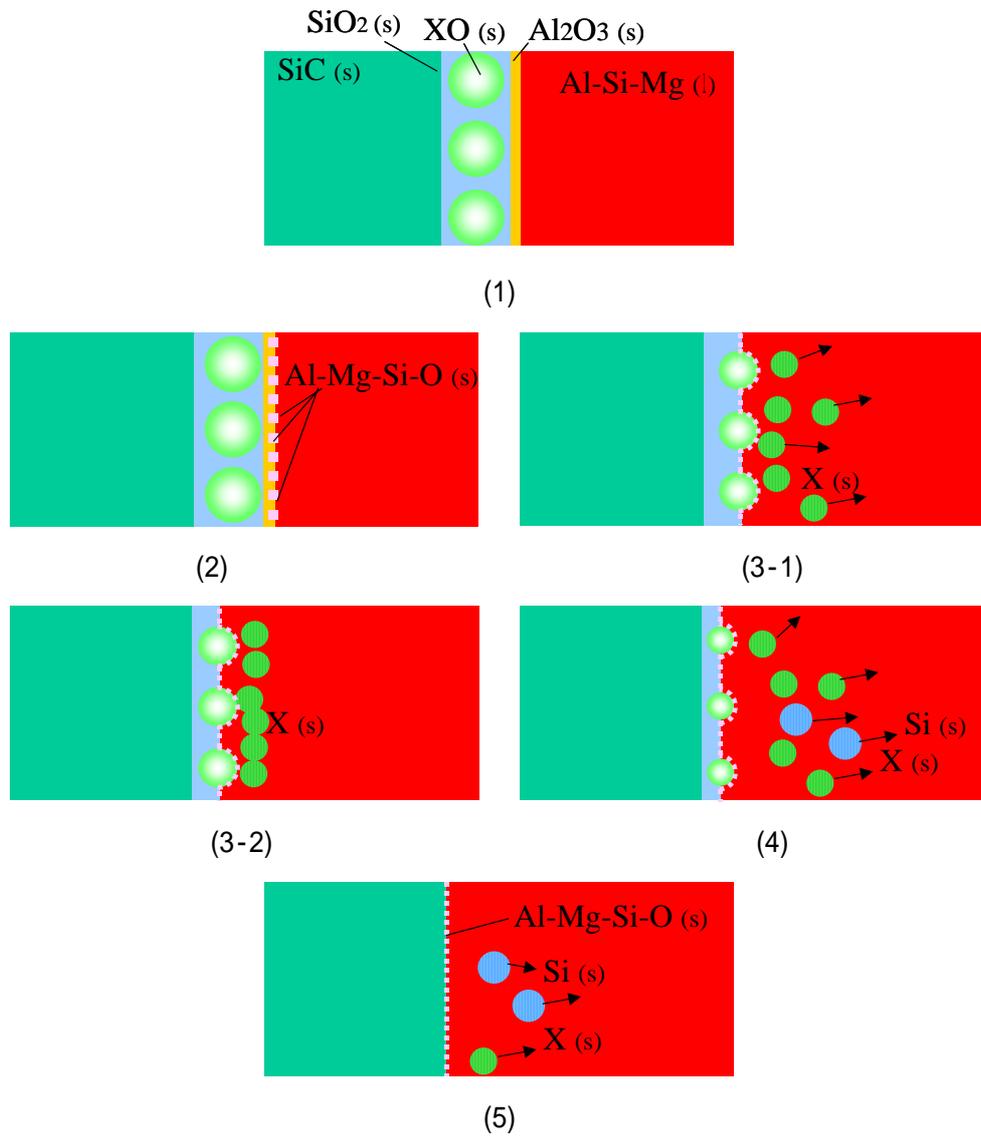


Fig. 3-26 Reaction models at interface between molten aluminum and SiC coated by water glass binder with metal oxide powder

3.6.4 本研究における DRA 製法の自発浸透機構

ここまではプリフォーム中の空気の存在を考慮していないが、溶湯が浸透することは空気の存在をなくす必要がある。この作用の一つは、3.3章で述べてきたように Mg や Al による空気中の酸素、窒素の消費と考える。だが、酸化・窒化反応で完全に大気を消費したとすると、その量に見合う窒化物の存在が確認されなければならないが、本研究の範囲では認められていない。よって、自発浸透の主体は SiC 自体が溶湯に濡れる現象であり、その結果、空気の保持自体が不安定な状態になることで気泡として浮上すること考える。

以上を踏まえて、プリフォームにアルミニウム合金溶湯が自発的に浸透するメカニズムを次のように推定した。

Process 1 プリフォームが溶湯中に浸漬された直後、閉じ込められた空気は、マクロ的にはモル数とボイル・シャルルの法則に基づいた圧力 P_{air} を保持している。それに対して外力として溶湯の密度に応じた圧力 P_{melt} がプリフォームに作用している (Fig. 3-27)。したがって、浸漬直前にプリフォームの温度を溶湯の温度近傍に予熱しておくことは、浸漬後のプリフォーム内圧 (空気のモル数) を低いレベルにするためにも必要な工程である。

Process 2 ミクロレベルにおいて Al_2O_3 皮膜に覆われた溶湯は粒子に対して濡れないので、界面張力の働きで溶湯の浸入を妨げる方向に浸透圧 P_{inf} が存在する (Fig. 3-28)。

Process 3 空気と接触がない領域の Al_2O_3 が溶湯中の Mg により還元され Al-Mg-Si 複合酸化物が生成し、溶湯が SiO_2 や金属酸化物に接触すると、前節で述べたテルミット反応が開始される。しかし、空気と接触している溶湯表面は、Mg による Al_2O_3 還元とプリフォーム内の O_2 による酸化で平衡しながら Al_2O_3 層で覆われている (Fig. 3-29)。

Process 4 SiC 表面の SiO_2 が、溶湯中の Al により還元され Si は溶解、生成物の Al-Mg-Si 複合酸化物が SiC/Al 界面に残る。空気と接触している溶湯表面は、Mg による還元とプリフォーム内の酸素による酸化で平衡しながら Al_2O_3 層で覆われているが、酸素は消費されて分圧 P_{air} は減少していく (Fig. 3-30)。

Process 5 反応生成物である Al-Mg-Si 複合酸化物はアルミニウム溶湯に濡れる物質と推定する。 SiO_2 層にテルミット反応用の金属酸化物が添加されていれば、発熱反応が生じて SiC 表面と溶湯の濡れ性がさらに向上すると思われる。その結果、浸透圧 P_{inf} は溶湯浸透作用すなわち浸漬濡れ状態に移行し始める。一方で温度上昇は反応生成物の拡散を容易にすることにもなり、全体として自発的浸透が急速に進む (Fig. 3-31)。この過程が、3.2章で認めら

れたプリフォームに浸漬後の潜伏期間から溶浸開始に移行するタイミングと推定する。

Process 6 浸漬濡れ状態は維持され、残留気体は溶湯に取り囲まれる方が安定となる。つまり浮力で系外に排出され、溶湯は完全にプリフォーム内に浸透する (Fig. 3-32)。

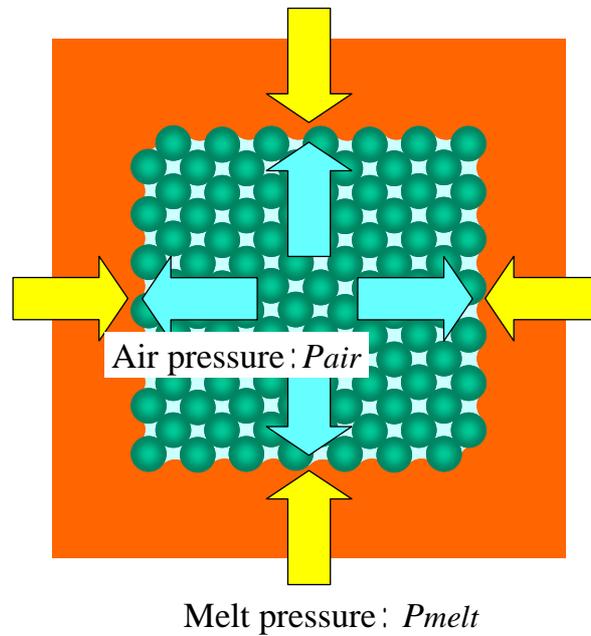


Fig. 3-27 Process 1: Model of preform in melt

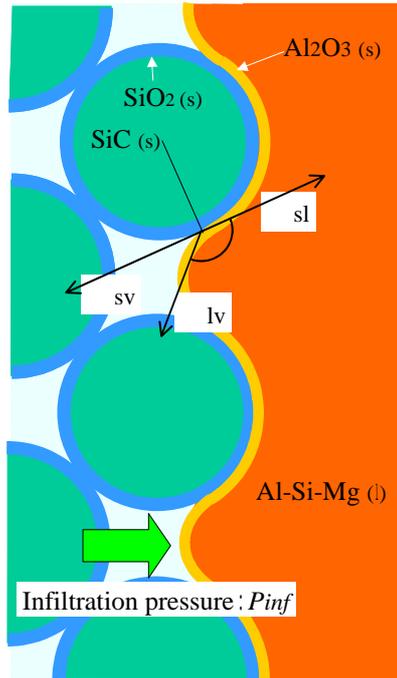


Fig. 3-28 Process 2: Model of interfacial tension between SiC particle and melt

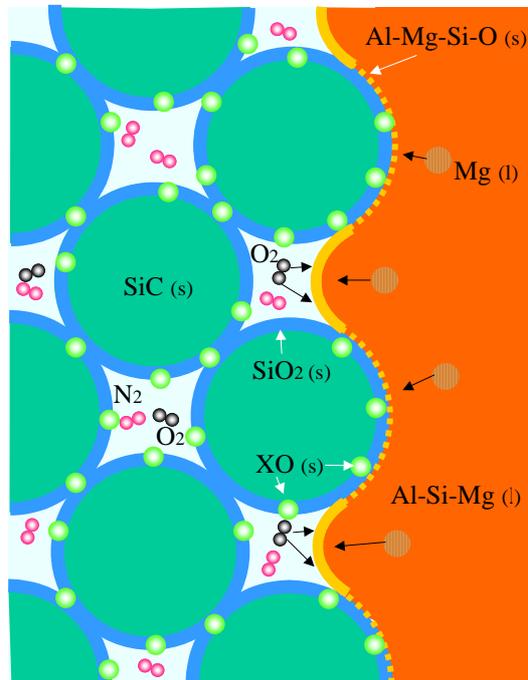


Fig. 3-29 Process 3: Al_2O_3 film on melt surface is reduced by Mg in melt

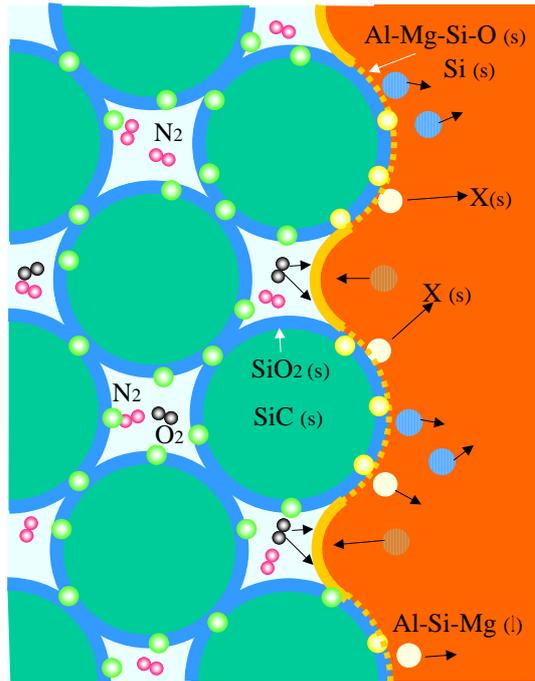


Fig. 3-30 Process 4: Al and Mg in melt are reducing SiO_2 that covers SiC particles

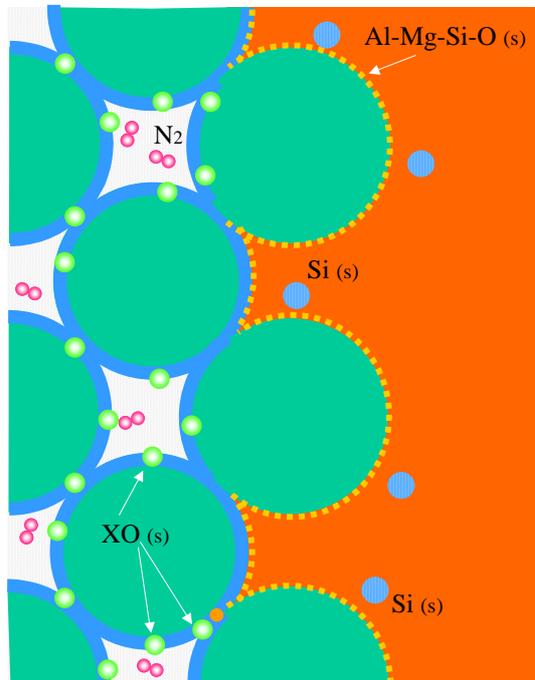


Fig. 3-31 Process 5: After Al_2O_3 film is reduced away, self-infiltration starts rapidly

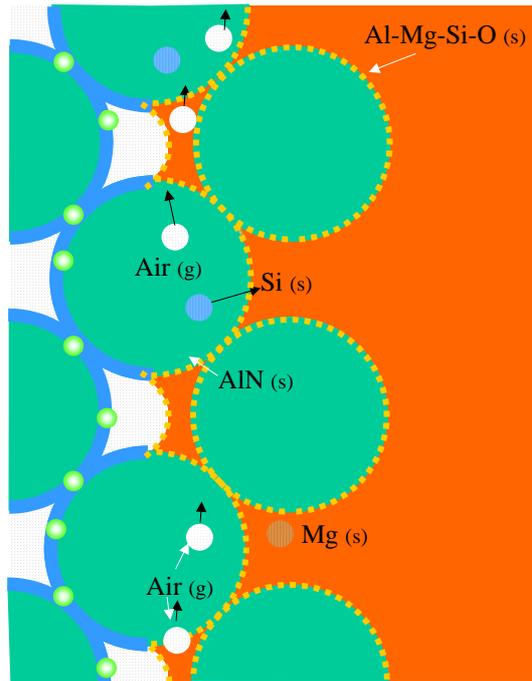


Fig. 3-32 Process 6: Melt soaks into the preform due to good wettability of melt on SiC surface

第3章 参考文献

- 1) M.K.Aghajanian, J.T.Burke, D.R.White, A.S.Nagelberg: 34th International SAMPE Symposium and Exhibition, 34(1989), p. 817-823
- 2) J.T.Burke, M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella: 34th International SAMPE Symposium and Exhibition, 34 (1989), p. 2440-2454
- 3) M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella, J.T.Burke, S.D.Keck: J. Materials Science, 26(1991), p. 447-454
- 4) J.T.Burke, C.C.Yang, S.J.Canino: Trans. AFS, 102(1994), p. 585-591
- 5) W. Köhler: Aluminum, 51(1975), p. 443
- 6) X.M. Xi, L.M. Xiao, X.F. Yang: J. Mater. Res., 11(1996), p. 1037-1044
- 7) Ju.V. Naidich, Ju.N. Chuvashv: Inorganic Metals (USSR), Vol. 5 (1969), p. 2066
- 8) 佐藤健二, 中江秀雄: 軽金属, 41(1991), p. 841-846
- 9) R.S. Haaland: in Fundamental Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of MMC, Indianapolis, M.N.Gungor and P.K.Liaw (eds.), TMS, p. 779-791
- 10) 日本金属学会編: 改訂2版 金属データブック, 丸善, (1984), p. 82-88
- 11) 鑄造技術協会: 第4版 鑄造造型法, (1996), p. 184
- 12) 柳原 健, 中江秀雄: 日本鑄造工学会, 第137回全国講演大会講演概要集, (2000), p. 100
- 13) Z. Kohzuka, S. Yasugi, W. Nakajima, J. Moriyama: DENKI-KAGAKU, (1966), p. 35

-
- 14) T. Iseki, T. Kameda, T. Maruyama: J. Mater. Science, 19(1984), p. 1692-1698
 - 15) L.Salvo, G.L'Esperance, M.Suery, J.G.Legoux: Materials Sci. & Eng., A, A177 (1994), p. 173-183
 - 16) B.C.Pai, S.Ray, K.V.Prabhakar, P.K.Rohatgi: Material Science and Engineering, 24(1976), p. 31-44
 - 17) P.K.Rohatgi, B.C.Pai, S.C.Panda: J. Mater. Science, 14 (1979), p. 2277-2283
 - 18) B.C.Pai, G.Ramani, R.M.Pillai, K.G.Satyanarayana: J. Materials Science, 30(1995), p. 1903-1911
 - 19) J.N. Reding, and M.R. Bothwell: US Patent No.3, 364, 976 Jan. 23(1968)
 - 20) 中江秀雄, 山浦秀樹, 篠原 徹, 山本和弘, 大沢義征: 日本金属学会誌, 52(1988), p. 428-433
 - 21) 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊: 日本金属学会誌, 52(1988), p. 1179-1186
 - 22) 佐藤健二, 中江秀雄: 軽金属, 41(1991), p. 841-846
 - 23) P.B. Maxwell, G.P. Martins, D.L. Olison, G.R. Edwards: Metallurgical Trans. B, 21B(1990), p. 475-485
 - 24) M. K. Aghaajanian, M.A. Rocazella, J. T. Burke, S.D. Keck: J. Mater. Science, 26 (1991), p. 447-454
 - 25) V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos: J. Mater. Science, 22(1987), p. 244-250
 - 26) J.T. Burke, C.C. Yang, S.J. Canino: Trans. AFS, 102(1994), p. 585-591
 - 27) A. Banerji, P.K. Rohatgi, W. Reif: Metallwiss. Technik, 38 (1984), p. 656-661
 - 28) 中江秀雄: 「鑄造工学」, 産業図書(1995), p. 188
 - 29) 軽金属協会 アルミニウム鑄物技術委員会編: 「アルミニウム合金鑄物の実体強さ」, (1986), p. 84
 - 30) A. Munitz, M. Metzger, R. Mehrabian: Metallurgical Trans. A, 10A(1979), p. 1491-1497
 - 31) 渡辺英雄, 斉藤 充: 軽金属, 39(1989), p. 262-268
 - 32) A.D. McLeod, C.M. Gabryel: Metallurgical Trans. A, (1992), 23A, p. 1279-1283
 - 33) H. Ribes, M. Suéry: Scripta Metallurgica, 23(1989), p.705-709
 - 34) A. Ureña, E.E. Martínez, P. Rodrigo, L. Gil: Composites Sci.& Tech., 64(2004), p. 1843-1854
 - 35) 星野和義, 杉山強志, 黒沢達也, H. L. Fraser, 大谷利勝: 鑄造工学, 70(1998), p. 1-6
 - 36) 辻川正人, 須田 貢, 日野 実, 川本 信: 鑄造工学, 69(1997), p. 16-20

第4章 テルミット反応に使用する金属酸化物と浸透率の関係

4.1. 緒言

本章では実用化を意識して、テルミット反応による局部加熱作用を活用した自発浸透法による大型試験片の作成を試みる。

これまでの実績では、得られた DRA の大きさは、直径約 50mm 高さ約 30mm のプリフォーム相当と実用レベルではなかった。また、SiC の粒子径は平均 450 μm で、第 6 章で述べるように、材質的に優れた DRA とするためには、より細かい強化粒子であることが望ましい。すなわち、より狭い隙間から溶湯を浸透させる条件を得る必要がある。

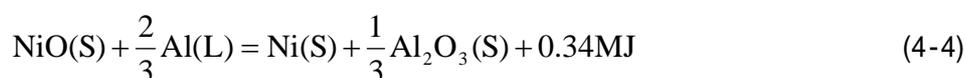
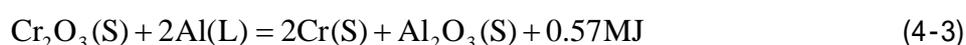
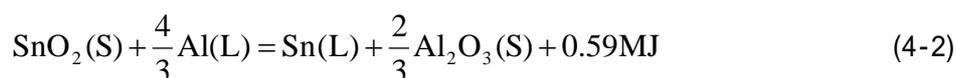
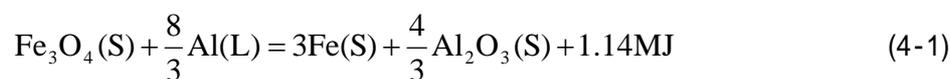
そこで平均粒子径 58 μm の SiC 粒子を使って一定体積の直方体プリフォームに、添加する金属酸化物の種類を変化させ、浸透率との関係を明らかにする。そして、ここまでの実験結果と合わせて本研究法による DRA の製作条件を明らかにすることを目的に、実験を行った。

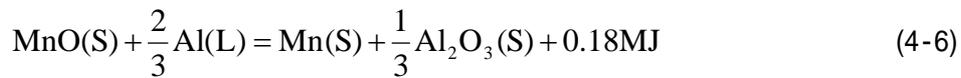
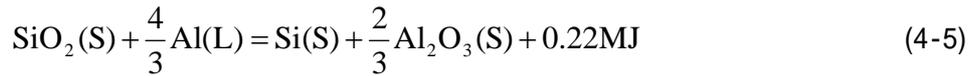
4.2. 実験方法

(1) 供試材

SiC 粒子は#240(平均粒径 58 μm)の粉末で、溶浸させるアルミニウム合金は Al-12%Si-3%Mg を目標組成とした。また、プリフォームを成形するためのバインダーには鋳物用 CO₂ 砂型造型に使用される水ガラス(ケイ酸ソーダ:JIS 規格2号相当)である。添加する金属酸化物には四三酸化鉄粉末(Fe₃O₄)以外にも酸化物粉末である酸化ニッケル(NiO)、酸化クロム(Cr₂O₃)、酸化錫(SnO₂)および酸化マンガン(MnO)を選定した。

それぞれの酸化物のアルミニウムによるテルミット反応式と 1073K における発熱量は、モル比熱と標準生成エネルギー¹⁾から求めると次式である。





(2) 実験手順

実験の手順を以下に示す。それぞれの混合量については、後述の各実験条件によって設定し、全ての条件で2個のプリフォームを作製し、2回の溶浸実験を行った。実験手順は以下の通りである。

500ml のポットミルに水ガラス 100ml、酸化物粉末 60g および水 200ml を入れ、直径 10mm のアルミナボールを用いてボールミルで 21.6ks の攪拌を行い、混合液を作製する。酸化物の添加量は SiC 粉末 100g に対して 1.0g である。

SiC 粒子 100g に対して酸化物添加量が 1.0g 相当になる混合溶液 5ml を加え、万能混合攪拌機で 180s の混練を行う。

混練後、Fig. 4-1 に示す型につき固め、CO₂ ガスを通気させてプリフォームを硬化させる。プリフォーム形状は 100 × 60 × 30mm の直方体とした (Fig. 3-1)。

造型したプリフォームは乾燥炉で 363K × 43.2ks の乾燥を行い、1073K × 7.2ks 保持して水ガラス内の結晶水を取り除く。その後、溶湯浸漬時の熱衝撃による割れを防止する為に 873K まで温度を下げて保持した。

アルミニウム合金溶湯は黒鉛坩堝内で目標成分に溶解し、水素ガスと介在物除去を目的に、アルゴンガスのバブリングを約 1.8ks 行った後に、1073K で保持する。

873K に保持したプリフォームを溶湯に浮かべ、その上にセラミックフォームフィルターを置き、さらに押さえ治具でプリフォームを溶湯内に完全に浸漬し、5.4ks 保持する。その模式図を Fig. 4-3 に示す。保持後、バブリングを行う場合には溶湯中にランスを挿入しアルゴンガスを吹込みながら所定の時間保持する。

その後、プリフォームを溶湯内から取り出し、銅板の上のにせ冷却・凝固させた後、湿式切断機にダイヤモンドホイールを使用して1辺が 30mm の側面を半分に切断し、断面の非溶湯浸透領域の面積(S)を画像解析により測定して(2-12)式に従い浸透率(A)を測定した。

$$A(\%) = \left(1 - \frac{S(\text{mm}^2)}{100 \times 60} \right) \times 100 \quad (4-7)$$

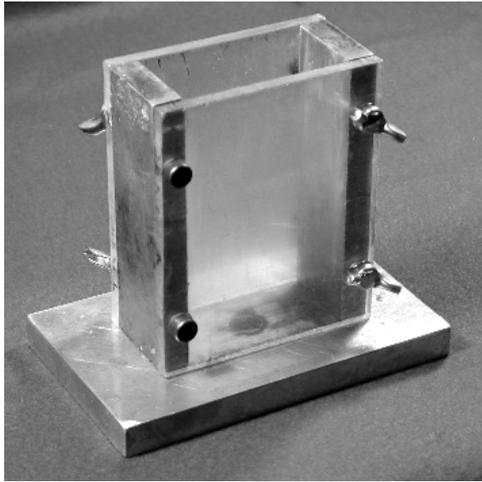


Fig. 4-1 Mold for preforme (100 × 60 × 30mm)

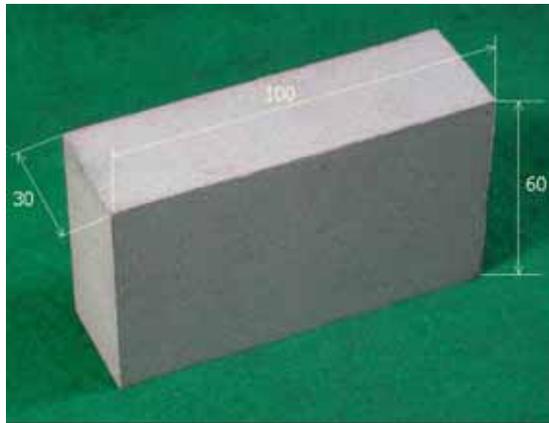


Fig. 4-2 Photograph of SiC preform

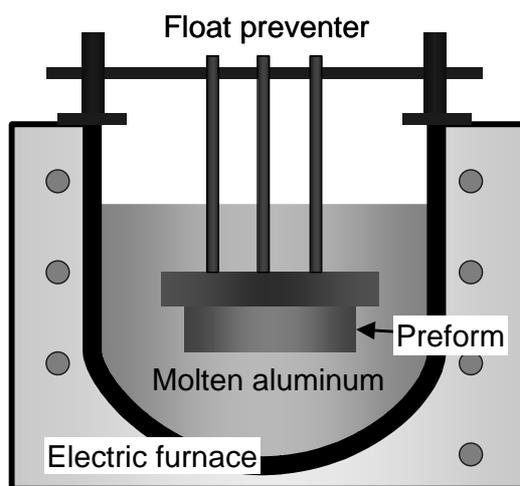


Fig. 4-3 Schematic drawing of infiltration experiment

(3) アルゴンガスバブリングの効果

溶浸時にテルミット反応や減圧作用が発生しているとすれば、必ず酸化物と窒化物が生成する。溶浸後のこれらは介在物の一種とも考えられ、これが浸透率に影響している可能性も考えられる。そこで、アルミニウム溶湯中に懸濁している介在物の除去をする方法として一般に知られているアルゴンガスバブリング²⁾をすることで、浸透率の向上効果を狙った。

実際の実験条件は、(3)の実験で得られた結果を基に、酸化物はNiO粉末をSiC粒子100gに対して1.0gまたは2.0g添加として行った。混合液は前の実験と同様にSiC粉末100gに対してそれぞれ1.67mlおよび3.33mlを添加して造型した。保持時間は1.8ksとし、バブリングをする場合は、プリフォーム浸漬完了後から行った。溶湯温度は1073Kである。

4.3. 結果

(1) 添加酸化物の複合化への影響

各種金属酸化物粉を添加した実験で、プリフォーム浸漬前後の溶湯成分値(発光分光分析による)をTable 4-1に示す。浸漬後でもSiやそれぞれの金属元素濃度は変化はしなかつたが、わずかな上昇で、Mgは酸化クロム添加の場合を除いて、減少傾向にあった。発光分光分析の分析精度の観点から、酸化クロムの添加によるMgの増加は分析誤差と考える。

浸透率の結果をおよびFig. 4-4に示す。の各写真は得られた試料の切断面で、濃灰色の領域が未浸透部になる。試料、およびには複合化が完了した部位にき裂が観察された。このき裂は、手込めによるプリフォーム成形時の充填むらに起因すると考える。

酸化クロムの添加(試料と)は、他の条件と比較しても明らかに溶浸性が劣っており、酸化ニッケルの添加(試料と)が比較的良好な浸透率を示した。注目すべきは、酸化物粉末を添加しなかった試料とが最も高い浸透率を示したことである。

Table 4-1 Chemical compositions of melts (%)

Added oxide in the preforms	Sampling timing	Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)	Ti (%)	Zn (%)	Zr (%)
Fe ₃ O ₄	Before dipping	11.3	3.05	0.16	0.02	0.02	Tr.	Tr.	0.08	0.01	Tr.
	After dipping	11.7	3.10	0.17	0.02	0.02	0.01	Tr.	0.08	0.01	0.01
NiO	Before dipping	12.6	3.06	0.16	0.01	0.02	0.01	Tr.	0.06	0.01	Tr.
	After dipping	13.0	3.11	0.17	0.01	0.02	0.02	Tr.	0.06	0.01	0.01
SnO ₂	Before dipping	11.4	3.01	0.16	0.02	0.02	Tr.	Tr.	0.08	0.01	0.01
	After dipping	11.8	2.96	0.18	0.02	0.02	Tr.	Tr.	0.08	0.01	0.01
Cr ₂ O ₃	Before dipping	10.7	3.12	0.15	0.02	0.02	Tr.	Tr.	0.07	0.01	0.01
	After dipping	10.7	3.24	0.15	0.02	0.02	Tr.	0.01	0.07	0.01	0.01
MnO	Before dipping	11.1	3.08	0.15	0.02	0.02	Tr.	Tr.	0.08	0.01	0.01
	After dipping	11.4	2.99	0.16	0.02	0.02	Tr.	Tr.	0.08	0.01	0.01
Nothing	Before dipping	11.5	2.81	0.17	0.02	0.02	0.01	Tr.	0.08	0.01	0.01
	After dipping	11.6	2.71	0.18	0.02	0.02	0.01	Tr.	0.08	0.01	0.01

Table 4-2 Cross section photos and results of infiltration

Specimen No.				
Added oxide	Fe ₃ O ₄		NiO	
Preform weight (g)	325.5	322.3	313.7	328.9
Cross section				
Infiltration ratio (%)	70.1	75.1	92.4	89.5
Specimen No.				
Added oxide	SnO ₂		Cr ₂ O ₃	
Preform weight (g)	318.1	315.8	325.2	325.1
Cross section				
Infiltration ratio (%)	72.7	81.3	52.6	51.4
Specimen No.				
Added oxide	MnO		No addition	
Preform weight (g)	322.5	325.0	326.0	326.3
Cross section				
Infiltration ratio (%)	82.3	78.8	97.4	97.6

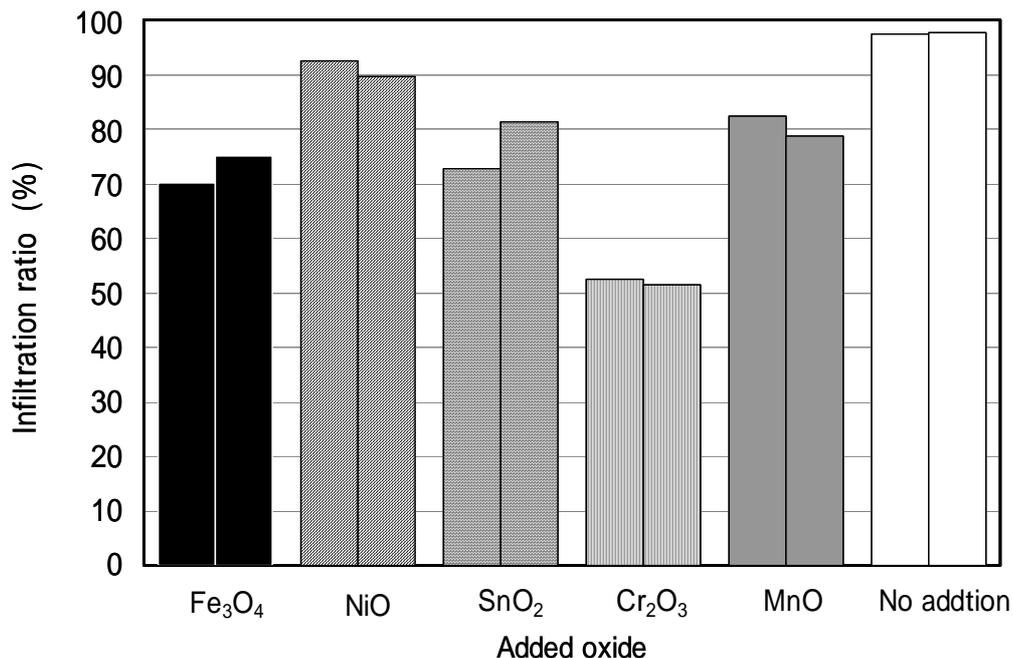


Fig. 4-4 Effect of added oxide for infiltration ratio

(2) 浸透率に対するアルゴンバブリングの影響

NiO 粉末を添加したプリフォームにおける溶浸に対するアルゴンバブリングの効果を確認した実験結果をTable 4-3とFig. 4-5に示す。NiOの添加量を2水準で実験を行ったが、明らかにどちらもバブリングによる浸透率向上が認められ、改善効果という点ではSiC100gあたりNiO2.0gの場合が顕著であった。しかし、1.0g添加の方が高い浸透率となっている。

この実験で得られた浸透率99.5%の試料の断面をFig. 4-6に示す。図中の矢印の部位にわずかに未浸透部位が存在するが、これは凝固時の収縮により生じたものと考えられる。そこで、NiO 添加とアルゴンバブリングの組み合わせで、ほぼ完全な大気雰囲気下における自発浸透DRAを得たと考える。

Table 4-3 Chemical compositions of the melts for the bubbling tests (%)

Melt No.	Sampling timing	Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)	Ti (%)	Zn (%)	Zr (%)
	Ar bubbling	12.6	3.06	0.16	0.01	0.02	0.01	Tr.	0.06	0.01	Tr.
		13.0	3.11	0.17	0.01	0.02	0.02	Tr.	0.06	0.01	0.01
	Without Ar bubbling	11.9	2.92	0.15	0.01	0.01	0.01	Tr.	0.06	Tr.	Tr.
		12.1	2.88	0.15	0.01	0.02	0.02	Tr.	0.06	Tr.	Tr.

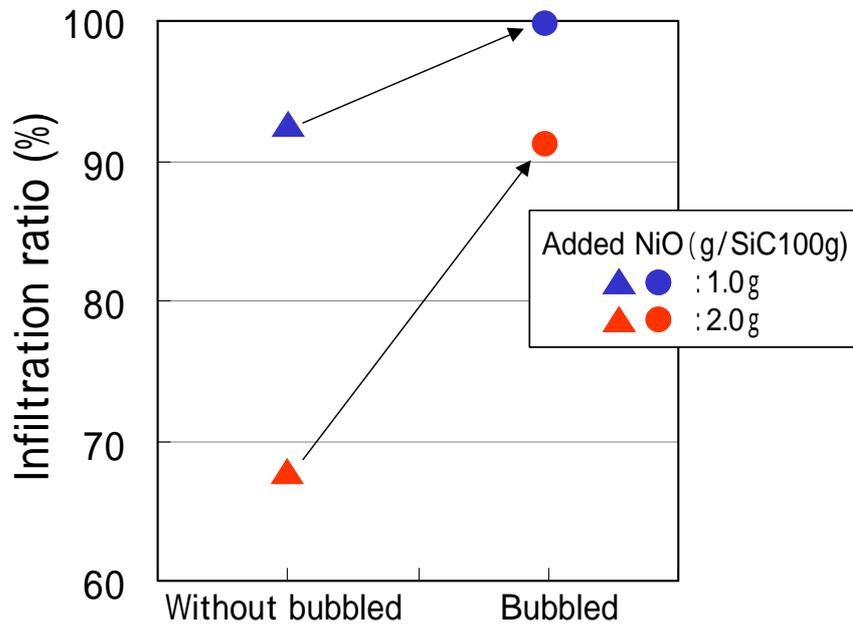


Fig. 4-5 Influence of Ar bubbling on infiltration ratio for preforms with NiO powder



Fig. 4-6 Cross section of preform with NiO powder and Ar bubbling process. (infiltration ratio: 99.5%)

4.4. 考察

(1) 金属酸化物の種類と添加の有無について

本自発浸透法の原理は、添加した酸化物とアルミニウム溶湯とのテルミット反応による反応熱を利用した濡れ性の改善と考えた。そこで酸化物の種類による自発浸透性の違いを求めて実験を行ったが、酸化物粉末を添加しない場合にも溶湯は自発浸透することが明確となった。この現象は、3.3から3.4章で述べたマグネシウムと空気の反応によるプリフォーム内の減圧が自発浸透の駆動力になることを示していると考えられる。一方で3.2章の結果や NiO 添加の条件で、ほぼ完全な浸透状態を得ることができたことから、テルミット反応の作用を一義的に検討するとし、まずは添加した金属酸化物の違いについて考えてみる。

実験時の溶湯温度である 1073K におけるテルミット反応熱と浸透率の関係を、添加酸化物 1mol 当たりと 1g 当たりで比較した図がそれぞれ Fig. 4-7 と Fig. 4-8 である。本実験では金属酸化物の添加量を SiC 100g あたり 1.0g と質量一定にしているため、酸化ニッケルは 1mol 当たりの発熱量は酸化クロムに比べると少ないが、単位質量あたりでは逆転する。そしていずれの指標でも酸化鉄の発熱量が最も大きい。今回の実験結果においては浸透率との間に明確な相関は認められなかった。したがって、発熱量の大小以外に浸透率の優劣に影響する因子の存在が考えられる。これについては次のように考察する。

それぞれの金属酸化物が溶湯であるアルミニウムや成分中のマグネシウムに還元されてテルミット反応を生じた際に、還元された金属 X が反応部位から拡散していかない限り局部的に濃度が上がり、以後の還元反応を抑制してしまう。つまり、テルミット反応が連鎖的に進むためには、還元金属 X が界面から速やかに移動することが必要条件であると考えられる。ゆえに液体金属中で他の金属元素が移動するためには、その成分が溶解することが第一段階と考えた。

そこで、今回の実験で用いた金属酸化物の還元元素である、Fe、Ni、Sn、Cr、Mn の 1073K におけるアルミニウム溶湯中の溶解度を Al-X 二元系状態図³⁾から求め、浸透率との関係を整理してみた。なお、無添加の条件は SiC 表面にバインダーとした水ガラスから形成されたシリカ (SiO₂) 層でコーティングされていることから Si の溶解度としているが、金属酸化物を添加した条件でもシリカ層は存在していること、および溶湯中にも 7% の濃度で既に存在していることに注意しなくてはならない。また、Sn の融点は 505K で実験温度では液相を呈しているため、他の元素と同列に比較することはできないが、後述のように Al 溶湯中でも混じりあわないことから、溶解度を 0 としてプロットした。

その結果、Fig. 4-9 に示すように還元後の溶解度が大きい元素ほど、溶湯の浸透率が高いと

いう規則性を持っていることが判明した。すなわち、溶解度の低い Cr や Fe は浸透率が低い。これは界面に濃化しやすく、テルミット反応が連鎖的に進まなかった可能性が高い。Si の場合は溶解度において有利な条件となり得るが、絶対的な量が多いために、条件によっては SiO₂ の還元が進まない可能性がある。なお、Sn はアルミニウムよりも融点が低いので 1027K では完全な液体で存在するはずであるが、本実験での浸透率はよくても 81% で、NiO や無添加(SiO₂)に劣っていた。

さらに還元された溶質元素のアルミニウム溶湯中への溶解の容易さ、つまり溶解に伴う混合自由エネルギー変化で比較してみる。熱力学関数で表現すると、混合自由エネルギー変化は(4-8)のように原子間結合の強さを示す混合エンタルピー項と無秩序さを示す混合エントロピー項に分けられる。

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (4-8)$$

ここで想定している溶質原子と液体金属 Al の原子半径に大きな差がないので、溶質原子は置換型で溶解すると仮定し、この場合は正則溶液に近似して取り扱うことができる。すなわち、混合エンタルピーの比較でエネルギー変化の比較が可能である⁴⁾。そして成分 A と B がの濃度 x_A と x_B で混合することで生じる混合エンタルピーは、相互作用パラメータ ϵ_{AB} と濃度の積で表されることから、Al-X系の液相における ϵ_{AB} を比較すれば、Al 溶湯中への溶質原子溶解による自由エネルギー変化の大小、つまり溶け込み易さが比較できる⁵⁾。

Fig. 4-10は Niessen らによってまとめられた ϵ_{AB} の推定値を周期表の順番で示した図である⁵⁾。

$\epsilon_{AB} < 0$ が溶け込みやすい状態で、今回の実験で用いた金属酸化物で ϵ_{AB} を比較すると Ni<Mn<Fe<Cr<Si<0<Sn の順で、Fig. 4-4の結果に示す浸透率の順序と Sn を除いて一致し、4つの遷移元素の ϵ_{AB} の大小関係は、先ほどの溶解度さらには浸透率との関係(Fig. 4-9)と矛盾しない。SnO₂ の結果が ϵ_{AB} の順序から外れた理由は、少なくとも液体金属で溶湯中に存在していたことから、溶解しなくてもある程度は界面から移動可能であったため、還元反応が進行したものと考える。しかし、アルミニウム溶湯中の Sn の活量は Raoult の法則に対して高くなる¹⁾ため界面近傍で見かけの濃度が高くなる傾向が強いことと、Sn の原子量が 118.7 と本実験で使用した酸化物中で最も大きいこと、物理的に移動しにくいことなどが原因で連鎖的な反応継続には至らなかったと推定する。

以上のように溶解度、相互作用パラメータ ϵ_{AB} と自発浸透率の関係から、還元された金属の拡

散の程度を推定したが、さらにアルミニウム溶湯中の溶質元素の拡散係数からも検証することが望ましい。残念ながらそれぞれの数値データが収集できていないため、これ以上の検証ができないが、自発浸透にテルミット反応を利用するためには、還元後の溶質元素となる金属の挙動に注目すべきである。

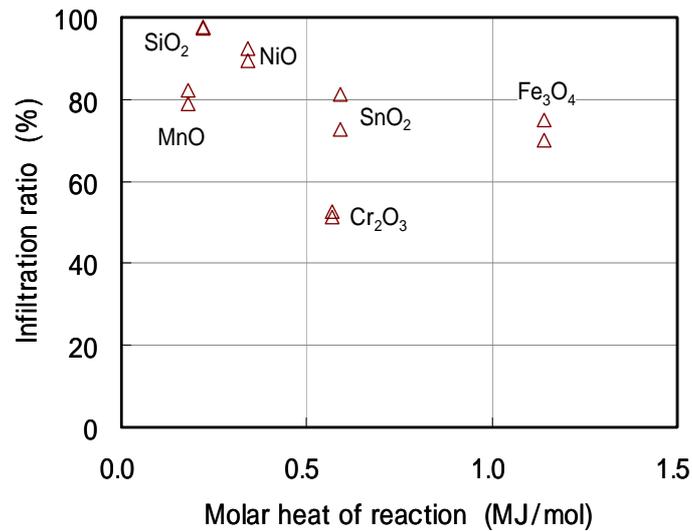


Fig. 4-7 Influence of oxide metals on infiltration ratio plotted using molar heat of reaction at 1073K

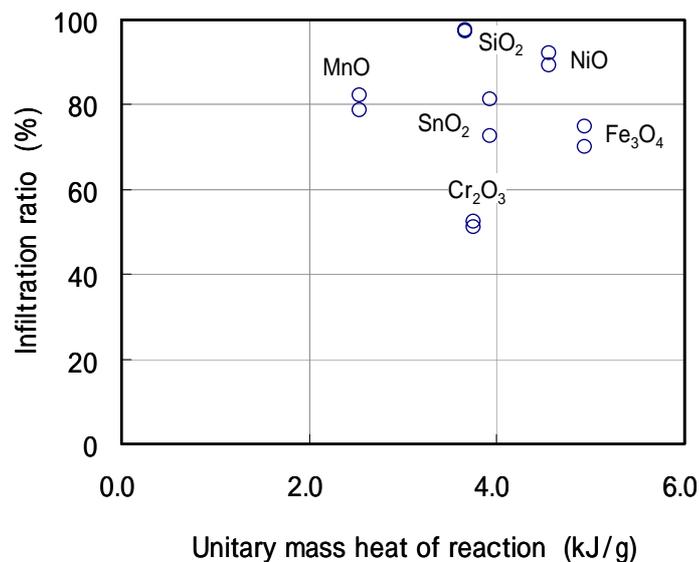


Fig. 4-8 Influence of oxide metals on infiltration ratio plotted using unitary mass heat of reaction at 1073K

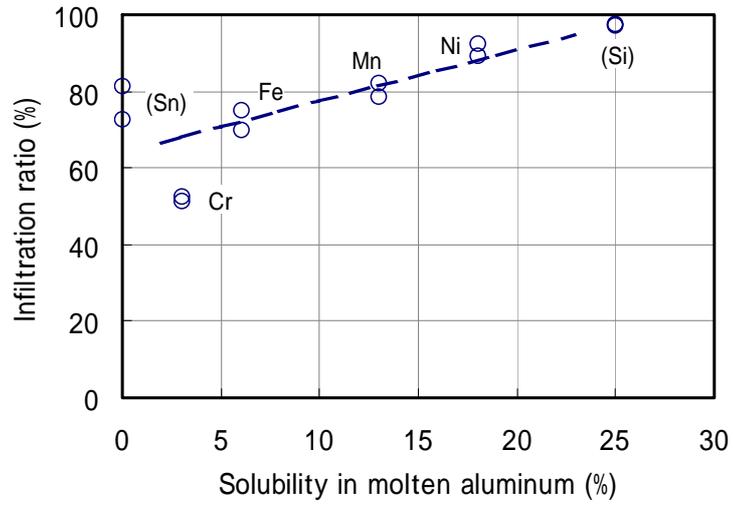


Fig. 4-9 Relationship between infiltration ratio into SiC perform and solubility of solute metals in molten aluminum at 1073K

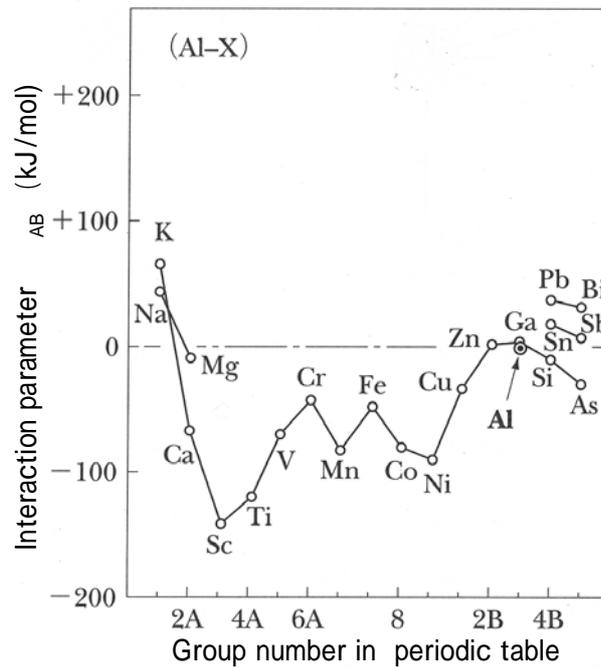


Fig. 4-10 Estimated values of interaction parameter for enthalpy of mixing in Al-X system ⁵⁾

(2) アルゴンバブリングとテルミット反応の効果

Table 4-2の結果では、金属酸化物を添加しない条件が最も高い浸透率であったが、最終的には SiC100g 当たり 1.0g の NiO を添加し、かつ浸漬中にアルゴンガスをバブリングした条件が、ほぼ完全な 99.5% の浸透率となった。Fig. 4-5からもバブリングの効果は明らかである。この理由については、次のように考えた。

前述のようにテルミット反応で還元された溶質金属が速やかに拡散しなければ以後の反応が抑えられる。言い換えれば、何らかの外力で拡散を促すことが有効であることは想像がつく。つまり、アルゴンバブリングは、溶湯に振動を与えて溶質元素の拡散に貢献していると考えた。さらには、浸透に至る一連の反応においては還元金属のみならず MgO、Al₂O₃、AlN の反応生成物が存在する。アルゴンガスバブリングはこのような酸化物と窒化物の浮上分離を促す効果もあることが知られており²⁾、溶湯がプリフォーム中に浸透する際の妨げになる恐れがあるこのような介在物を除去し、自発浸透法に対して有効に働いた可能性もある。

また、各種化学反応や溶質、介在物の拡散は、一般に温度に対して指数関数的に速度が上がる事が知られている。つまり、本研究の溶湯浸透についても温度が高いことは有利と考えられ、大きな反応熱を発生するテルミット反応は、当初の狙いどおり有効であるはずである。よって、バブリングの攪拌作用で効率よくテルミット反応の連鎖が生じた条件において、完全な自発浸透条件が達成されると考える。

4.5. 結言

テルミット反応を利用した自発浸透実験に際し、プリフォームに添加する金属酸化物の種類を変えて溶湯浸透率を比較してみたところ以下の結果となり、その理由を次のように推定した。

1. 1073K の溶湯中にプリフォームを 5.4ks 浸漬した場合において、高い浸透率を得た添加酸化物は、反応熱が最も高い酸化鉄ではなく酸化ニッケルであった。さらには金属酸化物を添加しない条件でも自発的浸透は発現した。よって、テルミット反応自体はアルミニウム溶湯の自発浸透に有効と考えるが、その効果は発熱量で一義的に決まるものではない。
2. アルゴンガスで溶湯をバブリングすると浸透率を向上させる効果がある。これは、テルミット反応を連鎖させるためには生じた還元元素や酸化物が反応部位から拡散させる必要があり、これを促進させる作用があるためと考える。
3. アルミニウム溶湯に対するテルミット反応後の還元元素の溶解度および混合エンタルピー

と浸透率に相関が認められた。これも上述の理由と同様に、反応後の生成物の拡散性に
関係していると推定する。

これまでの実験結果と考察から、自発浸透法による SiC 粒子分散型 DRA 製造の必要条件をま
とめると次のようになる。

1. プリフォームのバインダーとして水ガラスを採用したが、これは粒子と溶湯との反応にも必
要なコーティングである。
2. テルミット反応用に混合する金属酸化物粉は、実用的には NiO が最適と考える。
3. プリフォーム内の減圧も自発的浸透には必要な作用であり、大気中で溶解している溶湯
を浸透させるためには、減圧力を生じさせ、浸漬中のプリフォームを外気から完全に切り離
さなければならぬ。
4. 各種界面の反応で生成される還元された金属は速やかに界面から離脱してマトリクス
になる溶湯中に拡散する必要がある。そこで、溶湯に攪拌や不活性ガスのバブリングなど
を行うことで、安定して自発的な浸透を促すことが可能になる。

第4章 参考文献

- 1) 日本金属学会編:「改訂2版 金属データブック」, 丸善, (1984), p. 82-88
- 2) 例えば軽金属協会編:「新版アルミニウム技術便覧」, (1996), p. 352
- 3) T.B.Massalski edited: “Binary Alloy Phase Diagrams” 2nd edition, ASM, (1990)
- 4) 萬谷志郎:江島辰彦編,「講座・現代の金属学,製錬編4,冶金物理化学」,日本金属学会,
(1982), p. 92-95
- 5) 西澤泰二:「講座・現代の金属学,材料編2,ミクロ組織の熱力学」,日本金属学会, (2005), p.
49-57

第5章 部分複合材料の製法

5.1. 緒言

前章では大型試験片を用い、テルミット反応と減圧効果によるプリフォームへのアルミニウム溶湯の自発的浸透メカニズムを推定することを目的に実験を行い、仮説を述べてきた。その中の3.3章で述べた Reding らの製法¹⁾の応用は、特定の部位のみを SiC で複合化させる製法として応用可能と考えられる。すなわち、SiC とマグネシウム混合粉をアルミニウムケースに封入して鋳型内に固定し、注湯・保持すれば、容易に部分複合化された材料を得ることが可能と想像される。

そこで、本章では、SiC 粒子に混合するマグネシウム添加粒子の形態や減圧を保持するアルミニウム容器の表面状態を変化させて、減圧効果による部分複合化の可能性を迫る。なお、以後において、「非溶湯浸透領域」とは溶湯浸透を生じていない SiC 粒子が存在する部位であり、複合部切断時等に SiC が抜け落ちて空隙となる領域を指し、また、「非複合化領域」とは SiC の存在しない母合金の部位を指す。

5.2. 実験方法

(1) 供試材

SiC 粒子を封入する容器には、市販の工業用純 Al 製、0.5mm 厚、17 × 40mm のアルミニウム容器を使用し、またその蓋には同厚の 18.5 × 40mm のアルミキャップを高さ 10mm 程度に切断して使用した。これは従来のアルミ箔方式では表面状態や形状を一定にすることが困難であることによる。

購入時の容器と蓋はアルマイト処理が施されて、表面は厚い酸化皮膜 (Al_2O_3) で覆われており、溶湯の熱で容器が溶解しても、強固な酸化皮膜は残存してしまう。そこで、スチール製ワイヤーブラシ、ガラスプラストで研磨、または後述する化学溶液でアルマイト層を除去した。購入時のアルミ容器、ワイヤーブラシで研磨した容器および蓋形状に切断した容器の写真を Fig. 5-1 に示す。

化学的なアルマイト層の除去には、リン酸 70ml、硫酸 25ml および硝酸 5ml を混合した混酸を 363 ~ 373K に加熱して用いた。この混酸溶液中にアルミ容器を約 60s 浸し、その後水道水で洗浄してからアセトン溶液中で 60s 超音波洗浄を行い、腐食生成物を除去、取り出して乾燥して実験に用いた。

マトリックスには市販の AC4CH 合金、強化材は SiC 平均粒径 58 μm を使用した。添加した Mg には、切粉状 Mg (純度 99.8% 以上、平均粒径約 0.6mm) と粉末状 Mg (平均粒径約 150 μm)、

また、平板状 Mg は純度 99.9%、板厚 0.3mm のものを用いた。切粉または粉末状 Mg を使用する場合には SiC 粒子と十分に混合して使用し、また、平板状 Mg については容器壁面に沿って一周配置して使用した (Fig. 5-2)。

(2) 試料作製

試料作製手順を以下に示す。

SiC 粒子の乾燥を目的にアルミナ坩堝内に入れて電気炉内 393K で3時間保持する。

切粉または粉末状 Mg を添加する場合は、2% 添加し、乾燥した SiC 粒子と十分に攪拌する。

また、平板状 Mg を添加する場合は、アルミニウム容器の内壁面一周に配置する。

SiC 粉末及び Mg 切粉または SiC 粉末のみを容器に入れ、50 回程度のタッピングを行って粒子を充填し、さらに粒子を加えタッピングを行う。

容器に同材質の蓋をかぶせる。

あらかじめ塗型をした金型 (Fig.5-3) をポット炉内で 673K に加熱後、炉外に取り出し、その凹部に容器を立てて置き、金型の蓋を乗せる。

Fig. 5-4に示すように 923K で溶解した AC4CH を金型蓋の穴部より注ぎ、金型をポット炉内に戻し 923K で保持する。

容器が鑄込まれた溶湯で溶解され、SiC 粒子間に溶湯が浸透していく。

ポット炉内で2時間保持後、金型ごと取り出し、低部のみ水中に浸漬し冷却・凝固させる。

金型内部より試料を取り出し、複合部をダイヤモンドホイール湿式切断機で円筒縦方向に切断し、複合化状態を確認する。

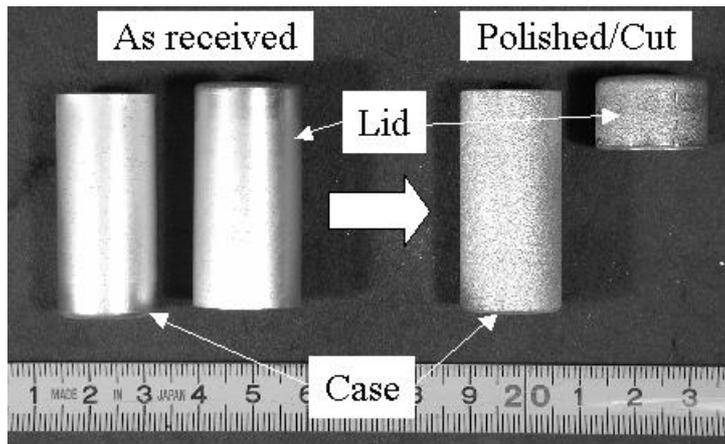


Fig. 5-1 Photographs of aluminum cases as received (left), polished and cut cases (right)

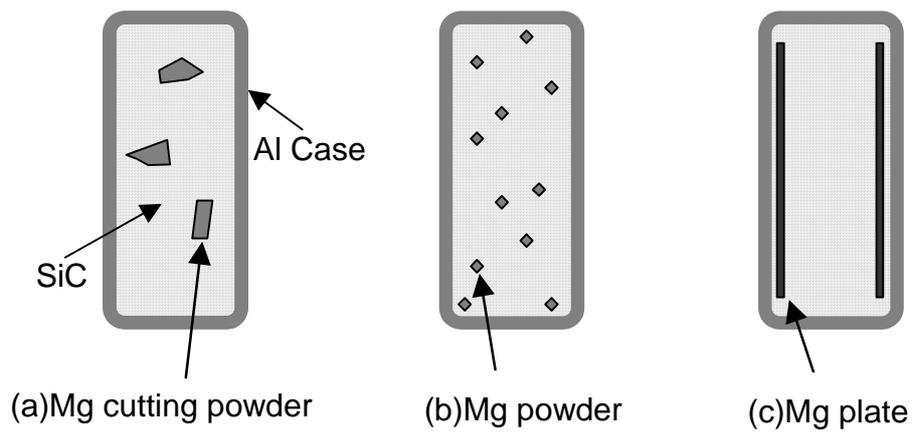
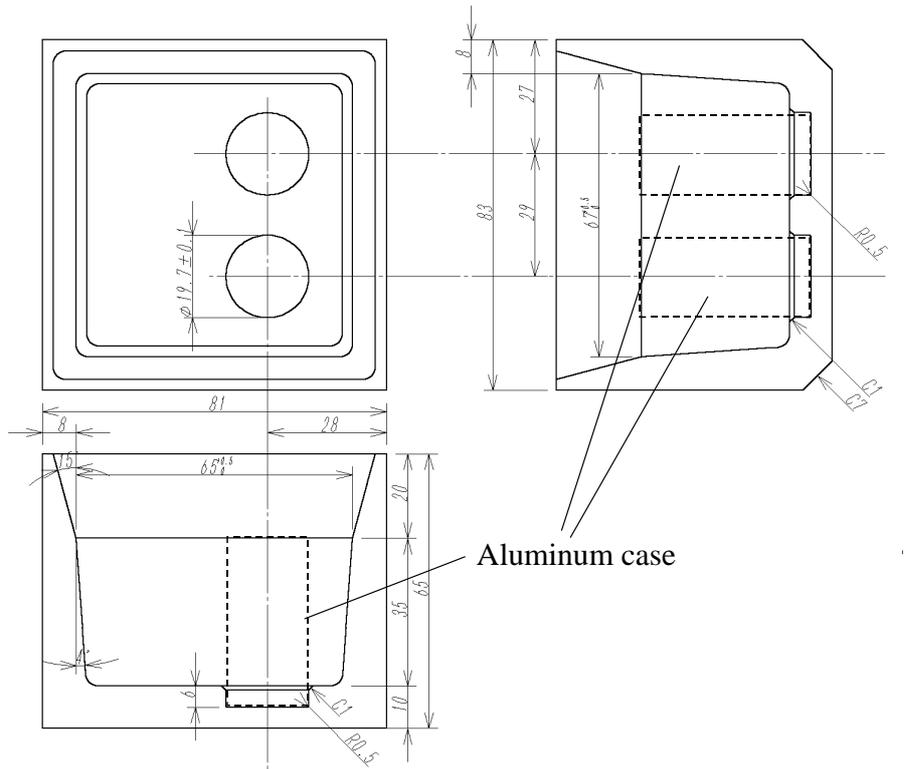
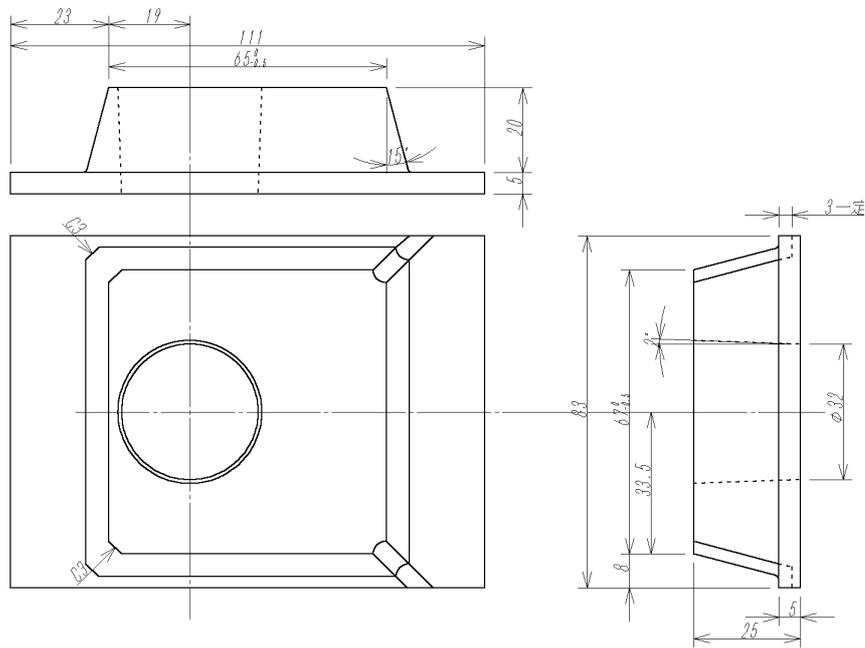


Fig. 5-2 Schematic drawings of ways of magnesium addition



Die



Lid

Fig.5-3 Geometry of experimental permanent mold and lid for partial DRA production

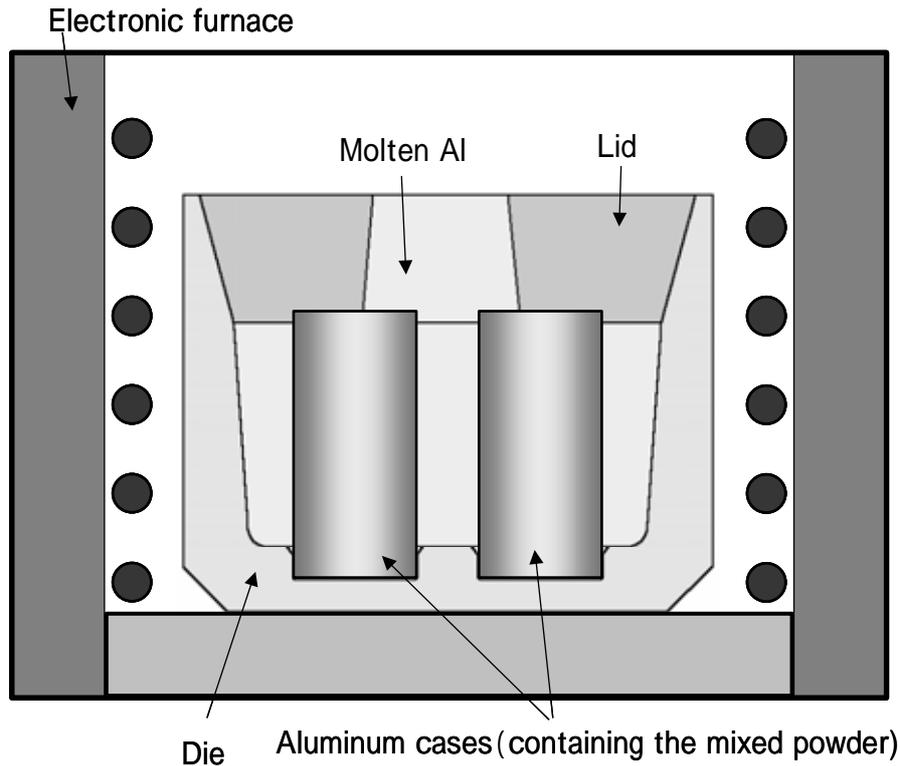


Fig. 5-4 Schematic drawing of apparatus for making DRA specimens

5.3. 結果および考察

(1) 複合部断面観察(ワイヤーブラシ仕上げ)

ワイヤーブラシでアルミ層を研磨除去した容器を使用し、SiC 粒子に Mg 切粉を添加した材料を用いて作製した複合材料の切断面を Fig. 5-5 に示す。外部の白く観察される部位が非複合部のアルミニウム合金であり、灰色で示される部位が複合部である。複合部内部の白く点在する部位は、Fig. 5-6 に示すように非複合部であり、金属組織はマトリックス合金と同じ共晶 Si に縁取られるアルミニウム初晶のデンドライト組織である。この非複合部は、分布状態と大きさから SiC 粉末に添加した Mg 切粉の存在部位と推定する。つまり、元々 SiC 粉末が存在していない部位ゆえに、浸透してきた溶湯に Mg が溶け込んだ結果であると考えられる。

また、複合内部に黒く点在する部位が空隙で、これらの部位は溶湯が浸透しなかったため、切断時に SiC 粒子が抜け落ちて空隙となった。これらの空隙はその発生位置から、Fig. 5-5 に示す三通りに分類できる。

“A”のアルミ容器と複合部界面に生じる空隙は、その発生原因はアルミ容器内側の酸化膜によると推測した。“B”で示す空隙は、Mg 切粉添加部位の周辺に発生するもので、Fig. 5-6 から

確認できるが、切粉周囲を囲むように発生しており、Mg切粉添加に影響された空隙であると推測した。複合部周囲に存在する”C”のような空隙は、アルミニウム容器表面の酸化皮膜が残存してマトリックスと完全に融合しなかった結果であると考えられる。

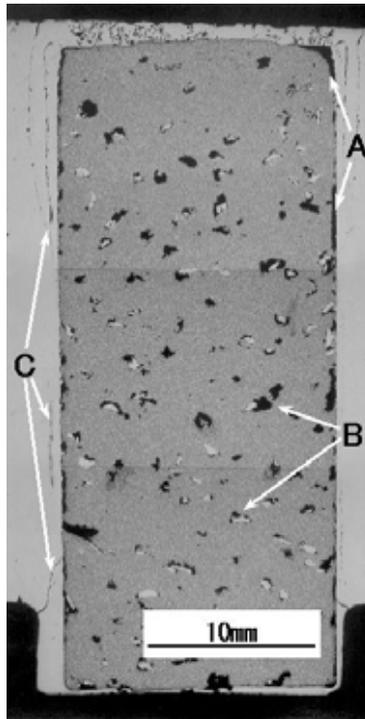


Fig. 5-5 Classification of defects on cross section of specimen

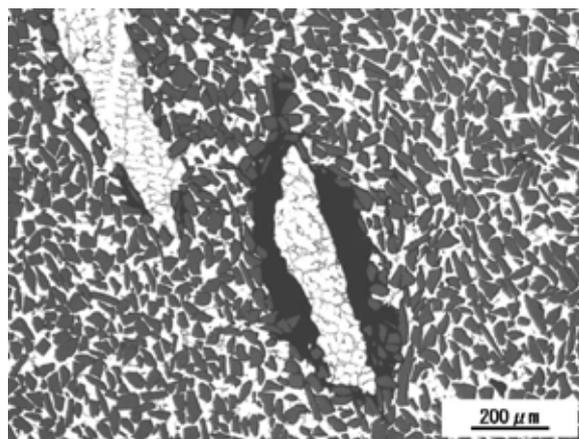


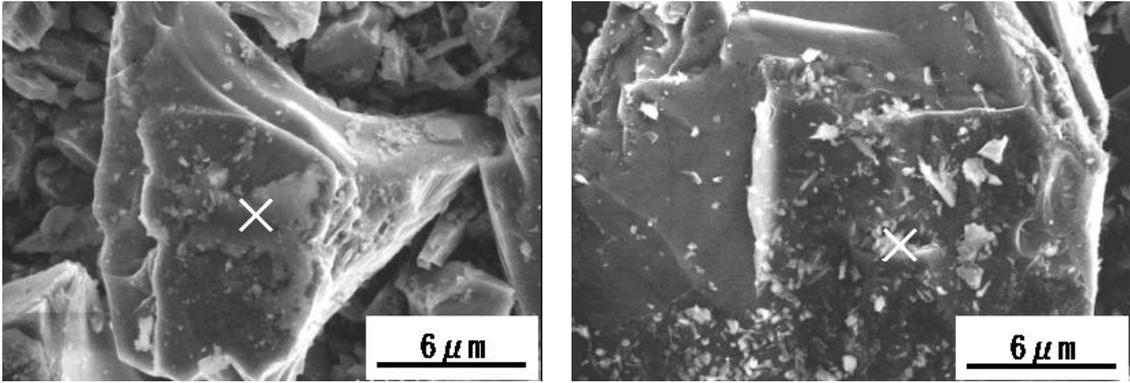
Fig. 5-6 Microstructure of added Mg cutting powder mark and un-infiltrated region

(2) Mg 切粉周辺空隙部 SiC 表面の観察

Fig. 5-5の”B”で示した、多数発生しているMg切粉添加部位周囲の空隙に注目し、発生要因の解明のためにこの部位から採取したSiC粒子表面を以下の手順により観察した。切り出した複合部の周囲をグラインダーで研磨し、容器周辺に生じる非溶湯浸透領域(Fig. 5-5-A)を除去した後、試料を圧縮破壊することによって、乾式でMg切粉周辺に生じる非溶湯浸透領域(Fig. 5-5-B)に存在するSiC粒子のみを取り出した。採取したSiC粉末は直ちにFE-SEMによる観察に供した。その結果をFig. 5-7に示す。SiC粒子の表面には、(a)フィルム状付着物または、(b)粉末状付着物が観察された。そこで、Fig. 5-7の×印部についてEDSにより分析した結果をFig. 5-8に示す。

SiC粒子の構成元素であるSiおよびCのほか、MgおよびOが検出された。このことから、これらの異物(SiC粒子表面の付着物および粉末状の物質)は酸化マグネシウム(MgO)であると考える。

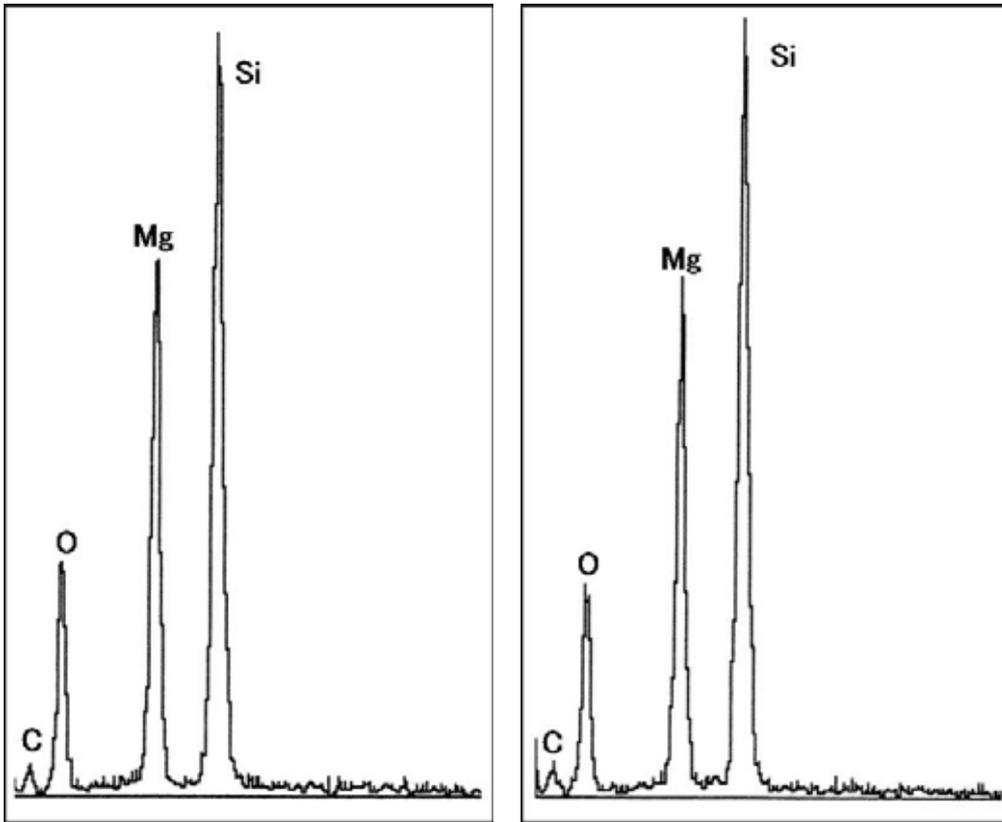
得られた試料に存在する空隙の状態とSiC粒子表面の観察結果から、Mg切粉周囲に非溶湯浸透領域が発生する原因についての考察をFig. 5-9の模式図を使って述べる。まず、3.3章の実験結果と同様に、SiC粒子内に純Mg切粉を直接添加した場合は、容器内部でMg切粉が加熱されることにより蒸発し、内部の空気と反応して酸化マグネシウム(MgO)および窒化マグネシウム(Mg₃N₂)を生成すると考える。この点は、溶湯からMgを供給する場合においてMg₃N₂が生成されない、という3.5章の結果と異なる。Mgとの反応により酸素と窒素が消費されて内部を減圧する。さらには、SiC粒子表面がMg₃N₂で覆われることになり、溶湯との濡れ性が向上する。その後容器が破れ、溶湯が粒子間に吸引されて複合化する。しかし、MgOはMg₃N₂よりも優先して生成するので、Mg切粉が存在していた周辺には、アルミニウム溶湯との濡れ性が悪いMgOが優位に存在し、溶湯と濡れない²⁾。その結果、溶湯が浸透せず、非溶湯浸透領域すなわち空隙部位が生じたと考える。



(a) A thin substance

(b) Powdery substances

Fig. 5-7 FE-SEM images on SiC surface



(a)

(b)

Fig. 5-8 EDS analysis profiles at marked place X in Fig. 5-7(a) and (b)

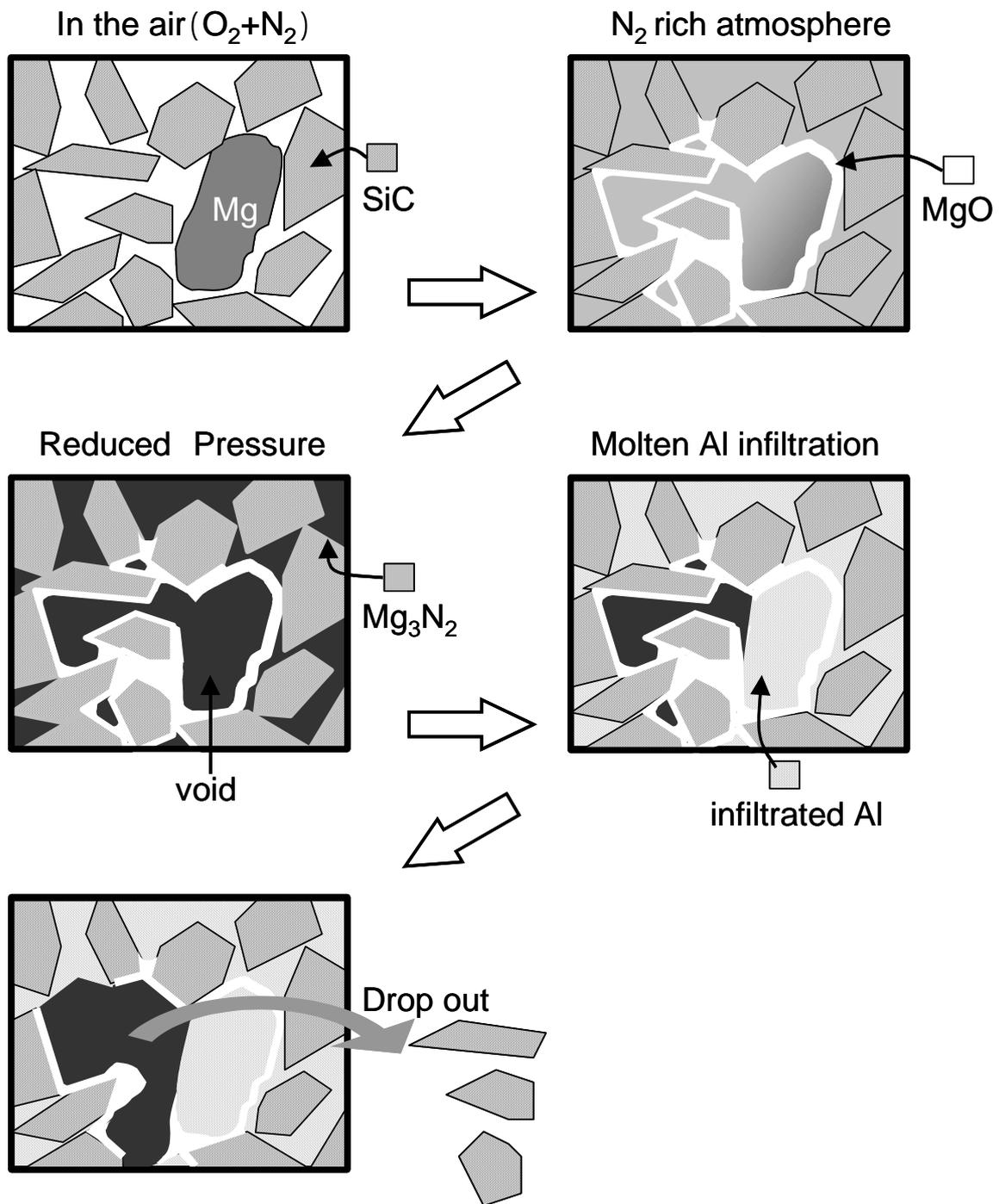


Fig. 5-9 Schematic drawings of mechanism for porosity making around Mg cutting powders

(3) Mg 形状による発生空隙の比較

Mgの添加方法および形状による空隙発生部位と形状について調査した。添加したMgは、Fig. 5-2に示すように(a)切粉、(b)粉末、(c)板とし、それぞれのMgの添加試料はそれぞれ3個作製した。

各製法で、最も空隙の少なかった試料の断面をFig. 5-10に示す。Mg切粉を添加した場合、微小な空隙が点在しているのに対し、Mg粉末を添加した場合には球状の空隙が点在した。また、板状Mgを添加した場合には、中央部に空隙の無い健全領域の存在が認められるが、容器壁面には大きな空隙が観察された。

一般にMgは常温の大気中ではnmオーダーの酸化皮膜が存在するが、644Kを超えるとポーラスな形態で成長し、700Kを超えるとMg蒸気が皮膜を通過して燃焼を開始するといわれている³⁾。本実験の様な限られた空間内では、添加した固体Mgの形状により蒸発、酸化、窒化のタイミングと残留空気のバランスが異なり、それが溶湯浸透の結果の差に関係していると考えられる。そこで、Mgの添加形状および発生した空隙の形状から、空隙の発生機構を以下のように推測した。

(a) 切粉状 Mg 添加

容器内部の温度上昇に伴い、Mgが昇華を開始し、雰囲気中の酸素と反応して切粉周囲に酸化物微粒子の堆積層が形成される。その酸化反応により容器内の酸素は消費される。よって、酸素が希薄になり、残りのMgは溶解から蒸発の過程を経て残りの酸素や窒素と反応し、減圧に至る。したがって、MgO堆積層で覆われる領域はMg切粉の周囲であり、溶湯との濡れ性が悪いため添加したMg切粉の周囲に添って空隙が点在することになる。

(b) 粉末状 Mg 添加

上述の考察から、添加するMgをさらに細かくすることにより、空隙も微細分散すると考え粉末状のMgを使用した。しかしながら、健全な浸透部領域が存在するものの、切粉状添加の場合よりも粗大な球状の空隙が所々に生成した。そこで要因を以下の様に推測した。

粉末状Mgは粒径が小さく、切粉状のMgよりも比表面積が大きいため、容器近傍からある時点で酸化が爆発的に始まり、その酸化反応に伴う発熱によって、温度上昇が加速され、容器が溶解するタイミングが早い。言い換えると酸化から窒化に移行して窒素の消費が進まないうちに浸透を開始する。そのためMgは窒化よりも溶湯中に溶解してしまい、未消費の窒素がポロシティとして球状に残存した、と考えられる。

(c) 板状 Mg 添加

平板を丸めて容器内周沿いに装填しており、その板は溶湯の熱によりアルミニウム容器に

接触している部位から急速に加熱され蒸発が始まる。そして酸化と窒化で容器内の空気を消費して減圧雰囲気となる。この場合、MgO はアルミ容器内周部に多く存在するはずで、結果として容器に沿って空隙が生じる。しかし逆に、その他の部位は空隙の無い健全な領域となった。

これらの Mg の添加方法を比較すると、切粉状添加では小空隙が点在するのに対して、粉末状および板状添加は共に大きな空隙を生じる。いずれにしても Mg と大気との反応による減圧が浸透の駆動力であっても、反応生成物である酸化物は溶湯との濡れには悪影響を与える。この矛盾を別の反応で解決しなければ完全な自発浸透は不可能であると考えられる。

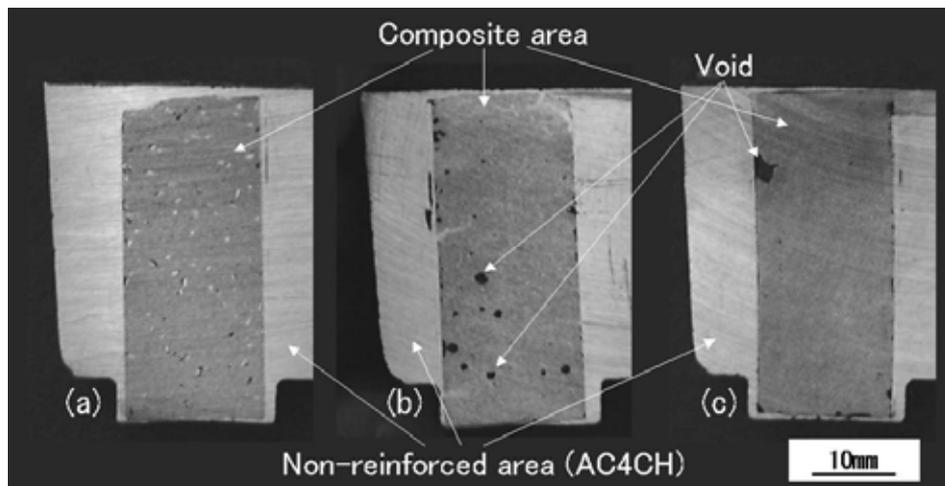


Fig. 5-10 Cross sections of produced partial DRAs (Mg addition methods followed Fig. 5-2; (a) Mg cutting powder, (b) Mg powder, (c) Mg plate)

(4) 容器研磨方法による発生空隙の比較

Fig. 5-5の”A”の空隙は、複合部-非複合部界面すなわちアルミニウム容器の内壁に沿って生じている。このことから前にも述べたように、空隙の発生原因として容器表面の酸化皮膜、または汚れ等の影響が考えられる。実際にアルミニウム容器を研磨しないで用いた場合は全く溶浸を生じないという現象も確認されている。そこで、容器の研磨方法を スチール製ワイヤーブラシ、ガラスショット、 化学溶液の3種類とし、容器研磨後の表面状態を観察した。さらに、各種方法により研磨した容器を用い、添加する Mg 形状は切粉として複合材料を作製し、容器の研磨方

法と空隙の発生状態について比較した。

各方法による研磨後の容器外観をFig. 5-11に、また、市販品および各方法による研磨後の容器表面の SEM 観察像および EDS による分析結果をFig. 5-12に示す。全く研磨をしていない市販品の容器表面はアルマイト処理が施されており、酸素のピークが明確に検出される。また、硫黄のピークも検出されるが、これはアルマイト処理に硫酸を使用しており、還元された硫黄がアルマイト皮膜内に取り込まれたためと考えられる。ワイヤーブラシで研磨した場合は明確なピークは Al しか検出されない。また、ガラスショットを使用した場合、Al のほかに Si、O、さらに少量ではあるが Ca のピークが検出され、ショットの一部が基地に埋め込まれたことを示している。混酸溶液を使用すると極少量ではあるが P が検出される。

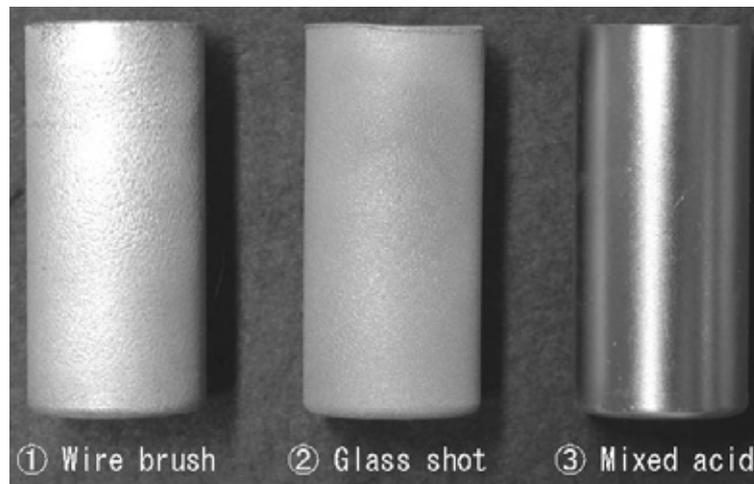


Fig. 5-11 Surface of polished cases

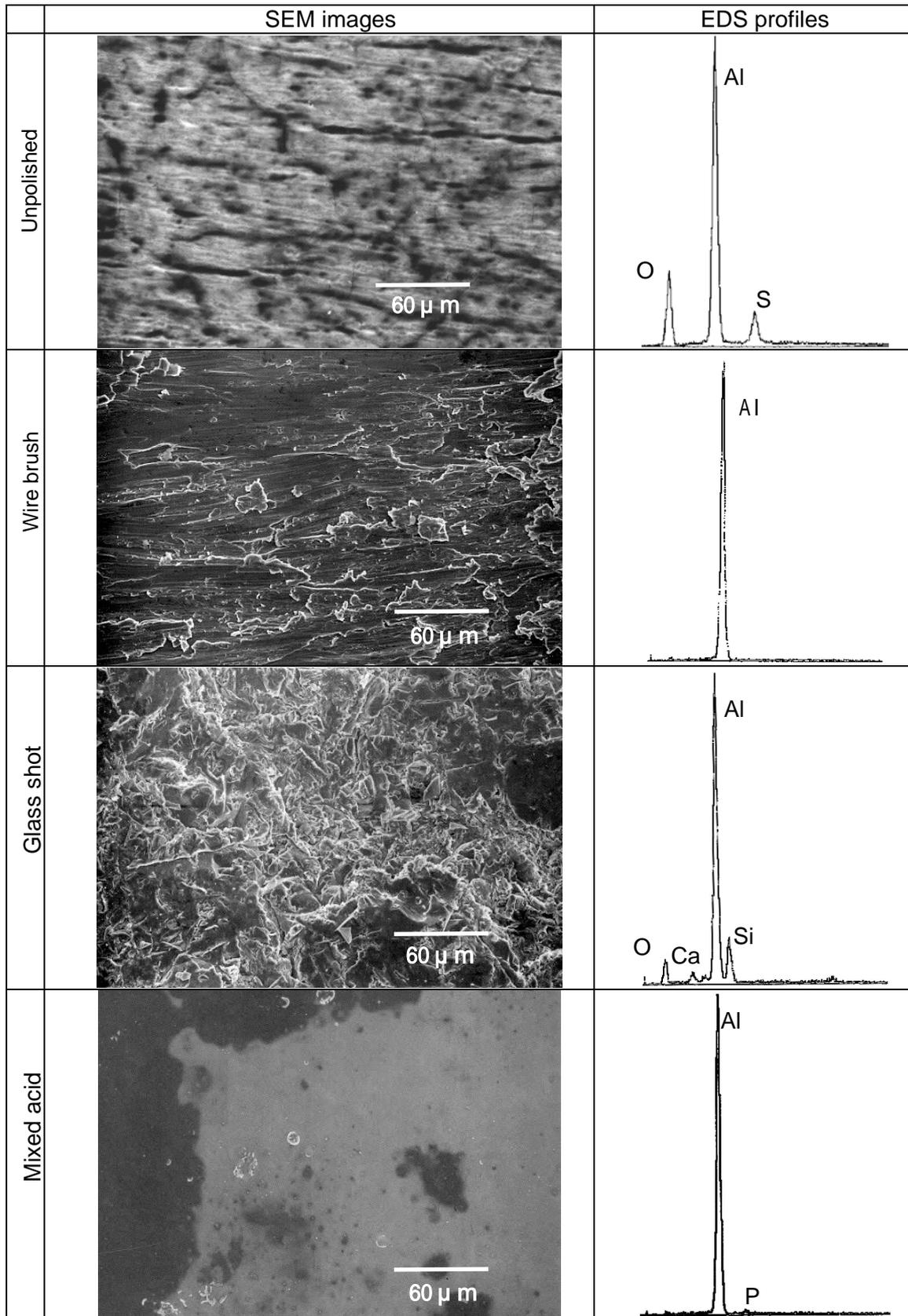


Fig. 5-12 Surface conditions and EDS results of aluminum cases

Fig. 5-13にガラスショットにより研磨した容器を使用して複合化実験を行った際の試料断面を示す。Fig. 5-5で示したワイヤーブラシによるアルマイト層研磨の条件と比較して明らかに溶湯浸透部位が非常に少なく、大部分が非溶湯浸透領域であり、SiC粒子が抜け落ちて空隙となった。

また、混酸により研磨した容器を用いて得られた試料断面をFig. 5-14に示すが、複合部に多数の空隙が存在する。しかし、ワイヤーブラシで研磨したアルミ容器を使用した場合に見られたFig. 5-5の”C”に示す非複合化領域は、混酸溶液により研磨した容器を使用して作製した試料には観察されなかった。



Fig. 5-13 Cross section of DRA produced using polished case with glass shot

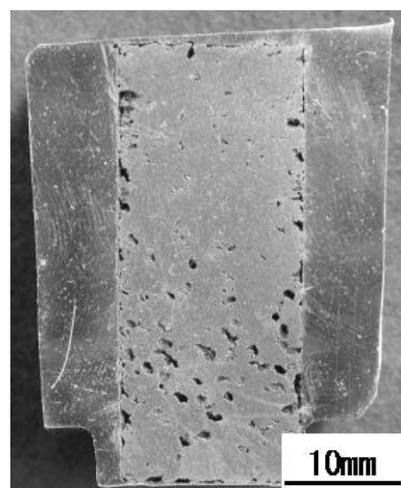


Fig. 5-14 Photograph of cross section of composite fabricated with acid polishing

以上の容器の表面状態と各空隙発生の違いについては、以下のように考える。ワイヤーブラシで研磨した容器表面は Al しか検出されないが、ガラスショットを行った場合はさらに Si、O および Ca が検出された。容器は純 Al 製であり、非常に軟らかいためガラスのショットが容器表面に埋没したためにガラスの成分である Si および Ca が検出されたと考えられる。ガラスショットが埋没した部位は、酸化アルミニウムよりもアルミニウム溶湯と反応しやすい SiO_2 が存在するとも言い換えられ、部分的に容器の溶解が促進されて溶浸に必要な減圧度に達成しないうちに気密が破れたためと推定する。

一般に、アルミニウムの表面は大気中では数 nm 程度の酸化皮膜 (Al_2O_3) に覆われている。Fig. 5-12 の EDS 分析では酸素の明確なピークは検出されていないが、ワイヤーブラシにより研磨した容器表面にも極薄い酸化皮膜が存在する。浸漬時に周囲の溶湯が容器内部に浸透するには、この酸化皮膜を破らなければならないが、その後も皮膜はそのまま残り、溶湯中の介在物となって Fig. 5-5 の "C" の隙間を生じると考えられる。一方、混酸溶液により研磨した容器表面には、リンを含む腐食生成物の薄膜が形成されることによって、 Al_2O_3 の膜はワイヤーブラシ研磨よりも薄いであろう。この腐食生成物と Al_2O_3 の薄膜が溶湯添加後、溶湯中に取り込まれるか拡散したため、より隙間の無い状態が得られたと推定される。

混酸溶液を使用した実験から Fig. 5-5 の "A" の空隙について、以下のような推測ができる。自発的溶浸は、Fig. 5-9 に示すように以下の過程により進行する。

密閉容器内で Mg が酸素と反応する。

引き続き Mg が窒素と反応して、SiC 表面は濡れ性を向上させる Mg_3N_2 で覆われ、容器内部は減圧する。

減圧により容器が破れ溶湯が吸引され、浸透する。

混酸溶液以外の研磨方法においては、アルミ容器の内側表面にも酸化皮膜 (Al_2O_3) が存在し、 Al_2O_3 はアルミ溶湯との濡れ性が悪いため溶湯の充填が阻害されて Fig. 5-5 の "A" の空隙を生じる。しかし、この皮膜が存在することによって、容器内部で Mg が反応している ~ の間は、溶湯浸透の障壁となる。そのことによって SiC 粒子間全体に均等に減圧が生じ、溶湯との濡れ性改良物質である Mg_3N_2 も全体に生じる。その後、 Al_2O_3 皮膜に穴があき、アルミ容器が破壊し、溶湯が吸引されて粒子間全体に浸透する。

ところが、混酸溶液により研磨した容器表面には Al_2O_3 皮膜の代わりにリン酸皮膜が存在するため、溶湯添加後、表面皮膜が拡散し短時間で容器は溶融する。しかし、溶湯は SiC にはじか

れるためにすぐには浸透しない。その後、高温保持によって の反応を開始し、Mg 粉末周囲に Mg_3N_2 を生じる。それに伴い溶湯浸透を開始するが、溶湯は Mg_3N_2 により改良された領域のみを選択的に浸透し、Mg 粉末周囲に溶湯浸透を生じるが粉末から離れた部位は浸透しない。そのため、多くの非溶湯浸透領域を生じる。以上から、混酸溶液により容器を研磨することによって、複合部 - 非複合部間の隙間はなくなるが、逆に非溶湯浸透領域は増加する結果となった。

5.4. 結言

減圧浸透における部分複合材料の製法を検討した。その結果、Mg の添加形態で溶浸状態が異なることと、容器内の減圧効果が発生するタイミングが溶浸結果に重要であることが判明した。これらに基き、以下の結論を得た。

1. 非溶湯浸透領域は、添加した Mg がアルミニウム容器内の酸素と反応して生成する MgO が SiC 表面に堆積し、溶湯との濡れ性を悪化させるために生じると考える。大気中で複合化を行う場合、MgO の生成を完全に防止することは不可能だが、添加する Mg の形状やアルミニウム容器の条件により自発浸透を発生させることは可能である。
2. アルミニウム容器の酸化皮膜除去処理を混酸溶液で行うことにより、容器表面に腐食生成物の皮膜が生成し、その後の Al_2O_3 皮膜の生成を防止する。しかし、その容器を使用しても完全な浸透状態を得ることはできなかった。これは、容器内部で酸素、窒素とマグネシウムの反応等が十分に進まないうちに薄い Al_2O_3 皮膜が破壊し、容器が溶解してしまうためと推定する。
3. 減圧効果の単独作用で、ある程度の自発浸透を発現させる要因は明確になってきたが、このメカニズムのみでは非溶湯浸透領域の無い試料を得ることはなかった。

第4章 参考文献

-
- 1) J.N. Reding, and M.R. Bothwell: US Patent No.3, 364, 976 Jan. 23(1968)
 - 2) 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊: 日本金属学会誌, 52(1988), p. 1179-1186
 - 3) S.E. Housh, J.S. Waltrip: SAE Technical Paper 900786

第6章 アルミニウム基 SiC 粒子分散型複合材料の性質

本研究で取り上げている DRA を実用に供するためには各種材料特性を定量的に把握する必要がある。特に本研究製法で得られる DRA は、従来ではほとんど調べられていない鑄造(凝固)により製造した高体積率強化材料である。そこで、本章では初めに従来の研究から知られている DRA の強度についてまとめた。

次に本研究で得た高粒子体積率 DRA の摩耗特性について論じる。これは高体積率 DRA に期待される特性の一つが耐摩耗性であることによる。実際には Pin on Disk でベアリング鋼を相手材にして乾燥摩耗試験を行い、高体積率材料ならではの特長を見出すことができたので、得られた知見を記述する。

6.1. DRAの強化機構に関する概説

複合材料の材料特性はマトリクス材料単体よりも優れていることが目標であり、機械的性質の場合は、マトリクス金属の単位質量あたりの強度(比強度)や剛性(比弾性率)よりも高い値にしなければ意味がない。この目的に対して材料力学的な考察が数多く報告されており、金属基複合材料の解説書にまとめられている^{1,2,3)}。

DRA の強度向上に関する説明の一つに Orowan が提唱した析出強化合金の強化機構がある。この理論は転位のバイパス機構で説明されているが、この時の降伏強度 σ は粒子間距離 λ と以下の関係がある。

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{G_m \bar{b}}{\lambda} \quad (6-1)$$

今井らは⁴⁾この式をアルミナ短繊維強化アルミニウム複合材料に適用して、粒子サイズと体積比の関係を述べており、粒子は細かいほど低体積率で強化することを示している。また、通常の DRA の強化粒子は小さくても $1 \mu\text{m}$ 程度なので、明確な降伏強度の向上を期待する際には 20 ~ 50% の体積比で添加しなければならないとされている²⁾。一方で Orowan の理論は $1 \mu\text{m}$ 以上の強化粒子の場合には適応が困難であるともいわれている^{1,2)}。戸田や Clyne らによる従来の研究報告をまとめた DRA の比弾性率、比強度と強化材体積率や粒子の大きさの関係でも、強化材の

微細化は強度の向上に効果が非常に大きいことを示している^{1,3)}。以上のことから、本研究で使用している SiC 粒子は平均粒径で 58 μm であり、高強度材とはならない。しかし、体積率は少なくとも 50%以上なので複合材料として耐摩耗性と弾性係数に長所が現れてくると考えられる。

もう一つ DRA の強度に対して重要なことは、強化粒子とマトリックスとの界面強度である。界面強度はより高いことが材料全体の強度的には望ましい。アルミニウム合金と SiC 粒子の組み合わせでは、先に示した Al_4C_3 の生成が界面に生じると強度低下になるといわれている⁵⁾。また、前章で述べたように本研究の DRA の場合は、 Al_4C_3 の生成は抑制できているが、 SiO_2 と Al や Mg の反応は活用していることになり、界面には反応生成物としての酸化物が微量で存在している (Fig. 3-19, Fig. 3-20, Table 3-1)。戸田によると MgO や MgAl_2O_3 の存在は、マトリックスになるアルミニウム合金の析出強化機構に影響し、結果として強度低下になる可能性を述べている³⁾。一方で界面における数 nm 程度の化合物の生成は、強化材とマトリックスの接着に寄与しているため、マトリックス単体以上の強度に貢献するともいわれている。例えば Warner らは、Al 合金と SiC 繊維の界面に存在するわずかな Al_4C_3 は、むしろ強度向上になっているとしている⁶⁾。また、Ureña らの最近の報告では、 SiO_2 を介しての SiC と Al の界面は必要な強度を有しているとしている⁷⁾。界面強度の評価は、特に粒子分散型複合材料において難しいが、どのような状態にあるべきかを明確にすることは重要である。

6.2. 乾燥摩耗挙動

6.2.1 緒言

本研究で得られた DRA は SiC 粒子体積率が約 50%に達する材料ゆえに、特に耐摩耗特性向上に期待が持てるが、新材料なので具体的なデータは存在しない。そこで、この 50% SiC-DRA のトライボロジータの性質を把握することを目的に、一般的な耐摩耗用途向けアルミニウム合金 (A390) と Duralcan F3D20S (20% SiC-DRA) を比較材に用いてベアリング軸受鋼 (AISI-SAE-52100^(注)、JIS-SUJ2 相当) に対する摩耗試験解析を行った。

DRA のトライボロジーに関する研究は、従来から数多くの報告がある。しかし、トライボロジータの性質は試験条件に敏感であるため、相互に研究結果を比較できる報告は多くない。以下に示す報告はその中でも本研究に関連するものである。

Alpas と Zhang はアルミ合金や SiC-DRA の 52100Steel に対する摩耗試験をブロック・オン・リング型試験で行い、付加荷重と滑り速度により三つの摩耗領域、すなわち超軽摩耗 (Ultra-mild

wear)、軽摩耗(Mild wear)、重摩耗(Severe wear)が存在すると報告した⁸⁾。特に軽摩耗から重摩耗に移行する条件は、材料の摩耗特性を評価する重要な因子の一つである。SiC 粒子の添加は摩耗速度の低減のみならず、この変化条件をより高荷重かつ高滑り速度に改善させる効果がある、としている。他の研究者からも同様の報告があり^{9,10)}、さらにこの軽摩耗から重摩耗へ変化する条件は試験片の温度にも影響され、限界温度(critical temperature)が存在するといわれている^{8,9,11,12)}。限界温度は、摩耗条件に左右されるものの、一般的には強化粒子の体積率が増加すると向上する。

Pramila Bai らは、強化粒子は基地組織の塑性流動(plastic flow)を抑制して摩耗面に相手材の摩耗による鉄濃化層(Fe-rich layer)の形成を促す、と報告した¹³⁾。Roy らによると、このような鉄濃化層の存在は、52100Steel に対する Al/SiC MMC の摩擦係数を純アルミニウムのものに比べて30%減らし、摩擦係数は強化粒子の大きさや形に影響されない、と述べている¹⁴⁾。摩耗形態が剥離摩耗(delamination wear)の場合には、その起点である表層直下のポイドや割れは表面近傍のセラミックスや Si 粒子から発生する¹⁵⁾という報告がある一方で、逆にこの付近に起点は認められなかったという報告もあり¹⁶⁾、メカニズムについての明確な解答は得られていない。

以上の報告も含めて、アルミニウム合金基粒子分散型複合材料の摩耗メカニズムについては、摩耗面、摩耗面断面、摩耗破片の情報から、実験的^{13,17,18,19,20)}または理論的な研究^{12,21,22)}が進められてきた。その結果、アブレッシブ、剥離、凝着、溶融、いずれかの一つの機構が支配的に作用して摩耗が進行するとされている。特に本研究に近い条件下で Wilson と Alpas は、A356-20% SiC の摩耗メカニズム状態図と温度状態図を完成させた(後述のFig. 6-5)¹¹⁾。これらの図はまだ完全とはいえないが、この DRA の概念的なトライボロジー的性質を得ることができる、有用な図である。

以上の従来の研究を踏まえて、本研究製法で得た 50%SiC-DRA のトライボロジー的特長を明らかにすることを目的に、A390 合金 (Al-18%Si) や 20%SiC-DRA を比較材料に用いて、摩耗状態が軽摩耗から重摩耗に移行する条件範囲で実験を行い、それぞれの摩耗メカニズムを特定した。

注) AISI(American Iron and Steel Institute)、SAE(Society of Automotive Engineers)

6.2.2 実験方法

(1) 供試材

試験材料は SiC 粒子体積率がそれぞれ 20%、50% の DRA と比較材にスクイズキャストで得た A390 合金 (Al-18%Si) で、これらを摩耗試験に供した。20% DRA は、現在 Alcan より市販されている Duralcan[®] F3D.20S を用いて、ダイカストにて製作した試験片から切り出したものである。この材料は平均粒子径 15 μm の SiC が体積率約 20% で、マトリックス中に分散している。マトリックスの組成は Al-7.5%Si-2%Cu-1%Ni で、密度の実測値は 2.48g/cm³ である。

50% DRA は本論文第 4 章で述べた方法で製作した。Al-12%Si-3%Mg のマトリックス合金に平均粒径 58 μm の強化粒子を体積率約 50% で分散させている。密度は 2.72 g/cm³ である。これらの粒子分散状態は、Fig. 6-1 のマイクロ組織に示すように比較的均一なものである。なお、図中に矢印で示した淡灰色部は、プリフォームのバインダーに使用した水ガラス中の SiO₂ と Al が反応して Si が濃化した結果、凝固時に晶出した初晶 Si である。

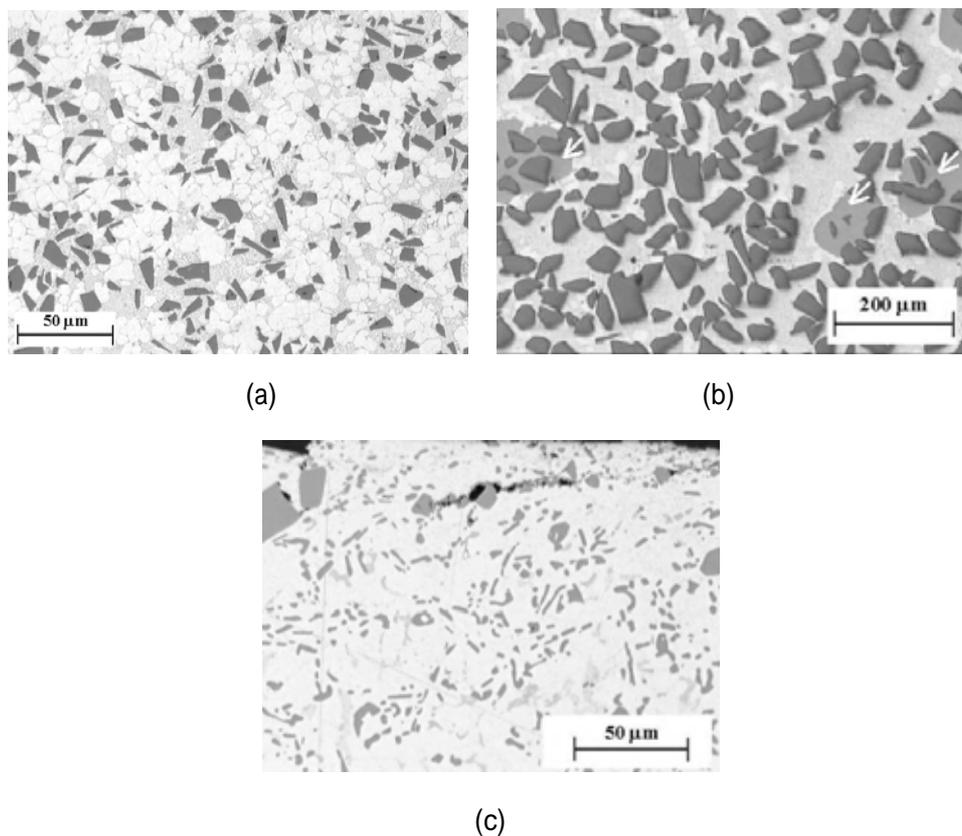


Fig. 6-1 Typical microstructure of (a) 20%SiC DRA, (b) 50% SiC DRA and (c) A390 alloy

(2) 摩耗試験

摩耗試験はFig. 6-2に示すような、いわゆるブロック・オン・リング型(block-on-ring)の試験機を用いて行った。試験片は母材から6.35mm角の立方体に切り出し、試験面は1 μ mのダイヤモンドペーストにて鏡面研磨した。相手材のリングは焼入れ52100軸受鋼(JIS-SUJ2相当Fe-1%C-1.5%Cr)で、硬度はHRC63である。双方の試験面はアセトンで脱脂を行ってから試験を開始した。試験条件は、リングの回転速度(外周面の線速度)を3.3m/sと6.0m/sの2水準とし、無潤滑で試験片の押付荷重を22、45、67、111Nの4水準で行った。

試験中の試験片の温度変化を測定するために、試験片に0.4mmのスリットを切り、その中にシースのK熱電対を挿入した。熱電対先端は試験片ほぼ中心に配置した。また、ロードセル式のトルクメーターを回転駆動軸に連結して、これから得られるトルク変化から摩擦係数(μ)を求めた。

摩耗量は試験の前後における試験片の質量変化を測定し、これと供試材の密度から算出した摩耗体積で表示した。摩耗速度はこの摩耗体積を試験距離で除した値である。一般に、「running-in」と呼ばれる試験開始直後の摩耗速度は、その後の安定した摩耗状態時と比較して、大きいことが知られている。本研究においても、予備試験で試験距離が1.0km未満の摩耗速度値は、その後の値に比べて大きくなっていることを確認している。そこで、今回の試験では原則として1.0km以上の試験距離以降から摩耗質量変化を測定した。なお、摩耗表面から捲れた様にはみ出した部位は除去してから、試験後の質量測定を実施した。摩耗面と摩耗破片は、それらの形態から摩耗メカニズム解析を行うために、実体顕微鏡やSEMで詳細に観察した。

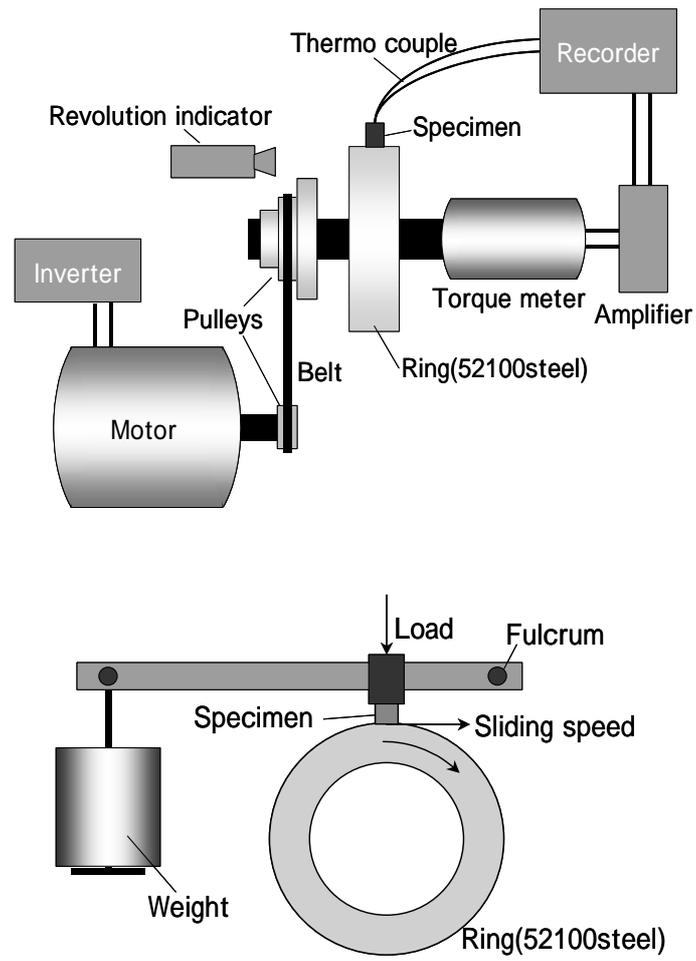
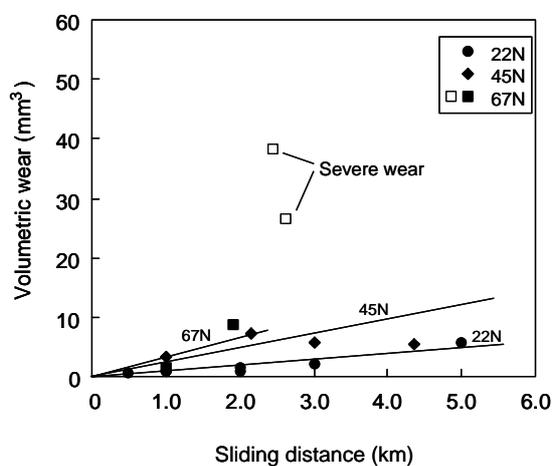


Fig. 6-2 Schematic diagram of block-on-ring wear testing machine

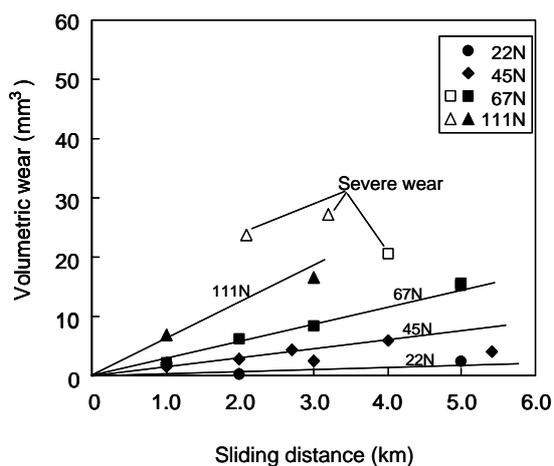
6.2.3 結果および考察

(1) 摩耗速度

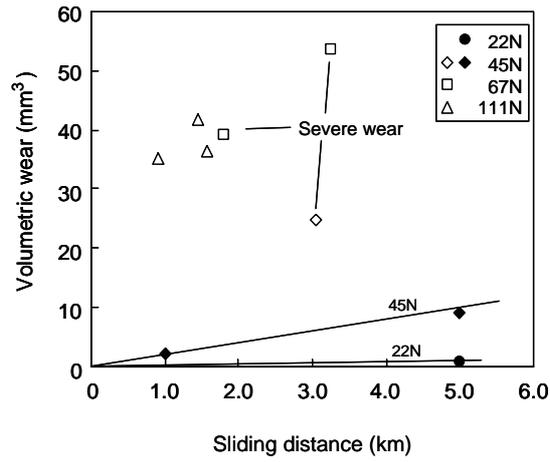
Fig. 6-3は、それぞれの材料とすべり速度における試験距離と摩耗量の関係を示したものである。これらの結果から、以下のことが言える。すべての材料において、ほとんどの条件下で試験距離と摩耗量は比例関係にあるが、荷重が高い場合において極端に比例関係から外れる結果を示すものがある。良好な比例関係を示す試験片は、「軽摩耗(mild wear)」状態であり、比例関係から外れる試験片は、「重摩耗(severe wear)」状態と判断した。また、荷重が大きいほど直線の傾き、すなわち摩耗速度が速くなるという傾向を示している。



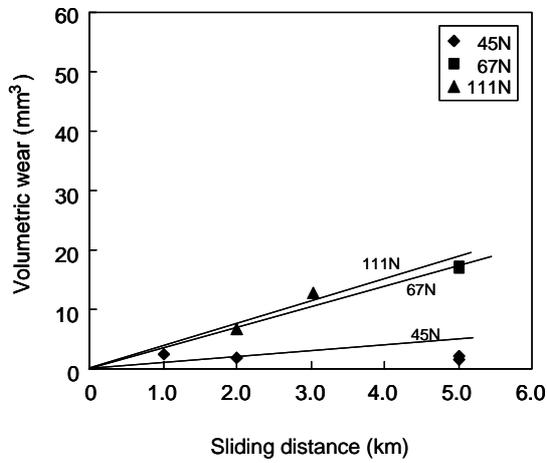
(a) A390 3.3m/s



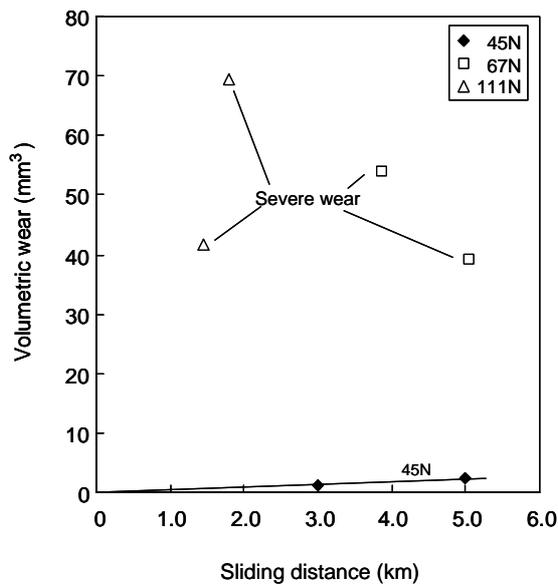
(b) 20%SiC 3.3m/s



(c) 20%SiC 6.0m/s



(d) 50%SiC 3.3m/s

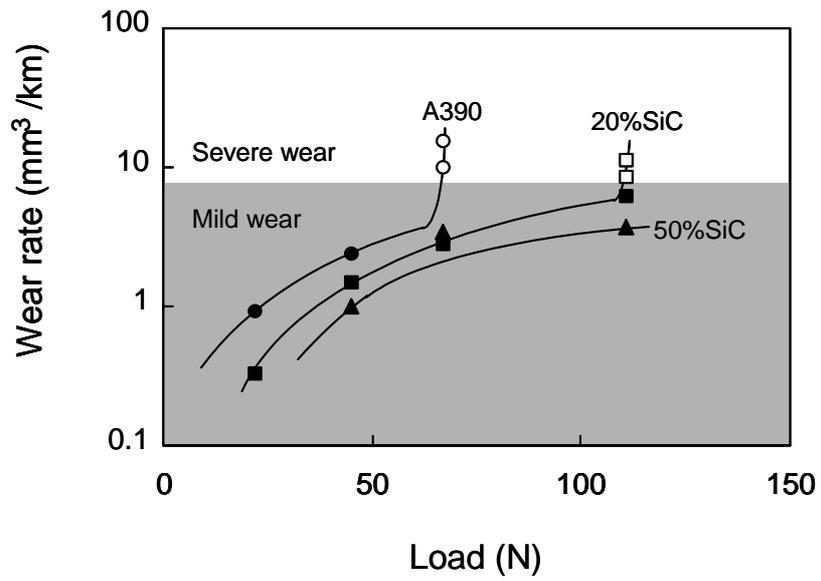


(e) 50%SiC 6.0m/s

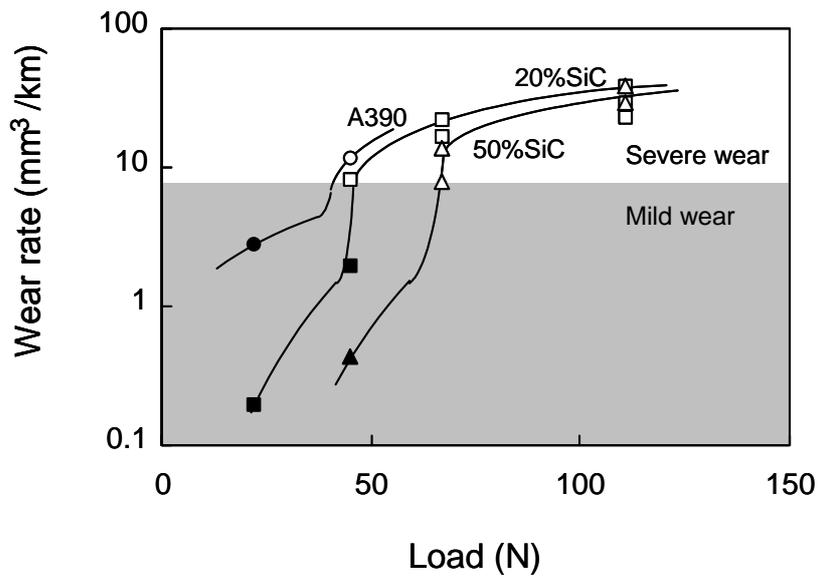
Fig. 6-3 Relationship between sliding distance and volumetric wear

Fig. 6-4は、材料別に摩耗速度を比較したグラフで、試験速度ごとに各材料の摩耗特性を示している。それぞれの摩耗速度は、軽摩耗では測定値の平均値(Fig. 6-3の各直線の傾き)を採用し、重摩耗の場合は結果にばらつきが大きいため、個々のデータを使用した。なお、データは曲線を描くのに十分な数とはいえないが、L. Caoら²³⁾やWilsonら¹¹⁾が論文中に示したグラフの曲線を参考にして推定したものである。すなわち、軽摩耗域における摩耗速度は、荷重の増加に伴って穏やかに上昇していくが、それぞれの材料における限界荷重(critical load)を超えると急激に摩耗速度が上昇して重摩耗域に移行する、という考え方である。

Fig. 6-4によると、軽摩耗域での摩耗速度はA390が最も速く、50%SiCが最も遅い。また、軽摩耗から重摩耗へ遷移する荷重も同様に、A390が最も低く、50%SiCが最も高い、という結果を得た。なお、本実験結果から、おおむね摩耗速度 $8\text{mm}^3/\text{km}$ を境に軽摩耗から重摩耗への遷移が認められるので、 $8\text{mm}^3/\text{km}$ を遷移摩耗速度と定義する。



(a) 3.3m/s



(b) 6.0m/s

Fig. 6-4 Wear rate of different materials at sliding speed 3.3m/s and 6.0m/s.

(2) 摩耗状態図

従来報告されている研究結果には、さまざまな条件下における材料の摩耗現象を系統的に調査して、状態図にまとめたものがいくつか報告されている。その中でも、本実験とほぼ同じ実験方法と材料であるアルミニウム合金基 20%SiC 粒子強化 MMC とベアリング鋼の摩耗状態図が、Wilson と Alpas より報告されている¹¹⁾。そこで、彼らの結果と本実験結果との比較を行った。

Fig. 6-5は、Wilson らが報告した図に本実験結果を追加したグラフである。各プロットの横にある数値が摩耗速度であるが、本実験結果では、軽摩耗域の摩耗速度は、前述のグラフの傾きから求めた値で示し、重摩耗域では摩耗速度データにばらつきが大きいためその範囲を示している。なお、摩耗速度の単位は、Wilson らの報告に合わせて、本図では $10^{-4}\text{mm}^3/\text{m}$ を使用している。その結果、本実験条件は Wilson らの条件よりもさらに高速度側にあるが、彼らの結果を外挿して予測される値によく一致していることがわかる。

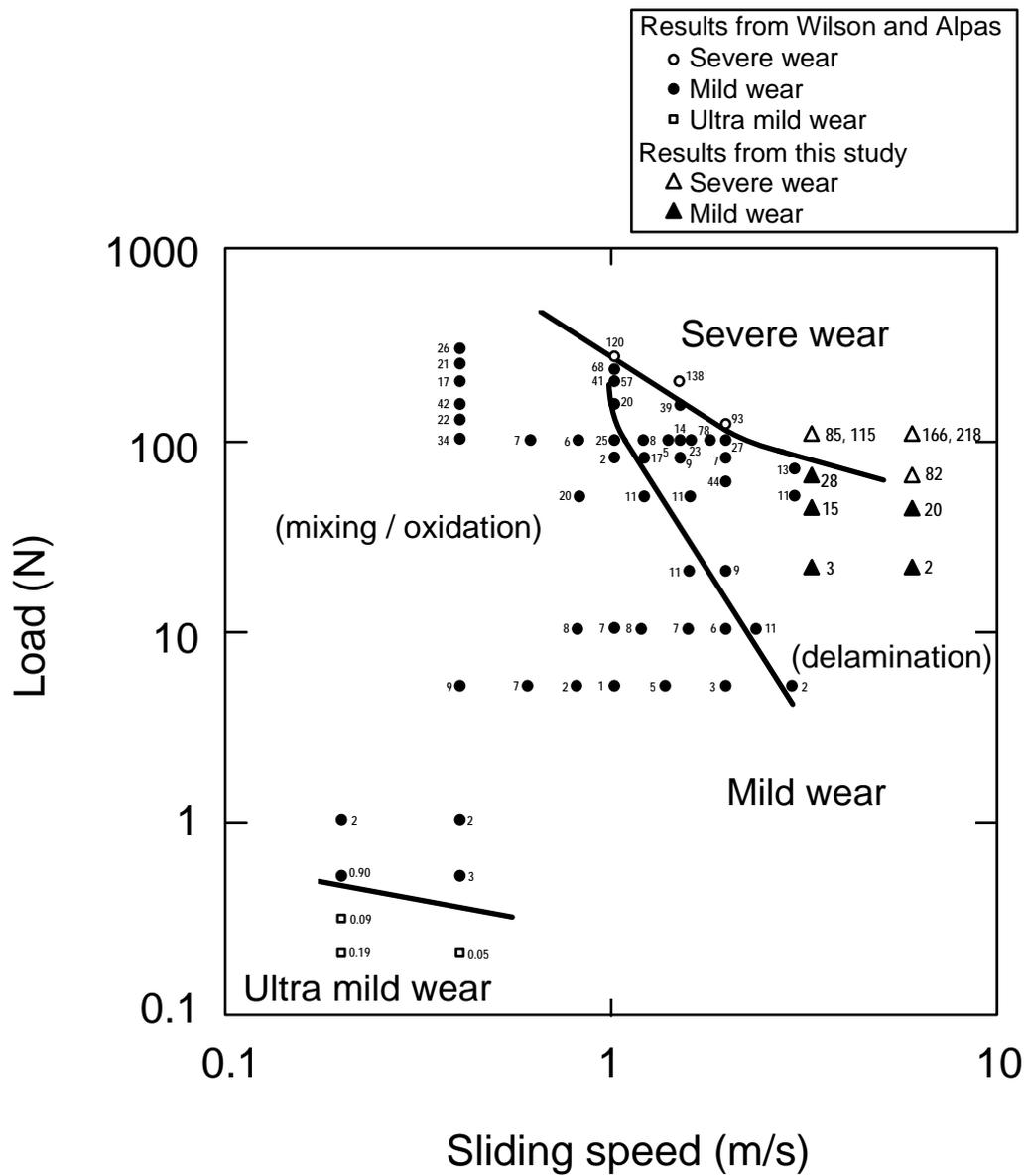


Fig. 6-5 Wear rates of 20%DRA (this study) displayed on a wear map of A356-20%SiC MMC from Wilson and Alpas

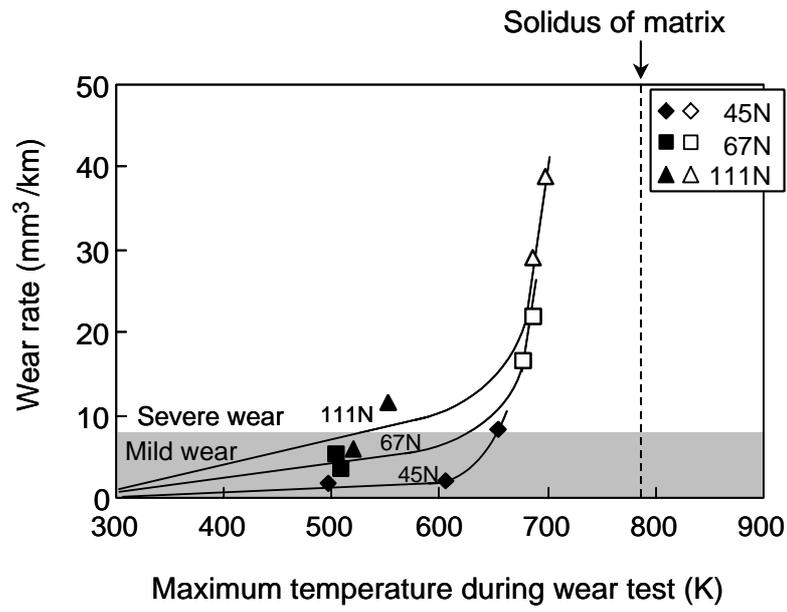
(3) 温度と摩耗速度の関係

一般に、耐摩耗性は負荷荷重、すべり速度と共に、摩擦面での温度が影響するといわれている。この摩擦面の温度は荷重とすべり速度に大きく依存するが、さらには、試験中の雰囲気温度や試験装置システムの熱放散性能にも関係してくる。そこで本実験でも試験片の温度変化を測定してこれらの関係を明らかにした。実際には摩耗試験中にほぼ一定の温度に収束するが、厳密に言えば安定した値を示してはいないため、本論文においては測定された最高温度値を各条件下の代表する温度とし、摩耗速度との関係を整理した。

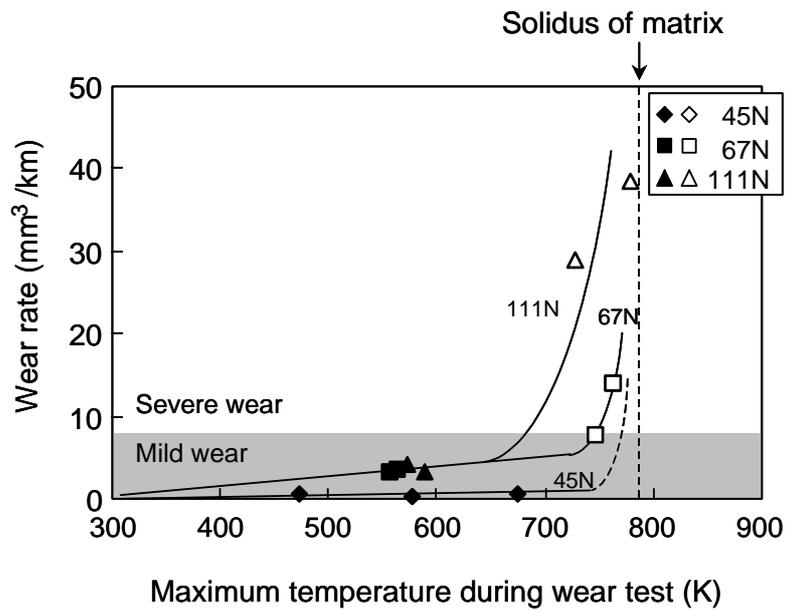
Fig. 6-6は、20%SiCと50%SiCにおける試験片温度と摩耗速度の関係を示している。これによると、温度が高くなるほど明らかに、摩耗速度が速くなっていたことが認められる。特に重摩耗域では、温度変化により摩耗速度変化は大きく変化した。言い換えると、同一荷重かつ試験速度において重摩耗域の摩耗速度に大きなばらつきが生じたのは、摩擦面の温度が異なるためであるといえる。また、Fig. 6-4で説明した遷移摩耗速度の温度を限界温度(critical temperature)と定義すると、20%SiCでは荷重111N、67N、45Nそれぞれで520K、620K、650Kと予測され、先のWilsonらが報告した20%SiCの限界温度は $601 \pm 12\text{K}$ で、本実験結果と大きな差はない。これらに対して50%SiCではそれぞれが690K、740K、770Kと予測され、高体積率DRAの耐熱性が大幅に向上していることが実験結果から証明された。

さらには荷重が高い程、より低い限界温度を示しているが、この傾向は定性的に説明できる。すなわち、界面の相対速度が遅くても高荷重が負荷されていれば、材料のマクロ的な温度の上昇を待たずに界面近傍では塑性流動が生じ、重摩耗は低い温度で開始されると考えられる。一方、荷重が低い場合でも、試験速度が早くなれば試験片の温度が上昇し、限界を超えれば重摩耗に移行する。つまり、負荷荷重が高いほどマクロ的な限界温度は低くなるということである。

Fig. 6-6によれば、急激(catastrophic)に摩耗が進展する限界温度は、20%SiCで約670K、50%SiCで約770Kである。しかも、本実験荷重条件範囲では、限界温度は荷重に関係ないことを示唆している。特に50%SiCの場合、マトリックスのアルミニウム合金の固相線温度が約790Kであることを考えると、たとえ低荷重条件下でも、これ以上の温度で耐摩耗性を維持することは不可能であることは明らかであり、770Kという値は限界に近いものである。



(a) 20%SiC



(b) 50%SiC

Fig. 6-6 Relationship between maximum wear temperature during testing and wear rate (a) 20%DRA and (b) 50%DRA

(4) 摩擦係数

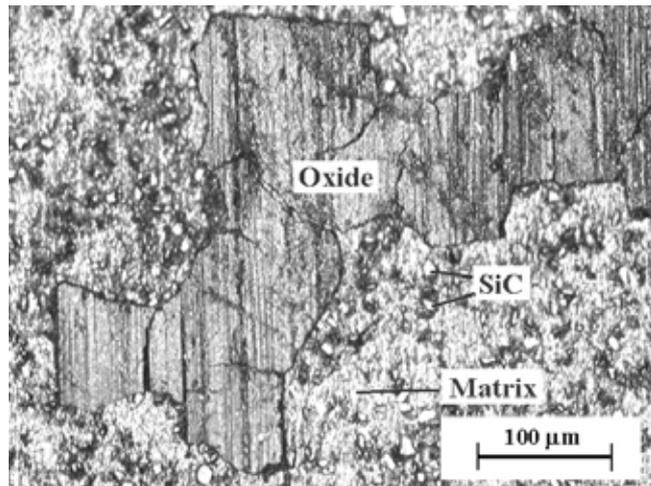
試験中の回転トルクの測定値から摩擦係数値の範囲を確認した。その結果 A390、20%DRA、50%DRA と 52100 鋼との摩擦係数はそれぞれ 0.4～0.7、0.3～0.5、0.5～1.3 であった。測定値にばらつきが存在するが、50%DRA は本実験においては最も高い摩擦係数を示していた。

(5) 摩耗メカニズム

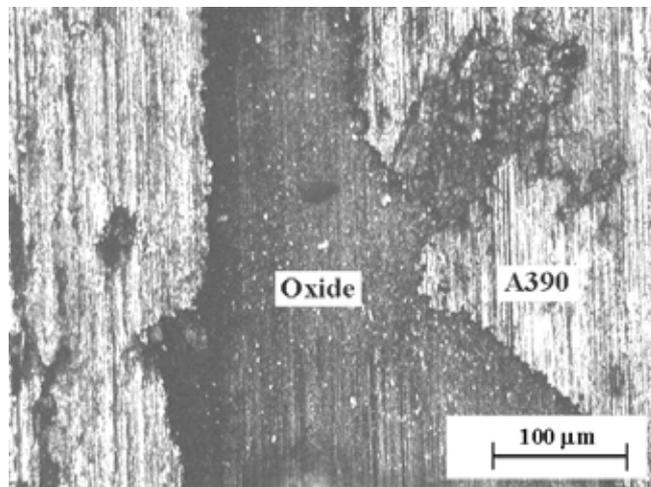
一般に DRA において、低荷重と低すべり速度下での摩耗面は主として Al_2O_3 や Fe_2O_3 といった酸化物で構成された微粒子層で覆われる。Fig. 6-7は 20%DRA と A390 それぞれの摩擦面の光学顕微鏡写真である。この時の摩擦条件は荷重 45N-すべり速度 3.3m/s で試験距離は 50m である。この試料からは破壊された SiC 粒子は観察されず、摩擦界面を覆っている酸化物層も不連続である。したがってこの摩耗は、典型的な酸化摩耗 (oxidative wear) である。

このような酸化摩耗は、主として乾式摩擦時の軽摩耗域に現れるといわれており、摩擦面の中でも相対的に温度が高くなった部位に 3～4 μm の厚さで形成され、その後の摩耗進行を保護する働きがある¹⁴⁾。すなわち、酸化物層は固体潤滑材(solid lubricant)の役目を果たし摩耗速度を減少させる作用がある^{8,10,14)}。

酸化摩耗状態は摩擦条件に依存するが、特にアルミニウムは容易に酸化皮膜を形成するため、アルミニウム合金や DRA は低い荷重やすべり速度では酸化軽摩耗になる。しかし、この酸化膜は薄いうえにアルミニウム合金マトリックス自体は剛性が低いため、長い距離の摩擦試験後には存在していなかった。これは、保護皮膜として作用した酸化層も SiC 粒子によって削られ、摩擦熱によるアルミニウムの軟化の影響が強くなり、摩耗メカニズムがアブレシブ摩耗や凝着摩耗といった、重摩耗域に変化するためである。



(a)



(b)

Fig. 6-7 Oxide films formed on wear surface of (a) 20%DRA after 50m sliding at 45N-3.3m/s, (b) A390 after 50m sliding at 45N-3.3m/s (wear direction; from top to bottom)

アブレシブ摩耗(abrasive wear)は硬い粒子や突起で引っかく摩耗で、摩耗面の傷の形態から容易に区別がつく。Fig. 6-8は、荷重 45N-すべり速度 3.3m/s、試験距離 3km 後の A390 の典型的なアブレシブ摩耗面である。

凝着摩耗(adhesive wear)は片方の材料中の微細突起が表面から分離し、相手材表面に付着しながら摩耗が進行する形態で、この移動速度は材料の高温強度に依存し、軟らかい材料は容易に硬い側に凝着する。凝着摩耗による重摩耗の中でも特に激しい状態は、一般に「焼き付き(seizer)」あるいは「かじり(galling)」を伴い、広い範囲に損傷を与える。こういった焼き付きやかじりによる破壊的な摩耗は極めて大きな荷重やすべり速度によって発生し、本実験において凝着摩耗は摩擦面の観察や摩耗により発生した破片(debris)の状態から確認した。この状態での試験片摩擦面近傍は、塑性変形や延性破壊が認められる。例えばFig. 6-9 (A390、67N - 3.3m/s)のような場合、摩耗面(Fig. 6-9(a))には塑性流動とアブレシブ摩耗の双方が認められ、むしり取られた破片(Fig. 6-9(b))も大きく、界面での物質移動も観察されることから重摩耗と判断できる。

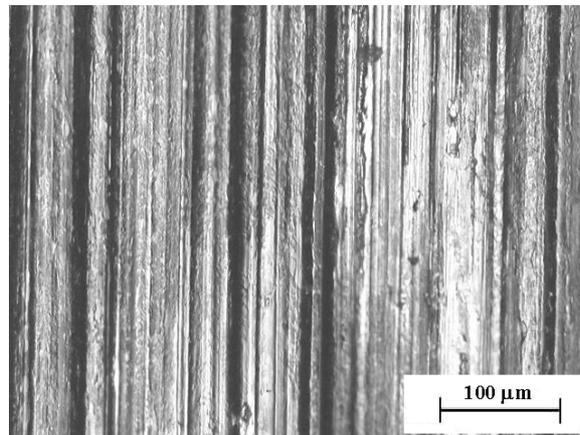
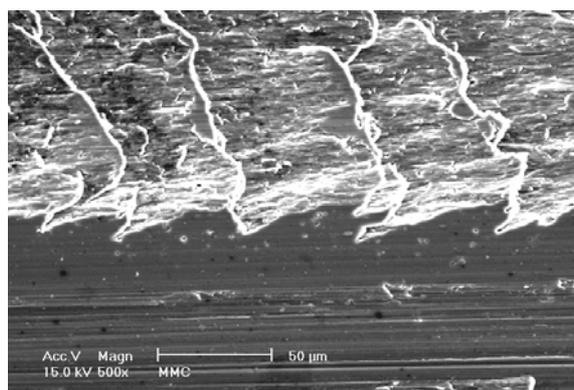
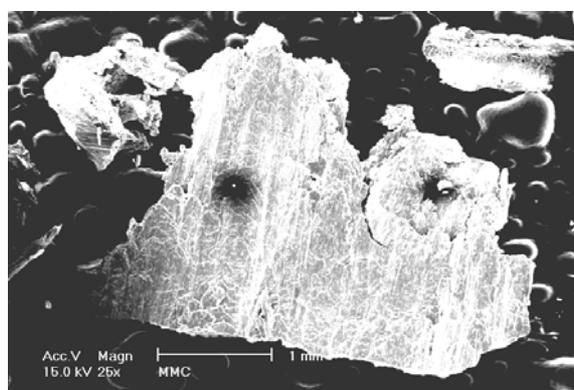


Fig. 6-8 Wear surface of A390 at 45N-3.3m/s-3.0km during severe wear



(a)



(b)

Fig. 6-9 Wear surface and debris of A390 at 67N-3.3m/s-2.0km: (a) SEM image of wear surface shows heavily deformed ridges and cutting (wear direction; from right to left). (b) Wear debris

層剥離摩耗(Delamination wear)は、摩擦面で薄い第三層(subsurface)が形成と剥離を繰り返しながら摩耗が進行する状態で、1972年にSuhが最初に定義した²⁴⁾。Fig. 6-10に本実験で得た層剥離摩耗の例を示す。A390の場合、第三層のき裂は金属組織中の割れたSi粒子を起点としているが、MMCでは割れ、またはマトリックスから遊離したSiC粒子はき裂の起点にならず、き裂そのものは主として第三層である物質移動層内(後述Fig. 6-16)に存在することが認められた。

すべり速度が非常に大きくなると、摩擦熱により摩擦面の温度が上昇して、微小領域で相手材と接触している突起部では溶解が起きる。この場合、氷上のスケートのように摩擦係数は低くなるものの、軟化した部位は延ばされるように形態を変化させ摩耗が進行する。Fig. 6-11に示すような模様は、このように摩擦面の一部が溶融して飛び散るように広がった上述の現象が発生したた

めと推定する。

本実験では、以上のような種類の摩耗形態が観察された。実際の摩耗はこれらの形態を複合的に有していることから、どのメカニズムが支配しているか、という観点で現象を追求する必要がある。次節では、それぞれの材質における摩耗メカニズムについて考察する。

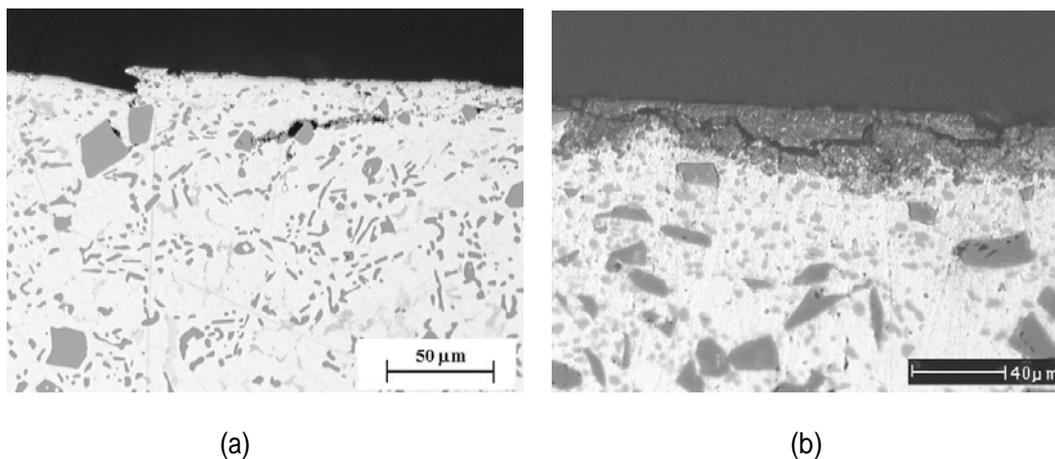


Fig. 6-10 Delamination evidences in (a) A390 as subsurface crack initiated from fractured Si particle and coalesced (wear direction; from left to right). (b) 20%DRA as subsurface crack propagated and formed flake like debris (wear direction; from right to left).

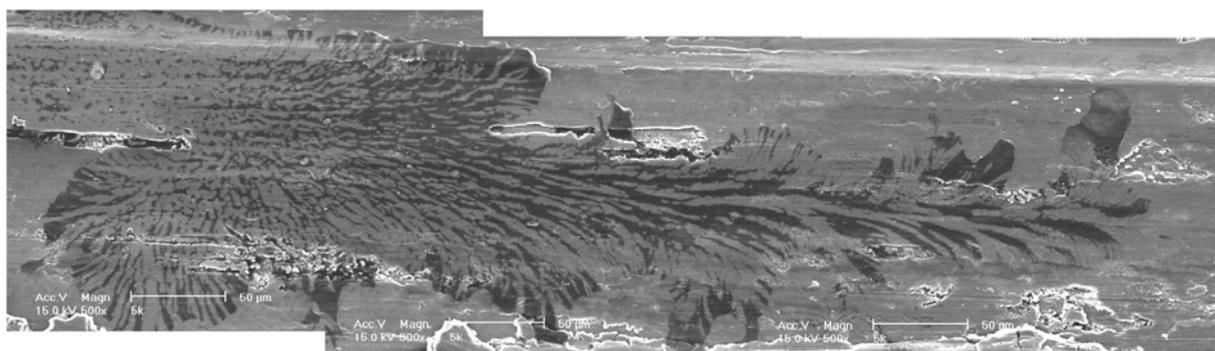


Fig. 6-11 Melting flow on wear surface (20%DRA at 45N-3.3m/s-5.4km)

(6) トライボロジー的性状

A390

荷重 45N ですべり速度 3.3m/s あるいは 22N - 6.0m/s のような軽摩耗条件では、酸化皮膜がすべりの初期に形成されるものの、距離が長くなるにしたがって酸化膜は除去され、アブレシブ摩耗が支配的になると考える(Fig. 6-12(a))。これは、試験後の試料摩擦面にすべり方向に沿った引掻き傷が認められることで明らかである。実際に摩擦面に引っ掻き傷を与えたのは、相手材であるベアリング鋼の微細突起と、摩擦面から分離してベアリング鋼側に付着したアルミ酸化物を含む破片である。軽摩耗域における脱落した摩耗破片の形態は、約 0.5mm 以下の粒子状または片状であった(Fig. 6-12(b))。すべり速度や荷重が増して距離も長くなってくると摩擦面の温度が上昇し、形態が凝着摩耗に変化する。Fig. 6-13(a) はアブレシブ摩耗の、Fig. 6-13(b) は凝着摩耗の観察例である。

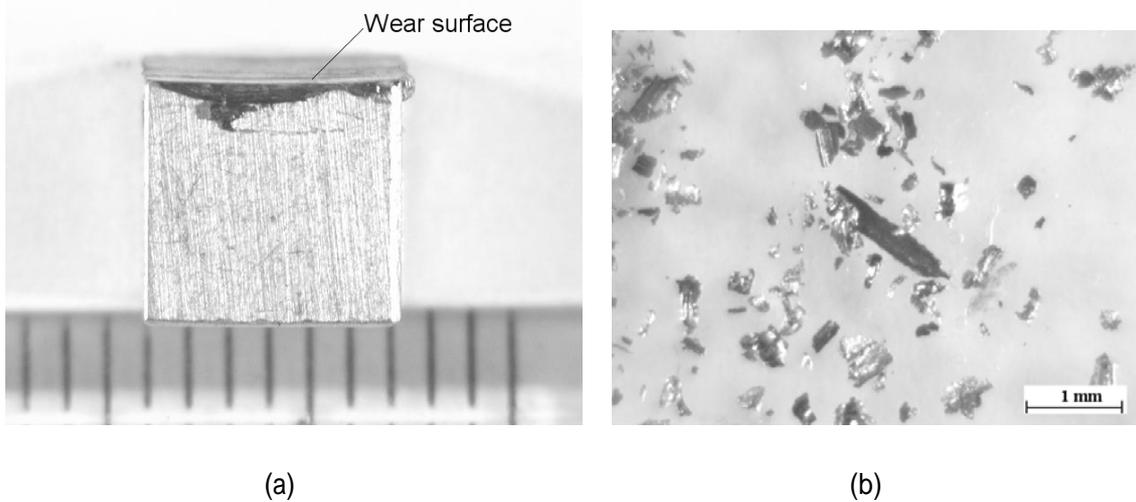
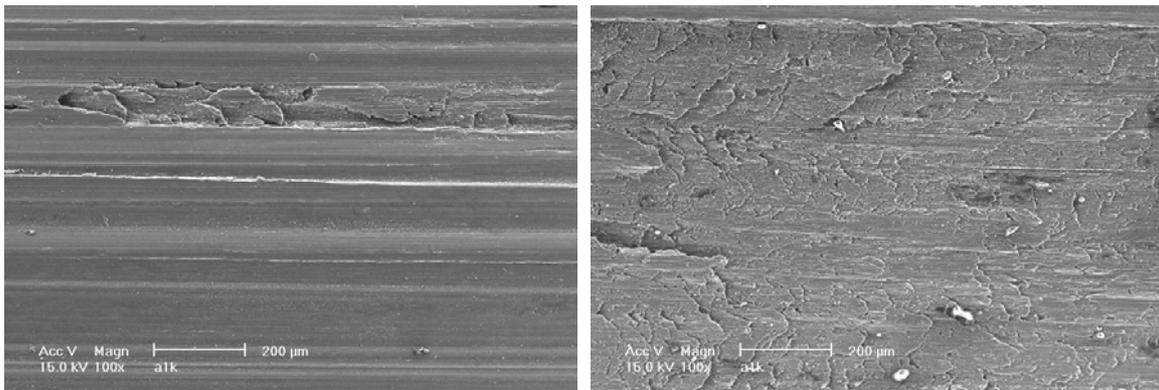


Fig. 6-12 (a) Over view of wear sample and (b) Wear debris of A390 at 22N-3.3m/s-3.0km



(a)

(b)

Fig. 6-13 Wear surface of A390 at 45N-3.3m/s after (a) 1.0km with smooth abrasive surface, and (b) 2.0km with rough surface show adhesive wear characterized by large plastic deformation (sliding direction from right to left)

さらに過酷な条件(67N-3.3m/s または 45N-6.0m/s)になると、試験開始直後から摩擦面の温度がマトリックスの軟化する温度まで上昇するため凝着摩耗が発生し、重摩耗となる。Fig. 6-9(a)(b) に示すように摩擦面は表面の捲れあがりとアブレイブな傷に覆われており、摩耗は主として相手材への付着で進行している。この際の試料から分離した摩耗破片は 2mm 以上の大きさのものが多く、多くが軸受鋼側に付着していた。67N-3.3m/s の条件では、試験距離が 2km を超えた付近から急激な摩耗速度の上昇が認められた(Fig. 6-3(a))。これは距離に伴って摩擦面の温度が上昇してマトリックスが軟化し、そのために変形や破壊に対する強度が低下することでかじりや焼き付きを生じ、その結果表面が大きく脱落して破壊的に重摩耗が進行したと考える。この温度が従来の報告^{8,9,11,25)}や前節で述べた限界温度に相当する。Fig. 6-14は 67N-3.3m/s の条件で 2.6km の試験距離を経た試料であるが、かじりと焼き付きにより摩擦面が激しく損傷していることが認められる。

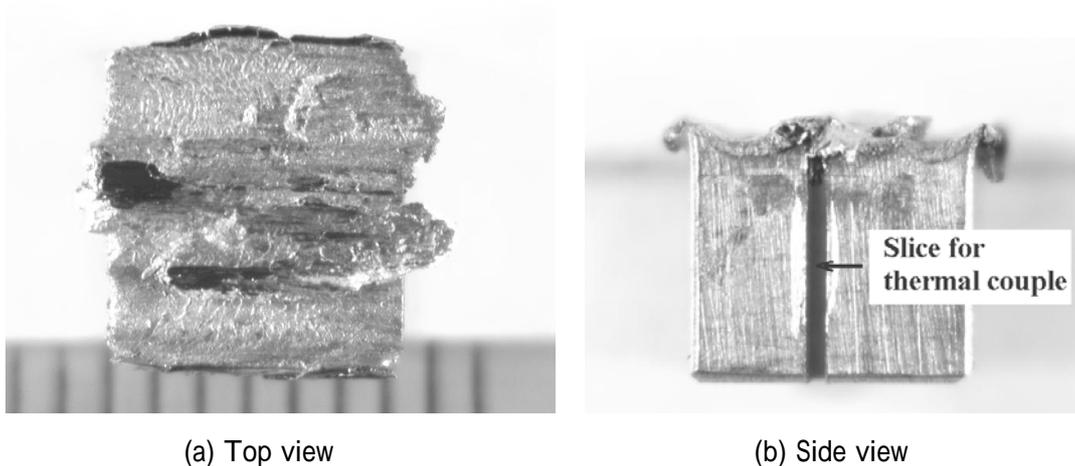


Fig. 6-14 Over view of wear surface of A390 sample at 67N-3.3m/s-2.6km

20%SiC DRA

20%SiC DRA の軽摩耗は A390 と異なり、アブレシブ摩耗の形態は支配的ではない。これは、SiC 粒子が荷重の大半を支え、マトリックスの損傷を防いでいるためと考えられる。Howell らの報告¹⁵⁾によると、SiC 粒子は小さい荷重でも破壊されるが、同時に相手材の鋼の表面を削り、結果として摩耗破片は鉄と酸化鉄が主成分になる。そのため、20%DRA の摩擦面は割れて細くなった SiC 粒子、さらに鉄及び酸化鉄粒子によって構成された物質移動層(transfer layer)で覆われている。Hosking ら²⁶⁾は、相手材が鋼の場合に DRA の摩擦面にはこのような鉄を多く含んだ層が形成されることで耐摩耗性が向上すると述べており、ほかにも同様の報告がある^{14,27,28)}。これらの考え方に基づいて、本実験で得た試験片の観察結果を以下に述べる。

A390 の摩耗面の断面を観察すると、摩耗面に酸化層とその直下に塑性流動層が認められる(Fig. 6-15)。一方、20%DRA の摩耗面断面の組織はこれに比べるとかなり複雑である。Fig. 6-16に示すように 3 種類の組織に区別することができる。

図中 1. 塑性流動層：マトリックスが変形して初晶が傾いた部位で、試験中の試験片温度が 373K 以上に達していることから、部分的には再結晶していると考えられる¹⁶⁾²⁸⁾。

図中 2. 酸化層：マトリックス中に酸化鉄と細かい SiC 粒子が侵入した形態を持つ。

図中 3. 物質移動層：Fig. 6-17の SEM による反射電子像と EPMA による Fe と Si の分布が示すように、鉄の濃度が相対的に高いといえる。さらに、別の部位での観察(Fig. 6-18)では、鉄の破片がこの層に存在していることが認められる。このような鉄の破片の存在は酸化層に

は存在せず、明らかに酸化層とは異なる組織と判断される。

酸化層および物質移動層は構成組織から判断するに、マトリックスに比較して耐熱性に優れていると考えられる。これらの層が摩擦面に存在すれば、マトリックスは直接相手材と接触していないため凝着摩耗が発生せず、ゆえに軽摩耗状態を保っていると考えられる。

A390 の場合は、Si 粒子は相手材の軸受鋼とほぼ同程度の硬度を有するため、十分に相手材を削る能力がなく、鉄を多く含む物質移動層を形成することができない。したがって容易に凝着摩耗が発生し、再結晶のための十分な塑性流動も生じない。Shabel らも摩耗テスト時の塑性流動はマトリックス合金単層の材料よりも複合材の方が大きいと報告している¹⁴⁾。

Fig. 6-10(b)、Fig. 6-16(c)、Fig. 6-17(a)が示すように、20%DRA における微小き裂は摩耗面近傍の物質移動層から発生する。このき裂が伸展と合体から表層部に到達した段階で、Fig. 6-19 に示すような片状の破片が摩耗面から分離する。この片状破片は片面が黒色で反対側は金属光沢を有しており、厚さは 10 ~ 50 μm で典型的な剥離摩耗の様相を呈している。厚めの破片は、一度剥離した破片が摩耗面に付着した(Fig. 6-20)後に再び分離した場合、あるいはせん断力による表面直下の塑性変形が進んで覆いかぶさった層(Fig. 6-21)が分離した場合が考えられる。以上の観察結果から、20%DRA の軽摩耗メカニズムは主として剥離摩耗である。

負荷条件がさらに厳しくなり、摩擦面の温度が上昇してくると、マトリックスは軟化するものの、鉄、酸化物、微小 SiC をより多く含む酸化層や物質移動層は硬度を保っている。したがって塑性流動は摩耗面付近よりも下の部位で発生する。Fig. 6-22はこの現象が起きて、マトリックスが延ばされた状態である。このような変形がさらに進むとFig. 6-23のように大きな破片を生成し重摩耗になる。

以上をまとめると、20%DRA における軽摩耗の主要メカニズムは剥離摩耗で、重摩耗では摩擦面下のマトリックスの軟化による大きな塑性流動による剥離が主要メカニズムである。本実験において、凝着摩耗は観察されなかった。

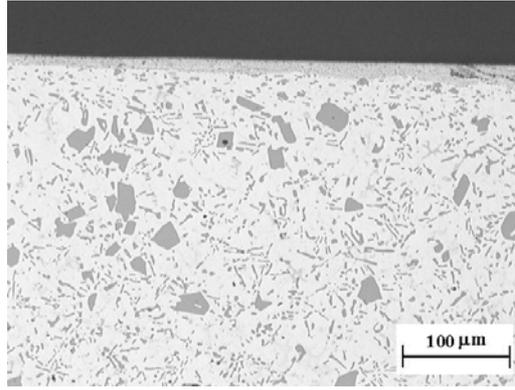


Fig. 6-15 Profile of A390 alloy at 45N-3.3m/s-1.0km showing oxide layer and deformed layer

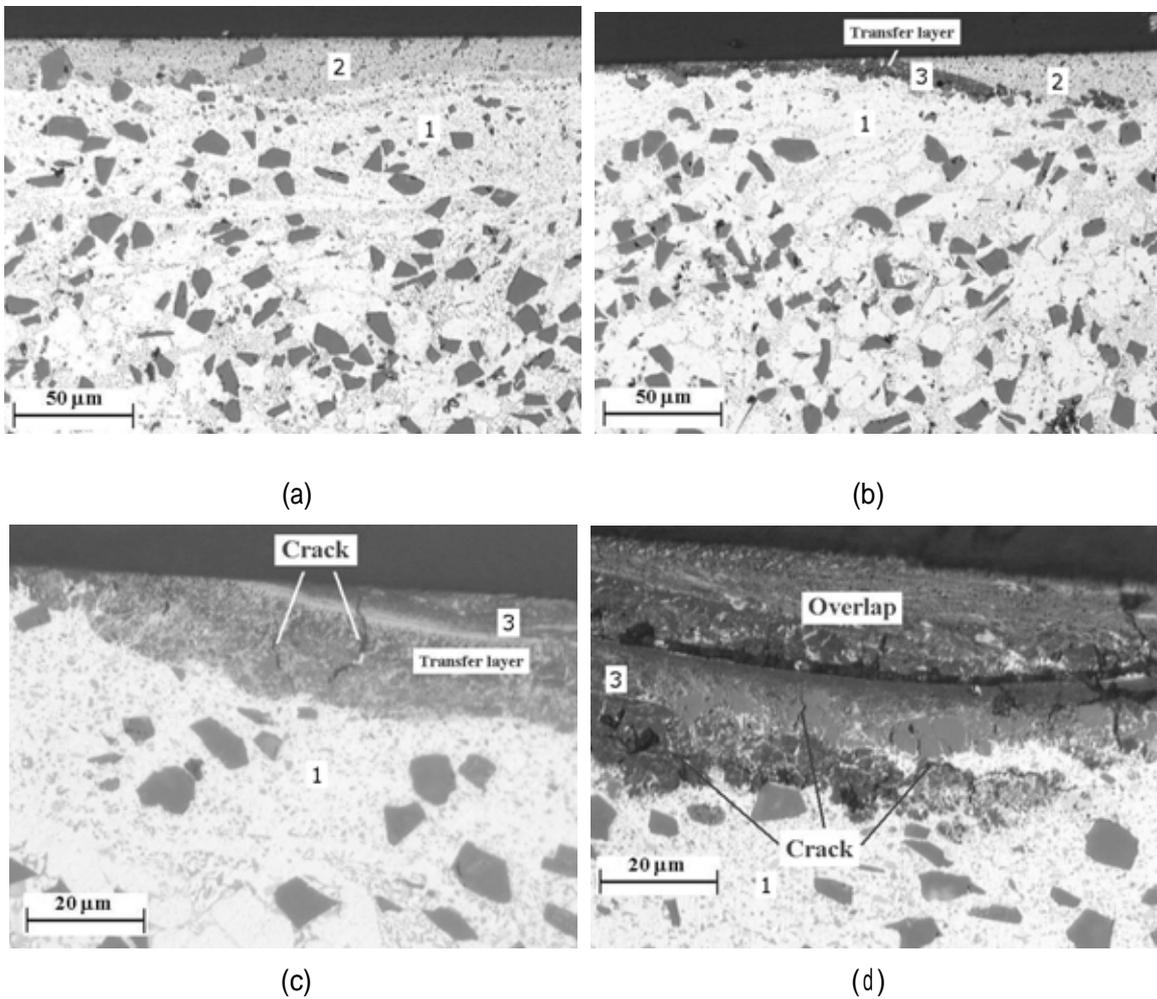


Fig. 6-16 Definition of each layer on wear surface of MMC: (a) and (b) 20%DRA at 45N-3.3m/s-0.5km. (c) 20%DRA at 45N-3.3m/s-1.0km. (d) 20%DRA at 45N-3.3m/s-5.0km. (Sliding direction for (c) is from right to left; others are from left to right)

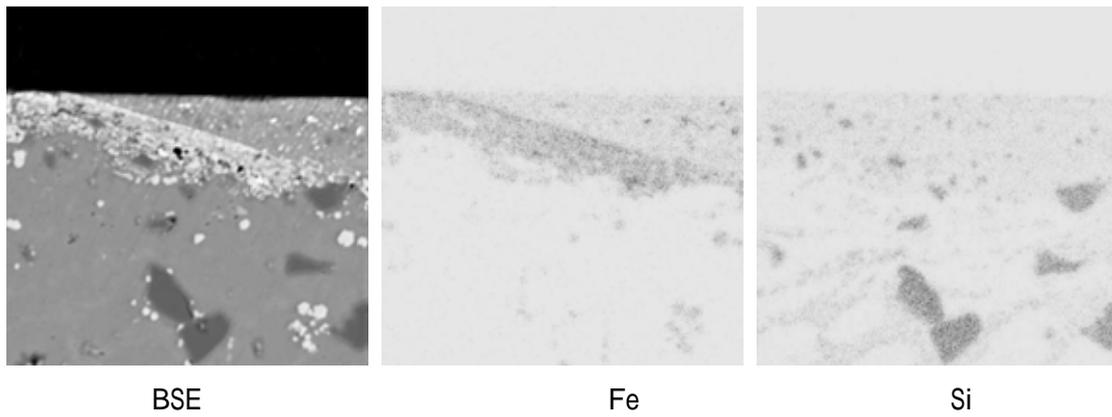
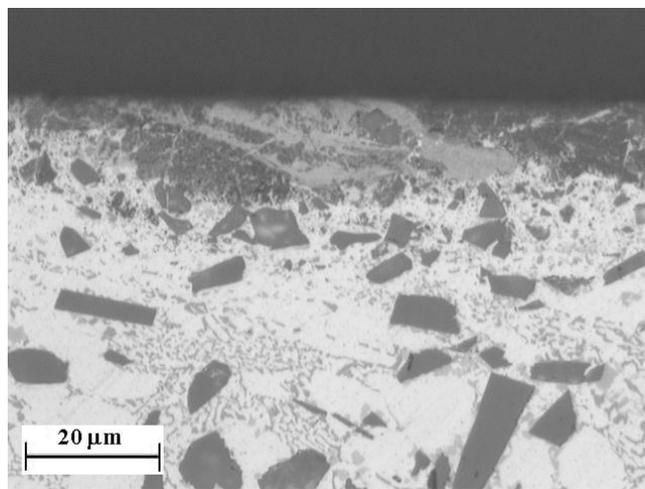


Fig. 6-17 Back scattering electron image and element maps show difference between oxide layer and transfer layer in Fig. 6-16(b).



Optical image

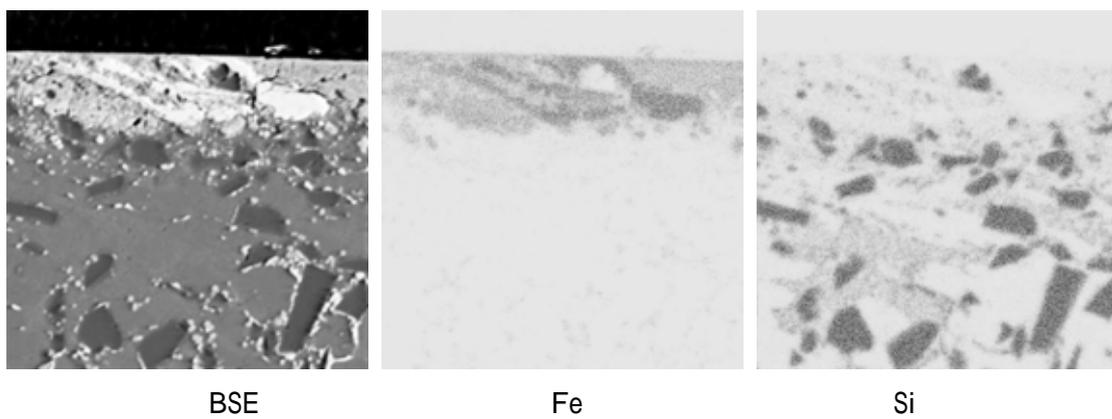


Fig. 6-18 Iron chips in transfer layer

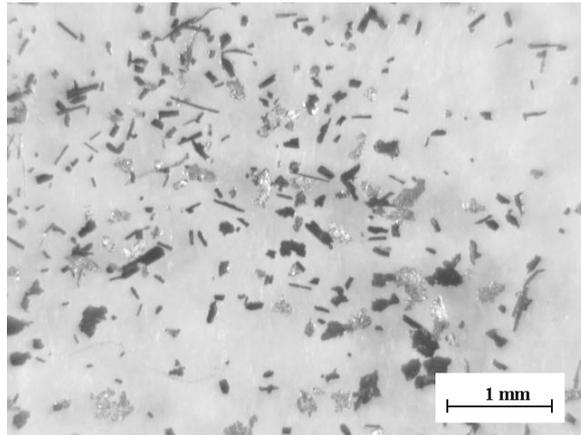


Fig. 6-19 Wear debris of 20%DRA at 22N-6.0m/s after 5.0km, showing delamination wear debris which is dark on the one side and metallic in the other.

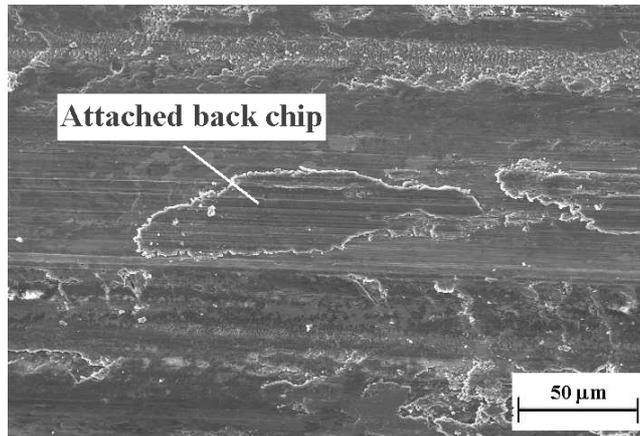


Fig. 6-20 Wear surface of 20%DRA at 45N-3.3m/s after 4.0km, showing delamination and reattachment of wear chips

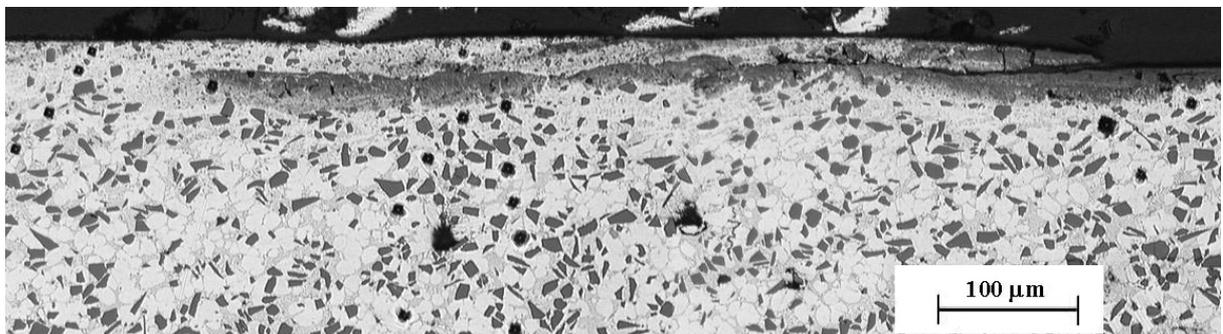


Fig. 6-21 Overlap of surface layers (20%DRA, 45N-3.3m/s-5.0km, wear direction; from left to right)

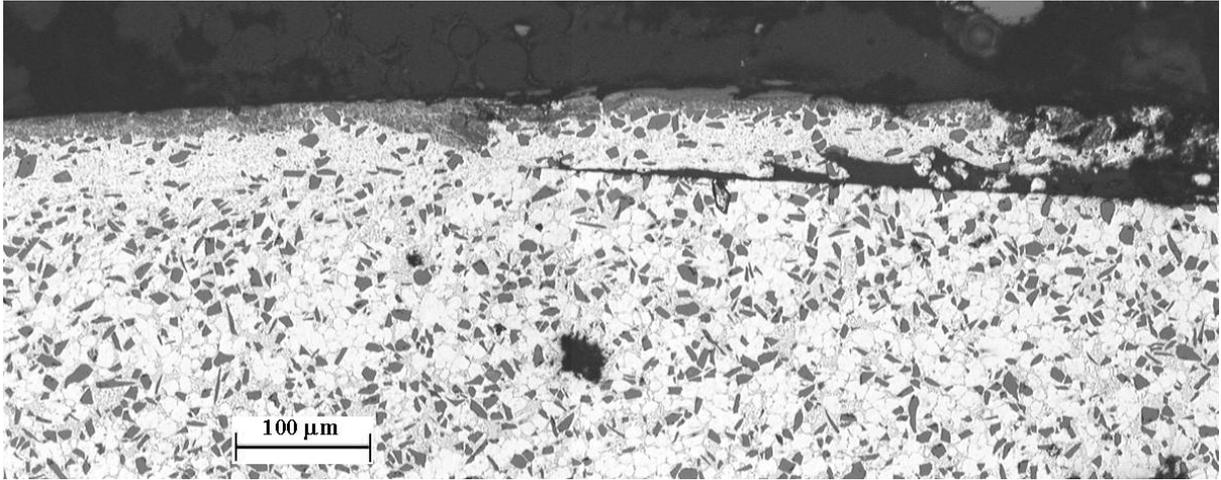
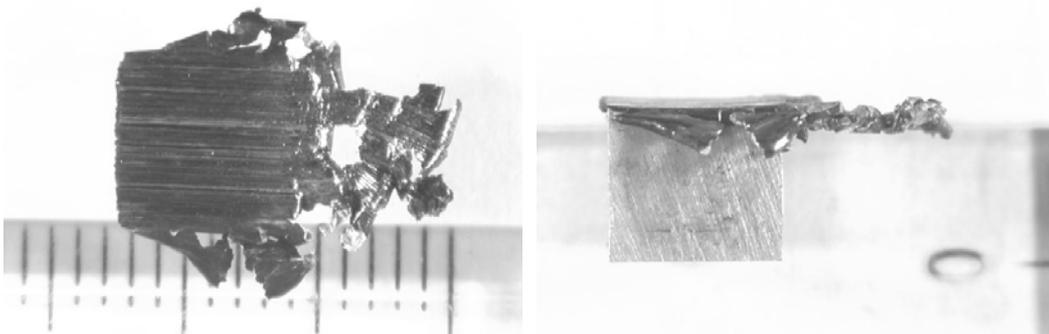
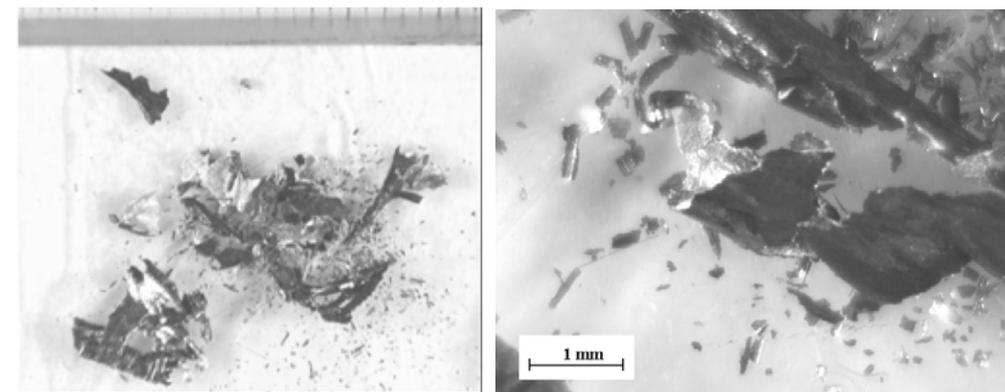


Fig. 6-22 Material extrusion due to subsurface flow (20%DRA-45N-3.3m/s-2.0km, wear direction; from left to right)



Wear surface



Debris

Fig. 6-23 Material extrusion and debris of 20%DRA at 111N-3.3m/s-2.0km

50%SiC DRA

Fig. 6-24は 45N-3.3m/s にて 5km 滑らせた軽摩耗状態の摩耗面である。表面は黒色の酸化膜で覆われており、摩耗破片も同様の色を呈していることから、ほとんどが酸化物であると考えられ、酸化摩耗が進行したと判断される。この酸化摩耗はかなりの軽摩耗なため、実際に破片を収集する作業はかなり困難であった。しかし、いわゆる摩耗はほとんど進行していないが、Fig. 6-24(a) に示すように、試験片の縁に明らかな破壊の跡が残っていた。

45N-6.6m/s にて 5km 滑らせた試験片断面を観察すると、摩耗面下にかかなりの数のポイドが存在する(Fig. 6-25)。このポイドの面積率は、試料作成時に発生したポロシティのそれよりも大きいことから、摩耗試験中に発生したと推定する。本実験で使用した 50%DRA のマトリックスには粗大な初晶 Si 粒子(約 200 μm 、Fig. 6-1(b))が存在するが、これがポイドの起点と推定している。また、50%DRA では断面組織中に塑性流動が全く認められないことが 20%DRA と大きく異なる点である。

Fig. 6-25の摩耗面直下の拡大写真(Fig. 6-26)が示すように、SiC 粒子が層状に固まって存在している摩擦面は、相当に高い粒子率である。このような、あたかもメカニカルアロイングでできたセラミックスのような表層の存在が、たとえポイド層を直下に有していながらも優れた耐摩耗性と耐熱性を維持している理由と考えられる。

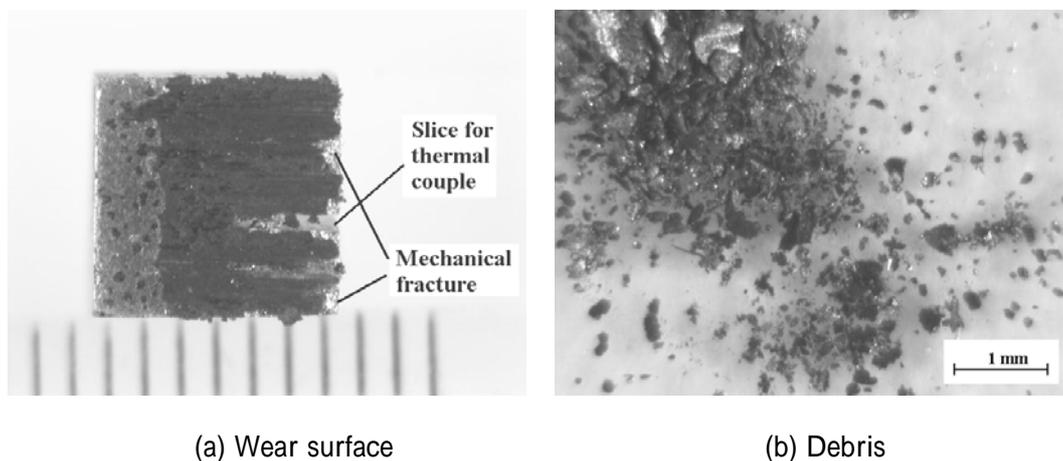


Fig. 6-24 Oxidized wear surface and dark oxidized wear debris of 50%DRA at 45N-3.3m/s-5.0km

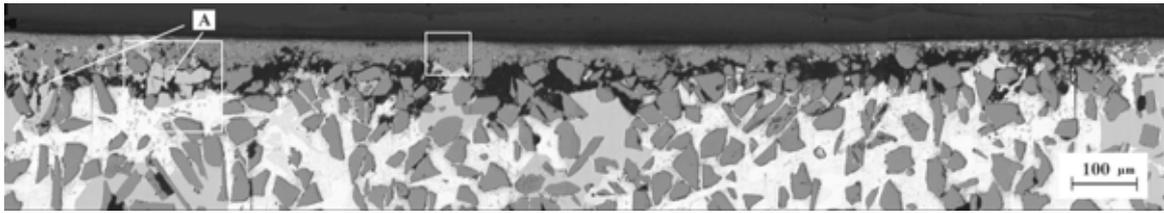
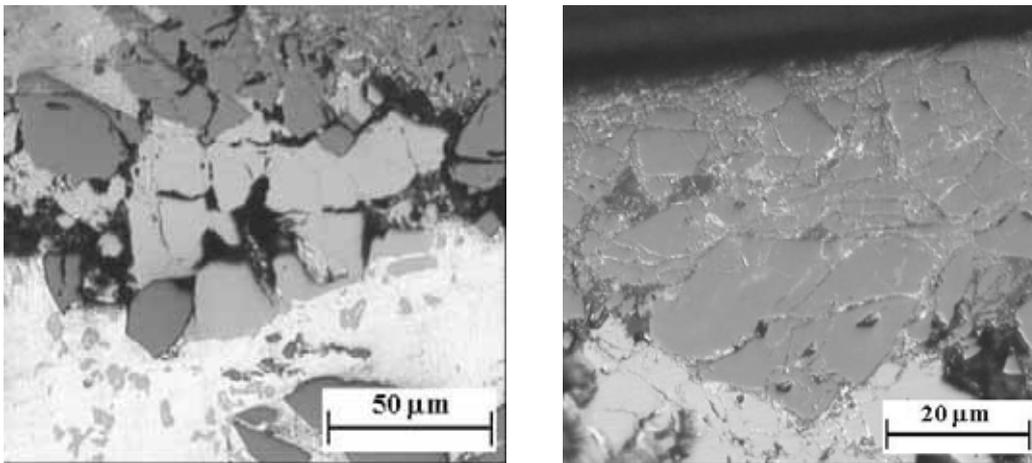


Fig. 6-25 Wear surface profile of 50%DRA at 45N-6.0m/s-5.0km, showing subsurface voids (sliding direction; right to left). "A" indicates a fractured Si particle.



(a) Fractured Si particle

(b) High SiC volume fraction layer

Fig. 6-26 Local enlargement of Fig. 6-25, showing the fractured Si particles (a) and very high SiC volume fraction (b) near wear surface.

Fig. 6-27は、111N-6.0m/sにおける試験距離 1.4km 後の摩耗面と摩耗片の写真である。この試験では約 $1 \times 1 \times 2.5$ mm の破片が試験片から離脱した。この離脱部位の SEM 観察結果が Fig. 6-28 である。摩擦方向は (b) から (e) への方向であるが、部位 (b) においては、付着している粒子の縁や角はやや丸みを帯びており、焼結材のような形態をしている。実際この試験条件では試験片温度が 770K 以上に達していることから、このような形態になる可能性はあったと考える。なお、この写真の試料は、試験中に破壊が認められた際に直ちに試験を中止したものだが、Fig. 6-28(b) にはボイドの存在が認められ、この破壊はこのような摩擦面直下のボイドが起点であったと考える。少し離れた (c)、(d) は、多少の SiC 粒子間にある程度の深さを有する窪みを持つ破面である。さらにこれらの地点では、粒子とマトリックスの接合状態が悪く、かつ破壊した粒子も観察

される。最後まで破片を保持していたと考えられる(e)付近では試験片からマトリックスが大きく引き裂かれて、SiC 粒子が残ったような痕跡が認められる。

以上の観察結果より、50%DRA の摩耗は摩擦面直下に存在する初晶 Si を起点とするボイドから割れが広がり、小片が脱落する、という機械的な破壊が原因である。特にこの材料においては、脆性である SiC 粒子(大きさ:50 ~ 100 μm)と初晶 Si 粒子(大きさ:約 200 μm)の存在が、割れの成長を容易にすると考えられる。

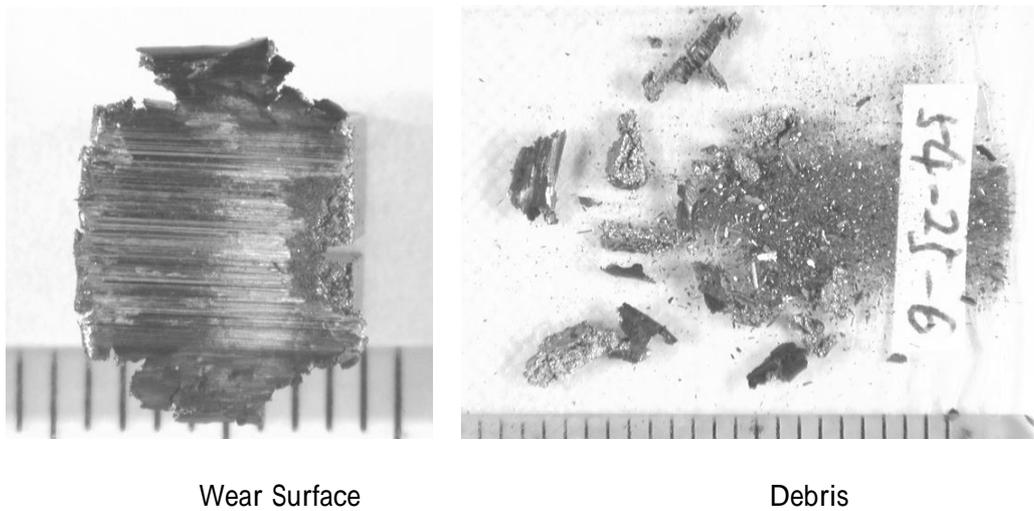
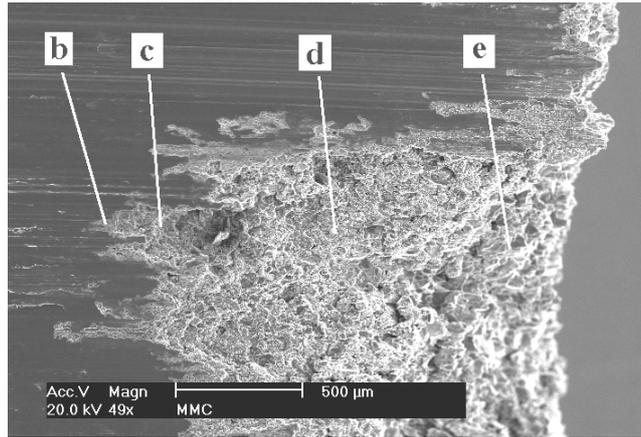
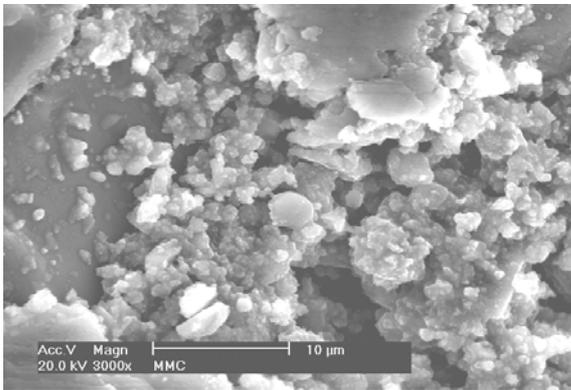


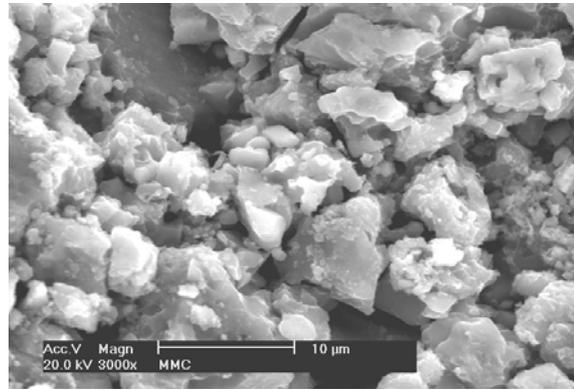
Fig. 6-27 Wear surface and wear debris of 50%DRA at 111N-6.0m/s-1.4km, (sliding direction from left to right). Note the fractured area at right end and large fracture pieces



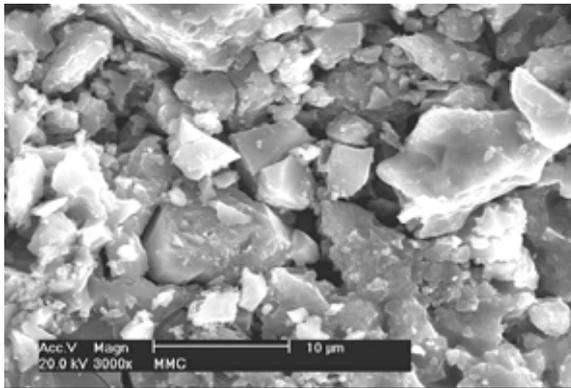
(a)



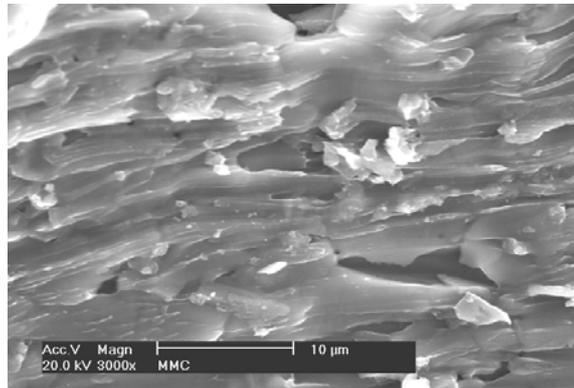
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 6-28 SEM images of fracture surfaces at selected locations; 50%DRA at 111N-6.0m/s-1.4km sliding distance

6.2.4 結言

A390、20%DRA、50%DRA のトライボロジー的性質に関して、本研究から以下の結論を得た。

1. SiC 粒子を分散させた DRA は、過共晶合金 A390 と比較して優れた耐摩耗性を有している。さらには、SiC 粒子体積率が高いほど、重摩耗を示す条件はより高いすべり速度かつ高荷重側に变化する。なお、本研究における 20%DRA の摩耗特性は、Wilson らの報告に一致する。
2. 軽摩耗において支配的なメカニズムはそれぞれ、A390 はアブレッシブ摩耗、20%DRA は剥離摩耗、50%DRA は酸化摩耗である。重摩耗では、A390 は焼き付きやかじりが生じるのに対して、DRA は摩耗面が直接、損傷することはない。
3. 20%DRA の場合は、摩擦面下のマトリックスの軟化による大きな塑性変形が重摩耗の主要メカニズムである。50%DRA は、摩擦面がメカニカルアロイング層のような高 SiC 粒子体積率層で覆われるようになり、そのため摩耗がほとんど進行しない。しかし、この層の直下には無数のボイドが形成される。したがって、限界条件を超えた荷重や速度が加わると、このボイドから破壊する。
4. A390 は、摩擦面の温度が 450 から 460K に達すると重摩耗を示す。DRA の場合、破壊的な摩耗を生じる温度は、20%DRA で約 670K、50%DRA で約 770K である。

以上の結果を改めて 50%DRA の耐摩耗性に注目してまとめる。かなりの高負荷条件でも摩耗がほとんど進行しない。これは摩擦面がメカニカルアロイング層のような高 SiC 粒子体積率層で覆われるようになるためである。しかし、この層の直下には無数のボイドが形成されるため、限界条件を超えた荷重や速度が加わると、大きく破壊する。また、50%DRA が重摩耗に移行する臨界温度は約 770K であった。これはマトリックスのアルミニウム合金の固相線温度である約 790K に近い値で、20%DRA の臨界温度 670K と比べると約 100K の差が認められた。よって 50%DRA は、特に高温耐摩耗性に極めて優れている材料である。

第5章 参考文献

- 1) T.W.Clyne, P.J.Withers: An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge Univ. Press, (1993)
- 2) 西田義則:「金属基複合材料入門」, コロナ社 (2001), p. 100-
- 3) 戸田裕之:「アルミニウム合金の強度」, 小林俊郎 編著, 内田老鶴園(2001), p. 274-
- 4) 今井恒道, 西田義則, 山田 守, 白柳 格, 松原弘美: 軽金属, 37(1987), p. 179-184
- 5) R.S. Haaland: in Fundamental Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of MMC, Indianapolis, M.N.Gungor and P.K.Liaw (eds.), TMS, p. 779-791
- 6) T.J.Warner, W.M.Stobbs: Proc. 7th Int. Conf. Comp. Mater. (ICCM7), Guangzhou, W.Yunshu, G.Zhenlong, W.Renjie (eds.), (1989), p. 503-508
- 7) A. Ureña, E.E. Martínez, P. Rodrigo, L. Gil: Composites Sci.& Tech., 64(2004), p. 1843-1854
- 8) A. T. Alpas, J. Zhang: Metallurgical and Materials Transactions A, 25A(1994), p. 969-983
- 9) S. Wilson, A. T. Alpas: Wear, 196(1996), p. 270-278
- 10) F. A. Davis, T. S. Eyre: Tribology International, 27(1994), p. 171-181
- 11) S. Wilson, A. T. Alpas: Wear, 212(1997), p. 41-49
- 12) J. K. M. Kwok, S. C. Lim: Composites Science and Technology, 59(1999), p. 55-63
- 13) B. N. Pramila Bai, B. S. Ramasesh, K. M. Surappa: Wear, 157(1992), p. 295-304
- 14) M. Roy, B. Venkataraman, V. V. Bhanupresad, Y. R. Mahajan, G. Sundararajan: Metal. Trans. A, 23A(1992), p. 2833-2847
- 15) G. J. Howell, A. Ball: Wear, 181-183(1995), p. 379-390
- 16) Y. Sahin, S. Murphy: Wear, 214(1998), p. 98-106
- 17) Y. Liu, R. Asthana, P. Rohatgi: J. Materials Science, 26(1991), p. 99-102
- 18) J. Zhang, A. T. Alpas: Materials Science and Engineering A, A160(1993), p. 25-35
- 19) Z. F. Zhang, L. C. Zhang, Y. W. Mai: J. Materials Science, 30(1995), p. 1967-1971
- 20) Z. F. Zhang, L. C. Zhang, Y. W. Mai: J. Materials Science, 30(1995), p. 1961-1966
- 21) N. Ohmae, T. Tsukizoe: Wear, 61(1980), p. 333-339
- 22) S. C. Lim, M. F. Ashby: Acta. Metall., 35(1987), p. 1-24
- 23) L.Cao, Y.Wang, C.K.Yao: Wear, 140(1990), p. 273-277
- 24) N. P. Suh: Wear, 25(1973), p. 111-124
- 25) J. Zhang, AT. Alpas: Materials Science and Engineering, A161(1993), p. 273-284
- 26) F. M. Hosking, F. Folgarportillo, R. Wunderlin: J. Mater. Sci., 17(1982), p. 477-498
- 27) A. T. Alpas, J. Zhang: Wear, 155(1992), p. 83-104
- 28) C. P. You, W. T. Donlon, J. M. Boileau: Tribology of composite materials, edited by P. K. Rohatgi, P. J. Blau and C. S. Yust, ASTM International, (1990), p. 157-168

第7章 総括

アルミニウム基 SiC 粒子分散型複合材料(DRA)の製法開発を目的とした一連の研究において、金属酸化物を混合させた水ガラスをバインダーとして SiC プリフォームを成形し、これをアルミニウム合金溶湯中に浸漬することで、自発的に溶湯をプリフォーム中に浸透させるメカニズムを提案し、DRA のより最適な製造条件を見出した。さらに、DRA の乾燥摩耗性質を明らかにした。その内容について、以下に要約する。

第1章では、アルミニウム基セラミックス粒子分散型複合材料(DRA)を低コストかつ高体積率で生産する方法の開発を目標に、研究対象として取り上げた背景を述べた。

第2章では、2.1、2.2章にて従来のDRAの代表的な製法について特徴をまとめ、2.3章で本研究のテーマに関連する自発浸透法の説明を行った。具体的には Lanxide 法と減圧吸引法の原理を述べ、それぞれの問題点を指摘した。

第3章の3.1章では、大気雰囲気中でも自発的に溶湯が SiC プリフォームに浸透する原理と製法の考え方を述べた。この仮説が本研究の出発点である。基本的な原理は、SiC におけるアルミニウム溶湯の濡れ性を向上させる手段として、界面の局所的な温度上昇をテルミット反応によって発現させ、自発浸透を起こさせる、というものである。プリフォームの成形には、バインダーに水ガラスを用い、鑄造用砂型の成形で用いられている CO₂ プロセスと同様の方法で成形した。そして、テルミット反応のために金属酸化物粉末を水ガラスに混ぜて添加する方法を採用した。

3.2章では本製法において、アルミニウム溶湯内に浸漬した SiC プリフォームにかかる浮力変化を計測することで、アルミニウム合金溶湯が浸透していくタイミングを明らかにした。測定の結果、溶湯はプリフォーム浸漬直後から溶浸が開始されることはなく、200s 程度の潜伏期間が存在し、その後、速やかに浸透が進む。この際にプリフォームは、完全に溶湯内に浸漬しなければ溶浸しないことが分かり、この理由としてプリフォーム内の空気と熔融アルミニウム合金の反応で内部が減圧状態になることが浸透の必要条件であると考えた。

3.3章では前節の考察を検証するために減圧効果の確認実験を行った。具体的には Reding らの特許製法を参考にして、SiC 粒子にマグネシウム粒子を混ぜ、これをアルミ箔で密閉した「混合粉ボール」をアルミニウム溶湯に浸漬し、内部の圧力変化を測定した。その結果、混合粉ボール内部は温度上昇と共に減圧状態になり、その後圧力が回復していく様子が読み取れた。その結

果から溶湯浸透メカニズムについては次のように推定している。溶湯内に浸漬した混合粉ボール内のマグネシウムは温度上昇と共に溶解・蒸発し、周囲の酸素や窒素と反応することで減圧雰囲気形成する。やがてアルミニウムパッケージが溶損して溶湯が SiC 粒子間に浸入していく。つまり、減圧効果で自発的に溶湯が浸透する。

3.4章では透明石英管を密閉容器として、減圧効果で溶湯が自発的に SiC 粒子間に浸透していく状態を観察した。その観察によると、始めに石英管近傍のマグネシウム粒が溶解していく様子が認められたが、このタイミングでは溶湯は浸透していない。ただ、この時の溶湯は石英管に濡れるメニスカス形状を呈しており、SiC 粒子は溶湯で密閉されている状態であった。そして、実験開始約 500s 後以降から急速に溶湯が浸透していく様子が認められた。以上から、マグネシウムは溶解から蒸発を経て SiC 粒子間に存在する酸素や窒素と反応することで内部が減圧され、これが浸透の駆動力になったと思われる。

3.5章では、実験で得られた試料の Al/SiC 界面をマイクロ観察した。プリフォーム中に添加した酸化鉄は溶浸・凝固後には Al_4FeSi で存在していることから、還元されてアルミニウム溶湯中に溶解し、凝固時に金属間化合物化したと考える。したがって、テルミット反応で発熱していたと推定する。そして、SiC とマトリックスの間には、Al-Si-Mg 系複合酸化物層が存在し、これを介して両者が接着していることが判明した。一方で、金属酸化物を添加しないで溶浸させた試料の界面には Si の濃化が認められるものの、酸化物層で覆われている様相は無い。この場合は、Al-Si 合金が直接 SiC に接着しているように見られた。

ここまでの一連の研究結果から、3.6章でテルミット反応を利用したアルミニウム合金溶湯が SiC プリフォームに自発的に浸透するメカニズムの仮説を模式図で説明した。そして、SiC 粒子分散型 DRA 製造の必要条件をまとめた。

第 4 章では、これまでの減圧効果による自発的浸透の実験結果を踏まえて、改めてテルミット反応による大型 DRA 作成を行い、そのメカニズムを考察した。1073K の溶湯中に浸漬した場合において最も浸透率が高くなった添加酸化物は、反応熱が最も高い酸化鉄ではなく、酸化ニッケルであった。すなわち、テルミット反応の発熱エネルギー自体はアルミニウム溶湯の自発浸透に有効と考えるが、その効果は発熱量に影響されない可能性がある。また、アルゴンガスで溶湯をバブリングすると浸透率を向上させる効果がある。酸化ニッケル添加の浸透率が高いという結果と合わせると、自発浸透を促すテルミット反応を連鎖させるためには、反応で生じた金属元素が反応部位から拡散する必要があり、アルゴンガスバブリング、還元元素の溶解度や混合エンタ

ルピーはすべて拡散に関連する要因と考える。

第 5 章では、減圧吸引法が部分複合化に適する製法ゆえに、完全な自発浸透状態を得る条件の探索を試みた。具体的には、密閉容器にアルミニウム容器を用い、この容器の表面条件と封入するマグネシウムの形態を切粉、粉末、板と変えて、浸透の比較を行った。その結果、マグネシウムの形態で浸透結果は変化するものの、完全な溶浸条件は見い出せなかった。また、容器の表面酸化膜の条件は、溶湯浸透のタイミングと部分複合の境界に生じる空隙の発生状態を変化させることができるが、やはり完全な溶浸材料は得られなかった。

第 6 章では、6.1 章で DRA の強化機構に関する従来の研究をまとめ、6.2 章では軸受鋼を相手材にして本研究で得た 50%SiC-DRA の乾燥摩耗特性を調査した。比較に 20%SiC-DRA と過共晶 Al-Si 合金の実験も行った。そして、軽摩耗状態と重摩耗状態のメカニズムをそれぞれの材料で明らかにしていった。その結果、50%DRA は、摩擦面がメカニカルアロイング層のような高 SiC 粒子体積率層で覆われるようになり、そのため摩耗がほとんど進行しない。しかし、この層の直下には無数のポイドが形成されたため、限界条件を超えた荷重や速度が加わると、大きく破壊することが明らかとなった。なお、この 50%DRA が重摩耗に移行する臨界温度は約 770K であった。これはマトリックスのアルミニウム合金の固相線温度である約 790K に近い値で、20%DRA の臨界温度 670K と比べても優れた耐熱摩耗特性を有している。

以上、各章における結論を要約したが、本研究で取り上げた自発浸透法は大気雰囲気中で生産できることから、浸漬させる溶湯の保持炉次第では、大きな材料を得ることが可能な製法である。そして、大気中での生産はコスト的にも有利であると考えられる。材料特性の把握は途上であるが、特に高温における耐摩耗性は極めて優れていることが認められた。

これらの特長を生かす応用先として、ブレーキディスクローターが考えられる。つまり、運動エネルギーを摩擦で熱エネルギーに変換させるディスクローターは、高速で回転することから軽量が望ましく、高温で耐摩耗性を有する本材料は、十分に実用に供することが可能である。

また、半導体製造装置の部品が想定される。これは高ヤング率・高熱伝導・低熱膨張が必要とされ、現状ではインバー合金もしくはファインセラミックスが採用されている。本製法による DRA は、セラミックスの体積率が 50% になるので、単位質量当たりの剛性や、熱膨張係数は、セラミックス単体に近い値が期待できる。しかも、マトリックスは熱伝導に優れたアルミニウム合金である。これ

らの特性から、本 DRA はインバー合金に対しては軽量化、ファインセラミックスに対してはコストと形状の自由度で優れていると考えらる。

さらに DRA の機械的性質を向上させるためには、可能な限り細かい強化粒子を分散させる必要があり、製法の目標になる。序論でも述べたように、狭い隙間に溶湯を充填させるためには、浸漬濡れ条件による毛細管現象の発現が不可欠である。したがって、本研究結果を発展させて、自発的に溶湯がプリフォーム中に浸透し、空気と完全に置換させる条件を見出すことが今後の課題であり、実用化を目指していきたい。

謝 辞

本論文における初期段階の研究から執筆まで、長期にわたって早稲田大学教授工学博士中江秀雄先生にご指導とご鞭撻を賜りました。心より感謝申し上げます。

さらに本論文の審査に当たり、適切なご指導をしていただきました、早稲田大学教授工学博士堀部 進先生、助教授 博士(工学) 吉田 誠先生に厚く御礼を申し上げます。

また、本研究の第 6 章は、The Pennsylvania State University の D.A.Koss 教授と R.C.Voigt 教授のご指導で行われました。その際には、ポスドク(当時)の馬博士に実験を手伝っていただき、貴重なデータを得ることができました。大変、感謝いたしております。

そして、実験データの大半は、日立金属(株)素材研究所の木村聡朗氏(当時)と山根英也氏のご尽力によるところが大きく、両氏のご協力無くしてはこの研究は続きませんでした。その他、多くの研究所の方々からご協力を賜りましたこと、心より感謝いたします。

最後に、この研究を支えてくださいました、素材研究所元所長の石原安興博士、前所長の五家正人博士、そして大塚公輝現所長に心より感謝の意を申し上げる次第です。

研究業績

分類	題名	発表・発行掲載誌名	発表・発行年月	連名者(申請者含む)
論文	Dry Sliding Wear Behavior of Cast SiC-Reinforced Al MMCs	Material Science and Engineering	A360 (2003), p. 116-125	T.Ma, H.Yamaura, D.A.Koss, R.C.Voigt
論文	自発的浸透によるSiC粒子分散Al-Si合金複合材料の製造	鑄造工学	Vol. 75, (2003), p. 29-34	中江秀雄、山浦秀樹、杉山雄大
論文	Pressureless Infiltration into Preformed SiCp by Al-Si Alloys	Proceeding of 2nd International Conference on Processing Materials for Properties(2000)	2000年10月 p. 165-168	N.Nakae, H.Yamaura, T.Miyamoto, T.Yanagihara
論文	New Process for Fabrication of Cast Aluminum Alloy Matrix Composites	Proceeding of 2nd International Conference on Processing Materials for Properties(2000)	2000年10月, p. 135-140	T.Kimura, H.Yamaura, H.Nakae
論文	The Influence of Casting Defects on the Fatigue of SiCp/Al MMCs	FATIGUE 2000: Proceeding of the 4th International Conference of the Engineering Integrity	2000年4月, p. 101-112	H.Yamaura, T.Ma, D.A.Koss, R.C.Voigt, T.Kimura
論文	Effect of Casting Defects on High-Cycle Fatigue Properties of SiCp/Al	AFS Transactions	Vol. 108 (2000), p. 349-357	H.Yamaura, T.Ma, D.A.Koss, R.C.Voigt
講演	自発的浸透法によるAl/SiCp複合材料の界面観察結果	日本鑄造工学会 第147回 全国講演大会	2005年10月	山浦秀樹、中江秀雄
講演	高セラミックス粒子体積率アルミニウム基複合材料の自発的溶湯浸透製法	素形材技術セミナー (素形材センター)	2005年8月	山浦秀樹
講演	非加圧浸透法によるAl/SiCp複合材料の溶湯浸透メカニズム	日本鑄造工学会 第146回 全国講演大会	2005年5月	山浦秀樹、木村聡朗、中江秀雄
講演	大気雰囲気無加圧浸透法によるAl基複合材料の製法	日本鑄造工学会 第138回 全国講演大会	2001年5月	木村聡朗、山浦秀樹、中江秀雄
講演	Effect of Casting Defects on High-Cycle Fatigue Properties of SiCp/Al	American Foundry Society	2000年4月	H.Yamaura, T.Ma, D.A.Koss, R.C.Voigt, T.Kimura
講演	Effect of Casting Defects on High-Cycle Fatigue Properties of SiCp/Al	International Conference on Composites Engineering	1999年6月	T.Ma, H.Yamaura, D.A.Koss, R.C.Voigt, T.Kimura
その他	マグネシウム合金のプレスフォーミング技術	日本金属学会第133回大会	2003年10月	山浦秀樹
その他	プレスフォーミング法によるデジタルカメラ用マグネシウム合金筐体の開発	アルトピア	Vol. 33, (2003), p. 35-40	山浦秀樹
その他	高強度・高信頼性部品の疲労強度と欠陥の関係	第101回DCI研究発表会資料	1999年11月	関口謙一郎、林 啓次郎、山浦秀樹
その他	Influence of Defects on the Fatigue Life of Ductile Cast Iron with As-cast Surfaces	K.D.Millis World Symposium on Ductile Iron: Proceeding of The Ductile Iron Society,	1998年10月 p. 433-453	H.Yamaura, K.Sekiguchi
その他	球状黒鉛鑄鉄の鑄肌試験片における欠陥と引圧疲労寿命	第98回DCI研究発表会資料	1999年6月	関口謙一郎、山浦秀樹
その他	アルミニウム合金の金型鑄造における薄肉化技術	鑄物	Vol. 67, (1995), p. 912-917	山浦秀樹、高橋雅寛、根本康弘、福平 誠
その他	アルミニウム合金の金型鑄造における薄肉化技術	日本鑄造工学会 第127回 全国講演大会	1995年10月	山浦秀樹、高橋雅寛、根本康弘、福平 誠
その他	Al-Si共晶合金におけるSrによるSiの微細化機構への一考察	軽金属	Vol. 43, (1993), p. 484-489	宋 基敬、藤井英俊、中江秀雄、山浦秀樹
その他	Measurement of Wetting of Copper by Liquid Mercury with Meniscograph	Materials Transactions, JIM	Vol. 30, (1989), p. 423-430	H.Nakae, Hi.Yamaura, T.Shinohara, K.Yamamoto, Y.Oosawa
その他	メニスコグラフ法による水銀と銅のぬれ性の測定	日本金属学会誌	Vol. 52, (1988), p. 428-433	中江秀雄、山浦秀樹、篠原 徹、山本和弘、大沢義征
その他	メニスコグラフ法による水銀と銅のぬれ性の測定	日本金属学会第98回大会	1986年4月	中江秀雄、山浦秀樹、篠原 徹、山本和弘、大沢義征