

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04794

研究課題名(和文) ナノコンポジット接種剤による過共晶Al-Si系合金のロバストな組織制御技術の開発

研究課題名(英文) Development of robust microstructure control technique for hypereutectic Al-Si alloy by addition of nano-composite grain refiner

研究代表者

水本 将之 (Mizumoto, Masayuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90325671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：平均粒径が20 μmのSiC粒子を用いたMMCを、Lanxide法およびVortex法により作製して微細化剤とした。1wt%の微細化剤を添加したAl-25wt%Si合金では、初晶Siの大きさが無添加の場合と比較して30%減少し、形状は針状から塊状に変化した。初晶Siは、SiC粒子の表面から核生成して成長しており、SiCが初晶Siの晶出核として有効であることが分かった。また、Lanxide法で作製した微細化剤を用いた場合、溶湯中のSiC粒子の分散状態が均一になり、初晶Siの晶出核として機能したSiC粒子の数も増加した。このことから、AlNも初晶Siの晶出核として有効であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過共晶Al-Si系合金溶湯中でも熱力学的に安定な微細セラミックス粒子を初晶Siの晶出核として添加することで、初晶Siを微細化することに成功した。また、この技術の微細化効果は、鑄造条件に影響を受けないため、従来の技術と比較して効果の安定性が高い点に優れている。また、微細セラミックス粒子を合金溶湯中に添加するためにMMCを用いるアイデアは、学術的に見て独創性が高く、世界にも類を見ない研究である。

研究成果の概要(英文)：Metal matrix composites (MMCs) fabricated with Al-Si alloy and SiC particles (Average diameter: 20 micron) by Linxied method and Voltex method were applied as grain refiner. Primary Si size in Al-25wt%Si alloy was decreased 30% in comparison with no-added alloy and the morphology of primary Si was changed from needle like to granular. The primary Si crystals grew from the surface of SiC particles. This result indicates that SiC will be able to act as nuclei of primary Si crystal. When MMCs fabricated by Lanxide method were applied as grain refiner, the SiC particles dispersed homogeneously in the alloy melt and the number of the SiC particles acted as nuclei of primary Si crystals was increased. This result indicates that AlN on the surface of SiC particles might also be able to act as nuclei of primary Si crystal.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：過共晶Al-Si系合金 初晶Si 結晶粒微細化 SiC AlN 金属基複合材料

## 1. 研究開始当初の背景

組織中に硬質な初晶 **Si** が分散する過共晶 **Al-Si** 系合金は、**Al** 合金でありながら硬さ、耐摩耗性および高温強度に優れ、熱膨張係数が小さい等の特長がある。そのため、自動車エンジンのピストンやシリンダブロックなどに適用されている。しかし、過共晶 **Al-Si** 系合金は、凝固時に晶出する初晶 **Si** が粗大になると、硬さやじん性等の機械的特性が劣化し、機械加工時の被削性も悪化するなどの問題がある。そのため、**P** 添加により初晶 **Si** を微細化することが一般的であり、その微細化機構に関してはすでに多くの報告がある<例えば、久恒中陽、西田 司、軽金属、**No.15**, **pp.161-169 (1965)**>。 **Al-Si** 系合金溶湯中に **P** を添加すると、**Al** と **P** が反応することにより高融点の **AlP** 化合物が初晶 **Si** の晶出に先行して生成する。**AlP** 化合物の結晶構造は **Si** と同じダイヤモンド構造であり、その格子定数は **5.46** と、**Si** の **5.43** と非常に近い。そのため、**AlP** 化合物が初晶 **Si** に先行して晶出することにより、初晶 **Si** 晶出の際の核として機能するために、初晶 **Si** が微細化すると考えられている。その一方で、**AlP** 化合物による微細化効果は、溶湯温度、保持時間および冷却速度等の外的要因によって大きく影響を受けることも知られており、<例えば、甲藤晴康、鈴木 聡、堀川 宏、山脇 慧、北岡山治、軽金属、**No.59**, **Vol.4**, **p.190-194 (2009)**>、このことが過共晶 **Al-Si** 合金の適用範囲を狭める要因となっている。また、研究代表者が現在開発を進めている高硬度かつ高加工性を有する新規 **Al-Si** 系合金においては、既存の過共晶 **Al-Si** 系合金よりも **Si** 含有量が多いため、合金の融点上昇に伴う溶湯温度の上昇により **AlP** 化合物による微細化効果が得られず、初晶 **Si** の粗大化による機械的特性や被削性の低下が生じている。そのため、新規開発合金の性能を十分に発揮させるためには、外的要因による影響が小さいロバストな初晶 **Si** の微細化技術の開発が必要である。さらに、ロバストな微細化技術の実現により、既存の過共晶 **Al-Si** 系合金についても組成および形状の自由度が飛躍的に増大すると考えられることから、自動車部品製造業を中心とした金属製品製造業への貢献も期待される。しかし、従来の **P** 添加のような溶湯中での反応生成物に着目したアプローチでは、反応生成物の生成温度や成長速度等の外的要因からの影響が不可避であるため、別の観点からのアプローチが必要である。

## 2. 研究の目的

本申請課題では、高硬度かつ高加工性を有する新規 **Al-Si** 系耐熱・耐摩耗合金の研究開発の一環として、**SiC** 粒子/**Al** 合金複合材料 (**MMC**) を接種剤に応用することで、**MMC** 中の **SiC** 粒子を初晶 **Si** の晶出核として機能させることにより、過共晶 **Al-Si** 系合金の初晶 **Si** に対してロバストな微細化を実現する新規組織制御技術の開発を目的とする。ここで、**SiC** 半導体に関する研究において、**SiC** の(0001)面と **Si** の(110)面との結晶学的整合性の高さから、**SiC** の表面から **Si** が成長することが報告されている<**Z.M.Chen, Y.Zang and S.Feng, Materials Letters, Vol.163, pp.47-50 (2016)**>。そこで、過共晶 **Al-Si** 系合金の初晶 **Si** の微細化のための新規接種剤として **SiC** に着目した。**SiC** は分解温度が高く(2730)、高温の **Al** 合金溶湯中でも安定であるため、**P** 添加による反応生成物を利用した従来の初晶 **Si** の微細化技術と比較してロバストな効果が期待できる。しかし、**SiC** は溶融 **Al** 合金とのぬれ性が悪く、**SiC** 粒子を溶融 **Al** 合金に直接し、均一分散させることは非常に困難であり、生産性も低い。そこで、これらの問題の解決策として **SiC** 粒子を **Al** 合金中に分散させた **MMC** を接種剤として添加する微細化技術を着想した。本研究の成果は、過共晶 **Al-Si** 系合金の組織制御技術として最もロバストな技術になると考えられ、**Al** 合金の高機能化に関して革新的な成果が得られるとともに、**MMC** の応用分野の拡大への寄与が期待できる。

## 3. 研究の方法

### 3.1 MMC 接種材の作製

接種剤として、**25vol.%SiC<sub>p</sub>/AC3A** 合金基複合材料を ボルテックス法および ランクサイド法で作製した。マトリックスには、低融点で流動性の高い **AC3A** 合金(**Al-11wt.%Si** 合金)を、強化材には **SiC** 粒子(平均粒径: **17 μm** および **2 μm**)を用いた。**MMC** 中の **SiC** 粒子の体積分率は **25vol.%**とした。それぞれの接種剤の作製方法は、以下の通りである。

#### ボルテックス法

黒鉛るつぼに入れた **AC3A** 合金を、大気雰囲気において **835** で溶解し、攪拌機により **500rpm** で攪拌翼を回転させて、**Al-Si** 合金溶湯中に渦を発生させた。その渦の中に、粒子添加装置(平均粒子流量: 約 **13g/min**)を使って溶湯直上から **SiC** 粒子を添加し、攪拌・混合することにより複合化させた。次に、作製した複合材料を、**780** で再溶解した。その後、φ30mm×120mm の金型に注湯した。

#### ランクサイド法

**SiC** 粒子と **Mg** 粉末が混合した混合粉末を調製するために、**SiC** 粒子の重量に対して **4wt.%** の **Mg** 粉末を添加し、**Y** ブレンダーを用いて混合した。混合した粉末を黒鉛るつぼに入れ、その上に **AC3A** 合金を設置し、窒素雰囲気にしたステンレスチャンパー中で電気炉により加熱し、複合化した。作製条件は、**Mg** と窒素を十分に反応させるために、**500** で **3** 時間保持した。その

後、**1000** で、**16** 時間保持して **Al-Si** 合金溶湯を **SiC** 粒子間隙に溶浸させて複合化させた。次に、作製した複合材料をポルテックス法と同様に、電気炉で再溶解し、攪拌して均質化した後、 $\phi 30\text{mm} \times 120\text{mm}$  の金型に注湯した。

圧力援用改良ランクサイド法

マトリックスには **AC3A** 合金を用い、**SiC** 粒子(平均粒径: **2**  $\mu\text{m}$ )と **Mg** 粉末を **Y** ブレンダーにより **20** 分間混合し、混合粉末を調製した。調製した混合粉末をアルミナるつぼに入れ、その上部に **AC3A** 合金を配置した。アルミナるつぼを超小型加圧炉中に配置し、炉内圧力が **- 0.07 MPa** になるまで炉内を脱気し、その後窒素を **0.02 MPa** まで導入する工程を **2** 回繰り返し、窒素を大気圧との差が **- 0.02 MPa** になるまで導入した。その後、**500** で **360** 分保持することにより、**Mg** と窒素を反応させた。次に、炉内温度が **800** で、窒素を **0.92 MPa** まで導入し、保持することで、**AC3A** 合金溶湯の表面に圧力を印加し、溶湯を **SiC** 粒子の間隙に溶浸させた。

### 3. 2 接種剤添加による過共晶 **Al-Si** 合金の初晶 **Si** 微細化実験

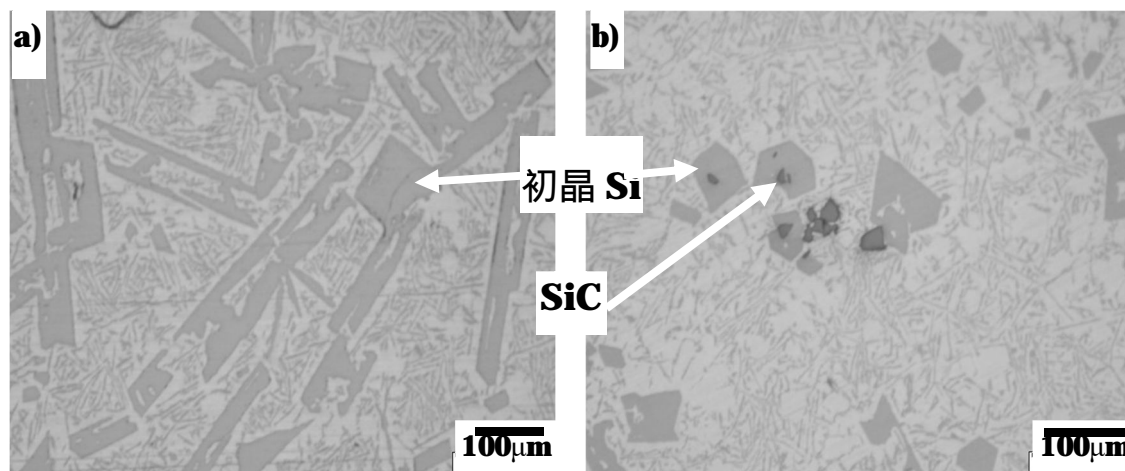
微細化実験のための実験試料として、**SiC** を添加して高温保持しても **Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>** が生成せず、且つ融点が比較的低い **AC9A** 合金相当の **Al-25wt.%Si** 合金を用いた。黒鉛るつぼに入れた **Al-25wt.%Si** 合金を、大気雰囲気において電気炉で **850** で溶解後、接種剤を所定量添加し、攪拌機を用いて、**50rpm** で所定時間攪拌した。その後、金型に注湯した。接種剤の添加量は、**SiC** 粒子の重量が **Al-25wt.%Si** 合金全体の重量の **1, 3, 5**、および **10wt.%** となるように添加した。また、比較のために接種剤を添加しない試料も作製した。さらに、攪拌時間が初晶 **Si** の粒径および初晶 **Si** と **SiC** 粒子の分散状態に及ぼす影響を調査するために、接種剤の添加量を **1wt.%** とし、攪拌時間を **1, 10, 30** および **60** 分間とした試料も作製した。

作製した試料は、最終凝固部で最も粗大に初晶 **Si** が晶出すると考えられる丸棒試験片の中央部において、光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。さらに、初晶 **Si** の形状と粒径、初晶 **Si** と **SiC** 粒子の分散状態を定量的に評価するために、画像解析ソフトにより、試料中の初晶 **Si** の粒径および初晶 **Si** および **SiC** 粒子それぞれの中心間距離を測定した。

## 4. 研究成果

### 4. 1 **SiC** 添加量が初晶 **Si** の粒径に及ぼす影響

**SiC** 粒子を添加したことにより、初晶 **Si** の形状は針状から塊状に変化した。**SiC** 粒子を添加していない場合と **SiC** 粒子を添加した場合の典型的な初晶 **Si** の形状を **Fig.4-1** に示す。**AIP** を初晶 **Si** の晶出核にした場合、**AIP** は微細かつ **Si** と同じ結晶構造を有しているため、**AIP** は初晶 **Si** に完全に覆われることになる。これに対して **SiC** 粒子は、**Si** とは結晶構造が異なり、常に整合性のある面が表面に露出しているわけではないため、**SiC** 粒子に一部が接触して初晶 **Si** が成長したと考えられる。また、**SiC** 粒子を **1wt.%** 添加した場合は(平均粒径  $56\mu\text{m}$ )、**SiC** 粒子を添加していない場合(平均粒径  $76\mu\text{m}$ )と比べて、約 **26%** の微細化効果が得られた。しかし、**SiC** 粒子を **3wt.%** (平均粒径  $50\mu\text{m}$ )、**5wt.%** (平均粒径  $46\mu\text{m}$ ) および **10wt.%** (平均粒径  $43\mu\text{m}$ ) と添加量を増加させた場合には、**SiC** 粒子を添加していない場合の約 **34, 39** および **43%** となり、**SiC** 粒子の添加量の増加に対する微細化効果の変化は小さかった。また、初晶 **Si** の粒径の標準偏差は、**SiC** 粒子を添加することで、添加していない場合よりも小さくなったが、**SiC** 粒子の添加量を増加させても標準偏差はほとんど変化しなかった。これは、**SiC** 粒子の添加量が増加するに伴い **SiC** 粒子が密に分布した領域が多く観察されるようになったことから、**SiC** 粒子同士が密に分布した領域では、個々の **SiC** 粒子がそれぞれ独立した初晶 **Si** の晶出核として機能しなかったためと考えられる。



**Fig.4-1** **Al-25wt.%Si** 合金の典型的な初晶 **Si** の形状 a) 添加なし, b) **1wt.%SiC**

以上のことから、**SiC** 粒子を **1wt.%** 添加した場合には無添加の場合と比較して初晶 **Si** は微細化されたが、**3wt.%** 以上添加しても **SiC** 粒子の添加量に対する初晶 **Si** の平均粒径の変化は小さ

く、微細化効果はほとんど向上しないことが分かった。

#### 4.2 攪拌時間が初晶 Si の粒径に及ぼす影響

攪拌時間と初晶 Si の平均粒径の関係を Fig.4-2 に示す。攪拌時間を増加させても、初晶 Si の平均粒径はほとんど変化しないことがわかった。SiC 粒子を添加していない場合と比較すると、いずれの攪拌時間においても 25~30%の微細化効果が得られることが分かった。通常、一般的な微細化剤である P を添加して AIP を晶出核にする場合、初晶 Si の粒径は保持時間および攪拌時

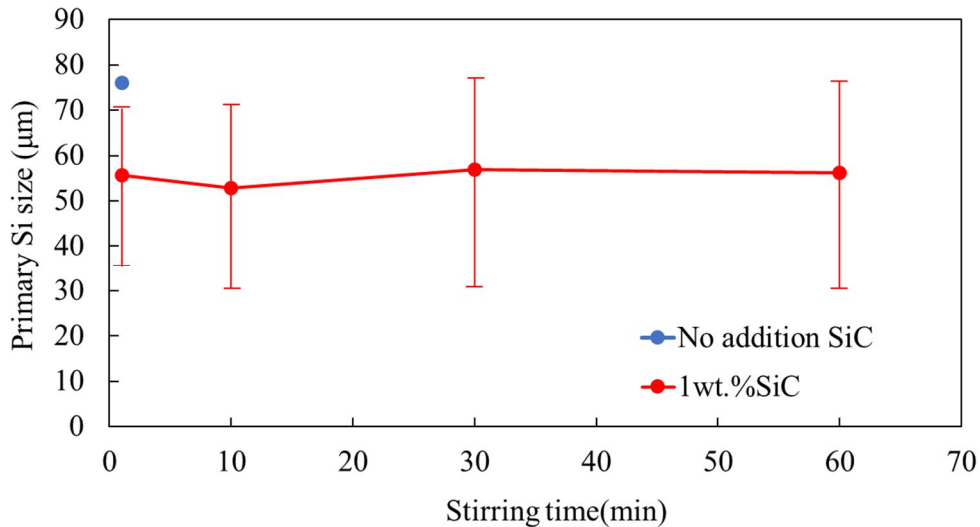


Fig.4-2 攪拌時間と初晶 Si の粒径の関係

間の増加に伴い粗大化することが知られている。それに対して、SiC 粒子は大気中では 1600 付近まで安定であり、Si 量が 10wt.%以上の Al 合金溶湯中では SiC 粒子が安定で、Al と反応して  $Al_3C_4$  を生成しないため、高温の Al-25wt.%Si 合金溶湯中에서도熱力学的に安定である。従って、本研究における実験条件では SiC 粒子が分解することはないと考えられるため、SiC 粒子添加による微細化効果は、攪拌時間に影響を受けなかったと考えられる。

よって、本研究で提案する SiC 粒子を微細化剤として用いる初晶 Si の微細化技術は、鑄造条件に依存せずに安定した効果を示すと考えられる。

#### 4.5 接種剤の作製方法が初晶 Si の粒径および初晶 Si と SiC の分散状態に及ぼす影響

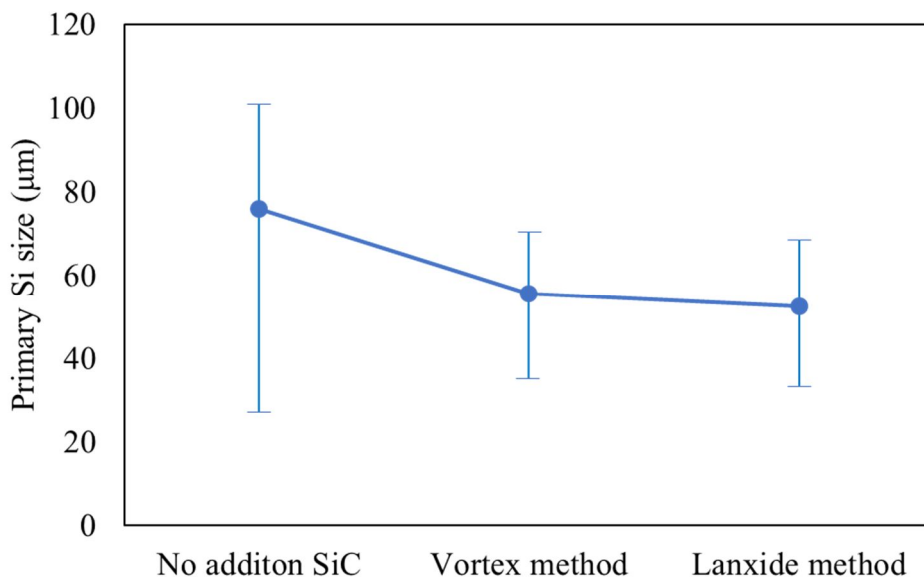


Fig.4-3 接種剤の作製方法と初晶 Si の粒径の関係

ボルテックス法およびランクサイド法で作製した接種剤では、複合材料中の強化材/マトリックス間の界面構造が異なる。ランクサイド法で接種剤を作製した場合には、ボルテックス法よりもマトリックスと強化材の界面の整合性が高く、エネルギー的にも安定しているため、SiC 粒子は凝集せずに均一に分散し、初晶 Si の平均粒径はボルテックス法で接種剤を作製した場合より微細化されると考えられる。ランクサイド法で作製した接種剤を用いた場合、SiC 粒子の凝集は

観察されず、**SiC** 粒子が晶出核になっていた割合は約 9 割程度であった。ポルテックス法で作製した場合(**SiC** 粒子が初晶 **Si** の晶出核になった割合は約 7 割程度)と比較して、**SiC** 粒子と溶湯の界面が安定しているために、**SiC** 粒子が初晶 **Si** の晶出核になった割合が増えたと考えられる。接種剤の作製方法と初晶 **Si** の平均粒径の関係を Fig.4-3 に示す。ランクサイド法で作製した接種剤を使用した場合、**SiC** 粒子を添加していない場合と比較して、約 32%の微細化効果が得られ、ポルテックス法で作製した接種剤を使用した場合(約 26%)とわずかに高い微細化効果が得られた。また、ポルテックス法で作製した接種剤を使用した場合には、初晶 **Si** の平均粒径に多少のばらつきがあるのに対して、ランクサイド法で作製した接種剤を使用した場合には、初晶 **Si** の平均粒径はほとんど一定であり、均一に初晶 **Si** が微細化されたことが分かった。さらに、ランクサイド法で作製した接種剤を使用した場合、**SiC** 粒子の平均中心間距離の実測値は理論値に近い値となった。これは、ランクサイド法で接種剤を作製する過程では、**Mg** 粉末を添加することにより **SiC** 粒子の周囲に生成した **Mg** の窒化物が **Al-Si** 合金溶湯と反応することにより **AlN** が生成され、化学的な反応によって **SiC** 粒子と **Al-Si** 合金溶湯間のぬれ性が改善され、**SiC** と合金溶湯がよく濡れたこと、ランクサイド法で接種剤を作製する際には、酸化被膜が複合材料中にほとんど巻き込まれないため、**SiC** 粒子が凝集体を形成しにくいと考えられるため、本研究で使用する攪拌翼でも容易に均一分散されたと考えられる。

以上の結果から、**SiC** 粒子を含む MMC を微細化剤として用いた場合、**SiC** の結晶構造は、六方晶であるウルツ鉱型構造(6H-**SiC**)がほとんどであるため、ポルテックス法で作製した微細化剤を用いた場合、**Si** の結晶構造(ダイヤモンド構造)と整合性のある面が界面に露出する確率が低くなるため、**AlP** と比較して、単結晶として成長する初晶 **Si** が減少したと考えられる。それに対して、ランクサイド法で作製した接種剤では、**SiC** 粒子表面には **SiC** そのものの表面に加えて、六方晶でウルツ鉱型構造である **AlN** が生成している。**AlN** には、**Si** と結晶学的に整合性のある面が存在し、**AlN(1000)**から **Si(110)**が成長することが期待できる。また、半導体製造に関する研究では、先述のように **SiC(0001)**から **Si(110)**が成長するが、それぞれの格子定数のずれを指す格子不整合度が比較的大きいため、**SiC** と **Si** の間に **AlN** を形成させると、**SiC/AlN** 界面および **AlN/Si** 界面の格子整合性が改善されて、**AlN** を形成させていない場合と比較して安定的に **SiC** から **Si** が成長するという報告がある。そのため本研究では、**SiC** 粒子と **AlN** が初晶 **Si** 晶出の晶出核としての効果が重畳したことで、ランクサイド法で作製した接種剤を使用した場合には、初晶 **Si** が **SiC** 粒子を取り囲むように成長しやすくなると考えられ、成長した初晶 **Si** 同士が凝集して結合し、多結晶となることで一部の初晶 **Si** が粗大化したと考えられる。

以上のことから、ランクサイド法で作製した接種剤を用いた場合には、**SiC/Al** 合金溶湯間のぬれ性が改善されているために、**SiC** 粒子は **Al-Si** 合金溶湯中に均一分散されやすくなるが、**AlN** と **SiC** の初晶 **Si** 晶出のための核としての効果が重畳するために、晶出した初晶 **Si** が凝集・合体することにより初晶 **Si** の平均粒径および平均中心間距離が改善されなかったと考えられる。

## 5. まとめ

1. ポルテックス法で作製した MMC 接種剤では、**SiC** 粒子を 1wt.%添加すると初晶 **Si** の平均粒径は約 26%減少したが、3wt.%以上添加しても平均粒径への影響は小さかった。これは、**SiC** 粒子と **Al-Si** 合金溶湯間の界面エネルギーが高く、**SiC** 粒子が凝集したためと考えられる。

2. 攪拌時間を 60min まで増加させても、初晶 **Si** の平均粒径はほとんど変化しなかった。このことから、**SiC** 粒子の添加による初晶 **Si** への微細化効果は、攪拌時間に依存しないロバストなものであることが分かった。

3. ランクサイド法で作製した MMC 接種剤を用いた場合、初晶 **Si** の平均粒径はポルテックス法によるものを用いた場合と同等であったが、**SiC** 粒子の平均中心間距離は計算値と近い値となった。これは、**SiC** 粒子と **Al-Si** 合金溶湯間の界面エネルギーが減少したためと考えられる。

5. EBSD による初晶 **Si** と **SiC** の結晶方位の測定データより、初晶 **Si** が **SiC** 粒子を異質核として晶出したことが確認され、初晶 **Si** 内部に双晶面が観察された。これは、**SiC** と **Si** は結晶構造が異なり、整合性のある面が界面に露出する確率が低いため、**SiC** が完全に初晶 **Si** に覆われて単結晶として晶出できず、双晶面が生じたと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Takemoto, M. Mizumoto and K. Kinno	4. 巻 -
2. 論文標題 Internal Porosity Defects in Ductile Cast Iron	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Metalcasting	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 水本将之, 林琢人, 大峠熙
2. 発表標題 過共晶Al-Si系合金の初晶Siの形態に及ぼすSiC添加の影響
3. 学会等名 日本鑄造工学会東北支部第98回鑄造技術部会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊島宜朗, 水本将之
2. 発表標題 SiC粒子強化Al合金複合材料/SS400の摩耗に及ぼすSiC粒子の粒子径と体積分率の影響
3. 学会等名 日本鑄造工学会第174回全国講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松崎貴英, 水本将之
2. 発表標題 酸化被膜の変形モデルを考慮した圧力援用自発溶浸法の開発
3. 学会等名 日本鑄造工学会第174回全国講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林琢人, 水本将之
2. 発表標題 SiC添加による過共晶Al-Si合金の初晶Si微細化
3. 学会等名 日本鑄造工学会第174回全国講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田健吾, 水本将之
2. 発表標題 SiC粒子強化MMCの衝撃摩耗挙動の調査
3. 学会等名 日本鑄造工学会第176回全国講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎公輔, 水本将之
2. 発表標題 過共晶Al-Si合金の初晶Si晶出挙動に及ぼすAINの影響
3. 学会等名 日本鑄造工学会第176回全国講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------