



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	放電プラズマ焼結された過共晶Al-Si合金の微細空孔形成と機械的性質
Author(s)	黒石, 農士; 工藤, 昌行; 松浦, 清隆
Citation	軽金属, 56(3), 150-155 https://doi.org/10.2464/jilm.56.150
Issue Date	2006-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75715
Type	journal article
File Information	J. Light Metal 56(3) 150.pdf



放電プラズマ焼結された過共晶 Al-Si 合金の
微細空孔形成と機械的性質

黒石 農士*・工藤 昌行**・松浦 清隆**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 3 (2006), pp. 150-155

Micro-pore formation and mechanical properties in a hyper-eutectic
Al-Si alloy fabricated by spark plasma sintering

Nobuhito KUROISHI*, Masayuki KUDOH** and Kiyotaka MATSUURA**

The samples were fabricated with various conditions in spark plasma sintering (SPS) by using a rapidly solidified powder of a hypereutectic Al-16%Si alloy. Micro-pores and Si particles were investigated metallographically, and density and Vickers hardness were estimated. As a result, micro-pores were randomly distributed in the sample preheated under a pressure before SPS but they were distributed like network along powder particles after a higher electric current application of SPS. The density decreased as electric current of SPS increased. The size and volume fraction of Si particle increased, while Vickers hardness decreased as the electric current of SPS increased. A part of the decrease in hardness is considered to be caused by particle dispersion hardening mechanism.

(Received June 28, 2005 Accepted November 4, 2005)

Keywords: rapidly solidified powder, spark plasma sintering, micro-pore, Si particle size, hardness

1. 緒 言

AC8A, AC8B 等の過共晶 Al-Si-Cu-Mg-Ni 合金は初晶 Si の分散により耐摩耗性の向上や熱膨張係数の低減が図られるが、注湯温度を高くする必要があり、溶湯の酸化、ガス吸収、ひけ巣などが起こり、鑄造が難しい合金のひとつである¹⁾。また初晶 Si が粗大化するため P を添加して微細化しなければ加工しにくくなる。しかし微細化材の添加なしに微細な初晶 Si を持つ材料を創製できれば、容易に加工できる。

著者の一人²⁾は、ADC12 アルミニウム合金相当の Al-12%Si 合金の急冷凝固粉末を放電プラズマ焼結したプリフォームの物理的、機械的性質を調査した。それによると 50~150 MPa の圧力で 630~720 K という比較的低い焼結温度で 100% の密度に達し、200 MPa 前後の引張強さも得られた。この材料は Si 粒子および Al 母相結晶粒が 1 μm 以下であり、成形加工中の結晶粒成長は遅い結果が得られた。またこの材料は圧縮試験で高速超塑性特性を示していることから、放電プラズマ焼結（以後 SPS と省略）法は、高速超塑性加工が期待されるプロセスとなっている。

一方、著者らの二人³⁾は、今回用いた試料と同組成の過共晶 Al-Si 合金の急冷凝固粉末を 400 MPa で一軸圧縮して、直径 31 mm、高さ 40 mm の円柱状試料を作製し、温度 623~773 K、時間 0.36~20.4 ks 大気中で焼結した。急冷凝固粉末（冷却速度、 $\sim 10^5$ K/s）には 0.01~0.03 μm の Si 微粒子が存在していたが、焼結によって Si 粒子は約 0.3~0.8 μm へ成長し

た。このことは焼結が比較的低温で行われれば Si の成長を 1 μm 以下に抑制できることを示している。

本研究では、過共晶 Al-Si 合金の急冷凝固粉末試料を作製し、種々の SPS 条件でこの粉末を固化成形し、得られた成形体試料について微細空孔分布、密度、Si 粒子の大きさや量を測定して、SPS 条件による微細空孔の形成機構の考察を行うとともに硬さおよび曲げ強さ等の機械的性質との関係を調査した。

2. 実験方法

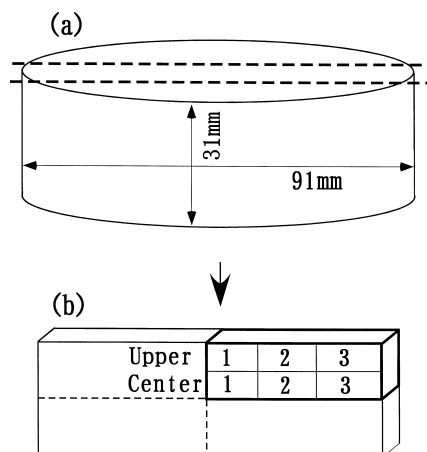
用いた粉末試料は、回転水中で急冷されたアトマイズ粉である。冷却速度はほぼ 10^5 K/s で、粉末粒径は平均 120 μm と 67 μm である⁴⁾。試料の組成は、Al-16Si-2Fe-2Mg-1Cu-1Ni 合金であり、SPS 後の成形体試料のサイズは直径 91 mm、高さ 31 mm の円柱状である。粉末試料は 773 K の温度で 120 s 予備加熱後、加圧力 147 MPa で SPS を行った。実験条件を Table 1 に示す。印加電流は 0 A, 7500 A, 15000 A, 加圧通電時間は 45 s と 120 s である。これらの試料について、微細組織と微細空孔の観察、密度およびビッカース硬さの測定、Si 粒径および Si 粒子の体積分率の測定、三点曲げ試験を行った。円柱状試料から Fig. 1(a) のように平板を切出し、Fig. 1(b) に示す 1/4 の試料で密度、硬さ試験を行った。密度測定はアルキメデス法を用いた。三点曲げ試験は幅 4 mm×厚さ 3 mm×長さ 30 mm の大きさに切出して試験を行った。

* (独) 物質・材料研究機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)。National Institute for Materials Science (1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047). E-mail: KUROISHI.Nobuhito@nims.go.jp

** 北海道大学大学院工学研究科 (札幌市)。Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido).

Table 1 Powder particle size and SPS conditions for the experiment

Sample No.	Powder particle size μm	Electric current, A (E.C.Density A/cm ²)	Applied time s
1	120	0 (0)	120
2	120	7500 (115.4)	120
3	120	15000 (230.8)	120
4	120	0 (0)	45
5	120	15000 (230.8)	45
6	67	0 (0)	120
7	67	15000 (230.8)	120

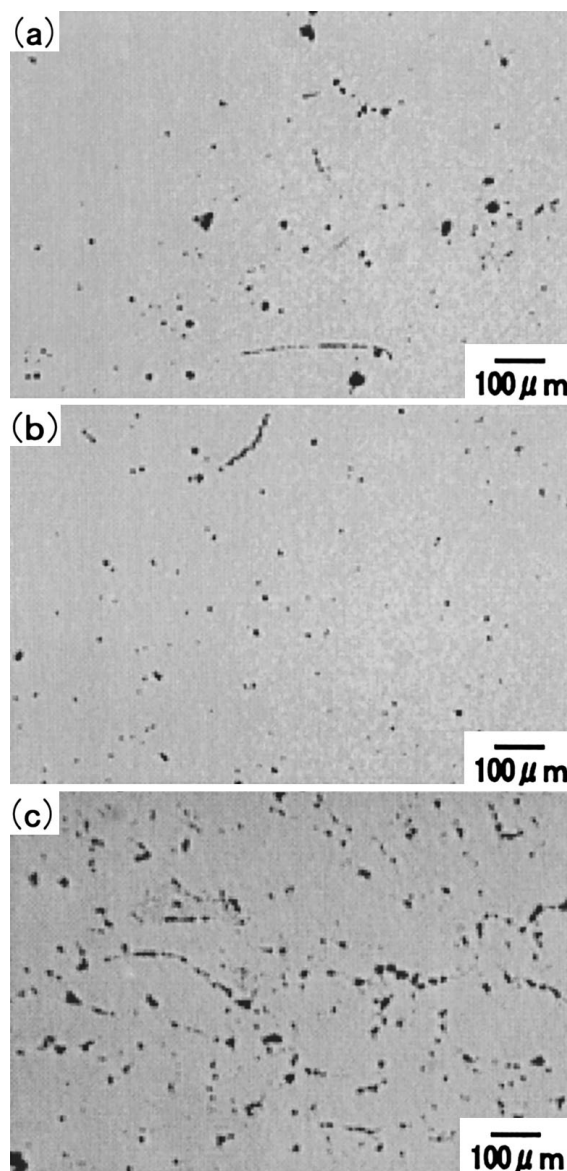
**Fig. 1** Test specimens were sectioned along broken lines of SPS sample (a) and one quarter was used for the observation and the measurement (b). Numbers in the figure (b) show the position of density measurement.

3. 実験結果および考察

3.1 微細空孔分布と密度

3.1.1 微細空孔分布

Fig. 2 (a), (b), (c) は、粉末粒径が $120\mu\text{m}$ 、加圧通電時間が 120s で印加電流をそれぞれ 0A, 7500 A, 15000 A としたときの試料番号 1, 2, 3 の微細空孔分布である。印加電流 0A と 7500 A での微細空孔の数は同程度であるが、電流が 15000 A に増加すると微細空孔数は急激に多くなり、網状の分布形態になっている。この場合粉末粒径が平均 $120\mu\text{m}$ であることから微細空孔はこの粉末の粒子境界に沿って分布しているように見られる。粉末粒径が $120\mu\text{m}$ で加圧通電時間が 45s と短い試料番号 4, 5 (印加電流 0A, 15000 A) の微細空孔分布もそれぞれ **Fig. 2** (a), (c) とほぼ同じであった。つまり加圧時間が短くても、印加電流が 0A では微細空孔は少なく、印加電流が 15000 A と大きくなると微細空孔は多くなり、その分布は粉末の粒子境界に沿うような形態を示すことがわかった。この傾向は粉末粒径が小さい場合、つまり $67\mu\text{m}$ で加圧通電時間が 120s の試料番号 6, 7 の場合も **Fig. 2** (a), (c) と同様であり、印加電流が大きくなると微細空孔数も多くなっていた。研磨はダイヤモンドペーストを使って注意深く行っているが、観察された微細空孔の中には Si 粒子の脱落によるものもあり、そこに研磨材が詰まって空孔のように観察されている箇所も見られた。そこで空孔量の測定精度を高めるため、印加電流の増加に伴う微細空孔量の変化を密度測定

**Fig. 2** Distributions of porosity in SPS samples sintered for 120s with applied electric currents of (a) 0A, (b) 7500 A and (c) 15000 A.

で検討した。

3.1.2 密度

粉末粒径が $120\mu\text{m}$ 、印加電流 15000 A の条件で成形固化し、この成形体を **Fig. 1** (b) に示すように細分割して試料を取り出した。これらの試料についての密度測定結果を **Fig. 3** に示す。試料の上部 (Upper) と中心部 (Center) では、試料端部 (**Fig. 1** (b) の 3 位置) で密度差はないが、中央部 (**Fig. 1** (b) の 1 の位置) に向かって試料密度がやや低下している。また粉末粒径が小さい場合あるいは加圧通電時間が短い場合でも、同様に中央部に向かって試料密度は低下していた。成形体試料の中央領域で微細空孔が多くなっているのは、粉末成形のニュートラルゾーンの影響と通電時に試料の中央部の温度が高くなる温度分布の 2 つに起因していると考えられる。

Fig. 4 は、**Fig. 1** (b) の 3 の位置の上部と中心部との平均密度と電流値との関係である。印加電流 0A では、粉末粒径が $120\mu\text{m}$ よりも $67\mu\text{m}$ の方がいくぶん密度は高くなっているが、15000 A になるとすべての試料で密度は低下している。

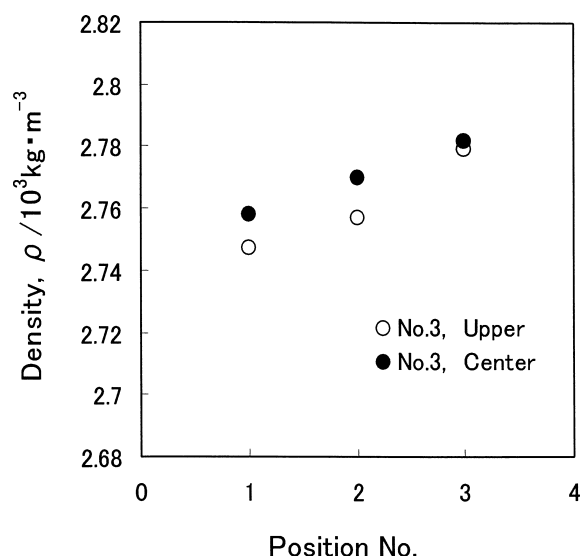


Fig. 3 Density change at different positions in the sample No. 3.

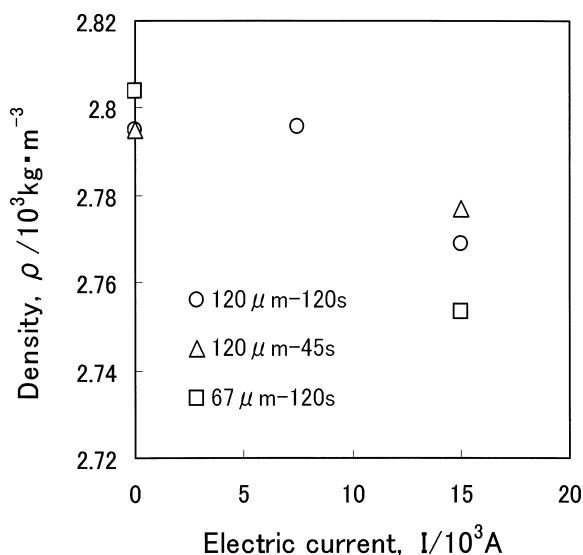


Fig. 4 Change in average density by applied electric current, powder size and applied time.

特に粉末粒径の小さい方が密度はより低下し、また同じ粉末粒径であれば通電時間の長い方が密度は低下している。前述のように印加電流が15000 Aの場合、微細空孔が増加し、この微細空孔は粉末粒子境界に沿うような形態で分布している。このことと焼結後の密度低下の結果を合わせ考えると、SPSの印加電流の増大により粉末粒子界面に微細空孔が形成され、この結果密度の低下が引き起こされていると考えられる。もともとこのアルミニウム合金粉末の粒子表面は絶縁性の薄い酸化皮膜で覆われており、更に粉末粒子界面にはミクロ的な隙間も存在するから粉末粒子界面の接触抵抗値は大きいと考えられる。したがって印加電流が大きい場合は、この隙間の大きい界面でミクロ的に大きなジュール熱の発生が考えられ局所的な溶融等が生じる可能性がある。またSPS成形の場合、粉末界面での放電現象により気化と溶融が生じ粉末同士の接合が進む⁵⁾という報告もされており、これらの粉末粒子界面で部分的溶融等によって気化した元素が核となり凝固中に微細空孔が粒子界面に沿って形成されたものと考えら

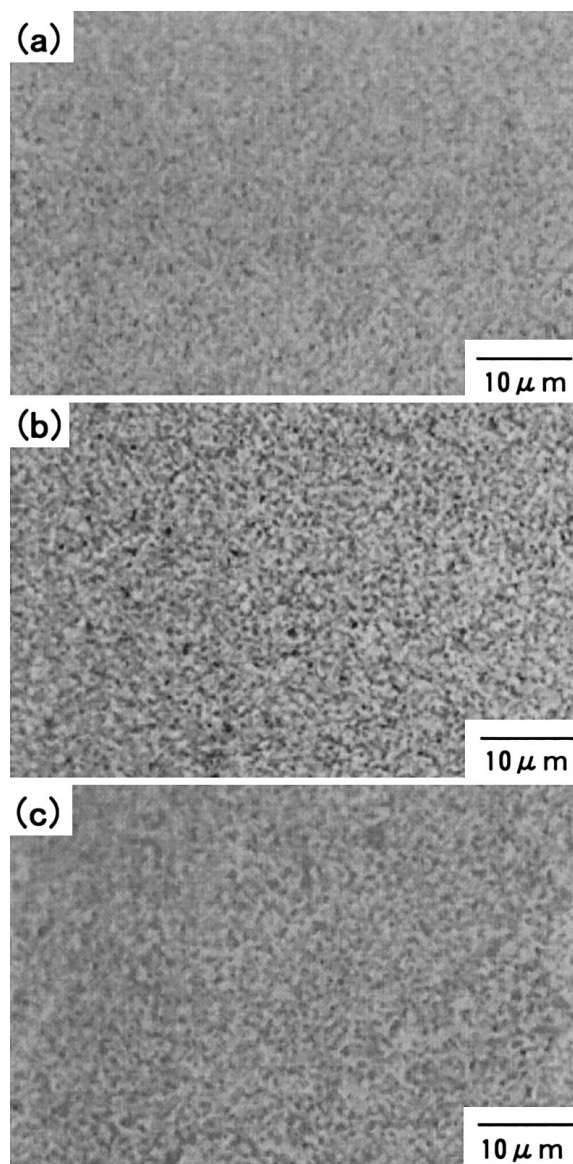


Fig. 5 Microstructures of SPS samples sintered for 120s with applied electric current of (a) 0 A, (b) 7500 A and 15000 A.

れる。つまり粉末粒径が小さくなるほど、また通電時間が長くなるほど、粉末粒子界面の数と発生熱量が増し、局所的な温度上昇と溶融によりこれらの微細空孔の生成と成長が進み密度が低下するものと考えられる。

3.2 Si粒子と硬さ

3.2.1 Si粒子径と体積分率

Fig. 5 (a), (b), (c)は、粉末粒径が120 μmで印加電流がそれぞれ0 A, 7500 A, 15000 Aで作製した試料の微細組織である。全体組織が微細なため光学顕微鏡組織ではこれらに大きな差は認められないが、印加電流0 Aのときの試料(a)では組織全体に色の濃淡差があまりなくほぼ一様である。これに対し、印加電流が7500 Aの(b)および15000 Aの(c)ではSi粒子の析出が進み、(a)に比べ微細組織に濃淡差が観察されるようになっている。Si粒子は過飽和固溶体からの析出と溶融凝固するときの初晶Siの晶出が考えられる。焼結前の粉末には析出Siの存在は認められなかったが、TEM観察では微細Si粒子³⁾が確認された。しかしその大きさは非常に微細

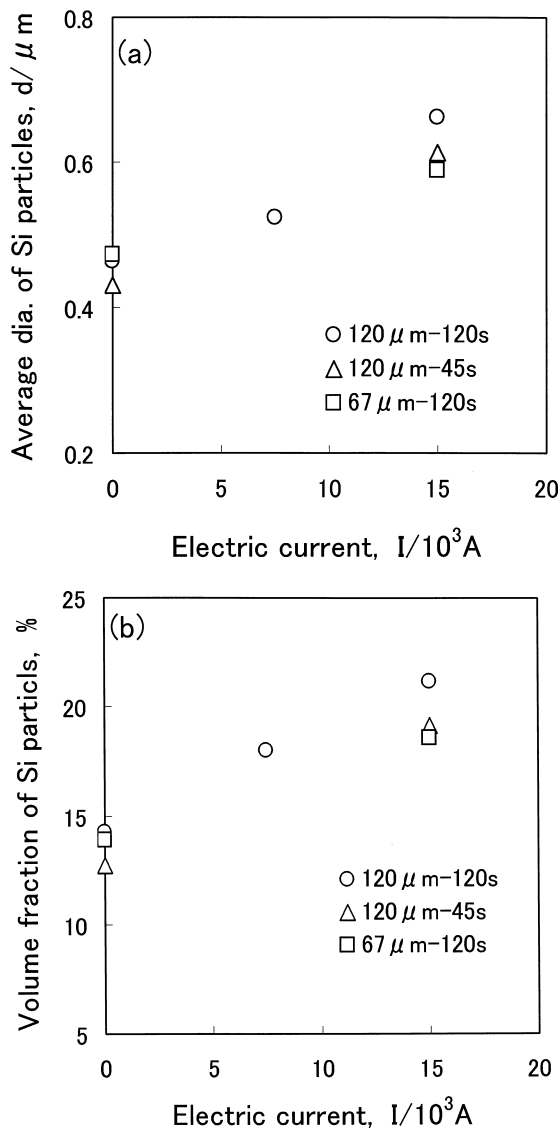


Fig. 6 Change in diameter (a) and volume fraction (b) of Si particles with applied electric current, powder size and applied time.

であり、数も少なかった。本試料の場合 773K での予備加熱段階で過飽和固溶体からの Si の析出が生じ、更にその後の SPS 段階で粉末粒子界面の熔融部での初晶 Si の晶出と未熔融部での Si の析出と成長が生じたと考えられる。加圧通電時間が短い試料番号 4, 5 および粉末粒子径が小さい試料番号 6, 7 でも微細組織の傾向はすべて同じであった。なお本研究では種々の腐食液を用いて結晶粒の検出を試みたが、光学顕微鏡の倍率では結晶粒の検出はできなかった。

各試料の Si 粒子径と Si の体積分率を測定した結果を Fig. 6 (a), (b) に示す。Si 粒子径は電流値の増加とともに約 $0.45\mu\text{m}$ から $0.65\mu\text{m}$ へとほぼ直線的に増加し、体積分率は約 14% から 20% へ増加している。 $120\mu\text{m}$ の粉末粒径の予備加熱段階での Si 粒子径が $0.39\mu\text{m}$ であることが確認されており、一方 SPS 後でも最大 $0.68\mu\text{m}$ であることから、Si 粒子の大きな成長は予備加熱段階で起こり、SPS 段階での Si の成長は条件によって十分小さくできると言える。

3.2.2 硬さ

Fig. 7 (a), (b) は、試料番号 1, 2, 3 の高さ方向と半径方向

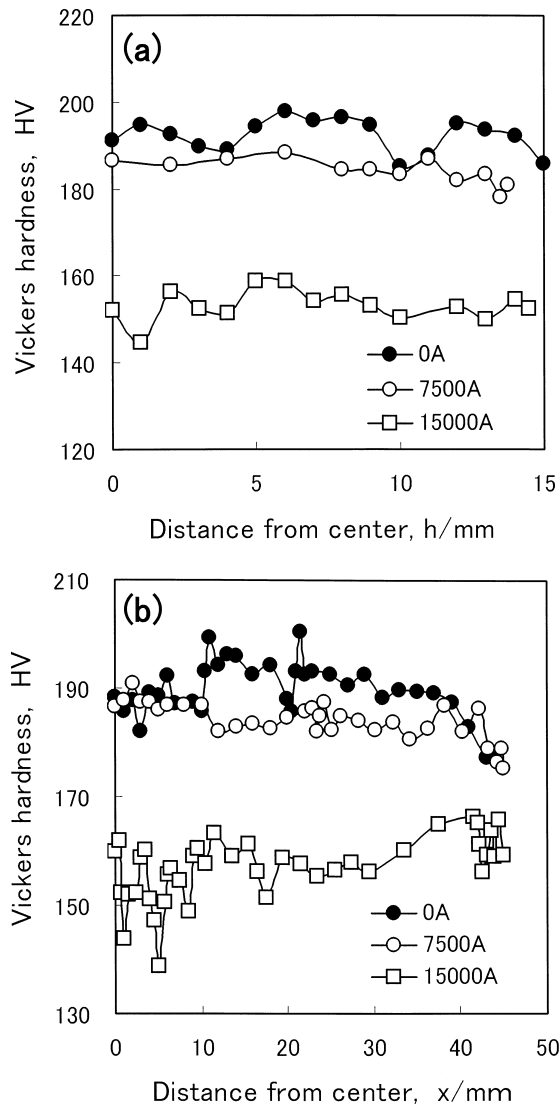


Fig. 7 Change in Vickers hardness in (a) vertical and (b) horizontal directions of test sample No. 1, 2 and 3.

の硬さ分布である。いずれの方向においても硬さはほぼ一定であるが、微細空孔が多くなっている試料番号 3 の中央部では硬さのばらつきが大きくなっている。印加電流が 0A および 7500A でのビッカース硬さは 180~200 の間にあり、15000A では 150~165 へと硬さは低下した。Fig. 8 は、各試料の平均硬さに及ぼす印加電流の影響であり、硬さはほぼ直線的に減少している。これは析出 Si 粒子の成長の影響も考えられるが、主として微細空孔の増加によると考えられる。Si 粒子の成長といっても Fig. 6 (a) に示したように、SPS 後の段階でも Si 粒子は $1\mu\text{m}$ 以下と微細であるため、この状態での切削加工や塑性加工等は容易であり、SPS 後の高速超塑性の発現も確認されている⁶⁾。また今回の検討で得られた硬さデータを見る限り、硬さに及ぼす粉末粒径および加圧通電時間の影響は非常に小さいといえる。

Fig. 9 に三点曲げ試験の結果を示す。印加電流が 0A および 15000A ではほぼ同じ曲げ強さを示し、Fig. 8 に示す硬さの場合 (15000A で硬さ低下) のように、15000A の印加電流で曲げ強さが低下する傾向は認められなかった。これは印加電流 15000A のとき、ジュール熱の発生等による温度上昇で粉末粒子界面に微細空孔が形成されるものの、この温度上昇に

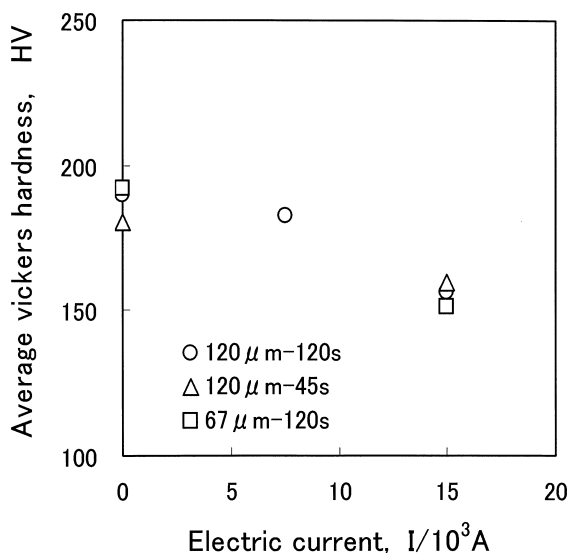


Fig. 8 Change in average Vickers hardness with applied electric current, powder size and applied time.

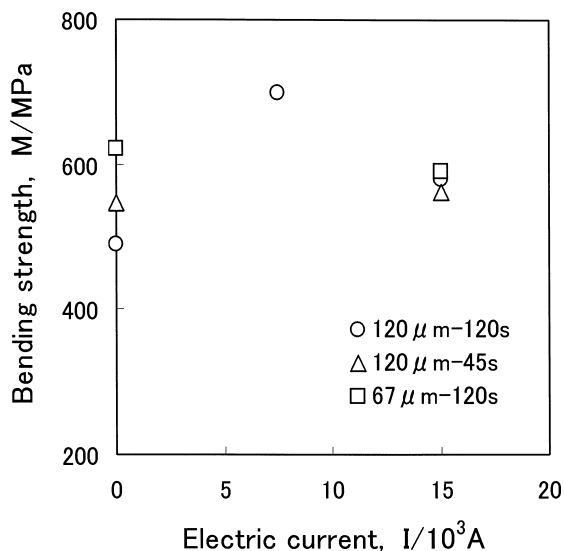


Fig. 9 Change in bending strength with applied electric current, powder size and applied time.

よって粉末粒子間の焼結は進行し、粒子界面の結合力が改善されるためと考えられる。すなわち硬さが微細空孔の存在や Si 粒子の形態（大きさ、量）の影響を直接受けるのに対し、曲げ強さは粉末粒子間の結合力に強く依存するためと考えられる。

3.2.3 強化機構

本実験の過共晶アルミニウム合金の場合、硬さは Si 粒子や鉄等の金属間化合物の大きさや分布の影響を強く受けると考えられるが、XMA、顕微鏡観察等による分析では、Si 粒子に比べより微細な Fe 等の金属間化合物の大きさや量を定量的に評価することが困難であった。そこで定量的な評価が可能であった Si 粒子についてのみ、その大きさおよび量と硬さの関係について調査した。硬さが Si 粒径、量により変化する場合、その強化機構が Si 析出物による分散強化であるとする以下のような式で表される⁷⁾。

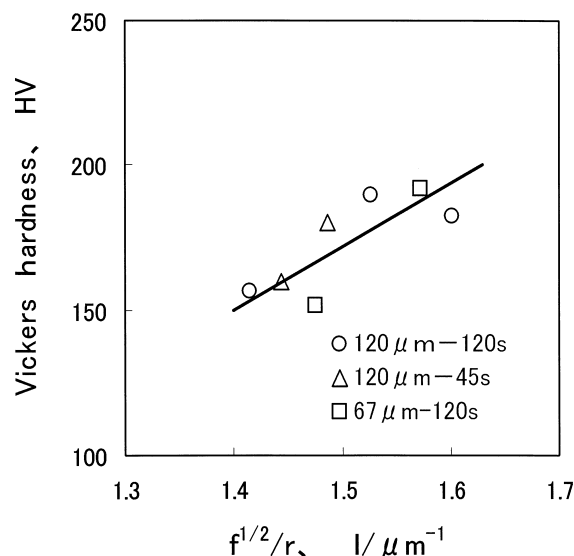


Fig. 10 Relationship between average Vickers hardness and $f^{1/2}/r$.

$$\sigma \propto f^{1/2}/r \quad (1)$$

ここで σ はせん断応力、 f は析出物の体積率、 r は析出物の半径である。

一方、本実験における硬さと析出 Si 粒子の関係を $f^{1/2}/r$ で整理した結果を Fig. 10 に示す。これより、本実験で使用したすべての試料が、硬さと $f^{1/2}/r$ との関係ではほぼ同じ直線関係にあることが示される。実験数が少なく $f^{1/2}/r$ の範囲が狭いこと、また印加電流 15000 A のときの微細空孔形成による硬さ低下の影響を考慮する必要があるが、これまでの報告とあわせて考えると、本過共晶 Al-Si 合金の強化機構の一つが Si 粒子による分散強化であると考えられる。

4. 結 言

粉末粒子サイズと SPS 条件（印加電流、加圧通電時間）を変えて作製した過共晶 Al-Si 合金粉末成形体試料について微細空孔分布、密度、硬さ、Si 粒子径や Si 粒子の体積分率を測定し、以下の結果を得た。

(1) 微細空孔は、電流を印加しない場合はランダムな分布であるのに対して、SPS の印加電流が大きくなると粉末の粒子境界に沿うような形態の分布を示す。密度は試料の中央部で低くなるが、試料間の比較では粉末粒径の小さいほどまた加圧通電時間の長いほど密度低下は大きくなる。

(2) Si 粒子径および Si 粒子の体積分率のいずれもが印加電流の増加とともに増加するが、Si 粒子の成長は最大でも 0.7 μm 程度であり、SPS 段階での Si 粒子の成長は小さい。

(3) 硬さは、試料内での場所による変化は小さく、その平均値は印加電流の増加とともに低下する。一方、加圧通電時間、粉末粒径の硬さへの影響は見られなかった。

(4) 試料の硬さは、Si 粒子の体積分率の 1/2 乗と粒径との比との間で直線関係にあることから、過共晶 Al-Si 合金の強化機構のひとつが Si 粒子による分散強化と考えられる。

謝 辞

おわりに、本実験に協力いただいた㈱クボタの塩見泰章、吉野 順の両氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 小林俊郎：アルミニウム合金の強度，内田老鶴圃，(2001)，17.
- 2) 黒石農士：軽金属，**49** (1999)，336–340.
- 3) K. Matsuura, M. Kudoh, H. Kinoshita, H. Takahashi: Materials Chemistry and Physics, **81** (2003), 393–395.
- 4) M. Yoshino, T. Aoki, F. Kasai, K. Kobiki: Kubota Technical Reports., **29** (1995), 7–13.
- 5) 鴫田正雄：ニューセラミックス，No. 7 (1994)，63–74.
- 6) N. Kuroishi, S. Tuboi, S. Fujino, Y. Shiomi, K. Matsuki: Materials Science Forum, Vols. 304–306 (1999), 837–842.
- 7) E. Orowan: Symp. on Internal Stresses, Institute of Metals, London, (1947): as discussed in G. E. Dieter: Mechanical Metallurgy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1976), 221.
- 8) K. Matsuura, K. Suzuki, T. Ohmi, M. Kudoh, H. Kinoshita, H. Takahashi: Met. Mater. Trans. A, **35A** (2004), 333–339.