

固液間界面現象の解析と複合材料創製

小橋 眞

目次

第 1 章

序論

1.1 緒言	1
1.1.1 複合材料(COMPOSITE MATERIAL)の定義	1
1.1.2 複合材料の分類	2
1.2 金属基複合材料製造プロセスに関する従来の研究	4
1.3 金属基複合材料の実構造物への適用	7
1.4 金属基複合材料研究の展望	10
1.5 本論文の目的と構成	12

第 2 章

各種炭化物の熔融アルミニウム への分散挙動

2.1	緒言	19
2.1.1	はじめに	19
2.1.2	従来の研究	20
2.1.3	濡れ性に関する一般的考察	22
2.2	実験方法	29
2.2.1	複合材料製造プロセス	29
2.2.2	SiC および ZrC 粒子混入プロセスの測定	29
2.2.3	SiC,ZrC 粒子混入時間の測定, 組織観察および原材料	31
2.3	実験結果および考察	31
2.3.1	熔融アルミニウム中への SiC および ZrC 粒子混入プロセス	31
2.3.2	SiC,ZrC 粒子と熔融アルミニウムとの濡れ性	37
2.3.3	ZrC,SiC 粒子混入時間におよぼすシリコン, ジルコニウムの影響	41
2.3.4	SiC 粒子混入時間に及ぼす添加元素の影響	45
2.3.4.1	SiC 粒子混入時間に及ぼすシリサイド生成元素の影響	45

2.3.4.2	SiC 粒子混入時間に及ぼすシリサイド生成傾向の 弱い元素の影響	54
2.3.4.3	SiC 粒子混入時間に及ぼす表面活性元素の影響	56
2.3.5	ZrC 粒子混入時間に及ぼすその他の添加元素の影響	66
2.3.5.1	ZrC 粒子混入時間に及ぼすチタン添加の影響	66
2.3.5.2	ZrC 粒子混入時間におよぼす銅, 亜鉛の影響	69
2.3.5.3	ZrC 粒子混入時間におよぼすマグネシウム, カルシ ウム, リシウムの影響	69
2.3.6	粒子の均一分散性	74
2.3.6.1	SiC 粒子の分散状態	74
2.3.6.2	SiC 粒子均一分散性の評価	77
2.3.6.3	SiC 粒子均一分散性におよぼす攪拌時間の影響	77
2.3.6.4	SiC 粒子均一分散性に及ぼす表面活性元素添加の 影響	80
2.3.7	VI a, V a, IV a 属炭化物の熔融アルミニウムへの分 散挙動	81
2.3.7.1	VI a 族金属炭化物粒子分散アルミニウムの組織観 察	81
2.3.7.2	V a, IV a 族炭物粒子分散アルミニウムの組織観察	81
2.4	結言	87

第3章

TiC/アルミニウム合金複合材料 の機械的性質

3.1	緒言	91
3.2	粒子強化複合材料の巨視的弾性率	92
3.3	実験方法	93
3.4	実験結果	94
3.4.1	複合材料の強度特性に及ぼすプロセス条件の影響	94
3.4.1.1	TiC 粒子／純 Al 複合材料の強度特性に及ぼす攪拌温度の影響	94
3.4.1.2	複合材料の強度特性に及ぼす押出しの影響	96
3.4.2	各種アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす TiC 粒子分散の効果	96
3.4.2.1	Al-Si 系合金への TiC 粒子分散の効果	99
3.4.2.2	Al-Mg 系合金への TiC 粒子分散の効果	99
3.4.2.3	Al-Cu, Al-Cu-Mg 系合金への TiC 粒子分散の効果	103
3.5	結言	110

第4章

含浸 *in situ* 合成法による TiB_2 , AlN/Al 複合材料の製造プロセス解析および硬度特性

4.1	緒言	113
4.2	実験方法	115
4.2.1	無加圧含浸プロセス	115
4.2.2	浸透速度の測定	117
4.2.3	示差熱分析	117
4.3	実験結果および考察	118
4.3.1	組織観察	118
4.3.2	示差熱分析による反応過程の解析	124
4.3.3	浸透プロセスの解析	124
4.3.4	生成物に対する熱力学的考察	128
4.3.5	材料の硬度分布	130
4.4	結言	134

第5章

自発的浸透現象を利用した **Boride, Oxide** 粒子分散複合材料の製造プロセスの解析

5.1	緒言	137
5.2	実験方法	139
5.3	実験結果	139
5.3.1	原料マトリックスの決定	139
5.3.2	炉内の雰囲気決定	143
5.3.3	銅粉末添加による断熱燃焼温度の制御	144
5.3.4	組織観察	147
5.3.4.1	TiO ₂ , hcp-B / Al-10mass%Mg 系複合材料の組織観察	147
5.3.4.2	TiO ₂ , amorphous-B / Al-10mass%Mg 系複合材料の組織観察	153
5.3.5	示差熱分析	158
5.3.6	生成過程の解明	165
5.4	まとめ	169
5.5	結言	170

第6章

アルミニウム結晶粒微細化のための TiB_2 粒子分散 Al 合金の燃焼合成

6.1	緒言	173
6.2	従来の研究	176
6.2.1	結晶粒微細化用合金	176
6.2.2	燃焼合成反応（高温自己伝播反応）	176
6.3	実験方法	177
6.3.1	アーク放電による燃焼合成	177
6.3.2	示差熱分析	177
6.3.3	結晶粒微細化作用の確認	179
6.4	実験結果	179
6.4.1	予備実験（アルミニウム溶湯への混合粉末の添加）	179
6.4.2	示差熱分析	181
6.4.3	$[\text{Ti}, \text{AlB}_{12}]$ 系試料の燃焼合成	183
6.4.4	$[\text{Ti}, \text{AlB}_{12}]$ 系試料の燃焼合成における希釈剤の効果	185
6.4.5	$[\text{Ti}, \text{AlB}_2]$ 系試料の燃焼合成	192
6.4.6	燃焼合成体の熔融アルミニウム中への分散	192
6.4.7	結晶粒微細化作用の確認	194
6.5	結言	201

第7章

セシルドロップ法による鉄／熔融アルミニウム間の濡れ性評価

7.1	緒言	203
7.1.1	はじめに	203
7.1.2	接合法	204
7.1.3	濡れの測定法	207
7.2	実験方法	209
7.2.1	試料	209
7.2.1.1	基板	209
7.2.1.2	フィラーメタル	209
7.2.2	実験条件	212
7.2.2.1	実験雰囲気とアルミニウムの酸化皮膜	212
7.2.2.2	実験温度の決定	212
7.2.3	実験装置および手順	213
7.2.4	静滴法による接触角の測定	213
7.2.5	測定精度	215
7.3	実験結果および考察	215
7.3.1	二元系合金の濡れ性	215
7.3.1.1	Al-Cu系およびAl-Si系	218
7.3.1.2	Al-Mg系	221
7.3.1.3	合金元素(Cu,Si,Mg)の効果	232
7.3.2	Al-Mg-X (X: Pb,Bi,Li)系の濡れ	235
7.3.2.1	濡れの改善の手段	235

7.3.2.2	773K での液滴の蒸発	236
7.3.2.3	初期接触角におよぼす界面活性元素の添加量の影響	239
7.3.2.4	界面観察	239
7.3.3	Al-Cu- Mg 系の濡れ	246
7.3.3.1	初期接触角におよぼすマグネシウムの少量添加の影響	246
7.3.3.2	初期接触角におよぼすビスマス添加の影響	246
7.3.3.3	ビスマスの効果と実験温度の関係	248
7.4	結言	259
APPENDIX 1		263
APPENDIX 2		264

第8章

総括

267

謝辞

271

本研究に関連した発表論文

273

第1章

序論

1.1 緒言

1.1.1 複合材料(Composite Material)の定義

"複合材料 (Compostic material)"という言葉から一体どのような材料が連想されるであろうか？文字どおり解釈すれば，二種類以上の物質から構成される材料であり，辞書[1]を紐解いてみても，

Composite Material: A material made from two or more physically different constitutions each of which largely retains its original structure

と定義されており非常に広範囲な材料がこの範疇にはいる．このような捉え方をすると，例えば繊維質構成相を有し，それによって必要な強度を保っている竹や骨なども，複合材料と考えられるが，本論文で取り扱う複合材料とは明らかに異質であろう．そこで，まず複合材料の定義を明確にすることから始めたい．文献を調べてみると[2-4]，以下のような定義を用いることによって明確で現実に即した定義が可能になるようである（原文で掲載）．

- It must be man-made.
- It must be a combination of at least two chemically distinct materials with a distinct interface separating the constituents.
- The separate materials forming the composite must be combined three-dimensionally.
- It should be created to obtain properties which would not otherwise be achieved by any of the individual constituents.

本論文ではこれらの定義をふまえて、各々の構成要素が、その他の構成要素単独では得られない特性を発揮し、全体として優れた性質を示すことを目的として人為的に製造された材料を指して"複合材料"と呼ぶことにしたい。

1.1.2 複合材料の分類

1.1.1 で定義した複合材料も、その種類は多岐にわたっており、より詳細な分類を行う必要がある。その分類方法としては、母材（マトリックス）の種類および、強化材の形態を基準にして分類する方法が一般的である。以下にその分類を示す。

(a) 母材 (Matrix) の種類による分類

- 有機系複合材料 (Polymer or Plastic Matrix Composite) -

現在、最も広く使用されている種類の複合材料であり、一般に FRP (Fiber Reinforced Plastics) または、 CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) と呼ばれることも多い。アルミニウムよりも軽く、鋼よりも強い材料を目指して開発され、現在でもヘリコプターのボディー、釣竿、ゴルフクラブのシャフト等に広く使用されている。

- 金属基複合材料 (Metal Matrix Composite: MMC) -

主に比強度、比弾性率の向上を目的として、金属中に強化繊維または強化粒子を分散させた形態の材料である。その目的上、マトリックスとしては軽量であるアルミニウム、チタン、マグネシウム等が用いられることが多い。開発初期は、スペースシャトルにも使用されたボロン繊維強化アルミニウム

のように連続繊維強化材料の開発が主流であったが、現在ではセラミック粒子強化 MMC に関する研究も盛んに行われている。

- セラミック基複合材料 (Ceramic Matrix Composite) -

耐熱材料として優れた特性を示すセラミックスの高靱化を目的として開発されている材料である。高靱化の機構としては、軟質粒子複合化によるクラック先端の鈍化[5]、繊維によるクラックブリッジング[6]、分散粒子によるクラック進展経路のディフレクション[7]等が挙げられる。

- 金属間化合物基複合材料 (Intermetallic Matrix Composite) -

金属間化合物も耐熱材料としての利用が期待されているが、この中に強化相を分散させることにより、高温での高硬度化を目指した研究が進められている[8]。また、セラミック基複合材料と同様に、高靱化を目的とした研究も行われている。

(b) 強化の形態による分類

- 分散強化 (Dispersion strengthened) -

金属中にサブミクロンオーダーの硬質粒子を分散させることにより、転位のピンニング機構によって、材料の変形抵抗を高める強化形態を指す[9]。

- 粒子強化 (Particle-reinforced) -

金属、セラミックス、金属間化合物中に数 μm から数十 μm 程度の大きさ

の粒子を分散させることにより，弾性率，降伏応力，強度，靱性，クリープ変形抵抗，耐摩耗性を向上させることを目的としている強化形態。

- 不連続繊維強化 (Discontinuous-fiber-reinforced) -

複合材料の長さと比較して，短い不連続繊維で強化する形態。その形態ゆえ応力は繊維-マトリックスの界面剪断応力を通じて繊維に伝達されるので繊維長さが，ある臨界値以下である場合には，繊維への応力伝達が有効に行われない。

- 連続繊維強化 (Continuous-fiber-reinforced) -

マトリックスの端から端までを，連続的に繊維で強化している形態。繊維が直接荷重を負担するので，その機械的性質は複合則[10]で予測でき，繊維配向方向に荷重を付加したときに高い強度を示す。

1.2 金属基複合材料製造プロセスに関する従来の研究

金属基複合材料の製造方法は，固相法と液相法に大別できるが，以下にそれぞれの方法について簡単に示す。

(a) 固相法

- 拡散接合 -

拡散接合法にも様々な方法があるが，例えば熱間圧延を例にとると，まず，強化繊維をドラムに巻き取り，これに金属プラズマを溶射することによりプ

リフォームシートを得る。このプリフォームシートを積層し、熱間圧延を施すことにより複合材料を製造する方法である[11-13]。この方法は、主に連続繊維強化型複合材料を製造するために用いられる方法であり、粒子強化複合材料製造には用いられない。

- 粉末冶金法 -

この方法は、さらにホットプレス法、粉末押し出し法およびメカニカルアロイング法に分類できる。ホットプレス法は金属粉末とセラミックス粒子とを混合したものをホットプレスを用いて固化成形する方法である[14]。複雑形状の部品を成形できるという利点がある。粉末押し出し法は、金属粉末、セラミック粒子の混合粉末を密閉容器に充填し、容器内を真空にした後、そのまま押し出しを行うプロセスである。簡便であり、比較的大きい部材を得ることが可能である[15-17]。メカニカルアロイング法は、混合粉末をメカニカルアロイングする事により、強化粒子を強制的にマトリックス中に取り込んでしまい、その後ホットプレスにより固化成形する技術である[18-20]。微細粒子の分散が可能であり、良好な機械的性質が得られるが、大型部品の製造には、不向きである。

(b) 液相法

- 溶湯攪拌法(ヴォルテックス法) -

この方法は、液相法の中でも最も基本的な方法である。マトリックス金属を坩堝中で溶解し、ここにセラミックス粒子を添加し、攪拌を行い粒子を液相中に混入させる方法である[21-23]。非常に簡便なプロセスであり、大量生産が可能でもある。粒子、マトリックス間の濡れ性の改善、界面反応に伴う

材料特性劣化の防止を行うことが重要な点である。

- コンポキャスト法 -

例えば Al-Si 合金等の合金系を半熔融状態にし、粘性の高い固液共存状態のマトリックスにセラミックス粒子を添加・攪拌し、機械的に粒子を混入させる方法である。粒子の均一分散を得ることが難しいといった点を改良する必要がある。

- 溶湯鍛造法 -

溶湯鍛造法はセラミック繊維、またはウイスキーのプリフォームを予め作製し、溶湯に圧力をかけて、プリフォーム中へ、溶湯を含浸させる方法である[24-27]。部分的複合化が可能であり、自動車のピストン等で実用化されている方法である。

- *in situ* 法 -

これは、強化材料を外部から添加するのではなく、マトリックス内部で直接生成させる方法である。マトリックス内部で化学反応を用いて生成させることにより、微細な粒子の分散や界面での完全な濡れが得られるといった特徴を有している。代表的な方法としては、Lanxide プロセス[28]、XD プロセス[29]がある。

1.3 金属基複合材料の実構造物への適用

金属基複合材料の代表的な利点を列挙すると以下のようなになる[3].

- | | |
|----------|-------------|
| *低い密度 | *高い比強度 |
| *高い比弾性率 | *高い熱伝導率 |
| *優れた疲労特性 | *熱膨張係数の可制御性 |
| *高い耐摩耗性 | |

このような利点を生かして、特に自動車、宇宙航空産業への適用が検討されている。以下に、それらへの適用例について簡単に記す。

(a) 自動車への適用

環境保全、および天然資源の節約といった観点から、乗用車に関しては、軽量化が急務となっている。軽量化のための手段としては、アルミニウム、チタンに代表されるような軽金属を使用することが挙げられる。例えば、シャーシの一部、およびエンジンプロックにアルミニウム[30]を、エンジンバルブとコネクティングロッドにチタン合金[31,32]を、コンプレッサー回転翼に急凝固アルミニウム合金[33]を用いた例がある。さらに厳しい使用環境下での使用が見込まれるような場合には、用いられている軽金属にさらなる特性を付加する必要がある。複合材料が実際に利用されるか、または利用が検討されている。

- ドライブシャフト系への適用 -

今日、ドライブシャフト系に使用される材料としては、ほぼ鋼が中心と

なっている。しかしながら、大型の運送用車両では、これを軽量化することにより、大幅に車両重量の低減が可能となるので、複合材料の適用が期待される領域である。また、プロペラシャフトを軽量化することにより、自重によるたわみを低減できるので、振動も低下させることができる。さらにプロペラシャフトへの複合材料の適用によるメリットはシャフト限界回転スピード(N_c)を示す次式からも明らかである。

$$N_c = \frac{15\pi}{L^2} \sqrt{\left(\frac{E}{\rho}\right) \cdot g \cdot (R_o + R_i)^2}$$

L =プロペラシャフトの長さ, R_o =ドライブシャフトの外径, ρ =密度, R_i =ドライブシャフトの内径, E =弾性係数, g =重力加速度

上式から限界回転スピードに影響を及ぼす材料物性値は比弾性率のみである。すなわち、比弾性率を向上させることにより回転スピードの限界値を向上させることが可能である。ここで、純鉄の比弾性率は 240GPa であり、純アルミニウムのそれは 280GPa であることから、アルミニウムの適用が期待され、強度・剛性をさらに向上したアルミニウム基複合材料の使用が見込まれる領域である。

- エンジン本体への適用 -

シリンダーブロック：Hayashi 等[34]は、アルミナ繊維（直径 3 μ m, アスペクト比 33）と PAN 系炭素繊維（直径 7 μ m, アスペクト比 15）を用いてシリンダーブロックのライナー部を強化した。主にアルミナ繊維により耐摩耗性が、炭素繊維により潤滑性が高められることを目的としている。これにより従来の鋳鉄ライナーを挿入したシリンダーブロックと比較して 50%の軽量化を達成している。

ピストン：トヨタ自動車では、ディーゼルエンジン用 MMC ピストンを製造し、2tトラックを中心に採用している。ピストン溝摩耗防止金属部を、アルミナおよびシリカ短繊維で強化することによって耐摩耗性の向上を達成した[35]。従来はニレジストというニッケル系鋳鉄を用いていたが、アルミニウム基 MMC を使用することにより、耐摩耗性の向上による交換期間の延長、およびピストンの首振り運動の低下に伴う静粛性向上を実現している。

(b) 宇宙航空材料への適用

航空機への複合材料の使用は、FRP が 1940 年代に航空機用ガソリタンクの防護壁として、長距離爆撃機 B29 に用いられた事例に端を発す[36,37]。MMC の宇宙航空材料への本格的な適用は、スペースシャトルにボロン繊維強化アルミニウム合金が搭載された事例を挙げることができる[38]。この場合、ボロンとアルミニウム間の反応を抑制するために、ボロン繊維表面にはコーティングが施されている。さらに機械的性質向上のためだけではなく、新機能発現を目指した複合化も行われており、熱膨張係数(Coefficient of Thermal Expansion: CTE)が 0 である材料も開発された[39]。これは宇宙環境では太陽光が照射する部分としない部分の温度差が激しく (-160°C~93°C) , その中で熱膨張による寸法の変化を極力抑制する必要があるためである。そこで負の CTE を持つグラファイトファイバーと、正の CTE をもつ材料とを組み合わせることにより、CTE を 0 に近い値としたグラファイトファイバー強化複合材料が多く使用されている。

これからの研究としては、スペースプレーンのエンジン部分など高い熱伝導率と高い強度を同時に要求される部分での、グラファイト繊維強化銅合金の使用が検討され始めている[40]。また、耐熱合金としては、これまで主に使用されているニッケル合金と比べて比重が約 1/2 であるチタンを適用するため SiC 繊維強化 Ti 複合材料の開発に関する研究は盛んに行われている。

ただし、チタンは非常に活性であるため繊維との反応性が著しく、チタン複合材料用として炭素被服を施した SiC 繊維の開発も行われるなど、現在は界面反応を制御することが課題になっている[41].

1.4 金属基複合材料研究の展望

最近十数年の間に、材料に対する要望が一段と厳しいものとなり、従来使用されている合金系よりもさらに高い特性（比強度，比弾性率）が必要とされる場合が多い。特に高温での特性を要求された場合には、従来の析出硬化型合金は、比較的低い温度で軟化してしまうため使用できない。それゆえに、このような環境下での金属基複合材料に対する期待は大きく、また、実際に金属基複合材料とセラミック基複合材料の比強度を温度の関数として示すと **Fig.1**[42]に示すようになり、複合材料は高温下でも高い特性を維持することが確認できる。しかしながら、複合材料は、本来、熱力学的に非平衡な相同土が接触しているために、多くの場合、強化相が高温で不安定であり（例えば SiC/Ti など[43]），界面反応により長期間安定した高温特性を示さない場合もあるため、界面反応に関する詳細な研究および界面現象制御の手法を確立することが重要であろう。

次に産業界の動向を見てみると、米国においては、東西間の冷戦の終結により、軍需産業用の高機能材料に対するニーズは減少している。この動きを受けて、先端複合材料(Advanced composite materials)を対象とするより、幅広い産業界での使用が可能な、より安価な複合材料を対象にする(Cost effective application)といった思想の転換も多く見られ[44,45]、溶湯法による粒子強化複合材料の製造プロセスを開発することの重要性が再度認識されている (**Fig.2**[44])。しかしながら、依然として強化材とマトリックス間の濡れ性、粒子の均一分散性および界面反応による材料特性の劣化などが問題として残されており、満足できる特性を有する材料を得るための課題が多く残されて

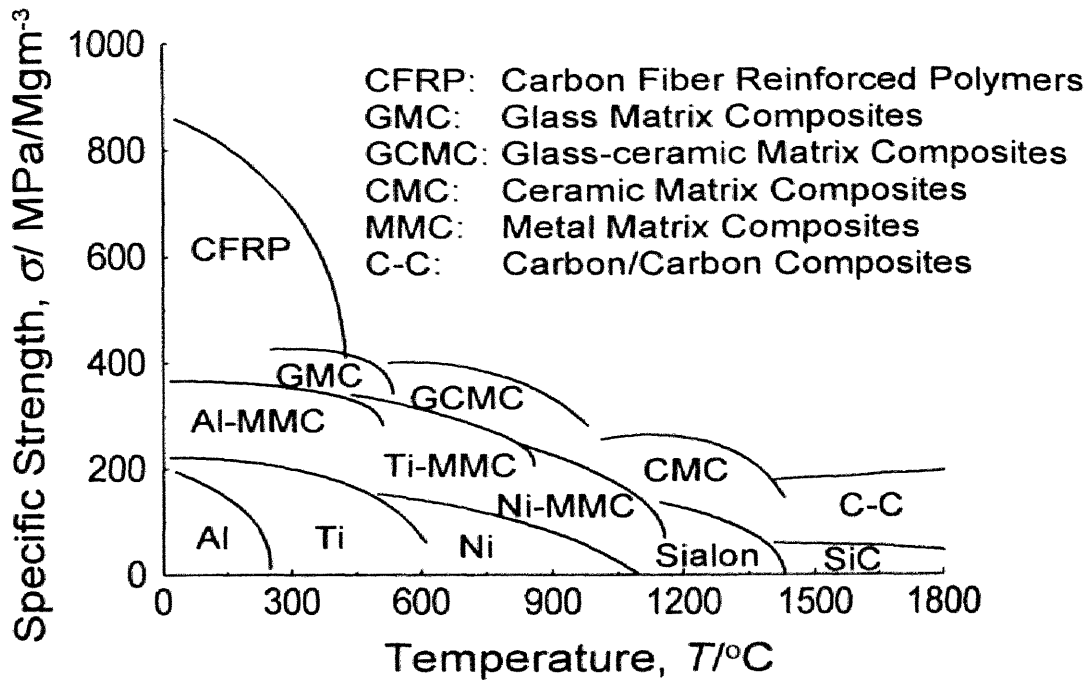


Fig.1-1 Specific strengths vs. temperatures for the application of metal and ceramic matrix composites[42].

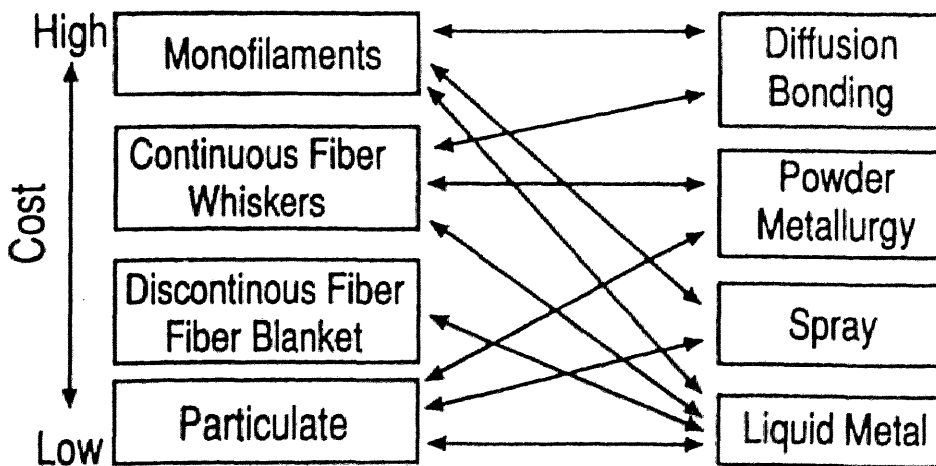


Fig.1-2 Reinforcement, processing and costs of metal-matrix components for automotive applications.

いるのが現状である。その他にも、複合材料の二次加工性も幅広い実用化を目指す上で重要な問題となっている。このように、複合材料を実用化へ近づけるためには、

- 新しい製造プロセスの開発
- 界面現象の解析
- 熱力学的考察
- 界面現象の理解・制御
- 材料の機械的性質

に関する研究を一貫して行うことの重要性が認識できる。

1.5 本論文の目的と構成

本論文では、液相法によるアルミニウム基粒子強化複合材料の製造プロセスの開発と、界面現象の解析を主眼においている。前節までで、述べてきたように、より広い分野での複合材料の適用を実現するには、液相法による製造プロセスの開発を進めることが最重要と考えているからである。この時、粒子・溶湯間の濡れ性の問題、溶湯との反応による強化材料の劣化、粒子の均一分散性といった界面現象に起因する問題の解析が重要になってくる。そこで、本論文中では、まず熔融アルミニウム中へのセラミックス粒子分散を通じて、界面現象および粒子分散挙動に関する基本的な知見を得ることを試みている。また、それぞれの材料について強度、伸び、ヤング率、硬度などの機械的性質を測定し、粒子複合化の有効性を調査した。そして、研究を進める上で得られた結果をフィードバックすることにより、より簡便で、より高い特性を持つ材料が得られるプロセスを開発することを目的とした。

また、本論文では、鉄／熔融アルミニウム間界面現象の観察を通じて、鉄／アルミニウム接合体を得るためのフィラー材料開発に関する研究も取り

扱っている。環境保全・エネルギー節約を目的とした輸送用機器の軽量化を達成するために、鋼の代替材料としてアルミニウムの使用が検討されているが、構造物全体をアルミニウムで置き換えてしまうことは、強度、信頼性、コストの面で難しい。そこで、アルミニウムを部分的に用いることが実現に近い選択肢であり、そのために優れた密着性および接合強度を有する鉄／アルミニウム接合体が必要とされている。そして、このような接合体も、強度が必要な部分は鋼が分担し、そうでない部分にアルミニウムを用い軽量化を達成している広義の複合材料と捉えることができる。本論文では、鉄との濡れ性が良好で、接合界面で高い密着性が得られるフィラーメタル（充填金属）を開発するために、鉄と熔融アルミニウム間の界面現象を解析し、アルミニウム合金静滴の鉄基板上での接触角に及ぼす各種合金元素の影響を明らかにすることを目的としている。

本論文は、8章からなり、それぞれの章で取り上げている内容を以下に簡単に示す。

第1章は、序論であり、複合材料の定義、分類、適用例、研究の現状などを通じて、溶湯法による粒子強化複合材料製造プロセスに関する研究の重要性を示し、本論文で取り扱う研究の位置付けを明確にすることを目的とした。

第2章では、Silicon Carbide (SiC) および Zirconium Carbide (ZrC) 粒子の熔融アルミニウム合金中への分散挙動を粒子／溶湯間の濡れ性の問題として捉え、粒子の分散性に及ぼす各種合金元素の影響について記している。また、粒子の均一分散性に関しても、界面現象に関連した問題として取り扱い、その結果を示している。さらに、IV a 族、V a 族炭化物粒子の熔融アルミニウム中への分散挙動について調査した結果を示し、炭化物種の相違が粒子分散挙動に及ぼす影響について示している。

第3章では、アルミニウム合金中に炭化チタン (TiC) 粒子を分散させた複合材料の機械的性質を測定した結果を示している。アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす TiC 粒子体積配合率の影響、熱間押し出しの影響について記している。また、固溶硬化合金マトリックス (Al-Mg) および、析出硬化合金マトリックス (Al-Cu, Al-Cu-Mg) へ TiC 粒子を分散させ、強度・ヤング率等を測定し、TiC 粒子複合化の効果を調査した結果についても述べている。

第4章では、熔融アルミニウムの [Ti, BN] 混合粉末層中への自発的浸透現象およびその後生じる *in situ* 反応を利用して、TiB₂, AlN 粒子強化アルミニウム複合材料を製造するプロセスを提案している。ここでは、浸透速度、浸透時の発熱現象、組織観察、反応の物理化学的考察を通じて、自発的浸透現象に関して得られた基本的な知見を示している。また、材料の硬度分布を測定して、表面硬質化のための傾斜組成材料への適用の可能性についても示している。

第5章では、TiO₂ 粒子、ボロン粒子と熔融アルミニウム間の反応を利用して、酸化物、ホウ化物粒子分散アルミニウム複合材料を製造するプロセスについて調査した結果をまとめている。

第6章では、チタンとアルミニウムボライド (AlB₁₂ or AlB₂) との間で生じる高温自己伝播反応 (燃焼合成反応) を用いて、TiB₂ 粒子分散アルミニウムを、わずかなエネルギーで瞬時に合成するプロセスを提案している。ここでは、高温自己伝播反応の解析および複合材料製造プロセスへの応用に関して調査した結果をまとめている。さらに、得られた材料がアルミニウム凝固結晶粒微細化用合金として有効であることも示している。

第7章では、鉄基板上での、アルミニウム静滴の濡れに関するデータをまとめ、広義の複合材料と捉えられる鉄／アルミニウム接合体を得るためのフィラー材料を開発することを目的としている。ここでは、アルミニウム表面での酸化膜の除去の有効性、および表面活性元素の微量添加による接触角の低下などを明らかにし、これらの事項について、界面現象を中心においた観点から考察を行なっている。

第8章は、総括であり、本研究で得られた結果についてまとめている。

参考文献

- [1] The Oxford English Dictionary 2nd ed., edited by J.A. Simpson and E.S.C. Weiner, vol.3.(1989), Clarendon Press, Oxford.
- [2] Taya: Metal Matrix Composites, 1.
- [3] Chawla: Composite Materials, Springer-Verlag, New York, (1987.)
- [4] Schoutens: Introduction to metal matrix composite materials, MMCIAC tutorial series, No. 272, (1982)
- [5] 香川 豊, 中田栄一: 日本窯業協会シンポジウム概要集, (1984) 589.
- [6] Evans and D.B. Marshall: Acta metall, 37 (1989) 2567.
- [7] Krstic and P.S. Nicholson: J. of American Ceramic Society, 53 (1970) 188.
- [8] 佐藤忠夫, 宮川俊二, 嶋影和宣: 日本金属学会誌 56(1992), 1336.
- [9] Kumar and J.D. Whittenberger: Mater. Sci. Tech., 8 (1992) 317.
- [10] Kelly and R.B. Nicholson: Strengthening methods in crystals, Elsevier publishing Co. Ltd., Amsterdam, (1971).
- [11] D.J.Lloyd: J. Mater. Sci., 19(1984), 2488.
- [12] T.W.Choh, A. Kelly and A. Okura: Composites, 16(3), (1985),187.
- [13] Jackson, et. al.: Metall. Trans., 14A (1983), 355.
- [14] C.H.Davies, N.Ragunathan and T.Sheppard: Mater. Sci. Tech., 8(1992), 977.
- [15] Arnhold and J.Baumgarten: Powder Metall. Int., 17 (1985), 168.
- [16] Kothari: Powder Metal. Int., 18 (1986), 321.
- [17] M.Haminddin: Powder Metall. Int., 19 (1987), 5,28.
- [18] Hack: Powder Metall., 27 (1984), 73.
- [19] 三浦恒正, 福井紘一朗: 軽金属, 39 (1989), 555.
- [20] Metha et. al.: Powder Metall. Int., 22 (1990), 5,15.
- [21] Lloyd et. al.: Mater. Sci. Eng., A107 (1989), 73.
- [22] Lewandowski, C. Liu and W.H. Hunt, Jr: Mater. Sci. Eng., A107 (1989), 241.

- [23] Lloyd: Acta Metall. Mater., 39 (1991), 59.
- [24] Harris: Mater. Sci. Technol., 4 (1988), 231.
- [25] Mason et. al.: J. Mater. Sci., 24 (1989), 3934.
- [26] Rohatgi: Advanced Mater. Processes, 137 (1990), 39.
- [27] Bhagat, M.F. Amateau and E.C. Smith: J. Compo. Technol. Res., 11 (1989), 113.
- [28] Newkirk et. al.: J. Mat. Res. 1(1) (1986) 81
- [29] Newkirk et. al.: Ceram. Eng. Sci. Proc., 8(7-8) (1987) 879.
- [30] Arai, et., al.: SAE paper 910554, SAE, Warrendale, PA, (1991).
- [31] Ebisawa, et., al.: SAE paper 910835, SAE, Warredale, PA, (1991).
- [32] Allison, A.M. Sherman and R. Bapna: Journal of Metals, 39 (1987) 14.
- [33] Kimura, et., al.: SAE paper 910425, SAE, Warrendale, PA, (1991)
- [34] Arnhold and D.M. Schwelling: SAE paper 910156, SAE, Warrendale, PA, (1991).
- [35] Hayashi, U. Ushino and M. Ebisawa: SAE paper 890557, SAE, Warrendale, PA, (1989).
- [36] Hamajima, A. Tnaka and T. Sukanuma: JSAE Review, 11-2 (1990) 80.
- [37] 強化プラスチック協会編 : ACM: Advanced Composite Materials, (1985).
- [38] Gyzei: Fiz. Khim. Obrab. Mater., 2 (1980) 132.
- [39] J.Doychak: JOM, May(1992) 15
- [40] F.Colucci: Aerospace Composites and Materials,3(1991) 4.
- [41] Reeves, H. Dunlop and T.W. Clyne: Metall. Trans. A, 23A (1992) 977.
- [42] Driver.: 7th international conference in the materials evolution through the 90's, Oxford.
- [43] Reeves, R.Taylor and T.W. Clyne: Mater. Sci. Tech., A141(1991),129.
- [44] Rohatgi: JOM, Apr.(1991) 10.
- [45] T.F.Klimowicz: JOM, Nov (1994) 49.

第2章

各種炭化物の溶融アルミニウム への分散挙動

2.1 緒言

2.1.1 はじめに

材料に対する諸要求が高まる中で、高比強度・高比弾性率、または優れた高温特性などを有する材料の開発が望まれている。複合材料は、その要求の一端を担う素材の一つであり、本論文で扱う粒子強化アルミニウム複合材料は、粒子径にもよるが耐摩耗性が良好であるうえに、二次成形が可能であり、また、等方性材料であることなどが特徴として挙げられる。さらに、強化材が粒子であるので、溶湯法によって粒子を分散後、鑄造プロセスを経て製造することが可能であり、工業的に低コスト化が期待できる材料である。しかしながら、問題点として次のことが考えられる。

1. 一般に、強化材のセラミック粒子と金属間の濡れ性は悪い
ため、分散可能な強化材の体積配合率は低く、また、粒子
がクラスター状になりやすい。
2. 溶湯攪拌法では、セラミックス粒子／金属間の濡れ性を向
上させるために、合金元素を添加することがあるが、この
とき界面反応により粒子が侵食されたり、消失したりする
場合があり、体積配合率の厳密な制御、さらには材料特性
への反応生成物の影響には注意を要する。

いずれにしても粉末冶金法あるいはコンポキャスト法に比べてプロセスに必要な最低温度は溶湯攪拌法が最も高く、界面反応

が過剰に生じる傾向が強い。

以上のことを改善するためには、

1. 低温操作によって粒子／マトリックス間反応を抑制すること
2. 粒子／マトリックス間反応を抑制できるような安定系を選択すること

などが有効であると考えられる。以上の観点から、本論文では炭化けい素 (SiC) および IV a, V a, VI a 族金属炭化物粒子の溶融アルミニウム中への分散混入を試み、各種粒子の分散挙動を測定した。特に、SiC および炭化ジルコニウム (ZrC) 粒子を用いた系では、粒子が溶湯中に完全に混入するまでに要する時間を測定し、粒子混入時間に及ぼす合金元素添加の影響を考察した。

2.1.2 従来の研究

工業技術が進歩するにつれ、その技術に対応できる耐摩耗性、優れた機械的性質を有する材料の開発が望まれている。金属基粒子分散強化型複合材料はこれらの要求を満たす可能性を持った材料として期待されている。緒言でも述べたように、この複合材料の製造法は、粉末冶金法および溶製法に大別できる。粒子分散により引張強度向上等の分散強化を期待するには、 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度の微細な粒子を均一に分散させることが有効である。渡部ら [1] は、コンポキャスト法による SiC 粒子強化 Al 複合材料の製造を試み、固相率が 50% の時に粒子の歩留りが最も良くなり高い粒子の体積率を得ることができると報告している。しかしながらこの場合粒子は均一分散性が非常に悪く、耐摩耗性の向上はみられるが、伸び、引張強度といった機械的性質は粒子の体積率が高くなるにつれ低下している。

溶湯攪拌法により材料製造を行なう場合、一般に熔融金属/セラミックス間の濡れ性は良好でない場合が多く、濡れ性不良をなんらかの方法で克服することが必要である。そのための手段の一つとして粒子表面の改質が行なわれている。粒子表面改質の方法としては、マトリックスとの濡れ性が良好な金属を粒子表面に被覆する方法[2]、超音波により粒子表面の付着ガスを取り除く方法[3]、さらに SiC/Al系を用いる場合は、SiC粒子表面の酸素を除去し、アルミニウムとの濡れ性が悪い SiO₂ 被膜を無くしてしまう方法等が挙げられるが、いずれにせよ粒子の前処理を行なうための行程が必要になり、簡単な操作で複合材料を製造できるという溶湯攪拌法の利点が損なわれてしまう。一方、固液間の濡れ性改善のもう一つの手段として溶湯に合金元素を添加する方法も研究されている。彦坂らは、溶湯攪拌法により SiC/Al 複合材料の製造を試みアルミニウム溶湯にカルシウムを 1mass% 添加したとき、SiC 粒子の混入量が増加することを報告したが[4]、その一方でカルシウムと SiC との反応性が非常に強いので SiC 粒子がすべて分解してしまうといった例も報告されている[5]。

このほか、界面現象を考慮に入れた強度に関する研究も多くなされている。SiC/Al系についてみると、



により界面に生じる Al₄C₃ が脆弱であるので、Al₄C₃ の生成による強度の劣化を防ぐ必要がある。J.A.Cornie 等[6] は SiC 粒子表面に積極的に SiO₂ 被膜を作り、これを Al-Mg 溶湯に添加することにより固液界面で次式に示す反応、



を通してスピネルを生成させて Al_4C_3 の生成を防いでいる。また溶湯にシリコンを添加することによって Al_4C_3 が生成しなくなることも報告されている [7]。

2.1.3 濡れ性に関する一般的考察

複合材料はマトリックス／強化材間の接合が完全になって初めてその特性を十分に発揮できるものであり、そのためには粒子／溶湯間で良好な濡れ性が得られることが必要条件となってくる。濡れとは固相と液相が接触し、付着する現象を指すが、濡れ性を支配する因子には次の三種類のエネルギーがある。

γ_{lv} : 液相・気相界面自由エネルギー

γ_{sv} : 固相・気相界面自由エネルギー

γ_{sl} : 固相・液相界面自由エネルギー

これらの界面自由エネルギー間でバランスがとれたとき、**Fig.2-1** に示すように、固液間の接触角を θ として Young の式、

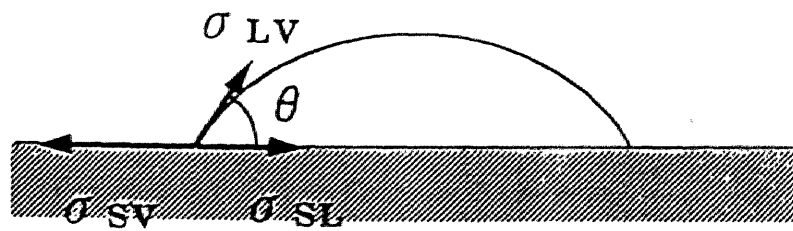
$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2-3)$$

が成り立つことが知られており、濡れ性について評価を行なうときにはこの θ の値を用いて表現することが一般的である。

濡れは、三種類の形態が存在し、各々の形態は θ の値によって次のように分類される。

拡張濡れ ($\theta = 0^\circ$) : 液体が固体上を広がって濡れる場合
 浸漬濡れ ($0^\circ < \theta \leq 90^\circ$) : 固体を液体中に浸漬させるか、
 固体の 2 面の間を液体が広がる場合

$$\theta < 90^\circ$$



$$\theta > 90^\circ$$

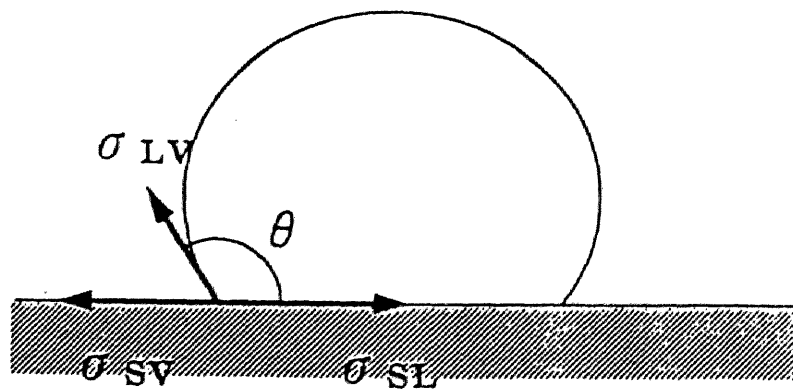


Fig.2-1 Schematic drawing of a liquid drop lying on a solid surface.

付着濡れ ($90^\circ < \theta \leq 180^\circ$) : 液体が固体に付着した状態

そして、これらの濡れが生じる際の仕事を γ を用いて示すと次のようになる。

$$\text{拡張濡れ仕事 : } W_s = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2-4)$$

$$\text{浸漬濡れ仕事 : } W_i = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2-5)$$

$$\text{付着濡れ仕事 : } W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2-6)$$

複合材料の固液界面で良好な濡れを得るためには浸漬濡れ、または拡張濡れが進行していくことが重要である。この条件を満たすには上式から γ_{sv} が大きく γ_{sl} が小さい値であれば良い。すなわち、複合材料を製造する際に溶湯改質を行なうとしたら、 γ_{sl} を低下させるような合金元素を溶湯に添加すればよいと考えられる。さらに、固液界面に反応生成物が生じることにより γ_{sl} の値が低下するならば、濡れ性は向上するものと考えられる。ただし、この反応生成物によって複合強化材強度が低下することを考慮しなければならない。

次に粒子の溶湯への移行と濡れとの関係について述べる。粒子の溶湯への移行が、溶湯/粒子/雰囲気間の界面エネルギーの差によると考える。ただし、モデルの単純化のため、粒子間の相互作用、溶湯の粘性は無視する。Fig.2-2 に示すように、半径 R の球状粒子が溶湯に深さ X ($0 < X < 2R$) だけ浸漬した状態を考える。その浸漬部分の体積 (V_i) および、表面積 (S_i) はそれぞれ、

$$V_i = \pi X^2(3R - X)/3 \quad (2-7)$$

$$S_i = 2\pi RX \quad (2-8)$$

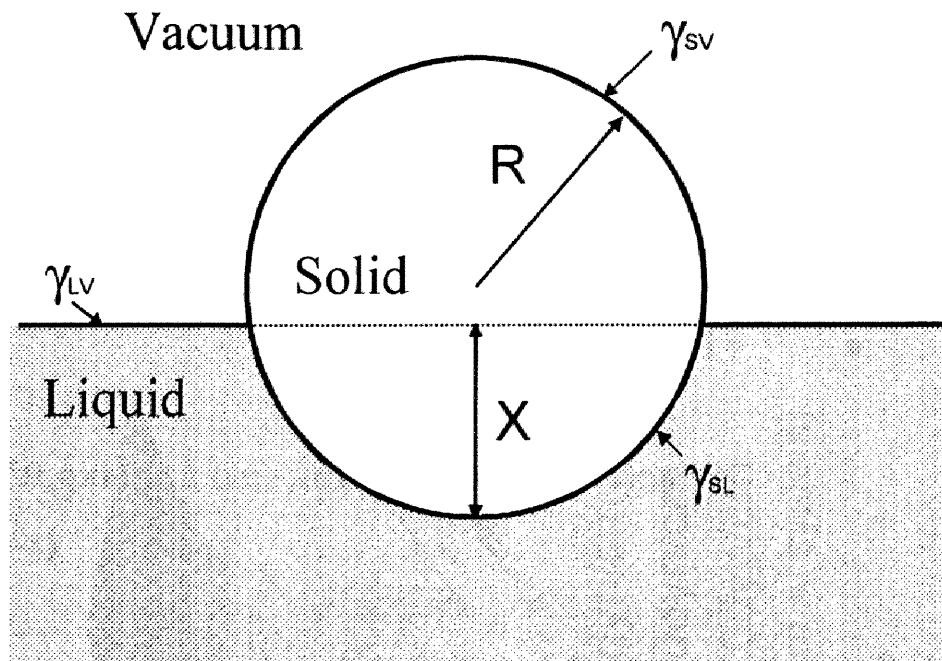
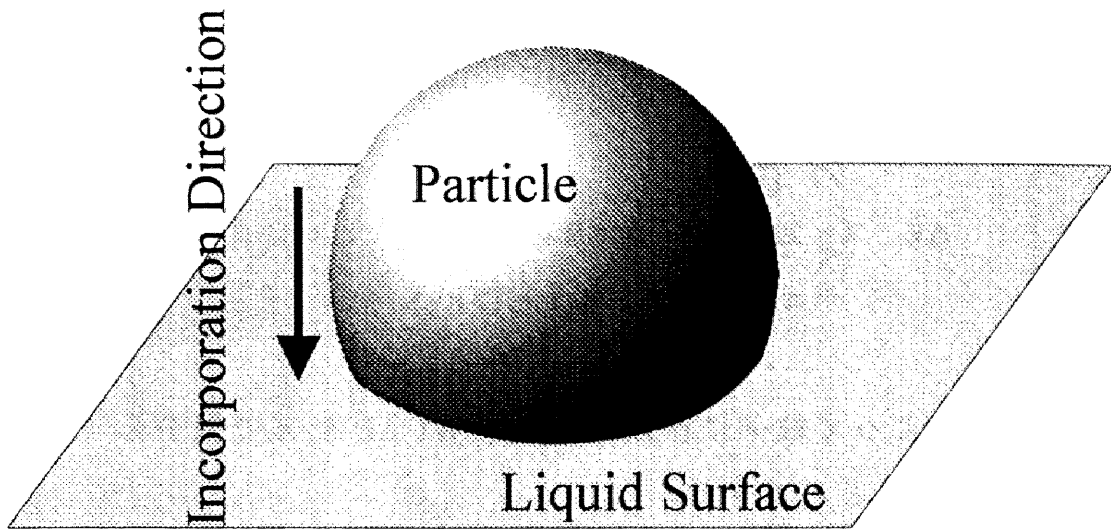


Fig.2-2 Schematic drawing of a solid particle incorporating into a liquid phase.

である。そこで粒子が深さ X まで溶湯中に浸漬する際の界面でのエネルギーの変化(ΔE)は、

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2\pi R X \gamma_{sl} - \{2\pi R X \gamma_{sv} + \pi(2RX - X^2)\gamma_{lv}\} \\ &= \pi X \{2R(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + (2R - X)\gamma_{lv}\} \quad (2-9)\end{aligned}$$

となる。よって粒子に作用する力(F)は ΔE を X で微分して次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}F &= -2\pi\{R(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) - (R - X)\gamma_{lv}\} \\ &\quad + \pi g X^2 (3R - X) (\rho_s - \rho_L) / 3 \\ &\quad + \pi g (2R - X)^2 (R + X) (\rho_s - \rho_v) / 3 \quad (2-10)\end{aligned}$$

ここで、 ρ_s, ρ_L, ρ_v はそれぞれ固相、液相、気相の密度を表す。また、右辺第 2, 3 項は重力と浮力による作用を示す。よって、粒子が溶湯中に混入していく際の加速度(a)は、

$$\begin{aligned}a &= [-2\pi\{R(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) - (R - X)\gamma_{lv}\} \\ &\quad + \pi g X^2 (3R - X) (\rho_s - \rho_L) / 3 \\ &\quad + \pi g (2R - X)^2 (R + X) (\rho_s - \rho_v) / 3] / (4\pi\rho_s R^3 / 3) \quad (2-11)\end{aligned}$$

と計算できる。ここで示した計算結果をもとに、1073K での SiC/純 Al 系のデータを用いて粒子混入加速度を計算した結果を Fig.2-3 に示す。また、 γ_{lv} と γ_{sl} を任意に変化させて加速度を計算した結果も同様に示す。加速度は正值が溶頭中へ混入する方向を示す。計算により、

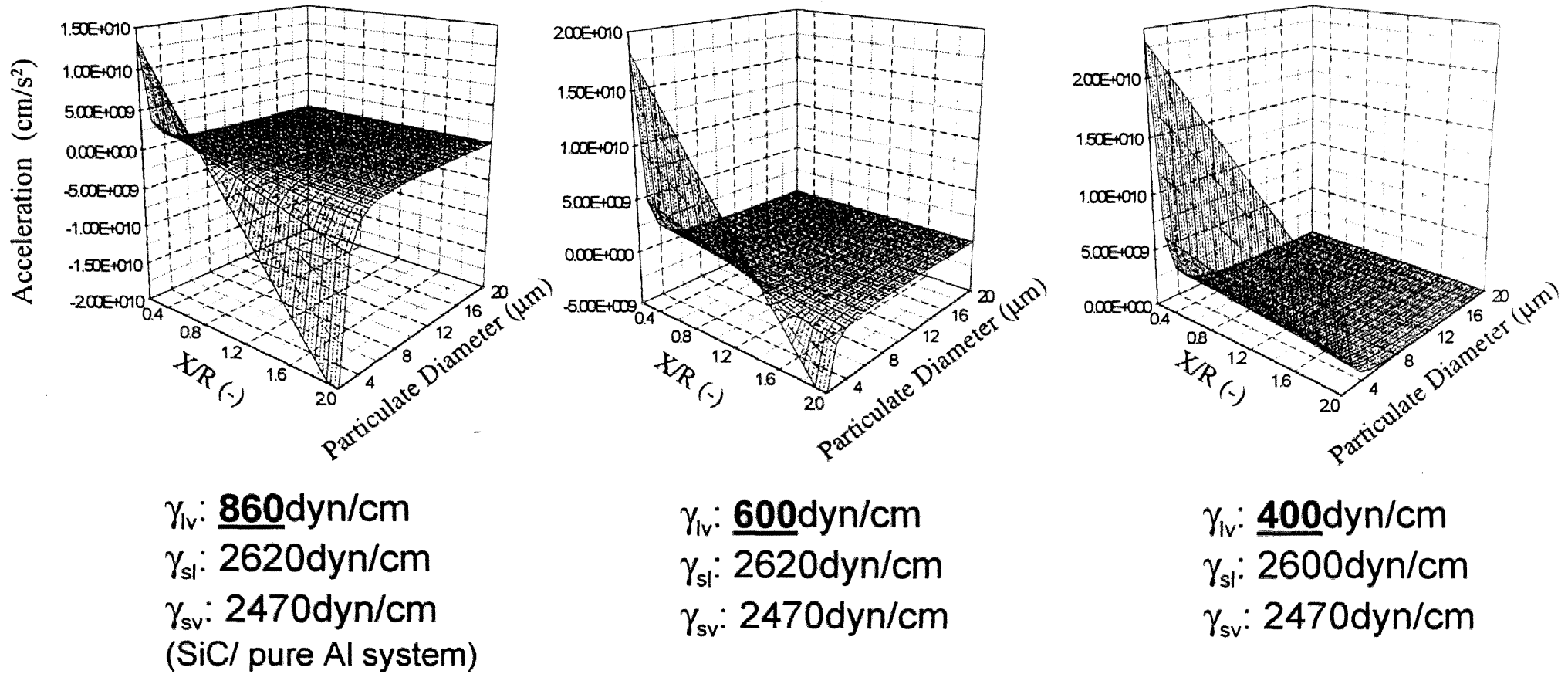
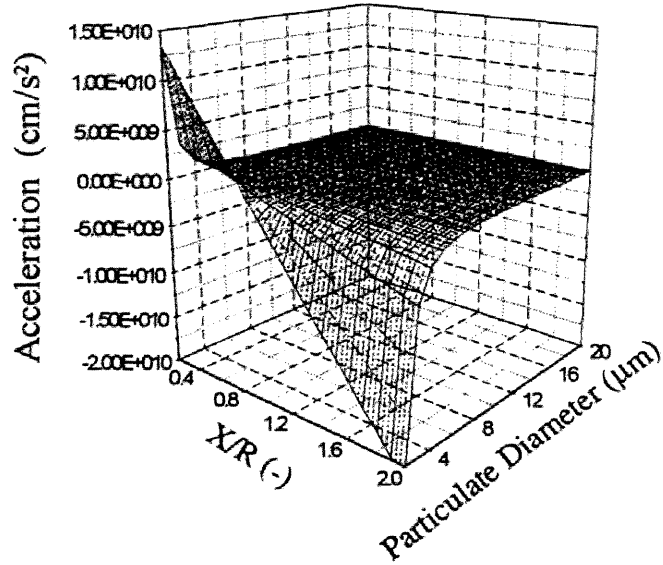
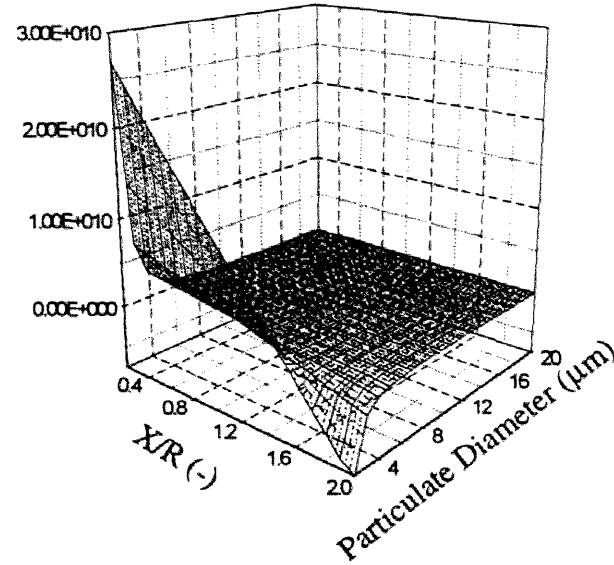


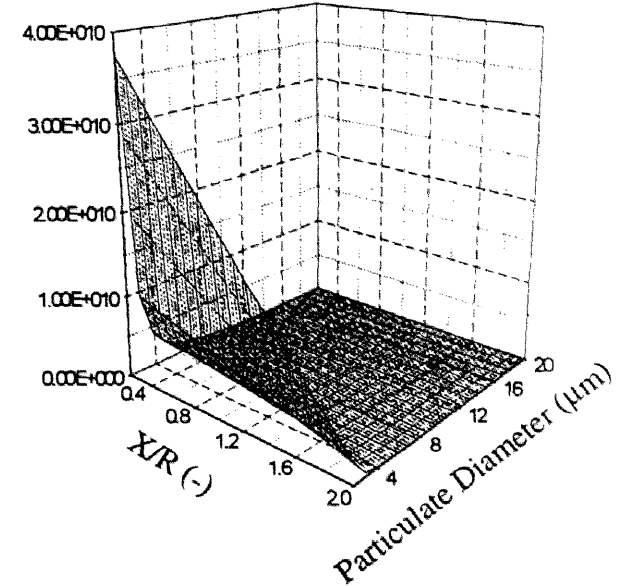
Fig.2-3 (a) Acceleration of a SiC particle incorporating into molten aluminum and its dependence on γ_{lv} .



γ_{lv} : 860dyn/cm
 γ_{sl} : **2620**dyn/cm
 γ_{sv} : 2470dyn/cm
(SiC/ pure Al system)



γ_{lv} : 860dyn/cm
 γ_{sl} : **2000**dyn/cm
 γ_{sv} : 2470dyn/cm



γ_{lv} : 860dyn/cm
 γ_{sl} : **1500**dyn/cm
 γ_{sv} : 2470dyn/cm

Fig.2-3(b) Acceleration of a SiC particle incorporating into molten aluminum and its dependence on γ_{sl} .

1. 粒子径が小さいほど，界面自由エネルギーの影響を強く受けること
2. γ_{lv} および γ_{sl} を低下させることにより自発的に粒子が混入するようになること

の二点が明らかである．

2.2 実験方法

2.2.1 複合材料製造プロセス

アルミニウムあるいはアルミニウム合金の溶解および粒子の分散操作には **Fig.2-4** に示すような誘導溶解炉を用いた．まず，MgO りつぼ（内径 38mm）にて約 60g のアルミニウムあるいはその合金をアルゴン雰囲気下で溶解後，熔融金属内に挿入した熱電対にて測温し，1023K～1223K の所定温度に保った．次に温度が安定したことを確認後挿入熱電対を取り出し，アルミニウム箔に包んで，突き棒（Fig.2-4 中番号 2）先端に取り付けた分散用粉末を溶湯表面直上に降下し，約 420 秒間の予熱を行なった．その後，突き棒をさらに降下し，粉末を溶湯表面上に添加すると共に，観察窓（Fig.2-4 中番号 3）を外し，アルミナ棒を用いて手動攪拌を開始した．なお，この手動による溶湯攪拌は平均して 3 回／秒の回転運動に近い形で行なった．

2.2.2 SiC および ZrC 粒子混入プロセスの測定

まず，粒子添加後，攪拌を適当時間行い，攪拌停止後，試料をりつぼ内にて凝固させ，溶湯に未混入の粒子を分離した．分離した未混入粒子はふるい（#325, 目開き寸法:44 μ m）にかけクラスターを形成している粒子をさらに分離した．クラスターを形成する粒子および溶湯中に混入した粒子量はマトリックスを NaOH 溶

1. Aluminum-wrapped carbide particles
2. Pushing rod
3. Window
4. Pressure gauge
5. Holder for addition
6. Heating coil
7. Magnesia crucible
8. Molten aluminum alloy
9. Inlet to manometer

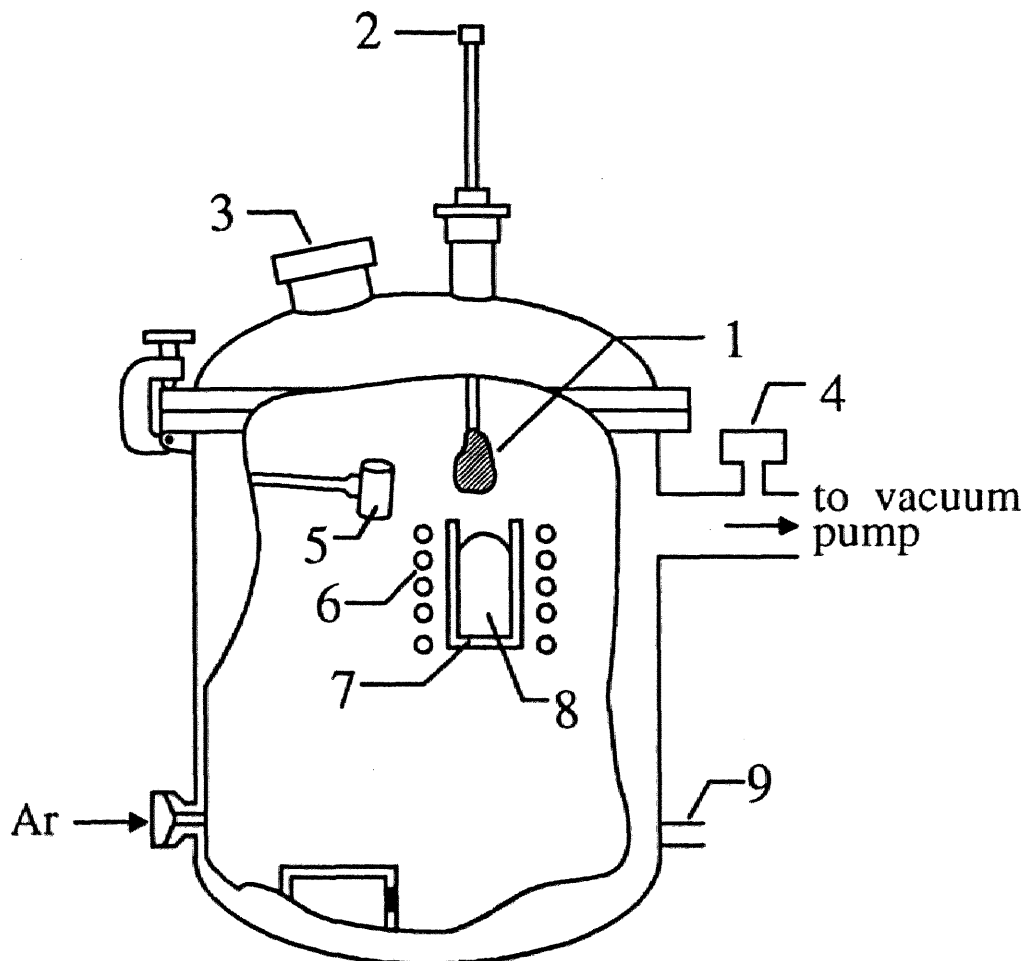


Fig.2-4 Schematic drawing of the induction furnace.

液で溶解し、SiC粒子のみを濾過し、秤量することにより測定した。

2.2.3 SiC,ZrC 粒子混入時間の測定、組織観察および原材料

次に、粒子混入時間は、詳細については後述するが、攪拌棒先端に熱電対を挿入し、攪拌中の溶湯温度の経時変化を X-Y レコーダーに記録することによって求めた。複合化後の試料は、るつぽに入れたまま炉外にて空冷した。次に、この複合試料は切断・研磨し、EPMAによって粒子分布および界面反応相の生成状態を測定した。この実験における粒子添加量は体積配合割合 V_f で SiC: 17.7%, IV a, V a, VI a 族金属炭化物粒子: 9.5%とし、粒子としては α -SiC (99~93%SiC: 20 μ m 以下), IV a 族金属炭化物の TiC (0.8~1 μ m), ZrC (1~3 μ m), V a 族炭化物の VC (1.9 μ m), NbC (1.1 μ m), TaC (2.3 μ m), VI a 族炭化物の Mo₂C (3.4 μ m), Cr₃C₂ (7.5 μ m), WC (0.8 μ m)粒子を用いた。また、アルミニウムには純金属(99.75%Al), 添加元素としては, Mg:純金属 (99.9%Mg), Zn:純金属(99.9%Zn), Si: Al-24.3%Si 合金, Sn: 純金属(99.95%Sn), Ti: Al-5.01%Ti 合金, Cu: 純金属 (99.99%Cu), Pb: 純金属 (99.9%Pb), Bi: 純金属 (99.9%Bi), Li: Al-18.5%Li 合金, Ca: 純金属(99.8%Ca)を用いた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 溶融アルミニウム中への SiC および ZrC 粒子混入プロセス

溶湯攪拌法による溶湯中へのセラミックス粒子の混入プロセスを測定した結果、粒子は溶湯中に混入していく過程において、次に示すような3種類の形態に分かれて存在することが明らかになった。

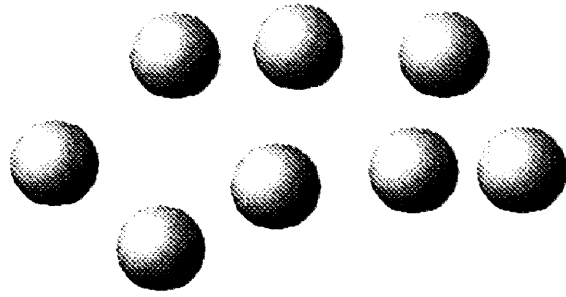
- 溶湯に添加する前と変わらない粉末状の粒子

- アルミニウムをバインダーとして塊状組織を構成する粒子
- 溶湯中に混入，分散した粒子

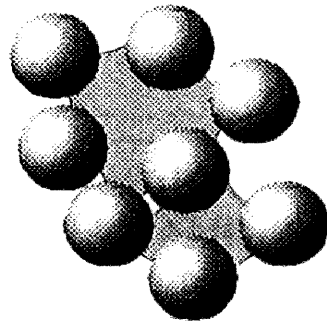
これら3種類の粒子の形態を **Fig.2-5** に模式的に示す。次に SiC/Al 系試料に関する攪拌時間とこれら3形態の粒子比率の変化の関係を **Fig.2-6** に示す。これによれば未混入で粉末状の粒子は、攪拌時間の経過にともないほぼ直線的に減少していることが明らかである。また、塊状組織内に含まれる粒子は逆に攪拌時間の経過にともない増加し、粒子の混入がほぼ終了する直前に極大値をとった後、急激に減少する。一方、溶湯中への混入粒子比率は攪拌を開始してから、ある一定時間(τ)を経過するまではほとんど零であるが、その後、急速に増大してほぼ完全分散に至る。このように粒子の溶湯中への混入は時間と共に徐々に行なわれるのではなく、ある程度の誘導期(τ)を過ぎてから比較的短時間で行なわれることが明らかになった。したがって、粒子混入プロセスは次のように考えることが妥当である。

1. 粒子は、添加後、全体が溶湯と濡れて直ちに溶湯中に混入するのではなく、まず部分的に濡れた状態となりアルミニウムをバインダーとした塊を生成する。
2. 部分的に濡れた状態の粒子が時間の経過とともに増加し、多くの粒子が塊状組織を形成するようになる。
3. 誘導期(τ)を経過すると、塊状組織が溶湯中に取り込まれる。

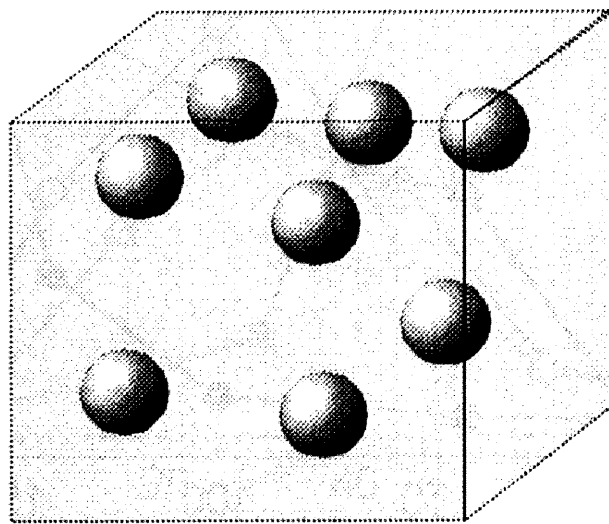
一方、SiC/Al-0.5mass%Mg 系、ZrC/純アルミニウム系についても同様の測定を行なった結果、**Fig.2-7,8** に示すように、これらの場合も粒子の分散挙動はほぼ同様であることが明らかである。また、溶湯中に混入している粒子混入量の時間依存の形態は、既に報告されている浸漬被覆法による SiC/Al 合金の濡れ挙動[8]と



Unincorporated Particles.



Partly-wetted Particles bound by molten aluminum(agglomerate).



Completely-wetted Particles dispersed in molten aluminum.

Fig.2-5 Schematic drawings of particles in three different forms.

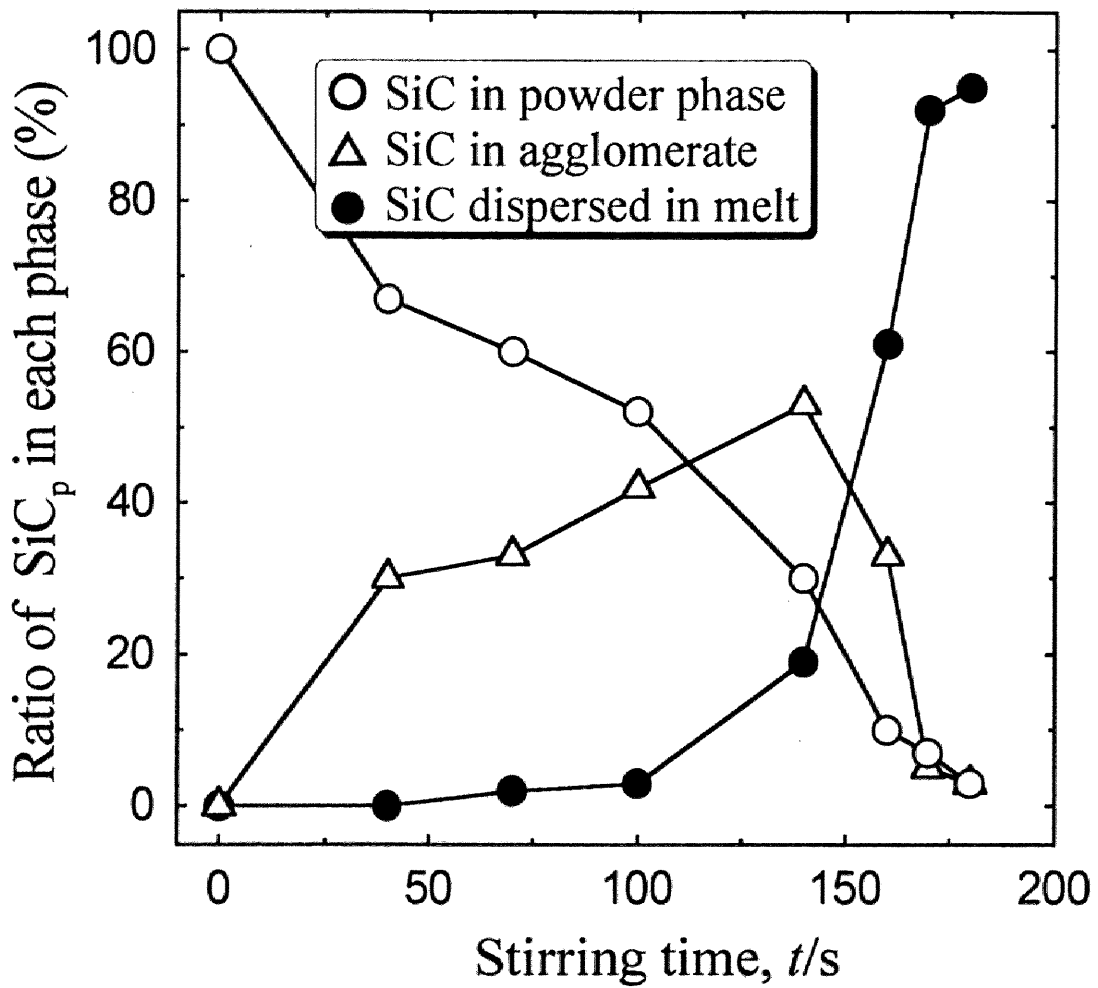


Fig.2-6 Dispersion process of SiC particles into liquid aluminum at 1023K.

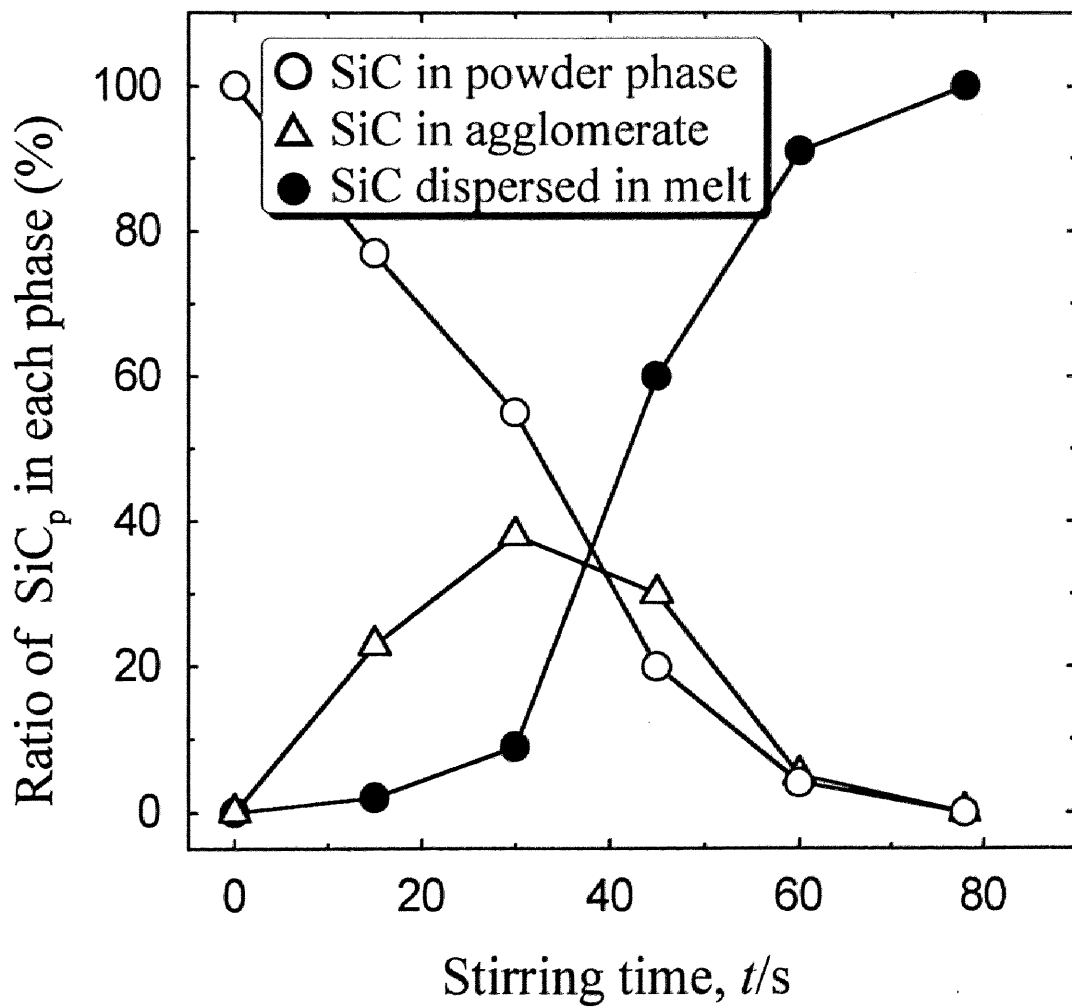


Fig.2-7 Dispersion process of SiC particles into liquid Al-0.5mass%Mg alloy at 1023K.

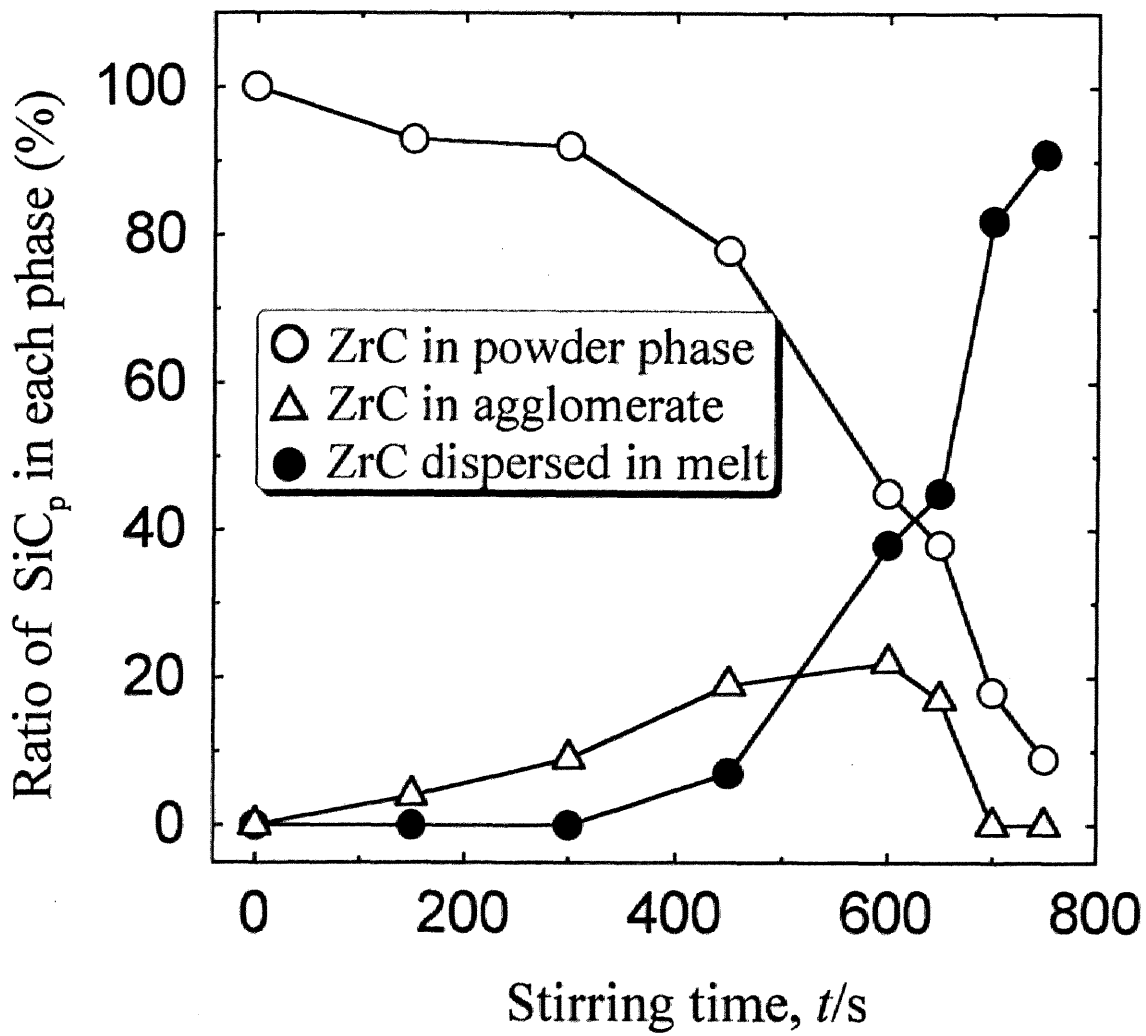


Fig.2-8 Dispersion process of ZrC particles into liquid aluminum at 1023K.

類似している。この事から、粒子が溶湯中に混入していくプロセスは固液間の濡れ性が支配的な因子になっていることが示唆される。また、攪拌棒先端に熱電対を取り付け、攪拌中の溶湯温度の経時変化を測定した結果、**Fig.2-9**に示すように粒子が濡れて行く過程において界面で生じる炭化物生成反応に起因する発熱が検出される。この結果からも、誘動期において粒子が徐々に濡れていることが示唆される。また、この溶湯温度の経時変化を測定することによって粒子混入に要する時間を客観的に判断することができる。

2.3.2 SiC,ZrC 粒子と熔融アルミニウムとの濡れ性

SiCあるいはZrC等のセラミックス粒子が溶湯中に分散混入し、粒子とマトリックスが強く接合するためにはセラミックス/溶湯間で良好な濡れが進行することが必要条件である。これまでのSiCの熔融アルミニウムへの濡れ性あるいはSiC粒子分散に関する研究によれば[9,10]、SiC/溶湯間の濡れ現象は界面反応に大きく依存することが明らかである。すなわち、良好な濡れ性を得るためには、SiC粒子表面で①式に示すような分解反応がわずかに生じ、活性な粒子表面が固液界面に露出することが重要である。



また純アルミニウム中に、SiC粒子を添加した場合には、②式に示す反応が進行し、固液間界面自由エネルギーが低下し、濡れ性が促進されることが考えられる。



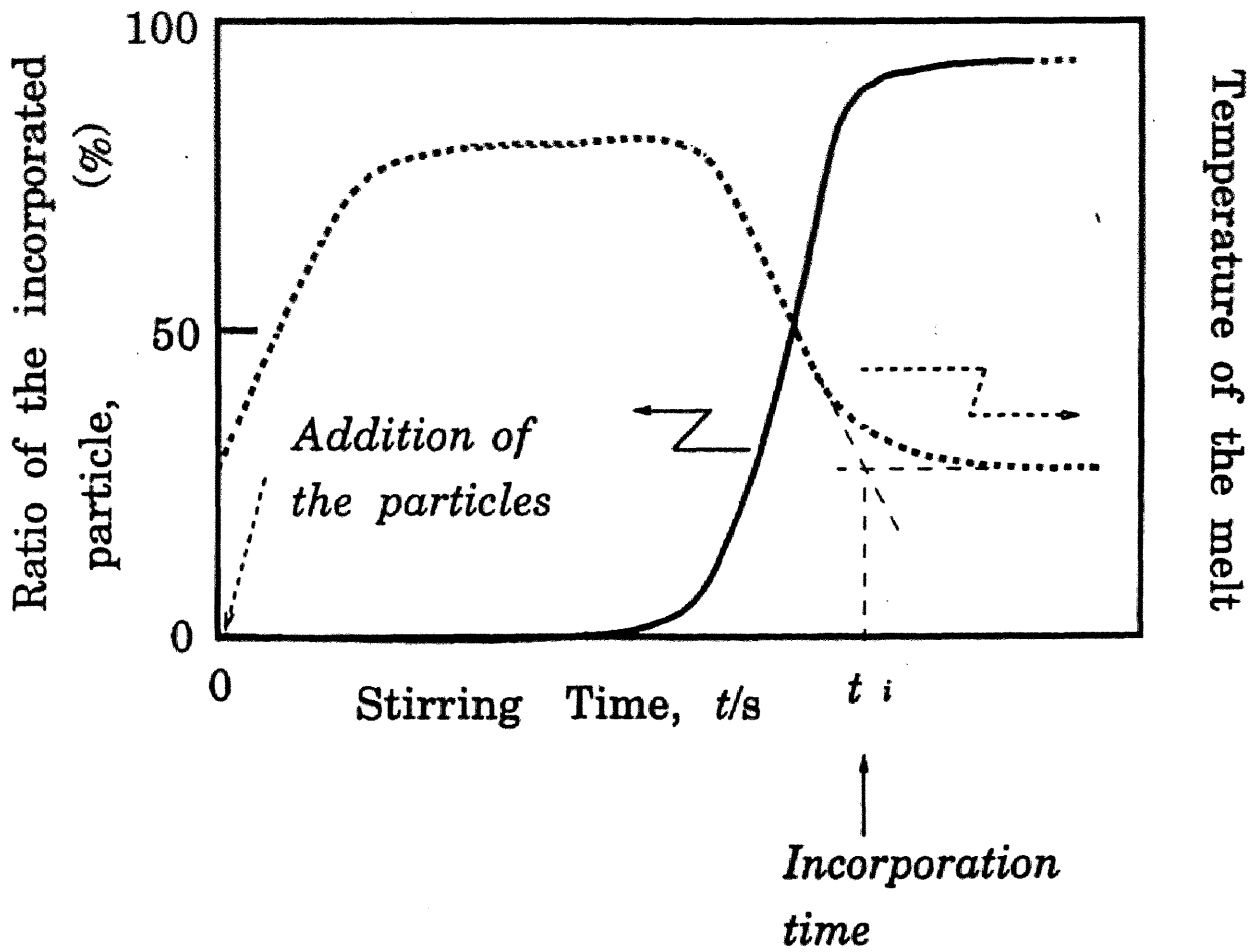


Fig.2-9 Relation between temperature of the melt and the ratio of incorporated particles during melt-stirring.

この場合、②式の炭化物生成反応によりカーボンが消費され、その結果として①式の反応がいつそう促進され、活性面がより広く現われることになる。ただし、2.1.2で述べたように、この Al_4C_3 は脆弱であることが知られており、その生成は材料の劣化につながるものであり、 Al_4C_3 生成を伴わない SiC/Al 間の接合についての研究も多数なされている[8,11]。

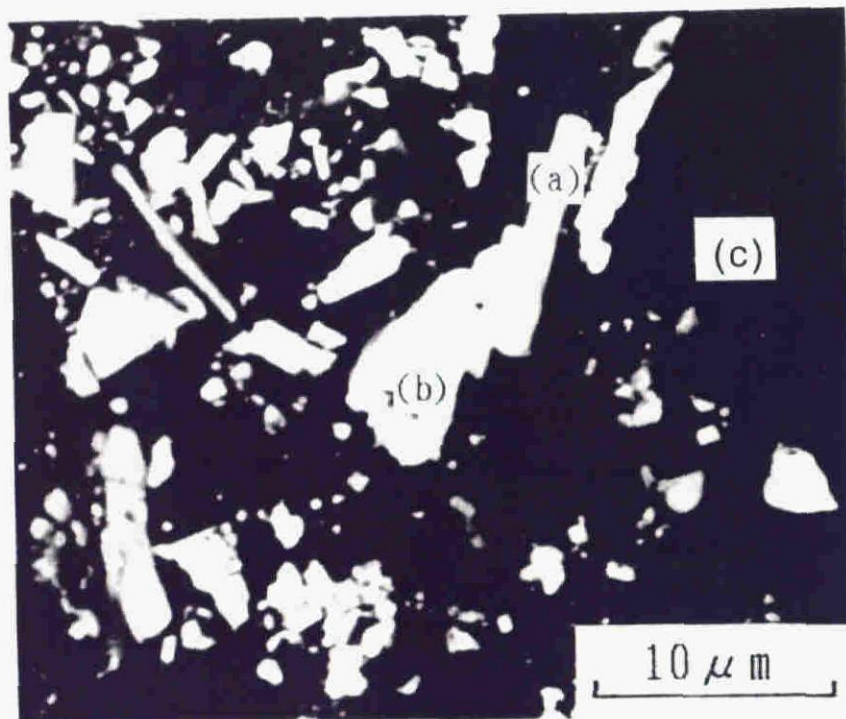
一方、このように考えると ZrC の場合には③式に示す分解反応が生じ、活性面が露出することにより固液間界面自由エネルギーの低下、ひいては粒子混入が容易となる。



純アルミニウム中に分散混入した ZrC 粒子をSEMを用いて観察すると、Fig.2-10に示すように金属間化合物が生成しており、この化合物をEPMAを用いて定量分析を行った結果、この化合物は ZrAl_3 であることを確認できた。このことから ZrC 粒子をアルミニウム溶湯中に添加した場合には、④式に示すような反応を通して ZrC 粒子の分解反応③式が一層加速され濡れが進行していくと考えられる。



以上のことから ZrC 粒子添加の場合にはジルコニウム、 SiC 粒子添加ではシリコンと親和力が強い元素(Me)を溶湯に添加すれば⑤式に示すような化合物生成反応を通じて①、③式の (Si) 、 (Zr) をより多く消費することにより粒子の分解反応を促進し、良好な濡れを得ることができると考えられる。



(a) Reaction product (Al_3Zr)

(b) Zirconium carbide

(c) Aluminum

Fig.2-10 Scanning electron micrograph of the cross-section of ZrC/Al system.



2.3.3 ZrC, SiC 粒子混入時間におよぼすシリコン，ジルコニウムの影響

Fig.2-11 に，ZrC 及び SiC 粒子混入時間におよぼすシリコン添加の影響について示す．それによれば，シリコン添加に伴い ZrC 粒子の混入時間は短縮され，逆に SiC 粒子の混入時間は長くなることが明らかである．そこで，粒子混入時間の短縮が見られた ZrC/Al-Si 系について EPMA を用いて試料の断面観察を行った結果，**Fig.2-12** に示すように，ジルコニウムイメージ及びシリコンイメージに重なっている部分がみられ Zr シリサイドが生成していることを確認することができた．シリコン添加により，ZrC 粒子の混入時間が短縮される原因は，⑤式の反応，すなわち， $m\text{Si}+n(\text{Zr})\rightarrow\text{Zr}_n\text{Si}_m$ を通して，Zr シリサイドを生成するため，③式の反応が進行し，粒子／メタル間の濡れ性が良くなるからであると考えられる．また，SiC 粒子の混入時間が長くなることは，シリコンの存在により，①式における反応の進行が遅くなるためであると思われる．また，SiC/Al-Si 系については EPMA 観察の結果マトリックス中に金属間化合物は確認できなかった．なお，SiC 粒子の混入時間と比較して，ZrC 粒子の混入時間が全体的に長くなっている原因は ZrC 粒子が，SiC 粒子よりもかなり粒径が小さいことによる (ZrC:1~3 μm , SiC:20 μm)．次に **Fig.2-13** は，ZrC, SiC 粒子混入時間におよぼすジルコニウム添加の影響について示す．この場合には，逆に Zr 添加により③式の反応が抑制されて，ZrC 粒子の混入時間は長くなり，一方 SiC 粒子の混入時間は，⑤式の反応を通じて①式が促進されるので短縮されることになる．また，既報[5]によれば SiC/Al-Zr 系では，Zr シリサイド

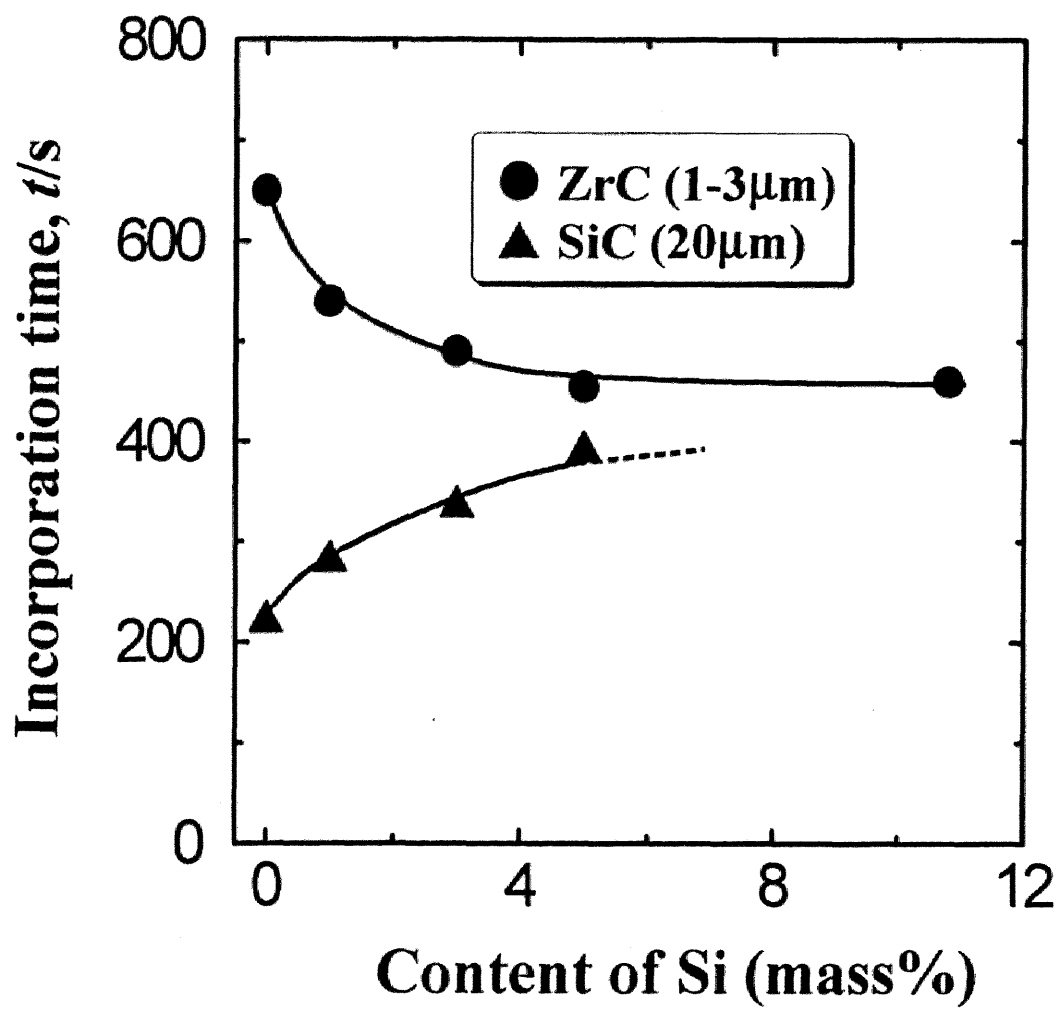


Fig.2-11 Effect of silicon on the incorporation time of SiC and ZrC particles at 1023K.

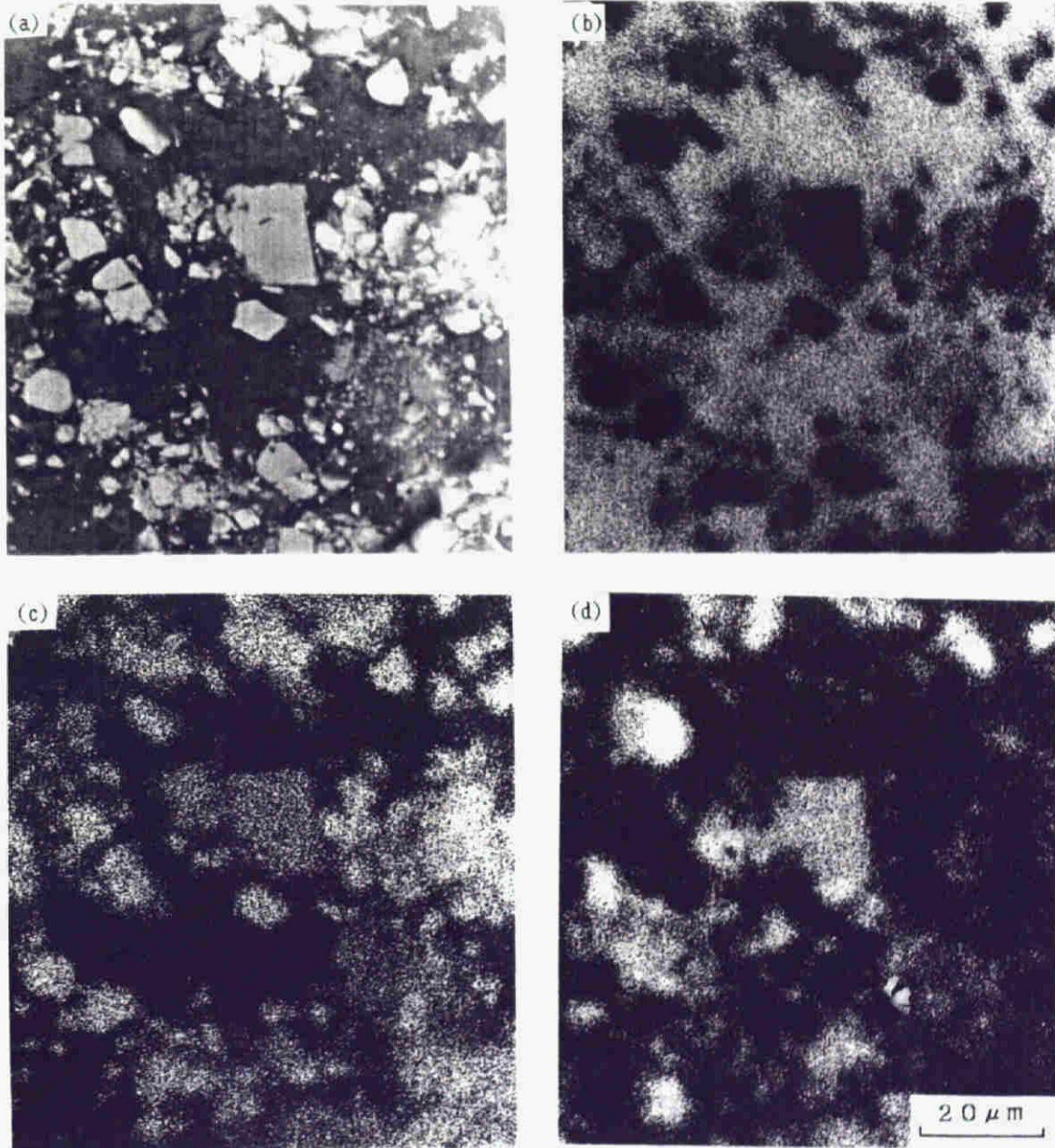


Fig.2-12 Scanning electron micrograph and X-ray images of ZrC/Al-11.6mass%Si system; (a) SEM, (b) Al image, (c) Zr image and (d) Si image.

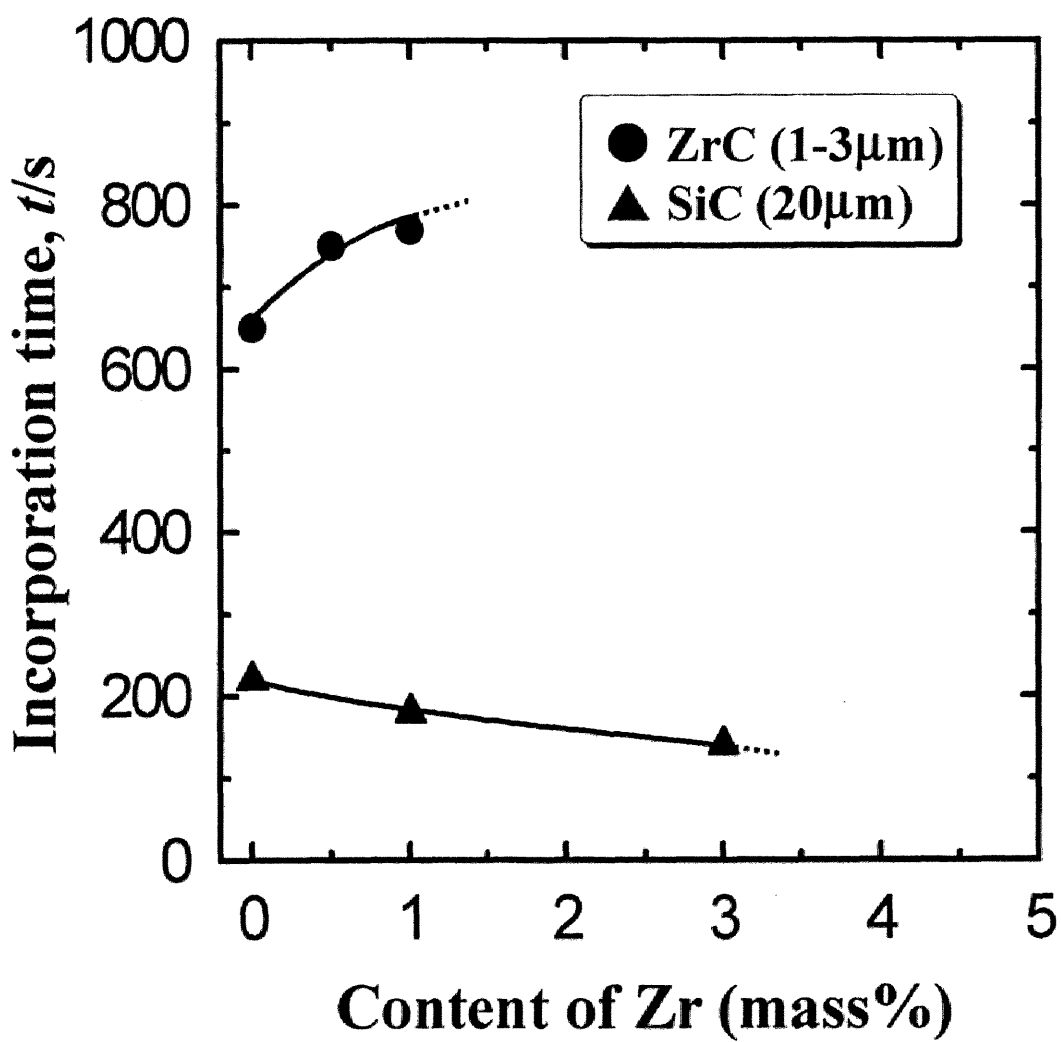


Fig.2-13 Effect of zirconium on the incorporation time of SiC and ZrC particles at 1023K.

の生成が確認されている。

2.3.4 SiC 粒子混入時間に及ぼす添加元素の影響

2.3.4.1 SiC 粒子混入時間に及ぼすシリサイド生成元素の影響

まず、溶融アルミニウムへの SiC 粒子混入時間に及ぼすマグネシウムの影響を測定した結果、**Fig.2-14** に示すように、純アルミニウムへの SiC 粒子混入時間が 210 秒であるのに対し、たとえばマグネシウムを 3mass% 添加すると約 1/4 の 60 秒となり、マグネシウム添加によって粒子混入時間は著しく短縮される。また、得られた試料のうち、Al-5mass%Mg 合金中に SiC 粒子を分散した試料について EPMA 分析を行なった結果、**Fig.2-15** に示すように、(b)Si イメージ、および(c)Mg イメージにおいて両イメージに重なっている部分が見られ、Mg シリサイドの生成が考えられる。一方、熱力学的観点から各種シリサイドの標準生成自由エネルギー ΔG^0 を見ると、**Fig.2-16** に示すように、Mg シリサイド Mg_2Si の ΔG^0 の値は実験温度(1023K)において、チタンやジルコニウムほど大きくないが、負に十分大きな値であり、SiC 粒子はマトリックス中のマグネシウムと反応し、 Mg_2Si を生成し得ることを示唆している[12]。以上のことから、マトリックスに添加したマグネシウムは SiC 粒子と Mg シリサイド生成反応を生じ、この反応を通して SiC 粒子とマトリックス間の濡れ性を向上させ、粒子混入時間を短縮していると考えられる。ここで 1.3 で示した手法を用い、粒子が溶湯中に混入する際の加速度を計算した。正が溶湯へ混入する方向を示し、負は除外される方向を示す。SiC/純アルミニウム系では **Fig.2-17(a)** に示すように粒子径が小さい場合には溶湯中への混入が困難であり、攪拌を行わない静的状態では粒子

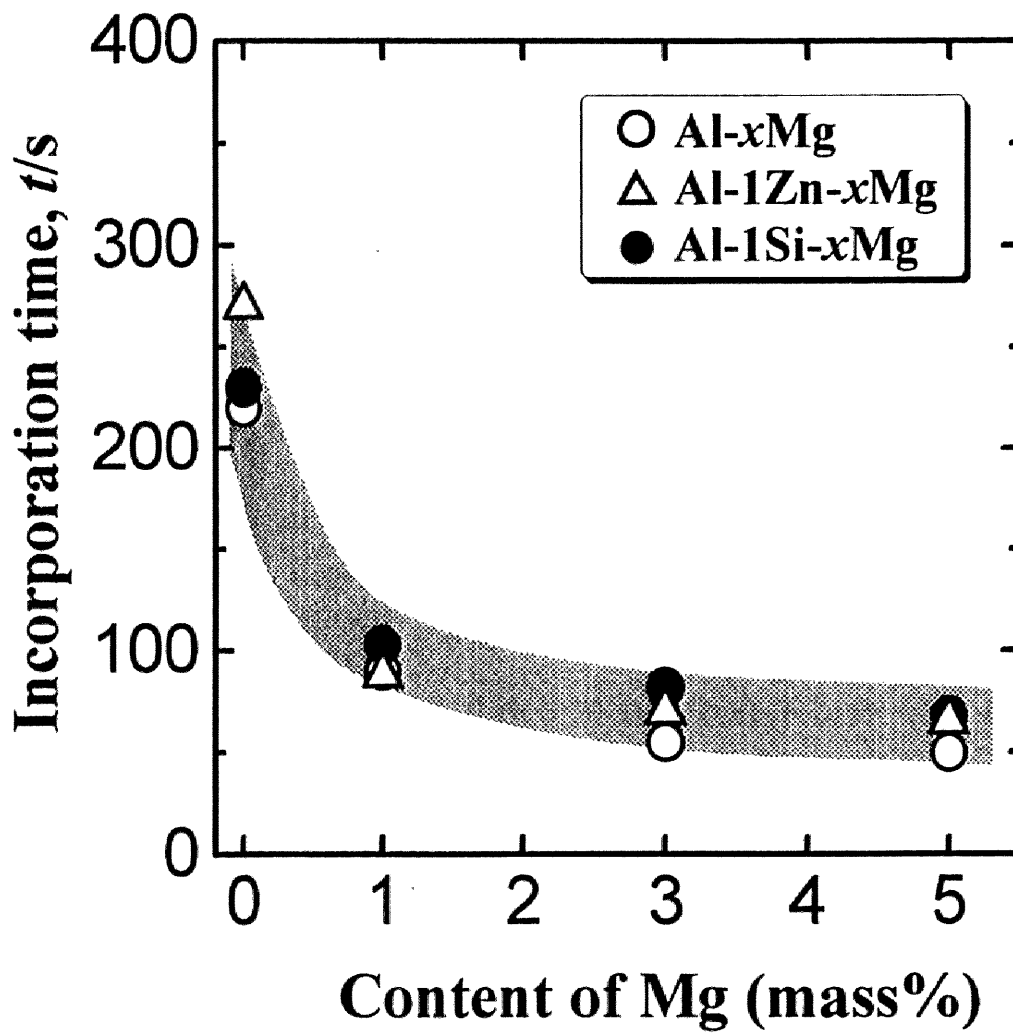


Fig.2-14 Effect of magnesium on the incorporation time of SiC particles at 1023K.

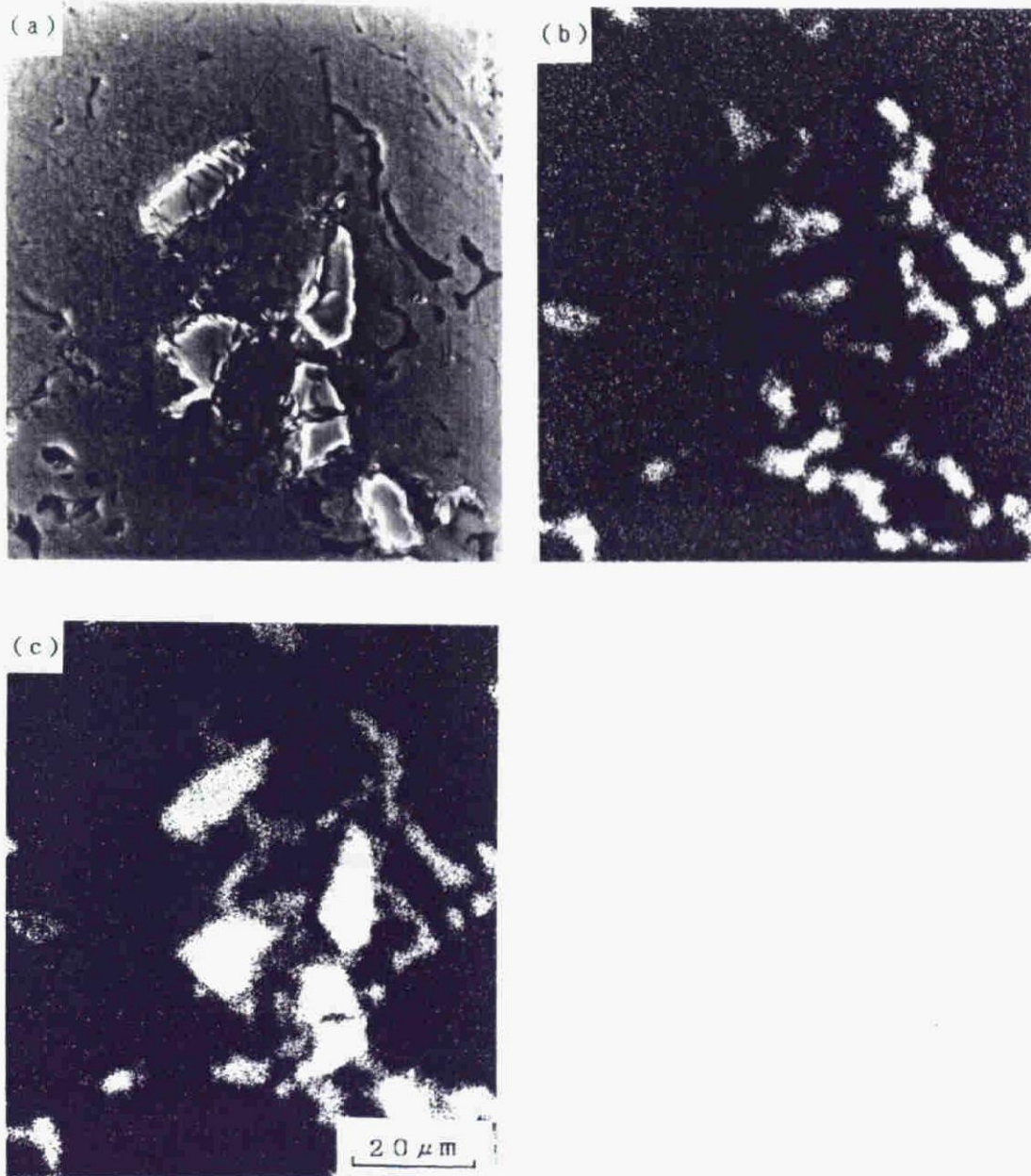


Fig.2-15 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-5.0mass%Mg system; (a) SEM, (b) Mg image and (c) Si image.

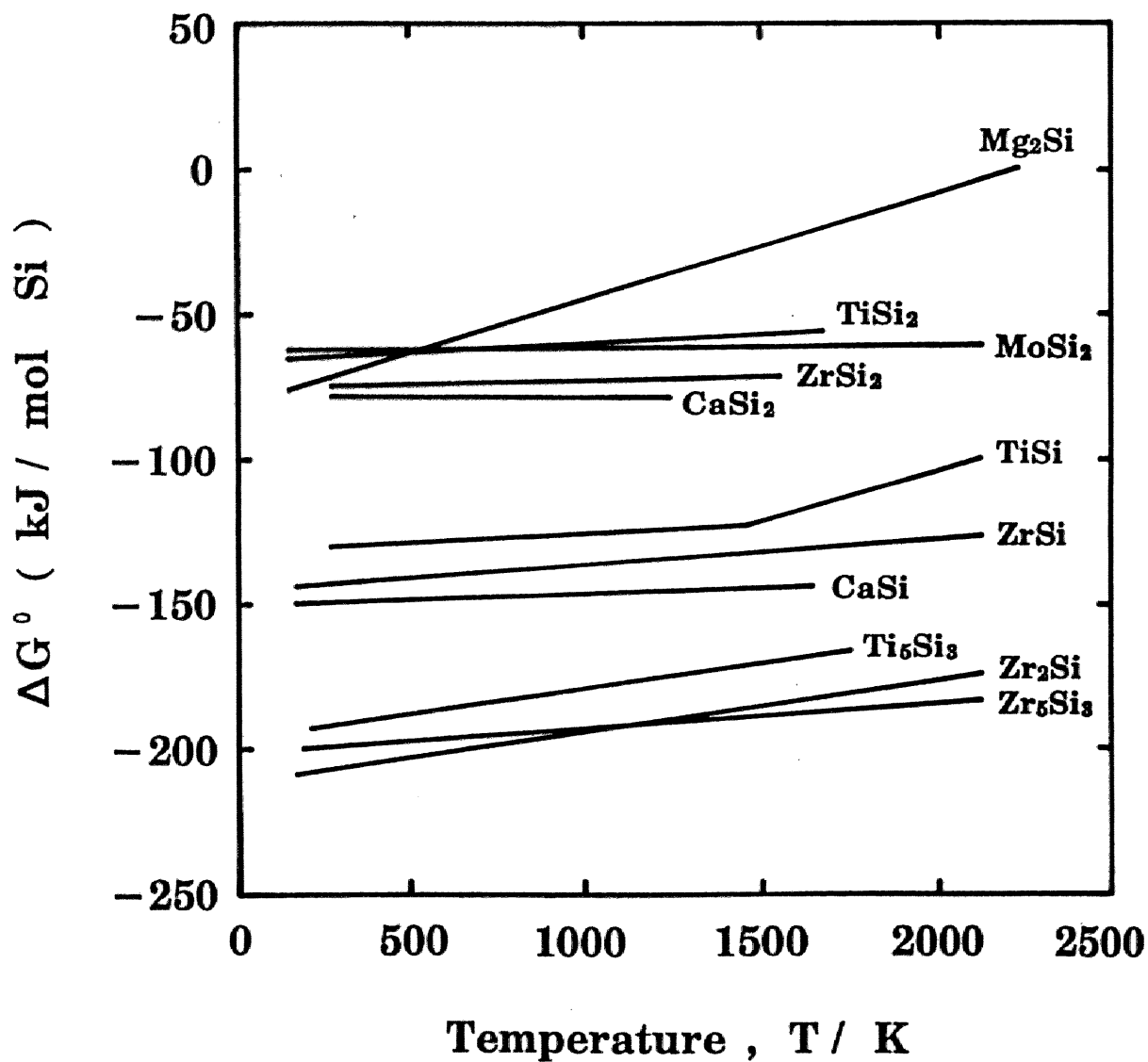
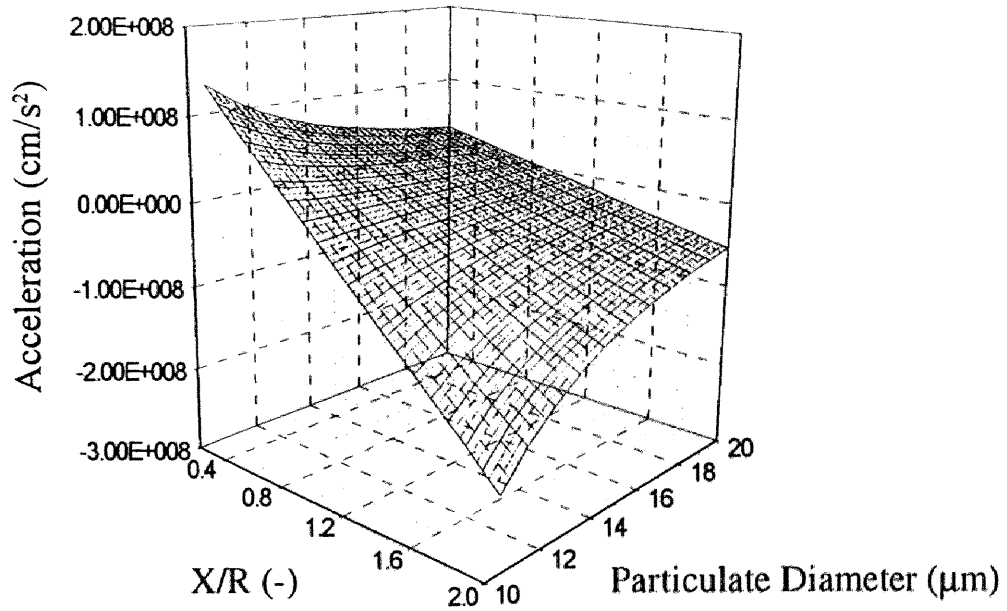


Fig.2-16 Standard free energies of silicide formation.

(a) SiC/ pure Al system



(b) SiC/ Al-2mass%Mg system

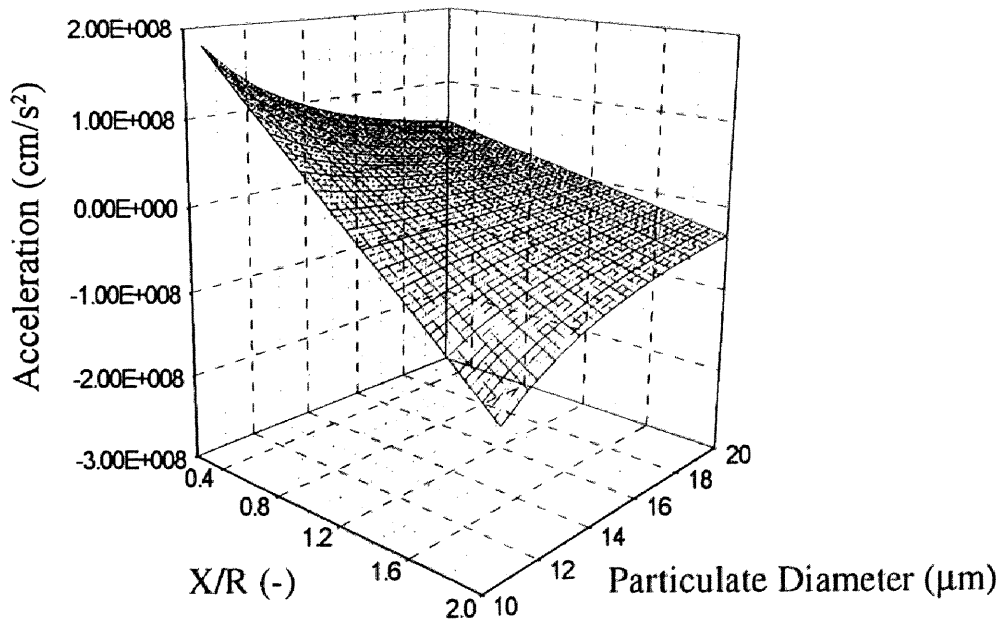


Fig.2-17 Acceleration of SiC particles incorporating into (a) pure aluminum and (b) Al-2mass%Mg alloy at 973K.

の混入は途中で止まることが明らかである。しかしながら、マグネシウムを添加することによって溶湯の表面張力が低下し、さらに上述した理由により固液間界面自由エネルギーが低下することが示されている。SiCと熔融Al-Mg合金の接触角の測定結果[13]から1073KでのSiC/Al-2mass%Mg合金系の γ_{sl} を計算すると2334erg/cmとなり、また、表面張力 γ_{lv} に関してはG.Lang[14]のデータから780erg/cmが得られる。以上のデータを用いて粒子の加速度を求めるとFig.2-17(b)に示すように、マグネシウム添加により粒子混入がわずかではあるが容易になることが示される。

また、このほか、Al-1mass%Zn-xmass%Mg, Al-1mass%Si-xmass%Mg (x:0~5) 三元系合金についても同様の実験を行い、粒子混入時間に及ぼすマグネシウム添加の影響を測定した結果、Fig.2-14に示すように、亜鉛やシリコンがマトリックス中に存在している場合においても、マグネシウムにより粒子混入時間が短縮されることが明らかになった。なおAl-Zn-Mg系についてもEPMA分析した結果、**Fig.2-18**から明らかのように、Fig.2-15と同様に(b)Mgイメージと(c)Siイメージの重なりが見られMgシリサイドの生成を確認することができた。

次に、マグネシウムと同様に熱力学的にシリサイドを生成傾向が高いチタンをAl-10mass%Snの溶湯中に添加した結果、**Fig.2-19**にみられるように、SiC粒子混入時間はチタンの添加により短縮される。しかしながら、この場合についてはEPMA分析を行なった結果**Fig.2-20**に示すように、Al-Mg系の場合とは異なりEPMAでとらえられるようなチタンのシリサイド生成を確認することができなかった。なお、Fig.2-16によれば1073KでのTiシリサイドの標準生成自由エネルギー $-\Delta G^0$ の値はかなり負に大きな値をとり、Tiシリサイドの生成も十分考えられる。さらに、

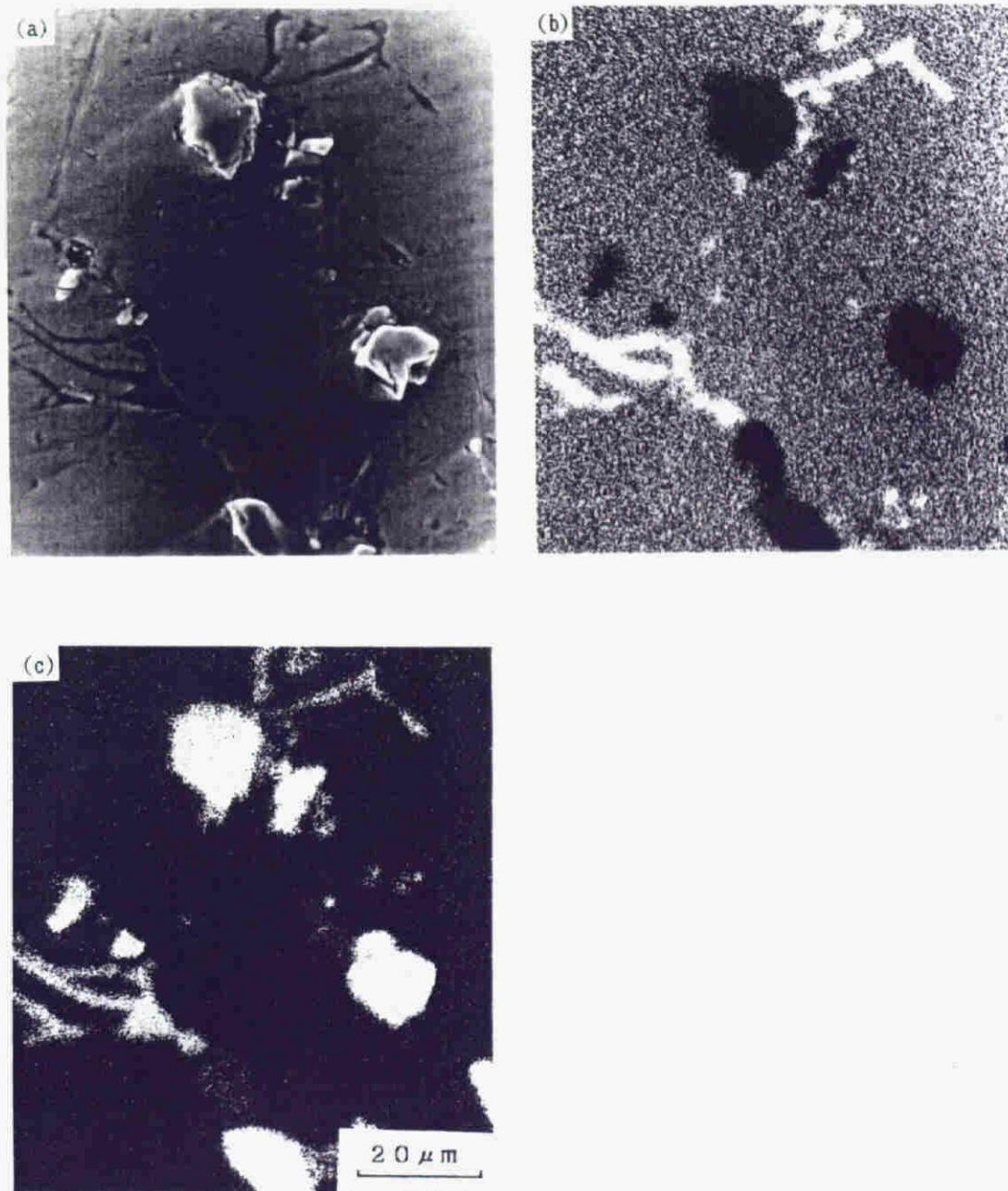


Fig.2-18 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-1.0mass%Zn-5.0mass%Mg system; (a) SEM, (b) Mg image and (c) Si image.

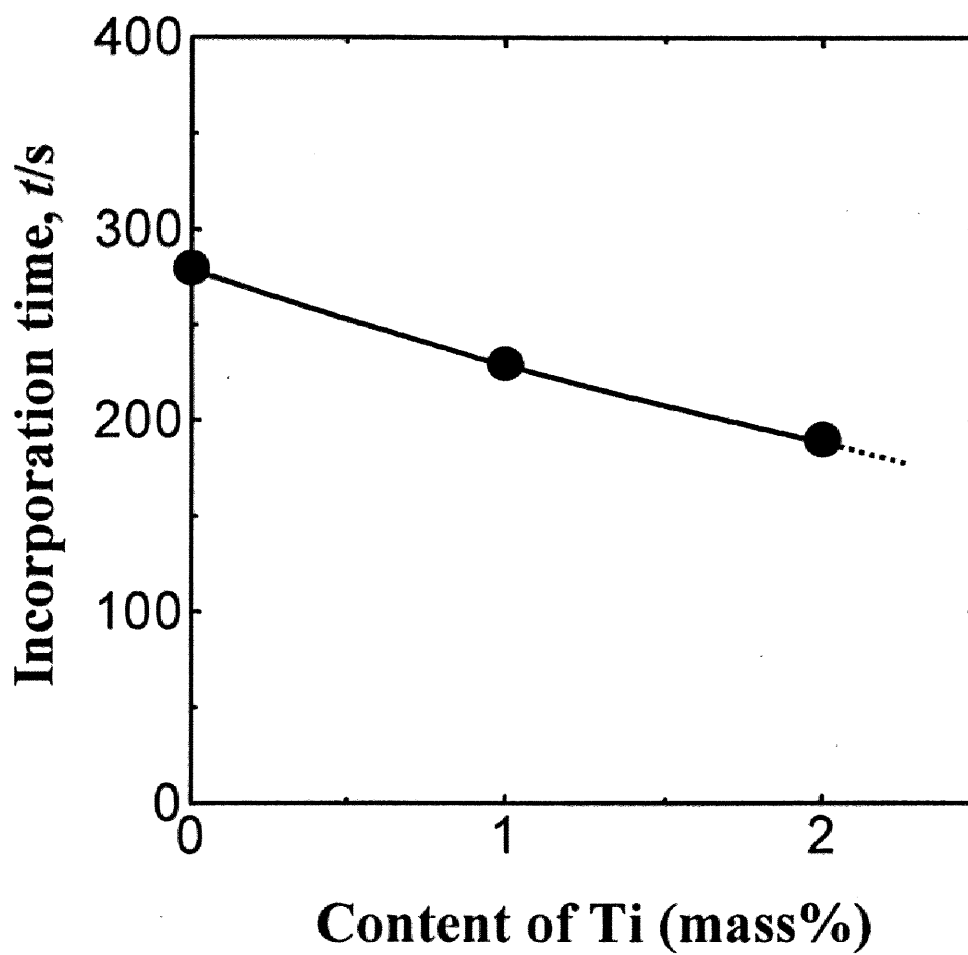


Fig.2-19 Effect of titanium on the incorporation time of SiC particles at 1023K.

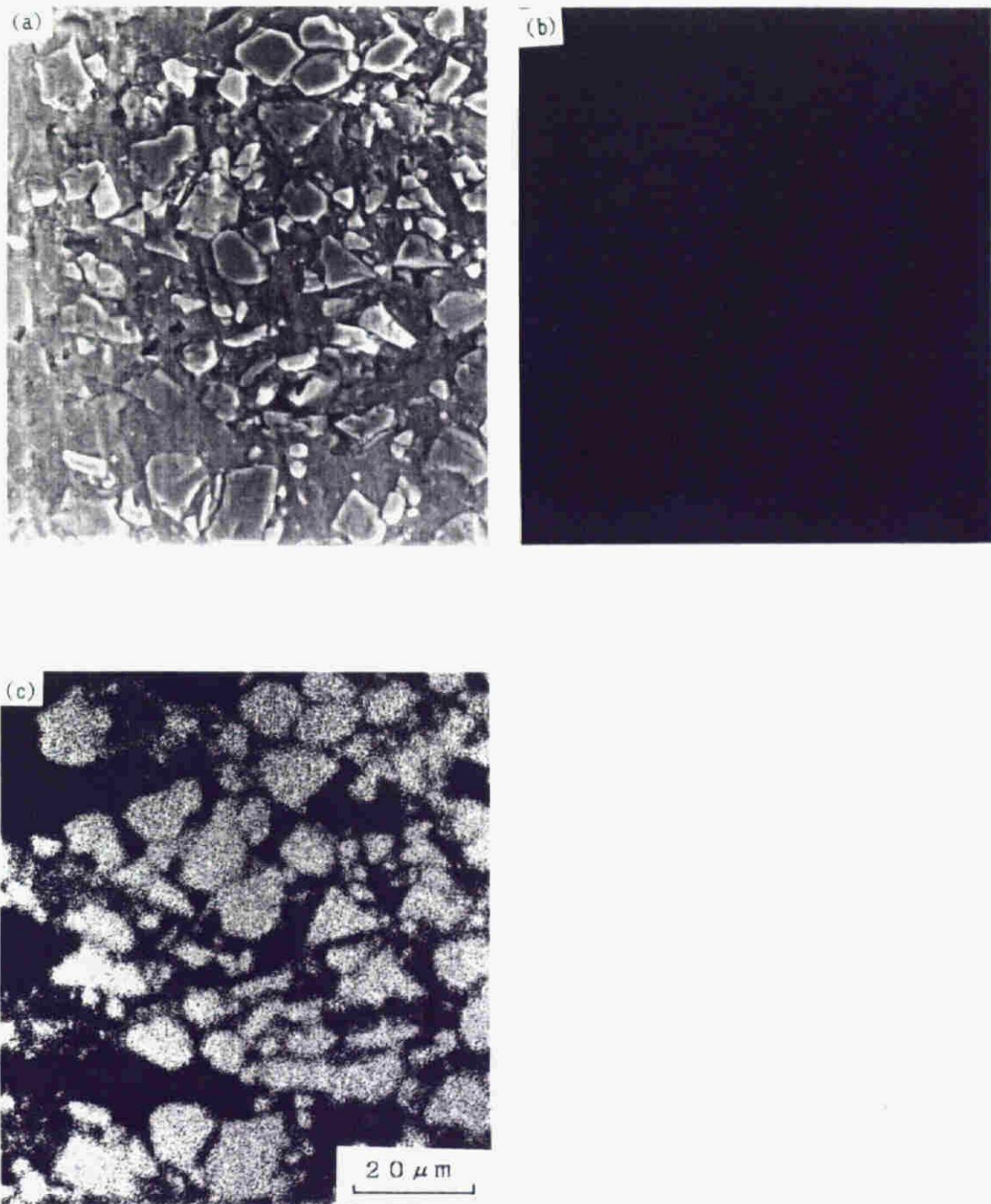


Fig.2-20 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-10mass%Sn-2.0mass%Ti system; (a) SEM, (b) Ti image and (c) Si image.

チタンの炭化物 TiC の生成に関する ΔG^0 の値も Ti シリサイドに近い値であり同時に炭化物生成も推測される [15]. また, Martineau ら [16]によれば CVD-SiC フィラメントとチタンからなる複合材料を 973~1273K において焼鈍した結果, 界面反応生成物として Ti_5Si_3 , TiC さらには Ti_3SiC_x の三元系化合物なども確認されており, 本系に関する限り現段階では粒子/メタル界面生成物については明白なことはいえない.

ところで, 既報 [5]によれば, α -SiC 粒子の熔融アルミニウムへの混入時間に対しては, チタンは, ほとんど効果を見ることはなかった. しかしながら, 本研究のようにチタンとスズを共存させた Al-Sn-Ti 系においては, Fig. 2-19 に示すように, 粒子混入時間はかなり短縮されることが明らかである. 一方, スズは熔融アルミニウムの表面張力を低下させるが, SiC に対する濡れ性に関しては, 約 1390K 以下ではあるが, ほとんど濡れ現象を示さないことが報告されている [17]. しかしながら, Allen ら [18]が述べているように, 1373~1473K において, 熔融スズに 0.1mass% のチタンを添加すると, SiC は熔融スズに対し良好な濡れ性を示す. また, Standing 等 [19]も, 銅中へチタンあるいはスズの単独添加ではなく, 両者を共存させると, ガラス質炭素上での熔融銅静滴の接触角 θ が著しく低下することを報告し, スズによってチタン活量が上昇することを理由としてあげている. したがって, 本研究においても, 同様の理由により, Al-Ti 二元系ではみられない混入時間の短縮が Al-Sn-Ti 系で生じたと考えられる.

2.3.4.2 SiC 粒子混入時間に及ぼすシリサイド生成傾向の弱い元素の影響

Fig. 2-21 は粒子混入時間に及ぼす亜鉛および銅の影響を示す. 亜鉛, 銅は SiC との親和力が低く, シリサイドを生成しない元素

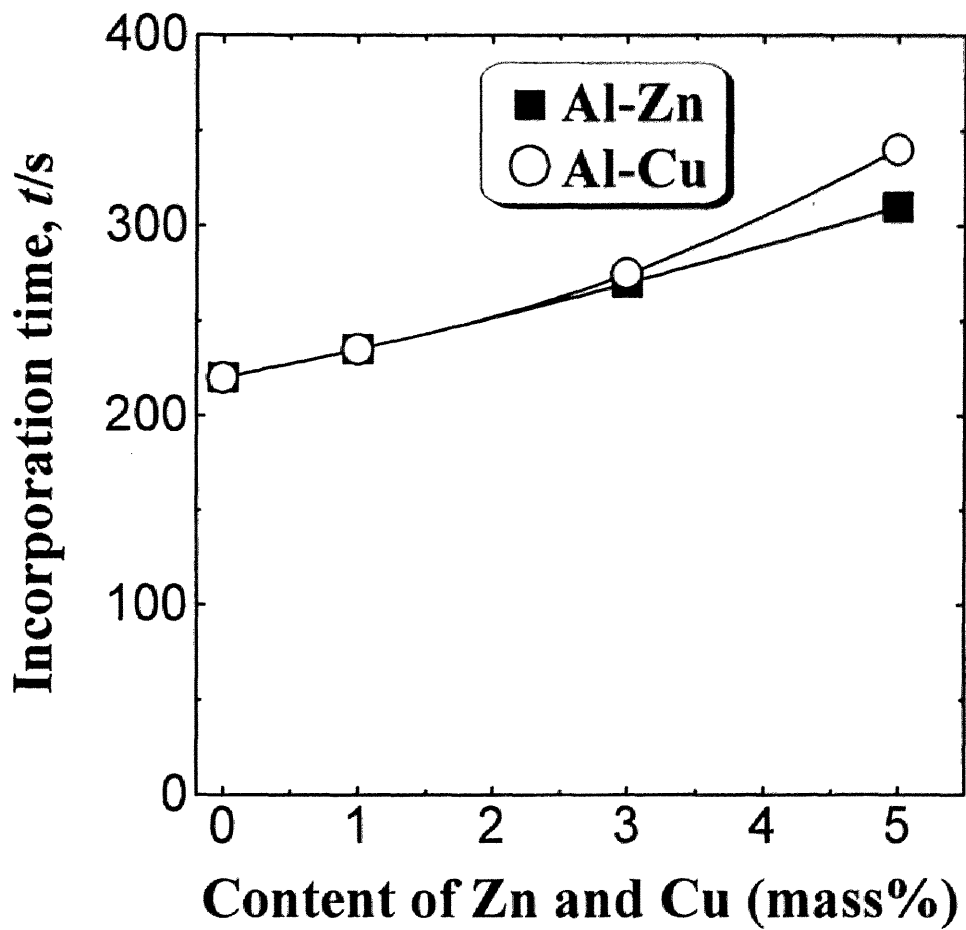


Fig.2-21 Effects of zinc and copper on the incorporation time of SiC particles at 1023K.

であり、また溶融アルミニウム中で表面活性的性質も示さない。Fig.2-21によれば Al-Cu 系および Al-Zn 系に関しては、銅あるいは亜鉛の添加量が増加するにつれて粒子の混入時間がしだいに長くなることが明らかである。すなわち、これら銅および亜鉛は、前節で述べたような、シリサイド生成に伴う SiC 分解に対する寄与はなく、むしろ溶湯中のアルミニウムの活量を低下させて、アルミニウムと SiC の間での濡れ反応を抑制し、粒子混入時間を長くしたと考えられる。なお、Al-5mass%Zn 系の試料について EPMA 分析を行なった結果、Fig.2-22 に示すように、(b)の亜鉛イメージには亜鉛の濃縮層がなく、また、(c)のシリコンイメージと比べても亜鉛イメージと重なる部分は認められず、亜鉛がシリサイドを生成していないことは明らかである。また、Al-Cu 系についても同様の結果が得られた。

2.3.4.3 SiC 粒子混入時間に及ぼす表面活性元素の影響

一般に、固液間の濡れ性は、付着濡れ、浸漬濡れ、拡張濡れと進行するにつれて向上する。その場合に液体の表面張力 γ_{lv} の低下は、拡張濡れに近づく一つの因子でもあり、さらに、この γ_{lv} の低下には表面活性元素の添加が有効である。そこで、粒子混入時間を短縮させる目的で、溶融アルミニウムの表面エネルギー γ_{lv} を著しく低下させる元素として、マグネシウム以外に表面活性元素である鉛、ビスマス、リシウムを添加して粒子混入時間を測定した[14]。このうち鉛、ビスマスは、Fig.2-23 に示すように、粒子の混入時間を低濃度から著しく長くし、特にこれらの元素を 1mass% 添加した場合には、攪拌を 1200 秒継続しても粒子は溶湯中に混入しなかった。一方、リシウムを添加した系においては、鉛、ビスマスを添加した場合とは逆に、粒子混入時間は著しく短

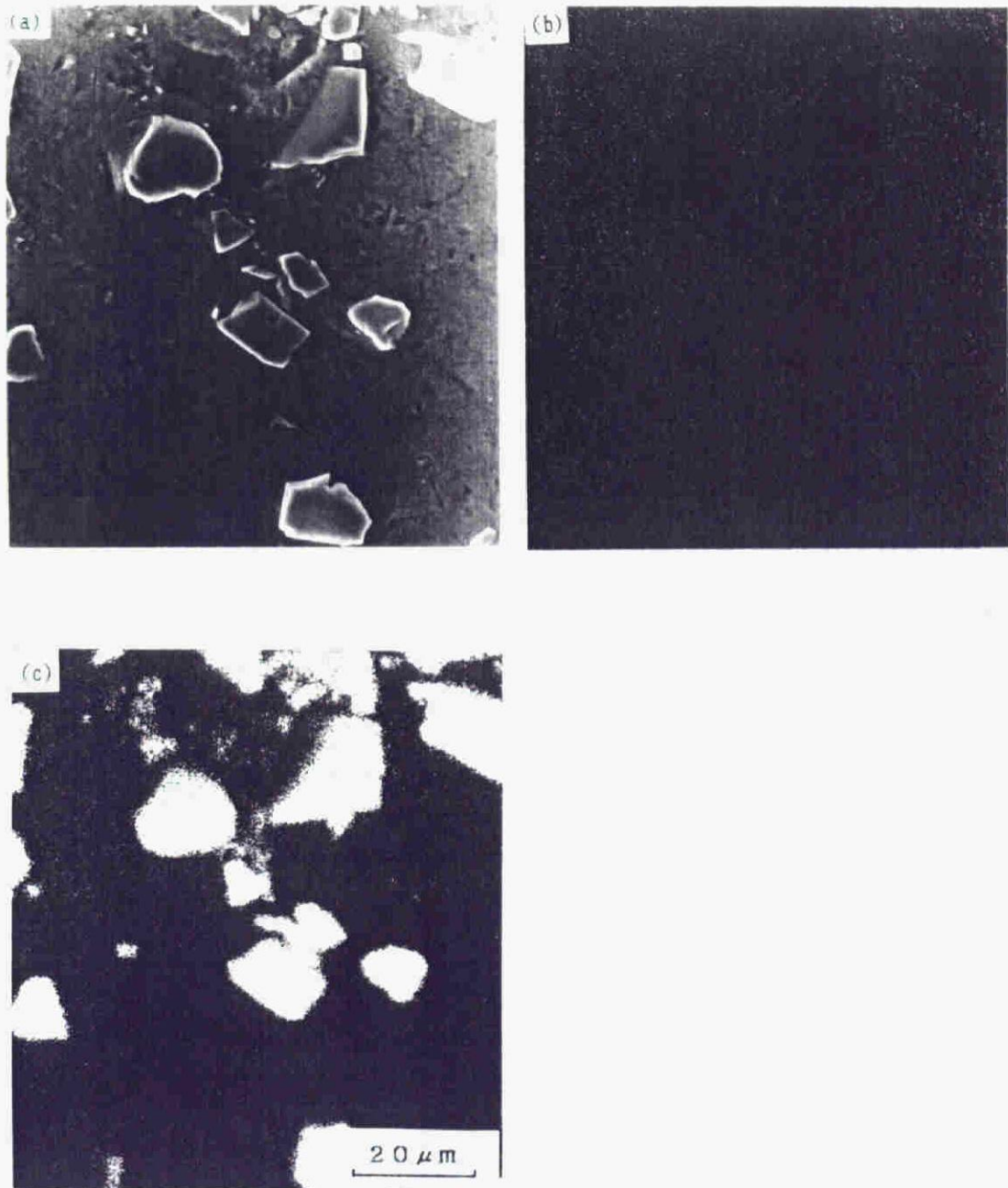


Fig.2-22 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-5.0mass%Zn system; (a) SEM, (b) Zn image and (c) Si image.

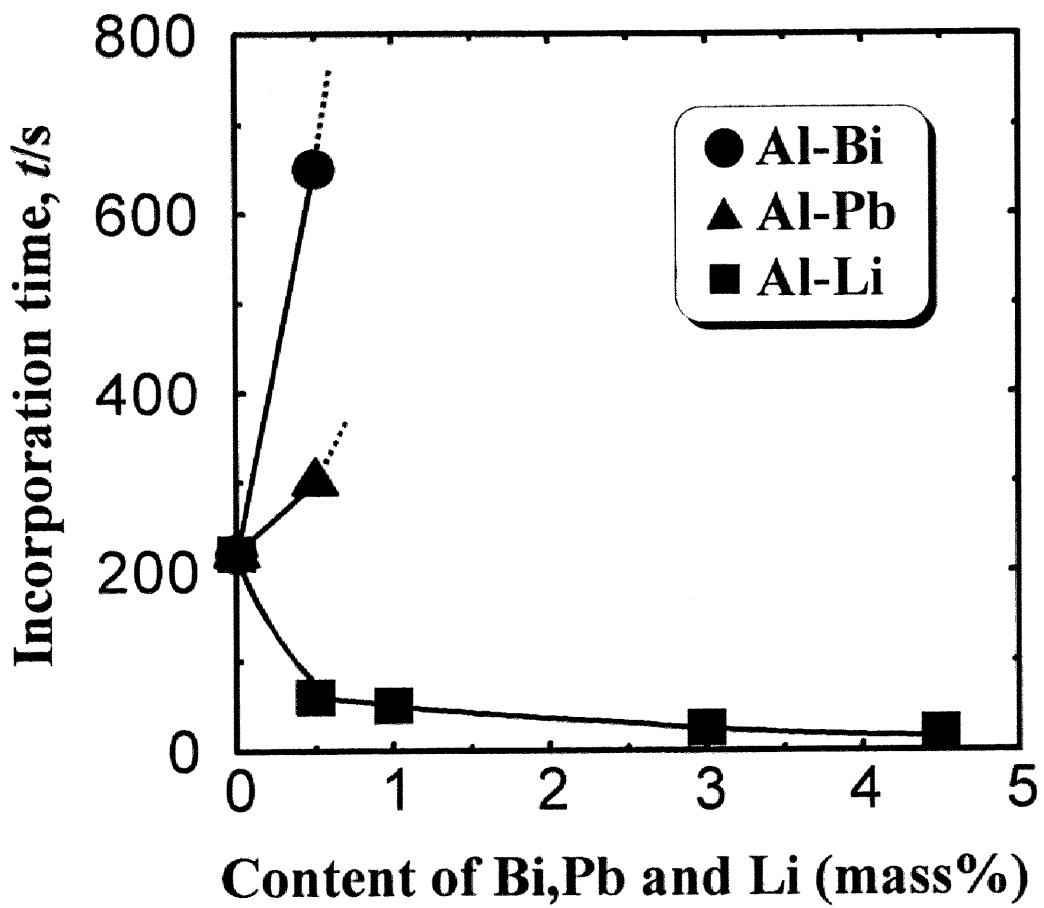


Fig.2-23 Effects of lead, bismuth and lithium on the incorporation time of SiC particles at 1023K.

縮されることが認められる。すなわち、鉛、ビスマスとリシウム及びマグネシウムは、同じ表面活性元素であるにもかかわらず、粒子混入時間に及ぼす影響に関しては極めて対称的な結果を示した。このことは 2.3.4.1-2 で述べた添加元素を含め、熔融アルミニウムの表面張力に対する諸成分の影響以上に SiC 粒子に対する親和力の影響が大きいことをあげることができる。

Fig.2-24,25 は、Al-Pb系、Al-Bi系における EPMA による観察結果を示すが、いずれも EPMA にとらえられるような鉛あるいはビスマスからなる濃縮層を粒子近辺に認められず、反応層は存在しない。一方、Al-Li系の場合には、**Fig.2-26** に示すように、(b)Al イメージおよび(c)Si イメージから、明らかに、SiC 粒子そのものの存在をしめす像以外に、アルミニウムとシリコンが共存することを示唆する形で、両者が重なり合う部分も存在している。ここで、EPMA ではリシウムの分析ができないのでオージェ電子分光分析を用いて化合物中のリシウムの分析を行なったところ、この化合物中にリシウムを検出することができ(**Fig.2-27**)、この化合物が Al-Li-Si からなる三元系化合物であることが明らかになった。

以上述べたように、熔融アルミニウムに対しては、程度の差はあれ、同じような表面活性元素でありながら、粒子混入時間への影響はマグネシウムを含めて 4 成分がそれぞれ異なった挙動を示すことが明らかとなった。そこで、Lang[14]による熔融アルミニウム合金の表面張力に関する測定結果を用い、Gibbs の吸着式

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial \ln a_j} \quad (2-17)$$

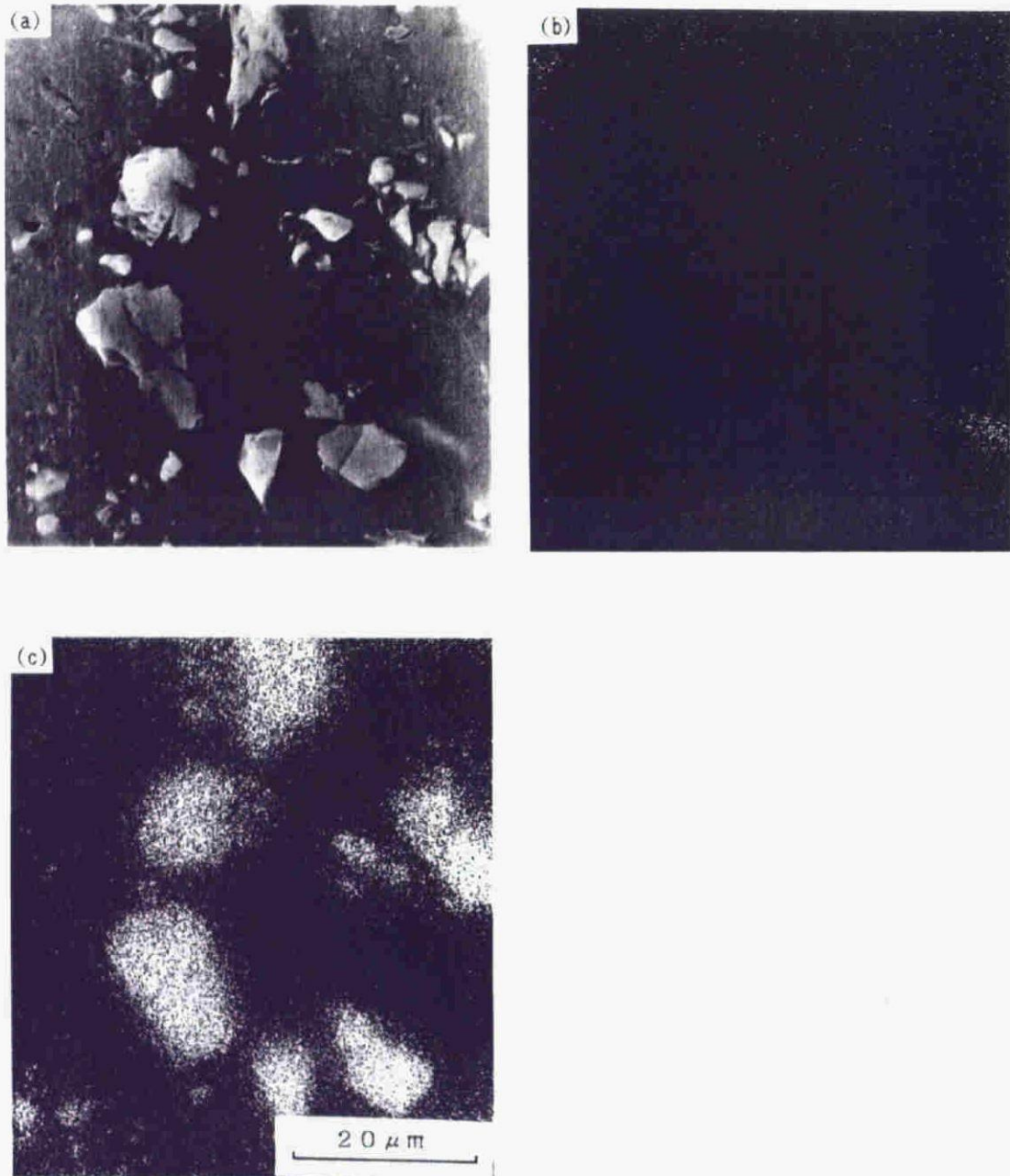


Fig.2-24 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-0.5mass%Pb system; (a) SEM, (b) Pb image and (c) Si image.

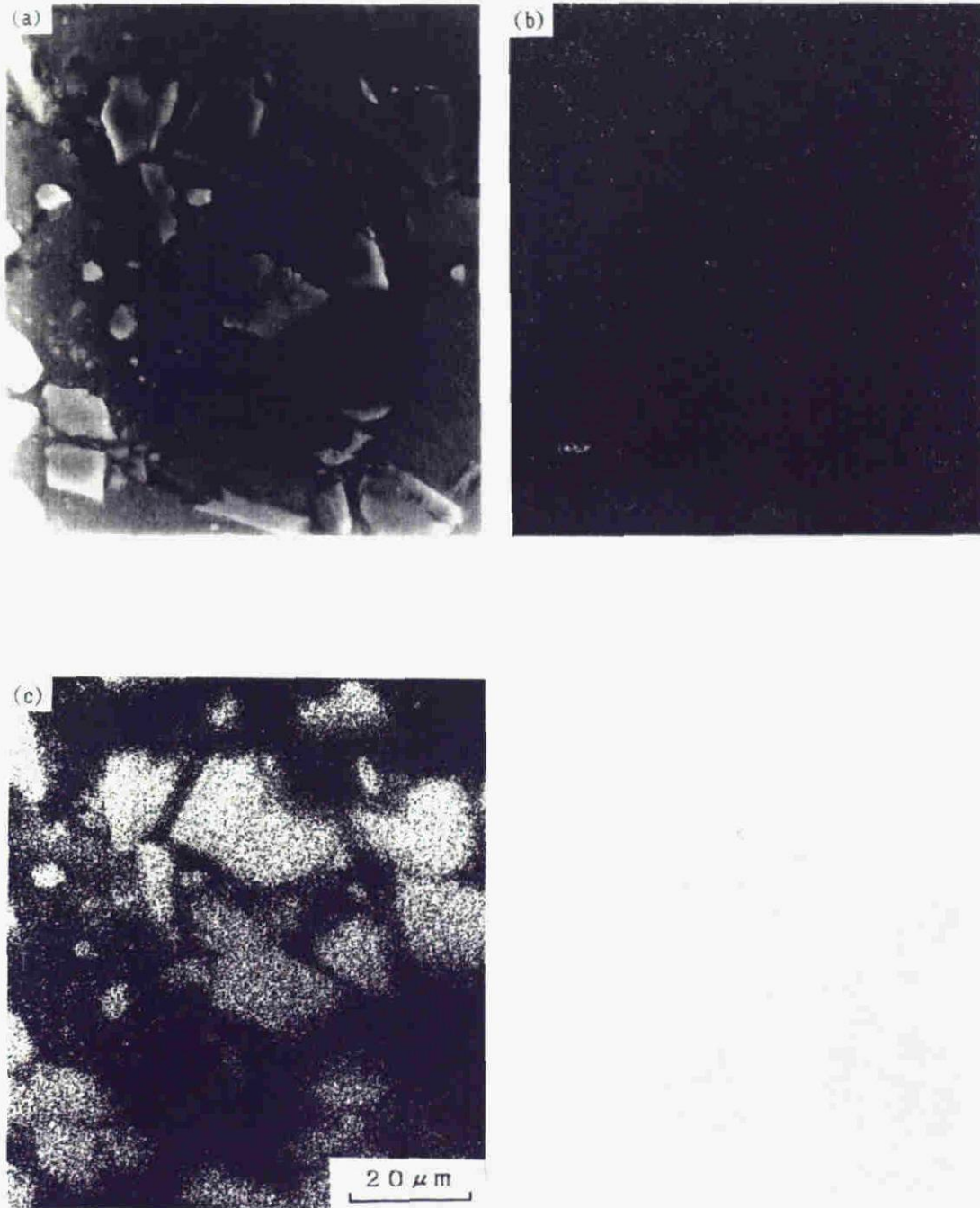


Fig.2-25 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-0.5mass%Bi system; (a) SEM, (b) Bi image and (c) Si image.

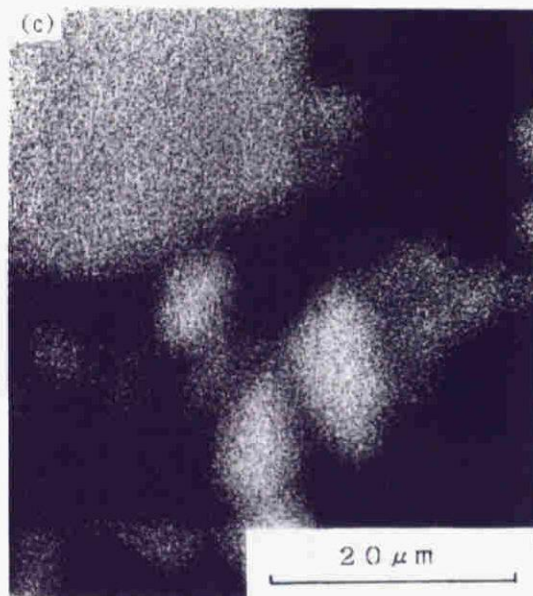
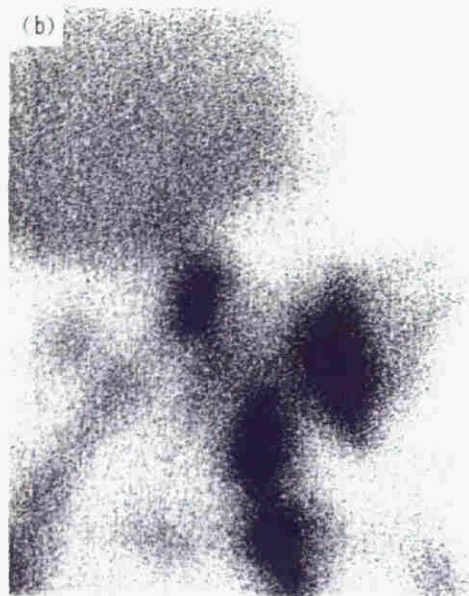


Fig.2-26 Scanning electron micrograph and X-ray images of SiC/Al-3.0mass%Li system; (a) SEM, (b) Al image and (c) Si image.

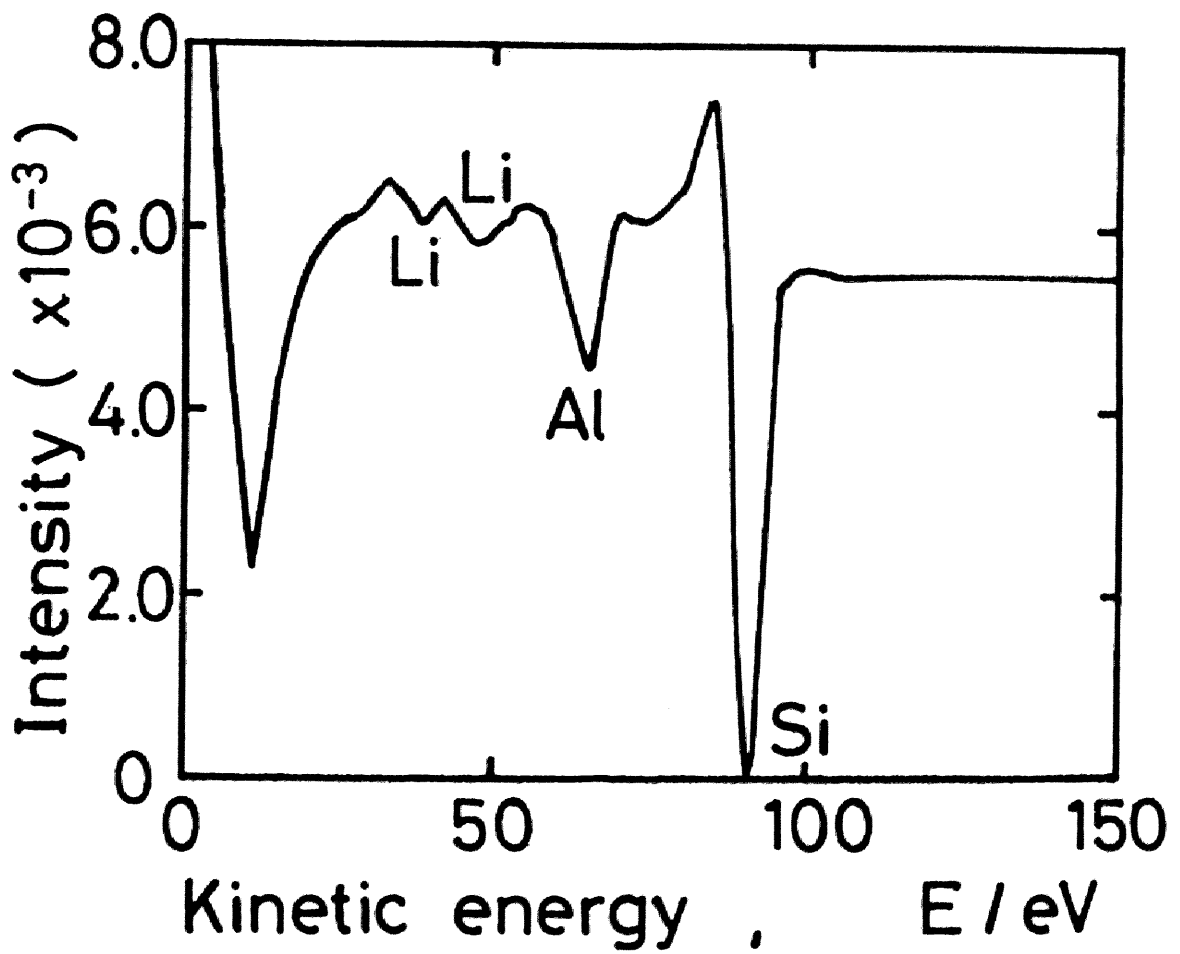


Fig.2-27 Result of Auger analysis carried out on the reaction product of SiC/Al-Li system.

から，単位面積当たりの表面過剰濃度 Γ の値を求めた．ただし， α_j : j 成分の活量， R : ガス定数， T : 絶対温度であり，Al-Li 系に関してはリチウム活量 α_{Li} の測定結果が見られないので，算出はしないことにした．**Fig.2-28** は残りの 3 つの系について求めた Γ の値を示す．それによれば，ビスマス，鉛の Γ の値は，0.3mass% 未満の低濃度においても著しく大きな値を示す．しかも，Al-Pb 系を例にとり，この系の Γ の値を，破線で示す融点における純粋固体鉛の(100)面の原子密度と比較すると， Γ の値は 0.3% においてすでにこの原子密度に近いことが明らかである．すなわち，バルク中の鉛濃度がかなり低いにもかかわらず，熔融アルミニウム表面は，ほとんど鉛原子で占められていることを表し，このことは Al-Bi 系についても同様なことが考えられる．さらにまた，このような表面活性元素の液相表面への吸着は，SiC/メタル界面でも生じていることが推定されるため，吸着原子と SiC 間の親和力の強さが，両者間の結合を支配し，その結合によって粒子混入過程が進行すると考えると，この親和力の大きさは表面活性度とは独立に粒子混入に大きく影響することが推定される．しかも，表面活性度が大きいときには，界面濃度がバルク濃度の数百倍にも及ぶことを考えれば，親和力の効果は，低濃度において顕著であることに注目しなければならない．

ここで，Fig.2-28 の計算結果に基づいて表面活性元素を含むアルミニウム合金系に関する測定結果の考察を試みしてみる．すなわち，鉛およびビスマスは SiC 粒子/溶湯界面に吸着し SiC 粒子を被覆するが，SiC との親和力が低いため，濡れ反応に関しては逆効果となり，これを進行させる SiC の分解反応をむしろ抑制する．そのため，粒子/溶湯間の濡れ性が悪く，粒子混入時間は長くなる．これに対してマグネシウムあるいはリチウムは，SiC に対す

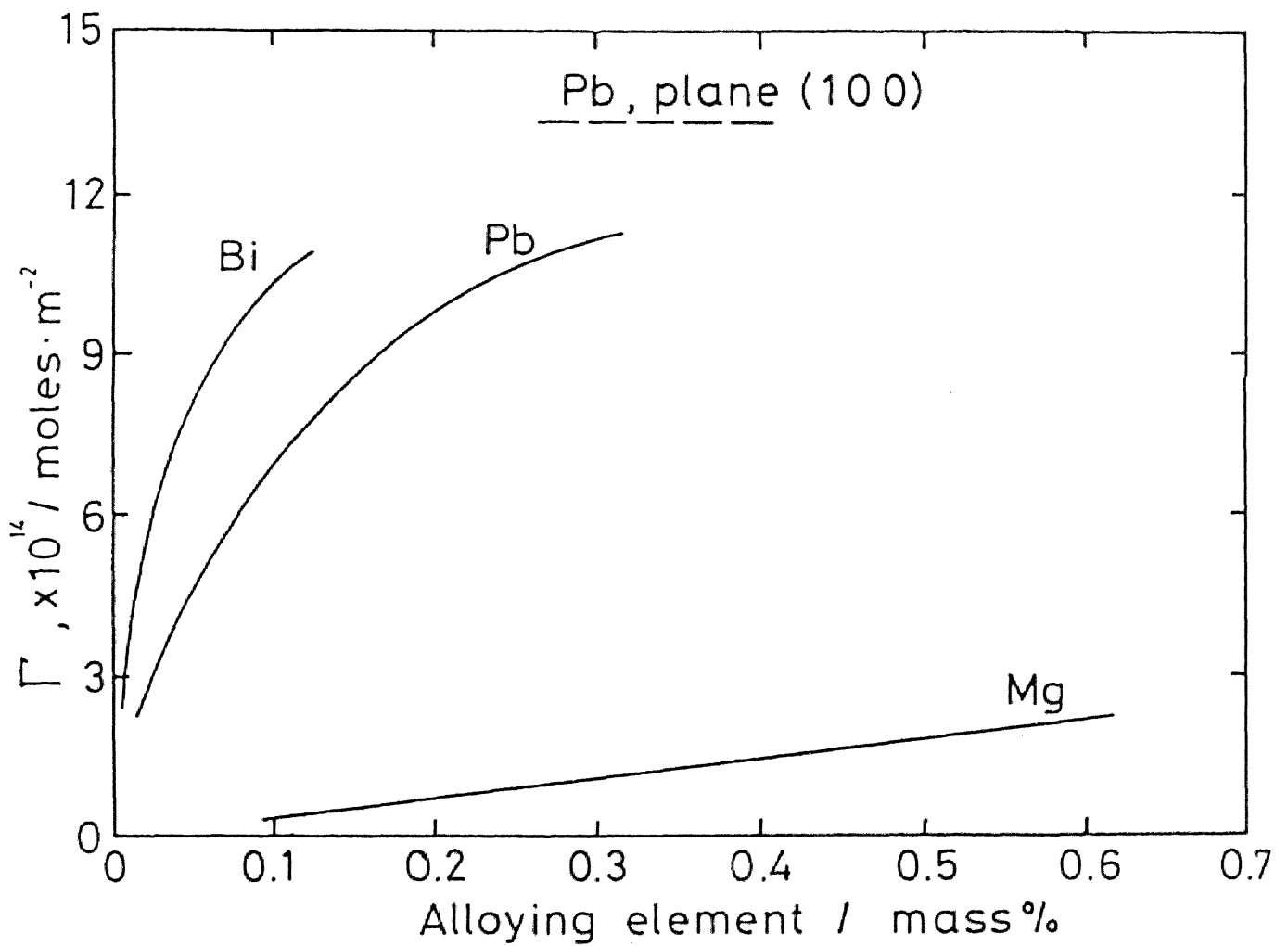


Fig.2-28 Excess surface concentration of magnesium, lead and lithium in molten aluminum at 973K.

る親和力が大きく， Fig.2-15 あるいは Fig.2-27 から明らかなように，低濃度から Mg シリサイド，あるいは Al-Li-Si 系のような化合物をつくり，SiC の分解を促進して SiC との濡れ性を改善させ，粒子混入時間を顕著に短縮させるものと考えられる。

2.3.5 ZrC 粒子混入時間に及ぼすその他の添加元素の影響

2.3.5.1 ZrC 粒子混入時間に及ぼすチタン添加の影響

Fig.2-29 は ZrC 粒子混入時間におよぼすチタンの影響を示す。これによれば，チタンを溶湯に添加した場合，粒子混入時間は短縮されることが明らかである。なお **Fig.2-30** は Al-3.0mass%Ti 合金中に ZrC 粒子を分散させた試料について EPMA 観察を行った結果を示す。すなわち，実験温度（1023K）における実際の溶湯中チタン濃度は状態図からは約 1mass% であるが，**Fig.2-30** によればマトリックス中にはアルミニウム，ジルコニウム，チタンのイメージに重なり合う部分がみられ，これら 3 元素による金属間化合物が生成していることが考えられる。このように，ZrC 粒子と親和力が強い元素を添加すると，そのような化合物生成反応が生じ，濡れ性を向上させ粒子混入時間を短縮する。また，状態図によればジルコニウムとチタンは全率固溶であること，さらに TiC と ZrC とを比較した場合にも，ともに NaCl 型の fcc 構造であり格子定数も ZrC :46.9nm, TiC :43.2nm と極めて類似した構造であるため ZrC 粒子表面で Zr と Ti の置換反応が生じている可能性も考えられる。一方， $ZrC+Ti \rightarrow TiC+Zr$ の反応における自由エネルギーの変化 ΔG^0 はほとんど 0 であり [12]，さらに ZrC 添加後の溶湯攪拌時に発生する粒子/メタル間反応による反応熱がチタン添加により低下したこと等を考慮すると，ZrC 表面でジルコ

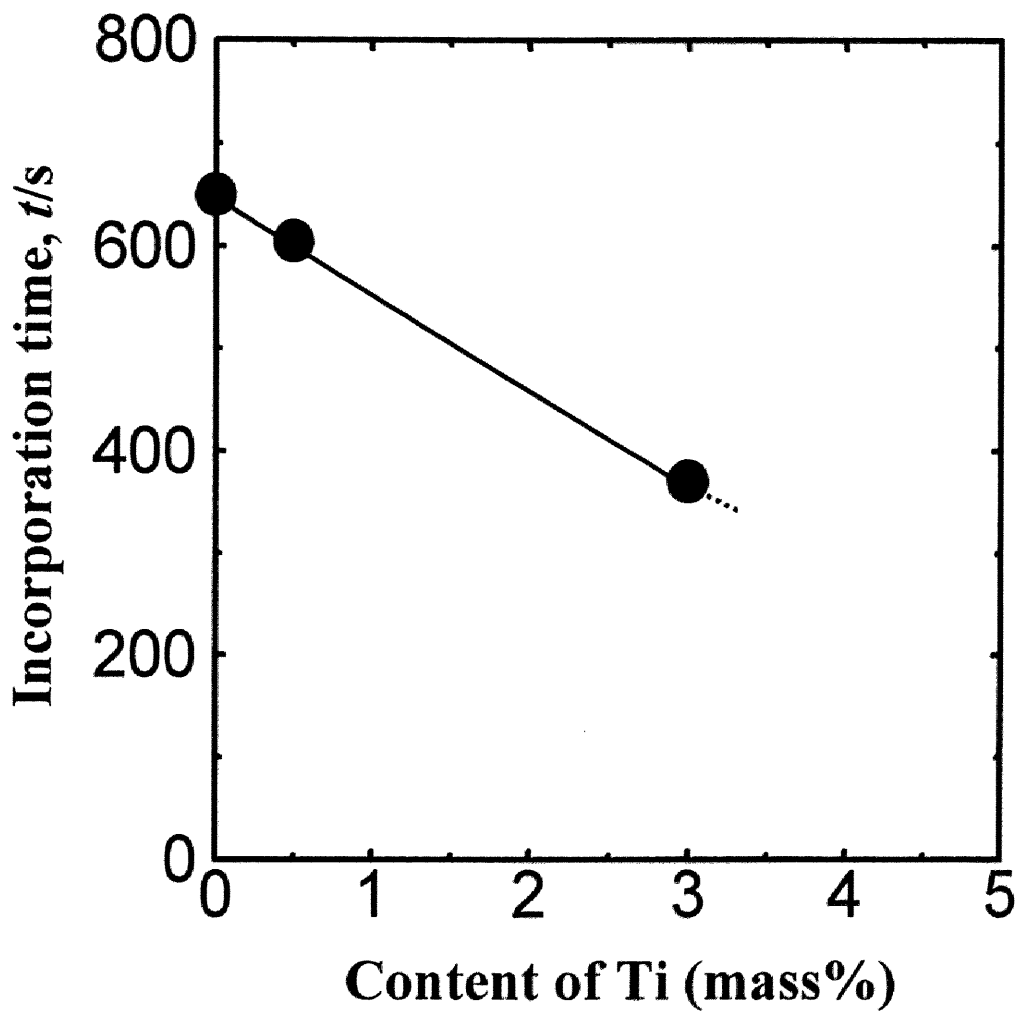


Fig.2-29 Effect of titanium on the incorporation time of ZrC particles at 1023K.

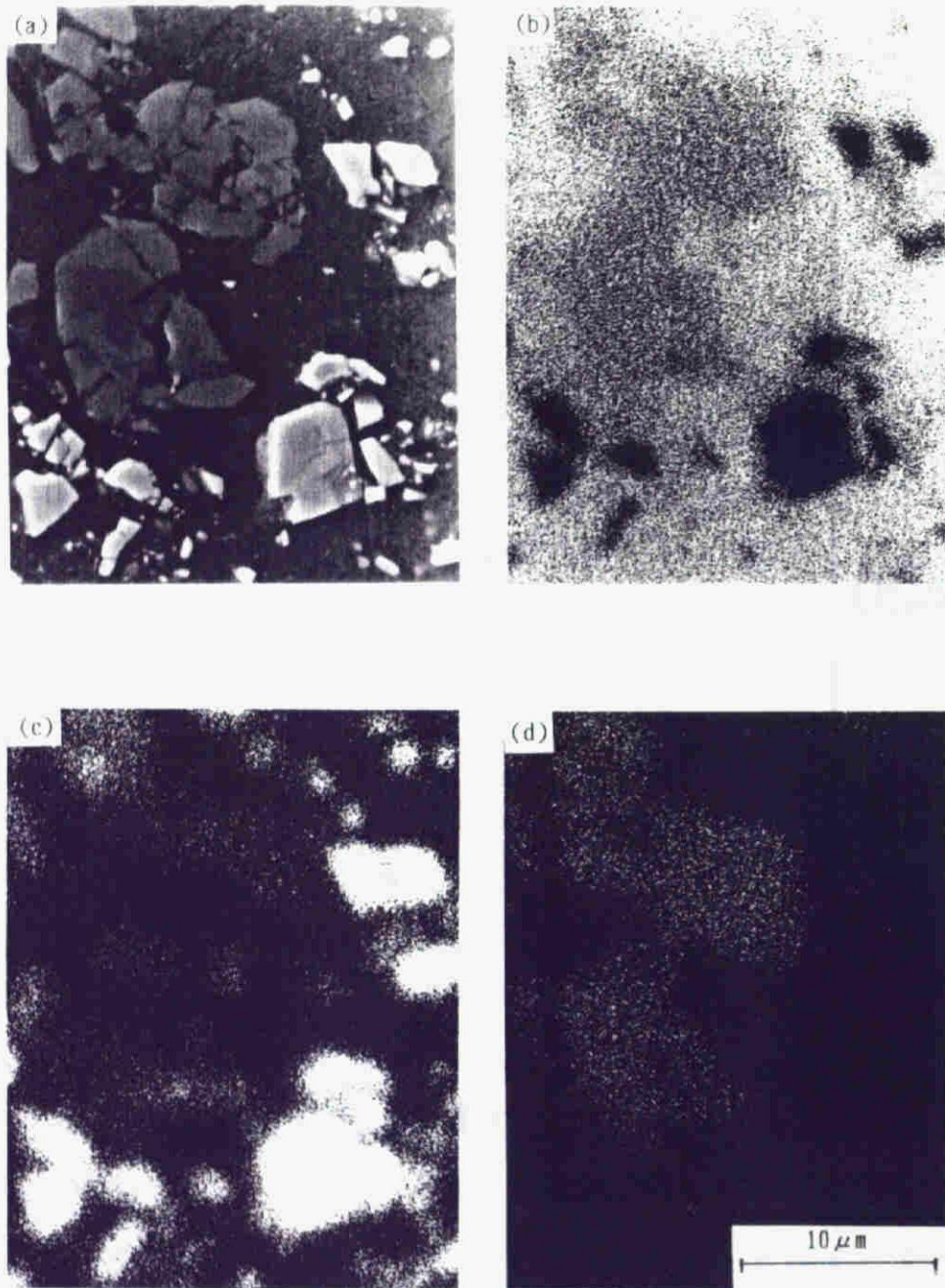


Fig.2-30 Scanning electron micrograph and X-ray images of ZrC/Al-3.0mass%Ti system; (a) SEM, (b) Al image, (c) Zr image and (d) Ti image.

ニウムとチタンの置換反応が生じていることも粒子混入時間短縮の一要因であると推定できる。

2.3.5.2 ZrC 粒子混入時間におよぼす銅，亜鉛の影響

ZrC 粒子混入時間におよぼす銅及び亜鉛の影響は **Fig.2-31** に示すように，銅または，亜鉛を添加しても ZrC 粒子混入時間は，ほとんど影響が見られない。これは SiC 粒子の場合と同様にこれらの添加元素が，ZrC との反応性が弱く，さらにアルミニウム溶湯への表面活性的性質も持たないので，粒子混入時間におよぼす影響がほとんど無いものと考えられる。また EPMA 観察の結果，マトリックス中に銅または，亜鉛を含んだ金属間化合物は，存在していなかった。

2.3.5.3 ZrC 粒子混入時間におよぼすマグネシウム,カルシウム,リシウムの影響

これまでは，添加元素が粒子と反応して添加元素を含む金属間化合物を生成する系を用いた場合には，粒子／メタル間の濡れ性が向上し粒子混入時間の短縮がみられることについて示した。一方，Al-Mg, Al-Ca, Al-Li 系マトリックスに ZrC 粒子を分散させると，**Fig.2-32** に示すように，それぞれマグネシウム，カルシウム，リシウムの添加にともない粒子の混入時間が短縮される。そこで Al-3.0mass%Mg 溶湯中に ZrC 粒子を分散させた試料について EPMA 観察を行った結果，**Fig.2-33** に示すように，金属間化合物の生成部分における (b) Al イメージ，(c) Zr イメージからはアルミニウム，ジルコニウムが含まれるが，(d) Mg イメージからはマグネシウムがほとんど含まれていないことが明らかである。また，Al-Ca 系についても，**Fig.2-34** に示すように同様に，Al-Zr

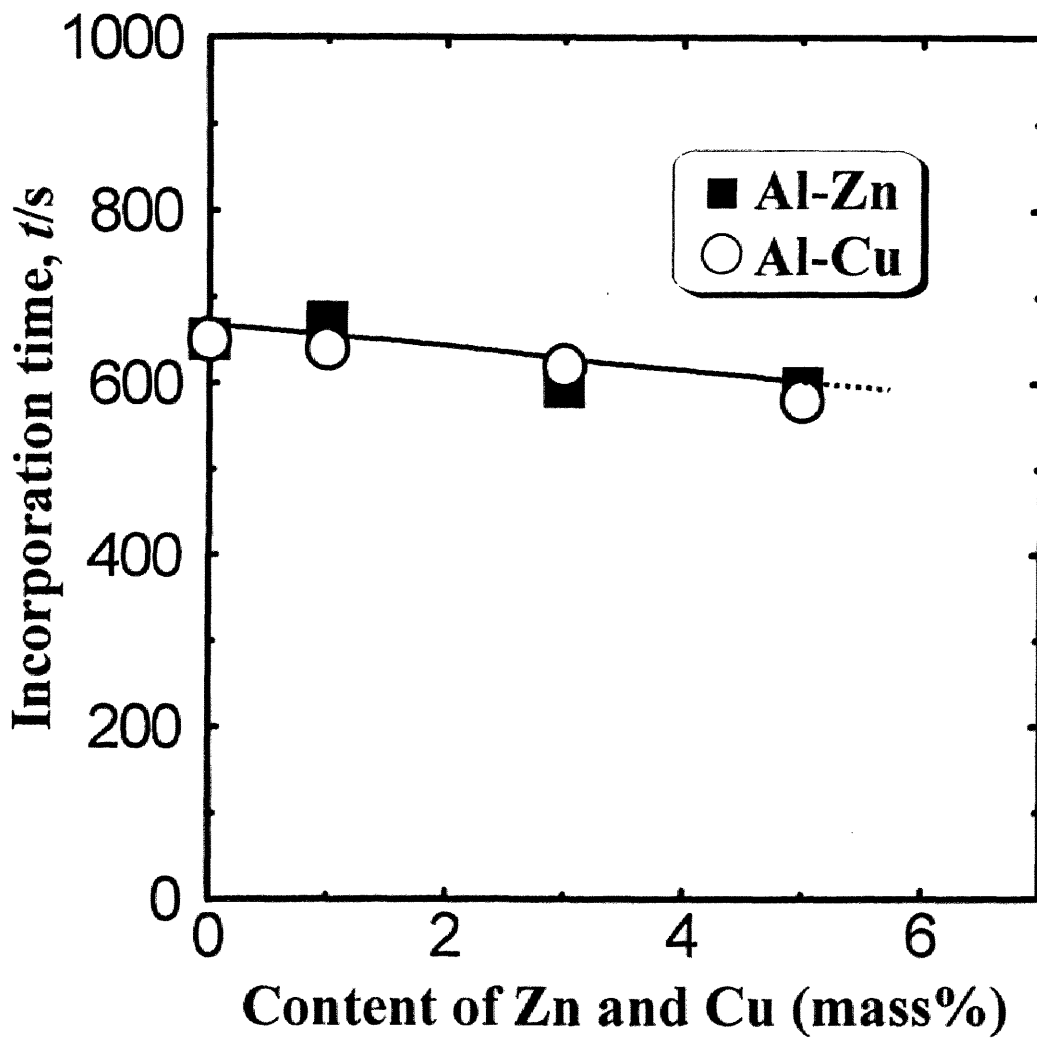


Fig.2-31 Effects of copper and zinc on the incorporation time of ZrC particles at 1023K.

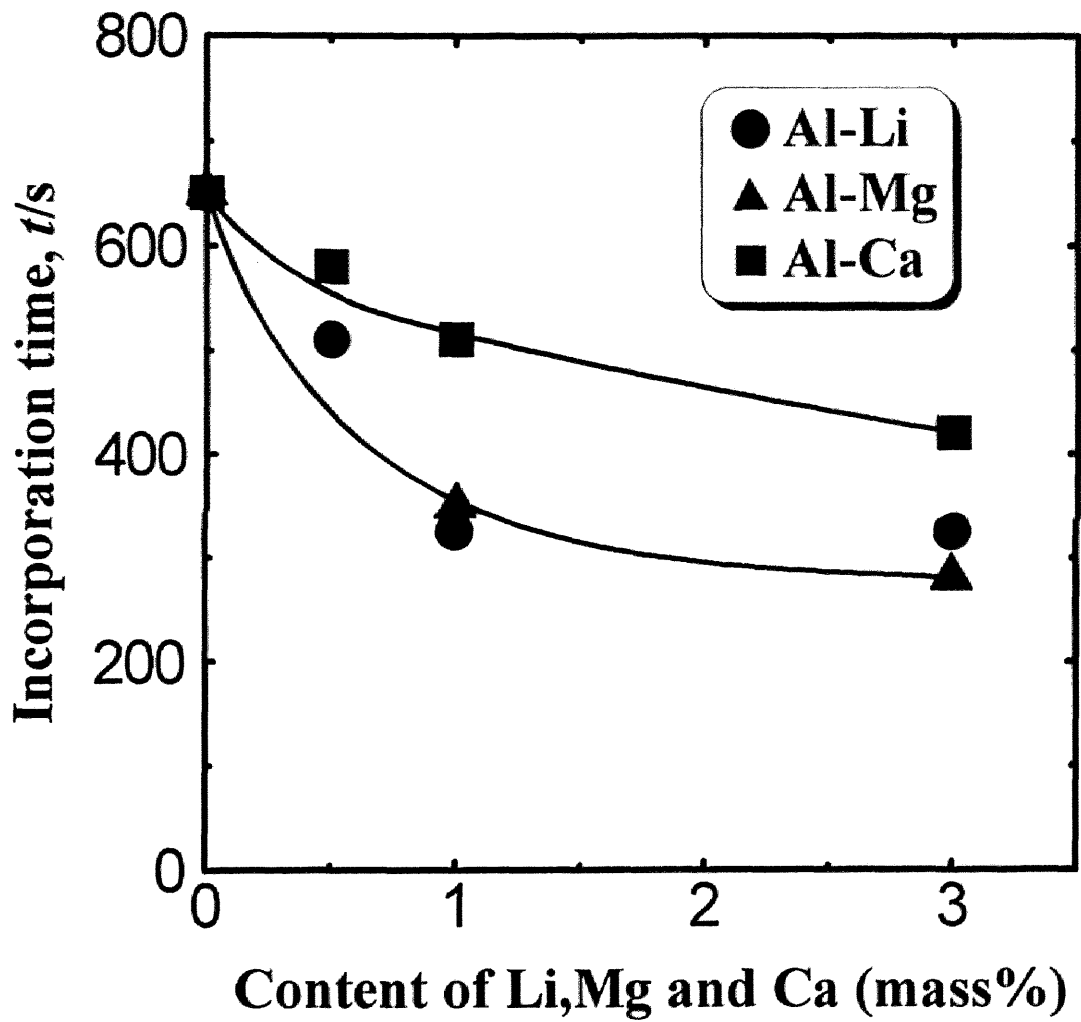


Fig.2-32 Effects of magnesium, calcium and lithium on the incorporation time of ZrC particles at 1023K.

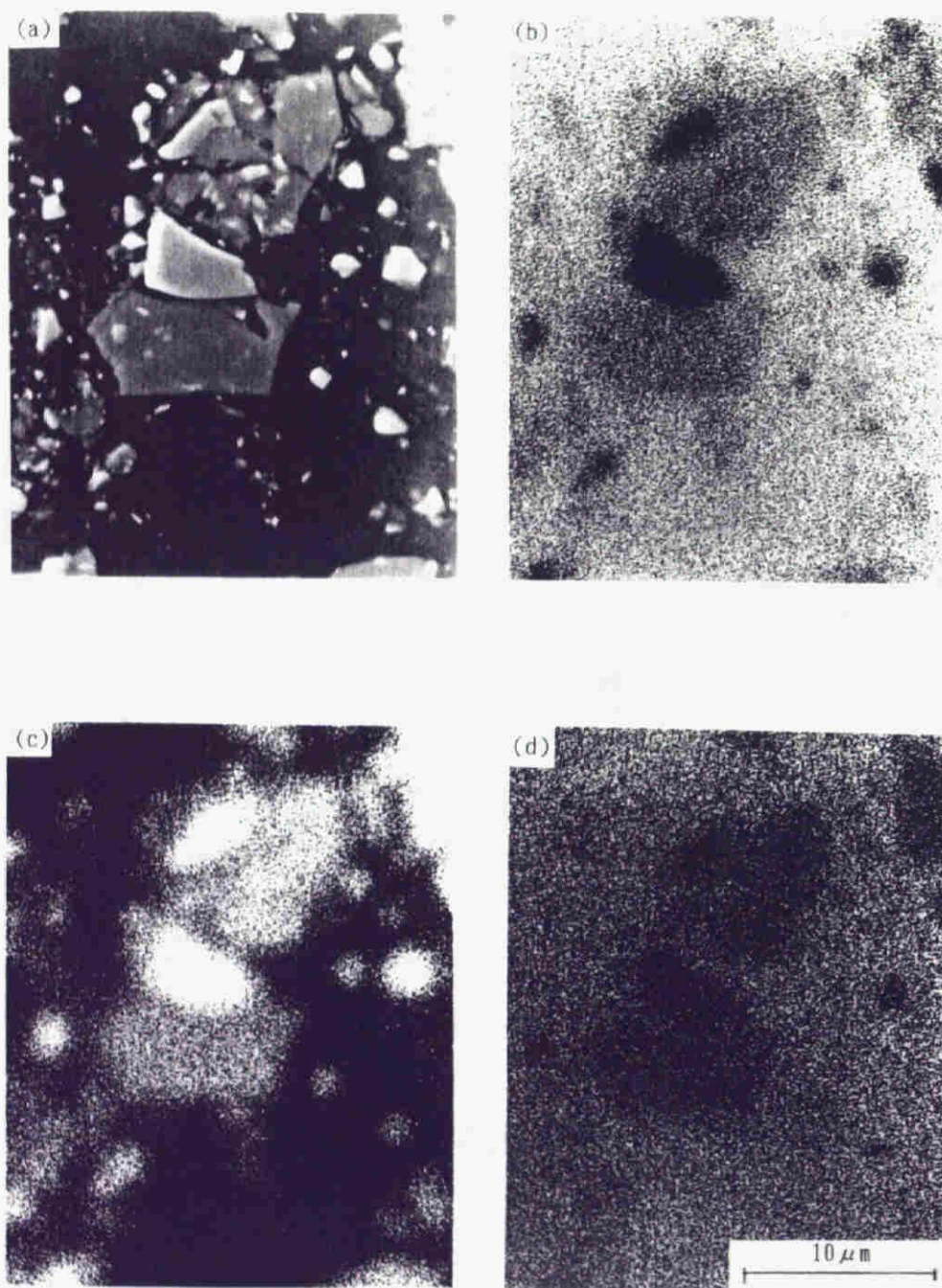


Fig.2-33 Scanning electron micrograph and X-ray images of ZrC/Al-3.0mass%Mg system; (a) SEM, (b) Al image, (c) Zr image and (d) Mg image.

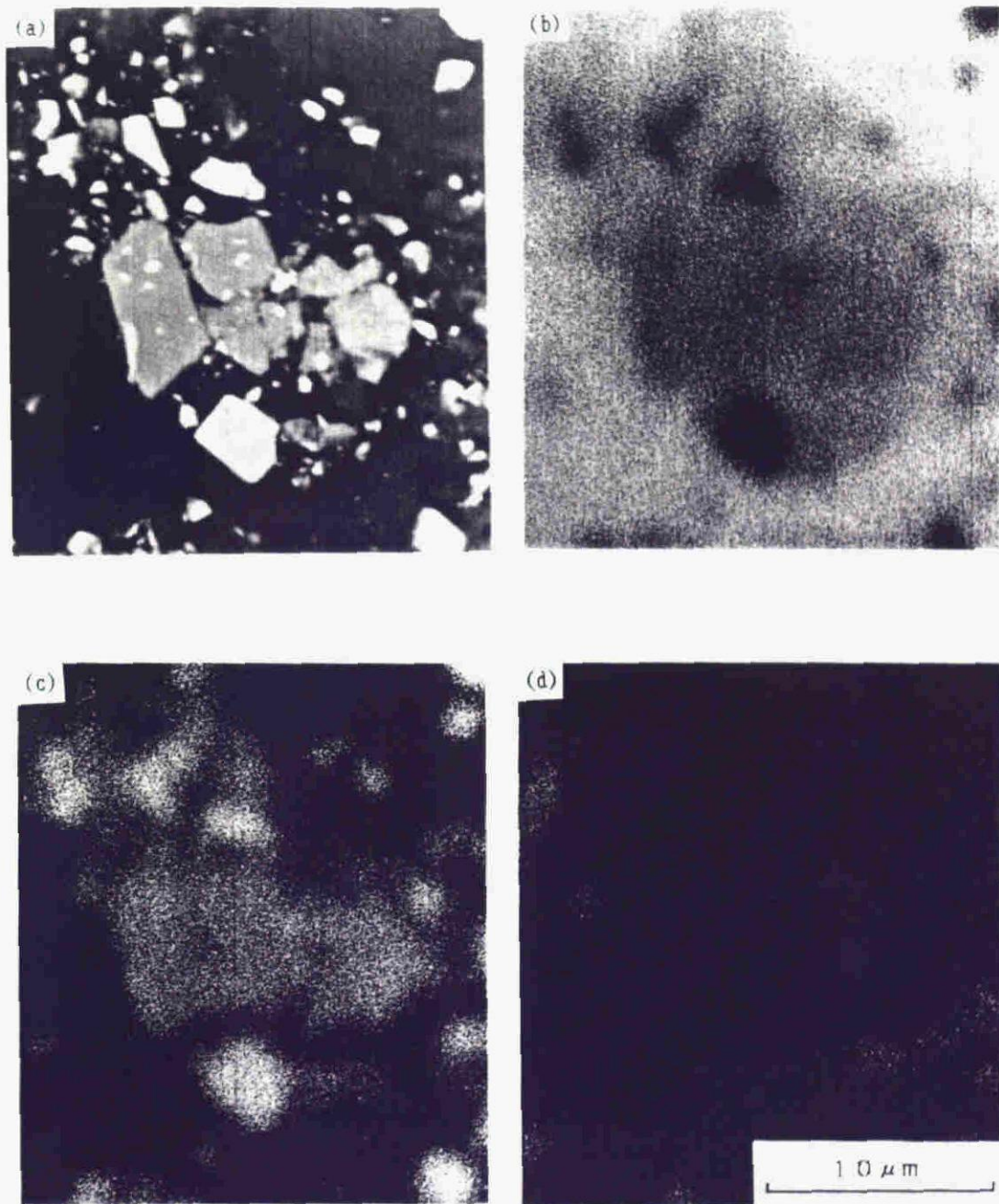


Fig.2-34 Scanning electron micrograph and X-ray images of ZrC/Al-3.0mass%Ca system; (a) SEM, (b) Al image, (c) Zr image and (d) Ca image.

系金属間化合物は見られるがカルシウムは含まれていない。なお Al-Li 系についてはリシウムが EPMA では検出できないのでオージェ電子分光分析を行なったところやはり化合物中にリシウムは含まれず、この系で生成している化合物は $ZrAl_3$ であることが明らかになった。しかしながら、ここで見られる金属間化合物の生成量はマトリックスが純アルミニウムである場合と比較して、マグネシウム、カルシウム、リシウムの添加によって非常に顕著になることが確認できるため、マグネシウム、カルシウム、リシウムは化合物の構成成分とならないが化合物生成に対して何らかの効果を有することが考えられる。また EPMA では検出できない程度の微量が化合物中に含まれている可能性もある。いずれにせよ、Al-Mg, Al-Ca, Al-Li 系を用いた場合、自らは化合物にほとんど移行しないが化合物生成量を純アルミニウム系と比較して顕著に増大させ、その生成によって粒子混入時間を短縮するとみなすことが出来る。

2.3.6 粒子の均一分散性

2.3.6.1 SiC 粒子の分散状態

3.1 で述べたように、溶湯に添加された粒子は、ある程度の大きさの塊状組織を形成してから溶湯中に混入していくことが考えられる。したがって、粒子が溶湯中に混入した直後に攪拌を停止して光学顕微鏡を用いて断面観察すれば Fig.2-35(a), Fig.2-36(a)に示すように粒子が非常に凝集した組織を観察することになる。一方、粒子が溶湯中に混入した後も、さらに攪拌を継続して行なった試料について、同様の観察を行なった結果 Fig.2-35(b),(c), Fig.2-36(b),(c)に示すように、明らかに継続して攪拌を

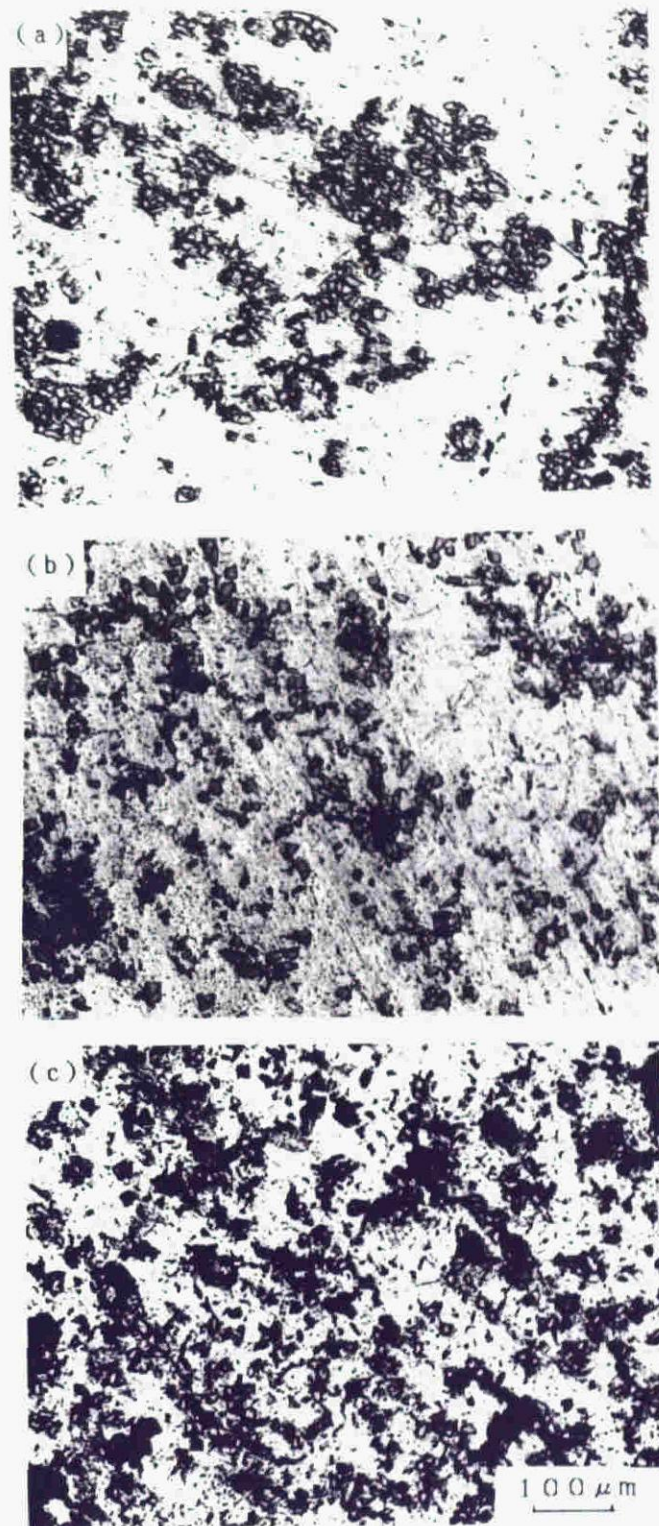


Fig.2-35 Optical micrographs of the microstructure of SiC/Al-3.0mass%Mg system, (Incorporation time: 40s). (a)Additional stirring time: 0s. (b)Additional stirring time: 50s. (c)Additional stirring time: 180s.

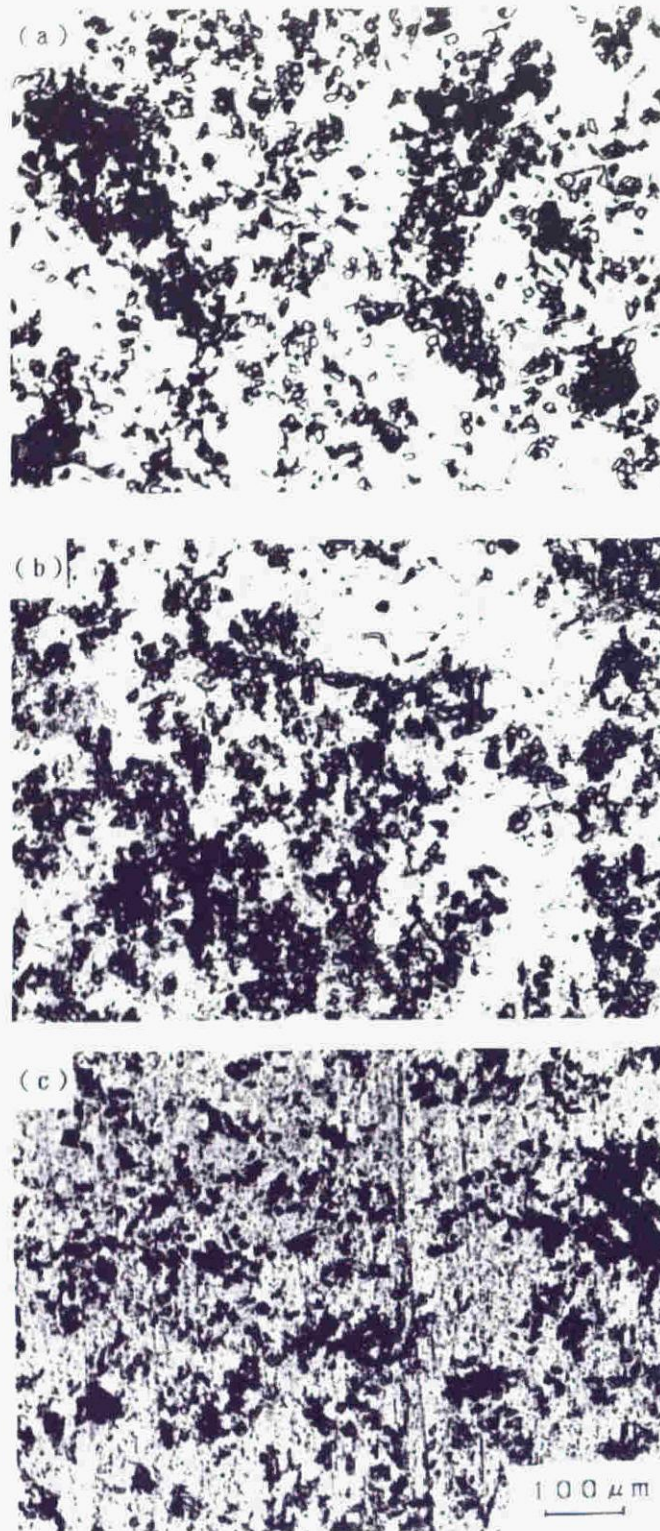


Fig.2-36 Optical micrographs of the microstructure of SiC/Al-3.0mass%Li system, (Incorporation time: 30s). (a)Additional stirring time: 0s. (b)Additional stirring time: 90s. (c)Additional stirring time: 300s.

行なった試料では粒子均一分散性の向上がみられる。

2.3.6.2 SiC 粒子均一分散性の評価

本研究では攪拌時間および合金元素の添加が粒子の均一分散性におよぼす影響について測定を行なうため、均一分散性の数値化を試みた。まず、Fig.2-35,36に示すような組織写真をいくつかの網目に仕切り(100 μ m \times 100 μ m)、各々の網目の中に含まれる粒子数を数えた。次に、この粒子の個数の散らばり具合を見るために粒子の個数の標準偏差 σ_x を次式から求めた。

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum X^2 - n\bar{X}^2}{n}} \quad (2-18)$$

ここで、X:各網目の中に含まれている粒子の個数、n:サンプルの総数(本実験では n=90)である。ただし、網目にかかる粒子に関しては0.5個としてカウントした。このようにして得た標準偏差の値を用いて以下粒子均一分散性の評価を行なうことにした。

2.3.6.3 SiC 粒子均一分散性におよぼす攪拌時間の影響

2.3.6.i.で示したように粒子が溶湯中に混入した後もさらに攪拌を継続すれば粒子の均一分散性は向上することが明らかになった。そこで、本実験では粒子混入後に継続して攪拌を行なった時間を継続攪拌時間と呼び、この継続攪拌時間が粒子の均一分散性におよぼす影響について測定をおこなうことにした。Fig.2-37,38(●印)は粒子の均一分散性におよぼす継続攪拌の影響を示す。それによれば、マトリックスが Al-3mass%Li, Al-3mass%Mg

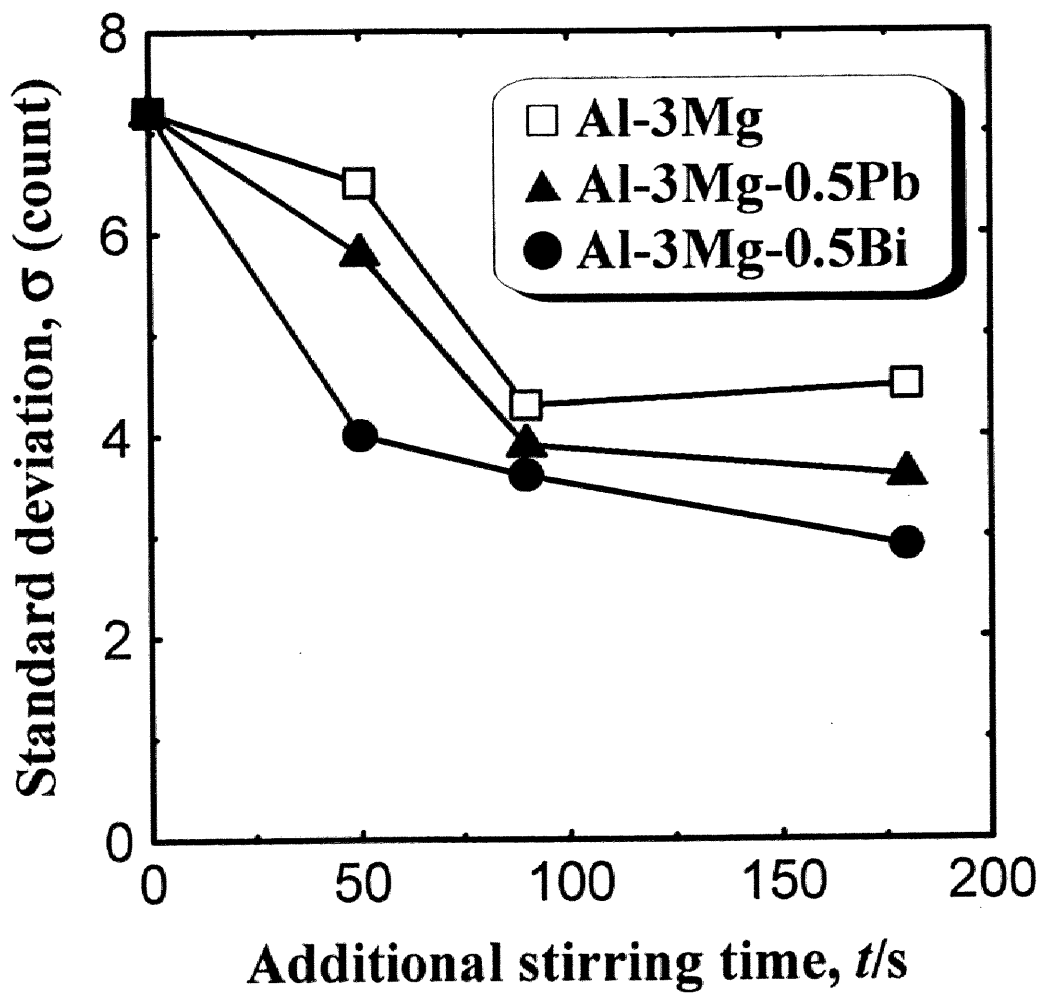


Fig.2-37 Effect of additional stirring time on standard deviation of the number of SiC_p in a $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ grid; (Al-3.0mass%Mg matrix).

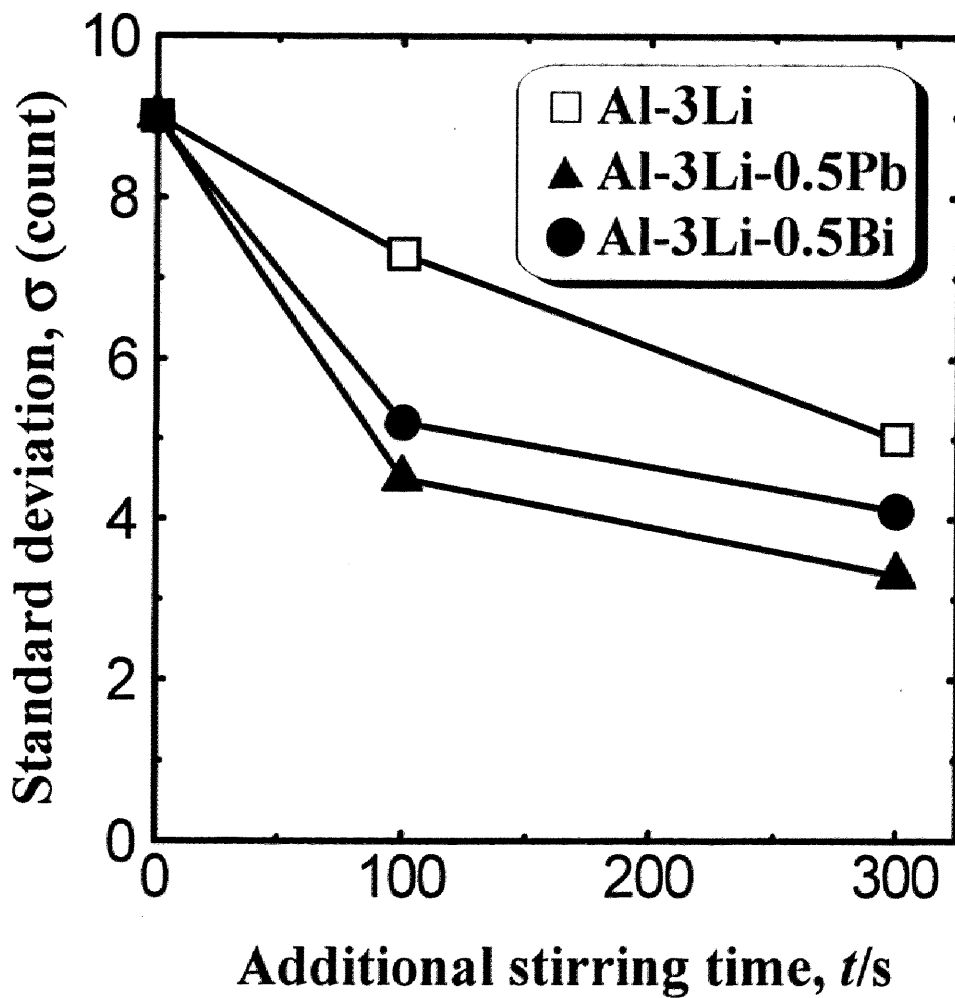


Fig.2-38 Effect of additional stirring time on standard deviation of the number of SiC_p in a $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ grid; (Al-3.0mass%Li matrix).

のどちらの場合でも継続攪拌をおこなうことにより標準偏差が低下し粒子の均一分散性が向上していることが明らかである。すなわち、塊内に含まれる粒子が各々に独立して分離していくためには、粒子混入後もある程度の攪拌継続を要することが明らかになった。

2.3.6.4 SiC 粒子均一分散性に及ぼす表面活性元素添加の影響

前節の結果から継続攪拌を行なうことによって粒子均一分散性が向上することが理解できた。そこで次に、溶湯の表面エネルギーを著しく低下させる表面活性元素を溶湯に添加して、粒子の均一分散性に及ぼす表面活性元素の影響について測定を行なうことにした。すなわち、Fig.2-37,38 は予め Al-3.0mass%Mg あるいは Al-3.0mass%Li 合金中に SiC 粒子を混入後、表面活性元素である鉛 (Δ)、ビスマス (\blacktriangle) を添加した際の測定結果を示す*。それによれば、溶湯にマグネシウムあるいはリシウム以外にこれらの表面活性元素を添加すると、標準偏差が低下し粒子の均一分散性が向上することが明らかである。つまり溶湯に鉛、ビスマスなどの表面活性元素を添加すると、これらの元素はマグネシウムあるいはリシウムと競合して粒子/溶湯界面に吸着しむしろ界面エネルギーを著しく低下させる。それによって粒子の分散性が良くなるものと考えられる。ただし SiC 粒子は継続攪拌及び表面活性元素の添加を行なっても完全な均一分散を得るまでには至らなかった。

*この際、2.3.4.3 で述べたように、Pb,Bi と SiC とは親和力が著しく低い
ため、あらかじめこれらの元素を溶湯中に添加すると Pb,Bi が溶湯表面
を被覆し、粒子の混入をさまたげるので、まず異種元素、例えば Mg あ
るいは Li を吸着、結合させた後、Pb,Bi を添加吸着させる。

2.3.7 VI a, V a, IV a 属炭化物の溶融アルミニウムへの分散挙動

2.3.7.1 VI a 族金属炭化物粒子分散アルミニウムの組織観察

Table 2-1[20]に各種炭化物の結合エネルギーの値を示す。まず、これら炭化物中でも結合エネルギーの値が小さいVI a族金属炭化物粒子を溶融アルミニウム中に添加し、攪拌を行った。その結果、 Mo_2C および Cr_3C_2 に関しては粒子の添加・攪拌とほぼ同時に溶湯の粘性が上昇し、攪拌が困難となった。これは、攪拌時に Mo_2C , Cr_3C_2 が分解し、アルミニウム中にモリブデンあるいはクロムが合金化され、溶湯の融点が増したことによると考えられる。一方、WC粒子を添加した場合には溶湯攪拌は可能であり、粒子は混入した。しかしながら、WC/Al系試料の断面をSEMにより観察するとアルミニウム中に分散する物質は、WCではなくAl-W系金属間化合物であることが明らかとなった。すなわち、WCの場合には、溶湯の粘性は著しく上昇しないが、上述の二つの炭化物の場合と同様に、ほとんどの粒子は分解したと考えられる。したがって、強化粒子と溶湯との反応は最小限が好ましいという観点からすれば、本実験で用いた炭化物の中では最も結合エネルギーの値が小さいVI a族炭化物は、溶湯攪拌法に用いる強化材として適当ではない。

2.3.7.2 V a, IV a 族炭化物粒子分散アルミニウムの組織観察

次に、V a族炭化物粒子(NbC , VC および TaC)のアルミニウム溶湯への分散を試みた。まず、 NbC および VC について、600secの攪拌を行った結果、純アルミニウム中には、ほとんどの粒子が混入せず、歩留まりは悪かった。そこで、マトリックスとしてAl-

5mass%Mg 合金を用いた結果, Fig.2-39 あるいは Fig.2-40 に示すように粒子は溶湯中に混入した。これらの写真によれば, それぞれ白色粒子として VC あるいは NbC 粒子の混入が認められるが, 同時に粒子の分解に伴って形成された灰色の反応生成物も多く観察される。特に VC/Al 系に関しては Al-V 系金属間化合物が多く存在する。しかしながら, V a 属炭化物の中でも結合エネルギーの値が大きい TaC を分散した TaC/Al-Mg 系試料の場合には, Fig.2-41 に示す組織写真から明らかなように, SEM レベルでは界面反応相は全く見られない。

一方, IV a 族炭化物粒子 TiC および ZrC について分散を行った結果, ZrC 粒子を用いた場合には, 既に示したように, 一部に角板状の金属間化合物 Al_3Zr の生成を観察できるが, これらの生成量は極めてわずかであり, また, 粒子の分散状態も優れている。TiC 粒子を用いた場合にも, ZrC 粒子を用いた場合と同様に良好な分散性を示した。したがって, 化学的に安定な TiC あるいは ZrC 粒子はともに溶湯攪拌法による複合化において, 優れた炭化物粒子であるといえる。

Table 2-1 Binding energies of several carbides[20].

		Binding Energy (eV)
VIa	Cr ₃ C ₂	2.0
	Mo ₂ C	2.1
	WC	2.1
Va	VC	2.6
	NbC	2.9
	TaC	2.9
IVa	TiC	3.3
	ZrC	3.7
	SiC	3.0

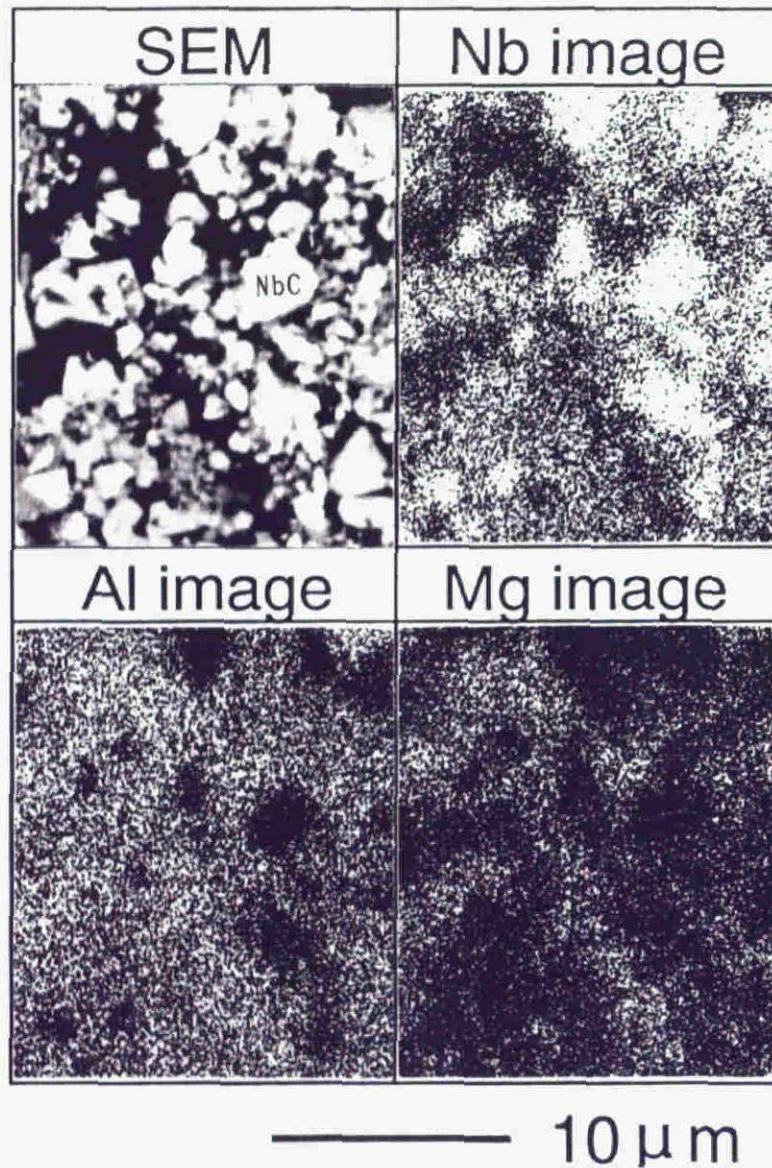


Fig.2-39 Scanning electron micrograph and X-ray images of Nb, Al and Mg for NbC/Al-5.0mass%Mg composite.

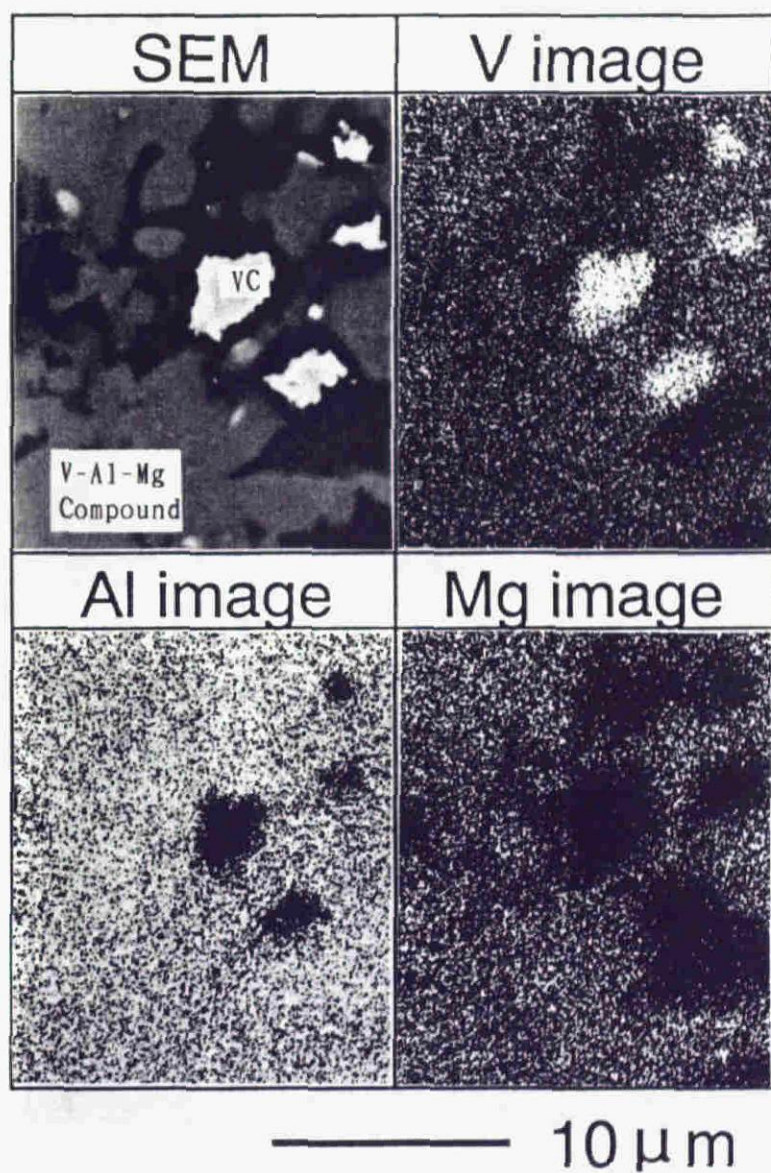
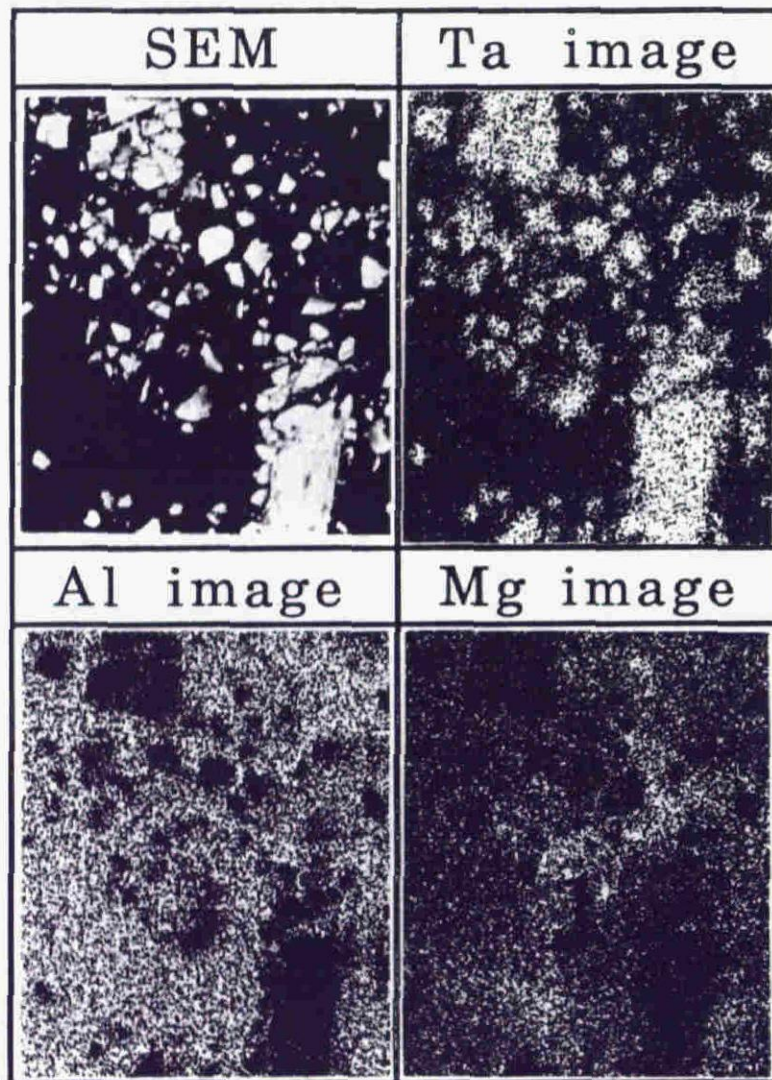


Fig.2-40 Scanning electron micrograph and X-ray images of V, Al and Mg for VC/Al-5.0mass%Mg composite.



— 10 μ m

Fig.2-41 Scanning electron micrograph and X-ray images of Ta, Al and Mg for TaC/Al-5.0mass%Mg composite.

2.4 結言

粒子分散強化型複合材料を溶湯攪拌法により製造するために 1023K の溶融アルミニウム中に SiC 及び VI a, V a, IV a 粒子を分散させ、粒子分散挙動の測定を行い、以下に示す結果を得た。

1. 溶湯攪拌を行なっている間、粒子はある一定期間(τ)まではアルミニウムをバインダーとした多数粒子からなる塊状組織をつくり、一定期間(τ)経過後、塊状のまま急激に溶湯中への混入を開始する。したがって粒子の均一分散性は、粒子が塊状組織から遊離するのに必要な混入後の継続攪拌があつて初めて向上する。さらに、粒子混入後の溶湯に鉛、ビスマス等の表面活性元素を添加することにより SiC 粒子の均一分散性はより向上する。
2. 溶融アルミニウム中のシリコンはジルコニウムと金属間化合物をつくり ZrC 粒子の混入時間を短縮させるが、逆に SiC 粒子の分解を抑制するので SiC 粒子の混入時間を長くする。また、同様の理由により溶融アルミニウム中のジルコニウムは、ZrC 粒子混入時間を長くし、SiC 粒子混入時間を短縮させる。
3. 溶融アルミニウム中のマグネシウム、あるいはスズ共存下でのチタンは、SiC 粒子の混入時間を短縮させる。なお、マトリックス中に、マグネシウムが存在する場合には Mg シリサイドの生成を確認したが、Al-Ti-Sn 系では Ti シリサイドの存在を確かめることは出来なかった。
4. シリサイドを生成しない元素である亜鉛、銅あるいはスズをマトリックスに添加すると、合金量とともに SiC 粒子混入時間は長くなる。また、EPMA 観察を行なった結果、SiC 粒子とマトリックス間には反応層がみられなかった。
5. SiC との親和力が小さい表面活性元素である鉛あるいはビス

マスを添加すると，SiC 粒子混入時間は 0.5mass%の低濃度からきわめて長くなり，また，これらの元素を 1mass%添加した場合には，1200 秒の攪拌後も粒子は溶湯中に混入しない．

6. SiC との親和力が大きくシリコン，アルミニウムと共に三元系化合物を生成するリシウムを添加すると SiC 粒子混入時間は短縮される．
7. ZrC 粒子との反応性が強い元素 (Si, Ti)を溶湯に添加した場合，ZrC 粒子混入時間は短縮される．逆に，反応性が弱い元素 (Cu, Zn, Pb)を添加した場合には，ZrC 粒子混入時間におよぼす影響はほとんど見られない．
8. VI a 族金属炭化物は，熔融アルミニウム中で不安定であり，いずれの試料についても粒子は完全に分解する．V a 族金属炭化物においては TaC, VC および NbC についてはいずれも攪拌は可能ではあり，TaC 粒子については，SEM 観察の範囲内では全く反応相も見られず，粒子の分散状態も均一である．また，IV a 族金属炭化物の ZrC および TiC については，若干の Al_3Zr , Al_3Ti 生成は見られたが基本的には非常に良好な分散性を示す．

参考文献

- [1] 渡部 晶, 渡辺英雄, 大堀絃一, 竹内 庸: 軽金属, 38 (1988), 626.
- [2] 諏訪正輝, 小室勝弘, 添野 浩: 日本金属学会誌, 40 (1976), 1074.
- [3] A. Banerji and P. K. Rohatgi: J. Mater. Sci., 17 (1982), 335.
- [4] 彦坂武夫, 三木 薫, 川本直樹: アルトピア, 2 (1988), 56.
- [5] 長 隆郎, 海老原次郎, 沖 猛雄: 軽金属, 38 (1988), 600.
- [6] J. A. Cornie, R. J. Suplinskas and A. W. Hauze: Ceram. Eng. Sci. Proc., 1 (1980), 728.
- [7] H. Mitani and H. Nagai: J. Jpn. Inst. Met., 31 (1967), 1296.
- [8] 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野淳: 軽金属, 35 (1985), 663.
- [9] 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野淳: 軽金属, 35 (1985), 670.
- [10] T. Choh and T. Oki: Mater. Sci. Tech., 3 (1987), 378.
- [11] R. Warren and C. H. Anderson: Composites (1984), Apr., 101.
- [12] 難融性化合物便覧 — 熱力学特性 —, エル・エフ・ヴォイド
ヴィッチ著, 日ソ通信社 (1971), 67.
- [13] S. Y. Oh, J. A. Cornie and K. C. Russel: Ceram. Eng. Proc., 8 (1987), 912.
- [14] G. Lang: Aluminium, 50 (1974), 731.
- [15] J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna: Thermochemistry for
Steelmaking I, 1963, Vol. I., 147. Addison-Wesley Pub. Co. Inc.
- [16] P. Martineau, R. Paillet, M. Lahaye and R. Naslain: J. Mater. Sci., 19
(1984), 2749., 600.
- [17] Kehler: Aluminium, 51 (1975), 443.

- [18]B.C.Allen and W.D.Kingery: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959),
30.
- [19]R.Standing and M.Nicholas: J. Mater. Sci., 13 (1978), 1509.
- [20]L.Ramqvist: J.Phys. Chem. Solids, 30 (1969), 1835.

第3章

TiC/アルミニウム合金複合材料の 機械的性質

3.1 緒言

金属中へのセラミックス粒子分散は、凝固結晶粒微細化作用などの特殊機能の出現を目的とする場合もあるが、多くの場合は、高い比強度・比弾性率を有する材料の創製をねらっている。しかしながら、高強度を実現しているのは、短繊維およびウイスキー強化複合材料が多く[1-3]、粒子分散型については、耐摩耗性の向上や熱膨張係数の低減への寄与程度にとどまるものが多かった。しかしながら、比較的最近になって高強度の実現を目的として製造される粒子強化複合材料に関する研究も報告されるようになり[4,5]、溶湯法と粉末法の中間的手法の粉末液相成形法で製造された $\text{Al}_2\text{O}_3/6061$ 合金複合材料は、 $V_f=30\%$ で、 550MPa の強度を実現したとの報告もある[6]。粒子分散において強度向上の要因の1つに微細な粒子の分散が挙げられる。この場合、粒子は通常 $1\mu\text{m}$ 以下で、顕著な強度向上を示す。また強度向上のピークが $V_f=20\sim 30\%$ 程度のところで現れ[7,8]、これ以上粒子を添加しても強度は向上しない場合が多い。この現象は、主に、粒子分散の不均一性に起因すると指摘されている。これらの強度向上を目的とした研究は、粉末法を基本とした製造法を採用するものが多く、溶湯法を採用した研究例は少ない。

また、理論面では連続繊維複合材料の強度およびヤング率は複合則により簡単かつ明確に予測できる。不連続繊維強化の場合、Shear lag 理論により弾性率の計算を行うことが可能である。これらの理論は強化材料がマトリック

スと比較して高い応力（荷重）を負担し，その結果としてマトリックスの応力（荷重）負担を減少させるというものであり，明快である．しかしながら，粒子強化の機構については，粒子が応力を負担するとする考え方よりも転位のピンニング効果による Orowan 機構[9]や，熱残留応力により導入されたマトリックス内部の転位による強化機構（Eshelby 法[10,11]により計算される）などがより強く強化に作用すると考えられる．ただし弾性率に関しては，Paul[12]や Hashin ら[13]によって，粒子分散複合材料の弾性率はマトリックスおよび強化材料の弾性率，ポアソン比および体積配合率に依存するという理論式が示されている．

3.2 粒子強化複合材料の巨視的弾性率

連続繊維強化複合材料の繊維配向方向のヤング率(E_c)は，繊維とマトリックスのヤング率(E_f, E_m)の重み付き平均で簡単に求めることができる．

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (V_f: \text{強化相の体積弾性率}) \quad (3-1)$$

粒子強化複合材料の弾性率は，もう少し複雑な計算を必要とするが，その手法は Eshelby[14]により導かれた．

一定な外力(σ_{ij}^0)が作用する弾性体に生じるひずみ(e_{ij}^0)は，

$$e_{ij}^0 = - \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}^0} \right) \quad (3-2)$$

で与えられる．ここで回転楕円体(Ω)を含んだ均一無限体の G （ギブスの自由エネルギー）は Eshelby により次のように求められている[14]．

$$\mathbf{G} = -\frac{1}{2}\sigma_{ij}^0 e_{ij}^0 - \frac{1}{2}V_f \sigma_{ij}^0 e_{ij}^* \quad (3-3)$$

e_{ij}^* は eigen ひずみといわれる仮想的なひずみであり, Eshelby テンソル(S_{ijkl})を用いて, 回転楕円体内部のひずみ e_{ij}^c と関連付けることができる.

$$\begin{aligned} e_{ij}^c &= S_{ijkl} e_{kl}^* \\ S_{ijkl} &= \frac{7-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad (i=j=k=l) \\ S_{ijkl} &= -\frac{1-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad (i=j, k=l, i \neq k) \\ S_{ijkl} &= \frac{4-5\nu_m}{15(1-\nu_m)} \quad (i \neq j, k \neq l) \end{aligned} \quad (3-4)$$

ここで, ν_m はマトリックスのポアソン比である.

詳細は省略するが, 上記の Eshelby のテンソルを用いることにより, 粒子強化複合材料の巨視的弾性率(C_{ijkl}^c)は, 粒子の弾性率 (C_{ijpq}^p), マトリックスの弾性率 (C_{ijpq}^m), 体積配合率 (V_f) および, Eshelby のテンソルを用いて, 次のように導出することができる.

$$\begin{aligned} (C_{ijkl}^c)^{-1} &= (C_{ijkl}^m)^{-1} \\ &+ V_f [-\{ (C_{ijpq}^p - C_{ijpq}^m) S_{pqmn} + C_{ijmn}^m \}^{-1} (C_{mnpq}^p - C_{mnpq}^m) (C_{rskl}^m)^{-1}] \end{aligned} \quad (3-5)$$

3.3 実験方法

溶湯攪拌法のプロセスは, 基本的には①マトリックス合金の溶解, ② TiC 粒子添加, ③溶湯攪拌, ④試料冷却という手順である. まず, MgO 坩堝中でマトリックスとなるアルミニウム合金(80g)を溶解し, 温度を 1123K に保持後,

TiC 粒子を添加した。所定温度で 1030s 間攪拌し、その後攪拌を継続したまま 1223K まで昇温し、金型鑄造を行なった。この鑄造試料にダイス穴径 8mm、コンテナ内径 40mm (押し比 25)、温度 773K の条件下で熱間押しを行なった。比較のためマトリックスのみについても同様に押しを行なって試料とした。これらの試料から平行部径 4mm、長さ 20mm の引張試験片を作製し、島津オートグラフを用い、クロスヘッドスピード 5mm/min で引張試験を行なった。この試験では、試料の 0.2%耐力、引張強度、縦弾性率、および最大強度までの伸びである一様伸びを測定した。なお、TiC 粒子の体積配合率は 12.0% とした。なお、粒子は TiC 粒子 (0.8~1 μ m, TiC_{0.99})、マトリックスは Al:99.7mass%Al を用いた。マトリックス中合金元素としては、Cu:99.99mass%Cu, Mg:99.9mass%Mg, Si:Al-24.3mass%Si を用いた。

3.4 実験結果

3.4.1 複合材料の強度特性に及ぼすプロセス条件の影響

3.4.1.1 TiC 粒子／純 Al 複合材料の強度特性に及ぼす攪拌温度の影響

はじめに、強度特性を測定するにあたって、適切なプロセス温度を決定する必要があるため、1023K、1123K および 1223K で TiC/Al 複合材料を製造し、それら材料の機械的性質を測定した。測定結果を **Fig. 3-1** に示す。それによれば、1123K で製造した試料の引張り強度がわずかに高いものの、金属間化合物の生成量の変化に起因するといえるほどの本質的な差異ではない。すなわち、TiC 粒子分散アルミニウム基複合材料の機械的特性は 1023~1223K の範囲ではプロセス温度の影響をほとんど受けない。そこで、これ以降はプロセス温度を 1123K とし、試料を製造することにした。

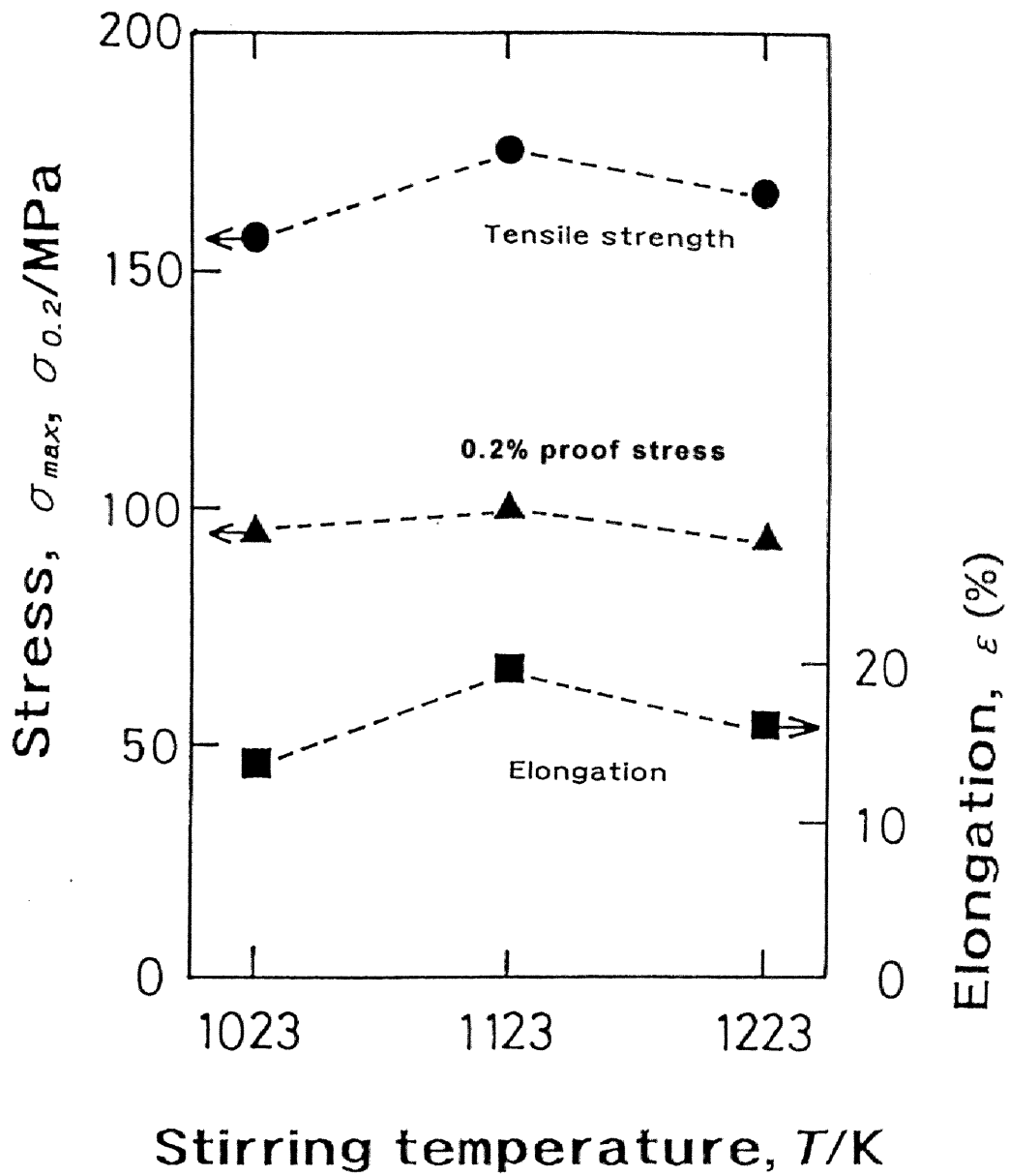


Fig. 3-1 Effect of processing temperature on the mechanical properties of TiC/Al composites.

3.4.1.2 複合材料の強度特性に及ぼす押出しの影響

溶湯攪拌法はそのプロセス上、攪拌の際に溶湯中に、ガスを巻き込むため、試料中に気孔が生成することを免れない。そこで本研究では、押出しをすることによって、これらの気孔の減少、消失を図った。その押出しの効果を調べるため、Al-1mass%Mg-5mass%Cu をマトリックスとして、押出し材および鋳造材の比較を行った。その結果を **Fig. 3-2** に示す。鋳造材は粒子の体積配合率を 16.0%、12.5%、8.6%、4.7%、0% の 5 種類をとったが、いずれの場合でも、押出し材に比べ、数値のばらつきが大きく、また、強度および伸びの特性値自体も劣っている。これは両材料の組織を比較すれば明らかであるが、**Fig. 3-3** に示す鋳造材組織の SEM 写真では、10 μ m 程度の気孔が観察され強度低下の原因となっている。また、部位によっては 50~100 μ m という大きな気孔が生成していた。しかしながら、押出し材には粒子の分布が押し出し方向に並び、組織の異方性が見られるものの、SEM で観察できるほどの気孔は消失しており強度がかなり向上したものと考えられる。

3.4.2 各種アルミニウム合金の機械的性質に及ぼす TiC 粒子分散の効果

構造材料としての複合材料を考えたとき、マトリックスに純アルミニウムを使用することは希であり、実用合金系を選択するケースが多いであろう。しかしながら、溶湯攪拌法により複合材料を製造する際には、界面反応相が強度に及ぼす影響を考慮する必要がある。この界面反応相生成挙動は溶湯中の合金元素に強く影響される[15]。よって TiC 粒子分散強化に及ぼす合金元素の影響を明らかにする必要がある。さらに、例えば析出硬化型合金系をマトリックスとして用いる場合には、マトリックス自身にすでに強化相が分散しているので、このような場合にセラミックス粒子分散が機械的性質の向上への程度寄与するかを把握する必要がある。

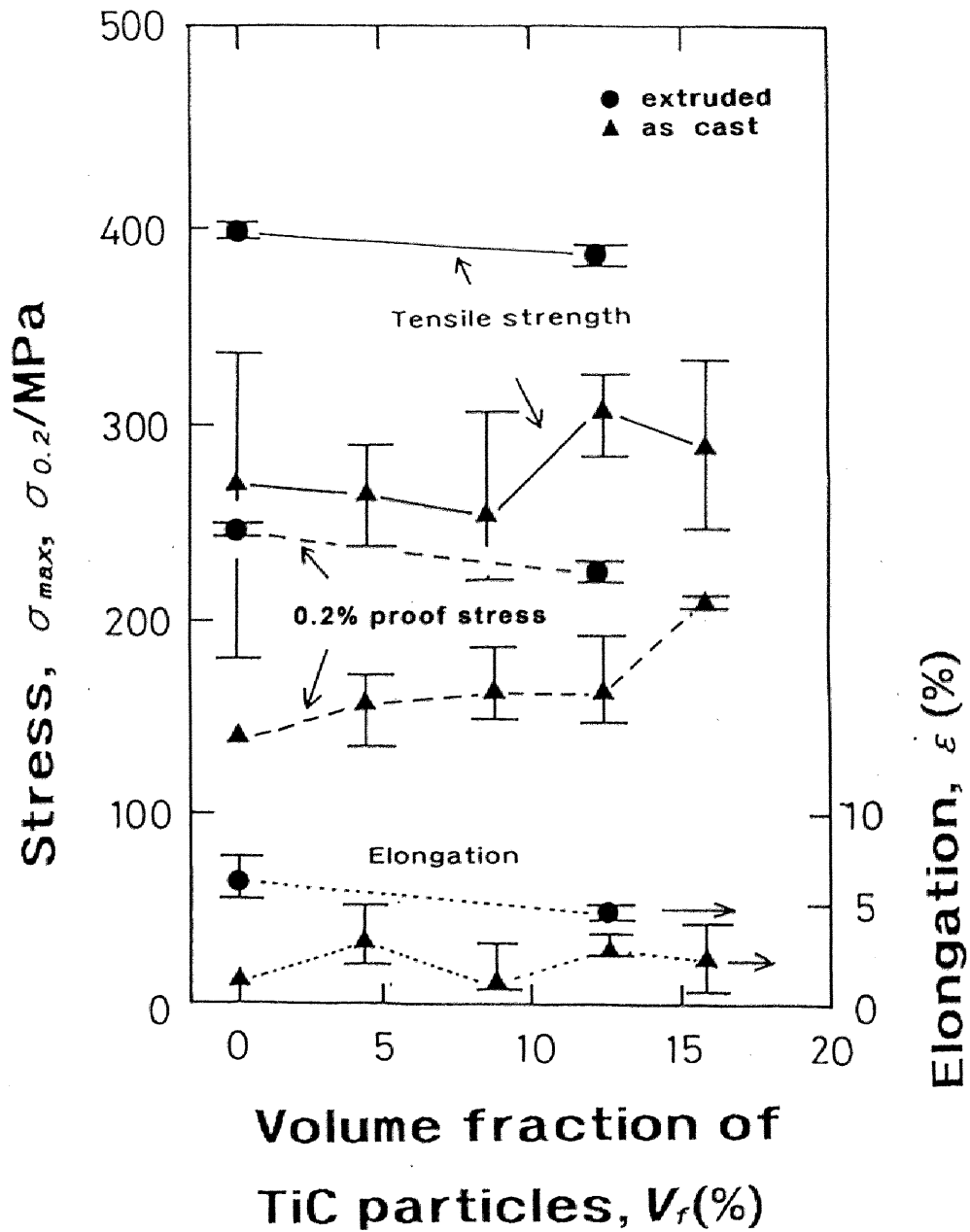
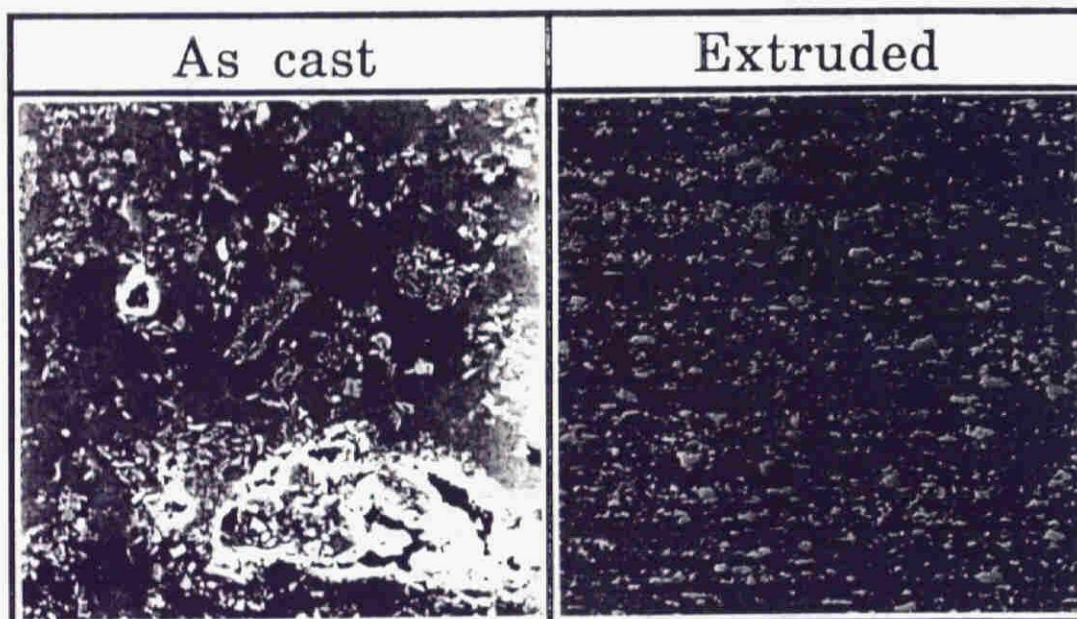


Fig. 3-2 Effect of extrusion on the mechanical properties of TiC/Al-1Mg-5Cu alloy composites.



————— 20 μ m

Fig. 3-3 Scanning electron micrographs of the as-cast and the extruded TiC/Al composites.

3.4.2.1 Al-Si 系合金への TiC 粒子分散の効果

Al-Si 系マトリックスについて、シリコン添加量を、1mass%、3mass%、5mass%と変えて、材料特性を測定した結果を **Fig. 3-4** に示す。TiC 粒子分散によりヤング率および強度が上昇することが明かである。また、TiC 粒子分散の効果はシリコン添加量にほとんど影響を受けない。TiC/Al-Si 系については、既報[16]で述べたように、Al-Ti-Si 三元系金属間化合物が生成するが、シリコン添加量が増加してもヤング率、強度の上昇量はほとんど変化しないため、金属間化合物の生成量は顕著ではなく、材料の機械的性質に影響を及ぼすほどではないと考えられる。

3.4.2.2 Al-Mg 系合金への TiC 粒子分散の効果

マグネシウムは室温においてアルミニウム中に 2mass%程度固溶し、固溶強化により材料の降伏応力を向上させる効果を有する[17]。ただし、一般に溶質原子が固溶すると溶質原子周囲の格子がひずむので弾性ひずみに対する抵抗が減少し、弾性率が減少する傾向がある[18]。この傾向はアルミニウム合金系にもあてはまり、添加量にもよるがマグネシウム添加によりヤング率は減少する傾向にある。すなわち、このような合金系をマトリックスとして用いる場合には低下した弾性率を粒子分散により向上させることが特に重要となる。

Al-Mg 合金をマトリックスとして TiC 粒子を分散させた時の強度、ヤング率および伸びを測定した結果を **Fig. 3-5** に示す。それによれば、TiC 粒子分散によりヤング率が向上し、また、その上昇量は 0~5mass%の範囲ではマグネシウム濃度の影響をほとんど受けないことが明らかである。また、強度についても、5mass%Mg 添加時に、引張り強度 400MPa、一様伸び 10mass%以上と優れた特性を示した。**Fig. 3-6** に TiC/Al-5mass%Mg 複合材料の組織写真を示す。写真中央に Al-Ti 系金属間化合物が生成しており、この金属間化合物

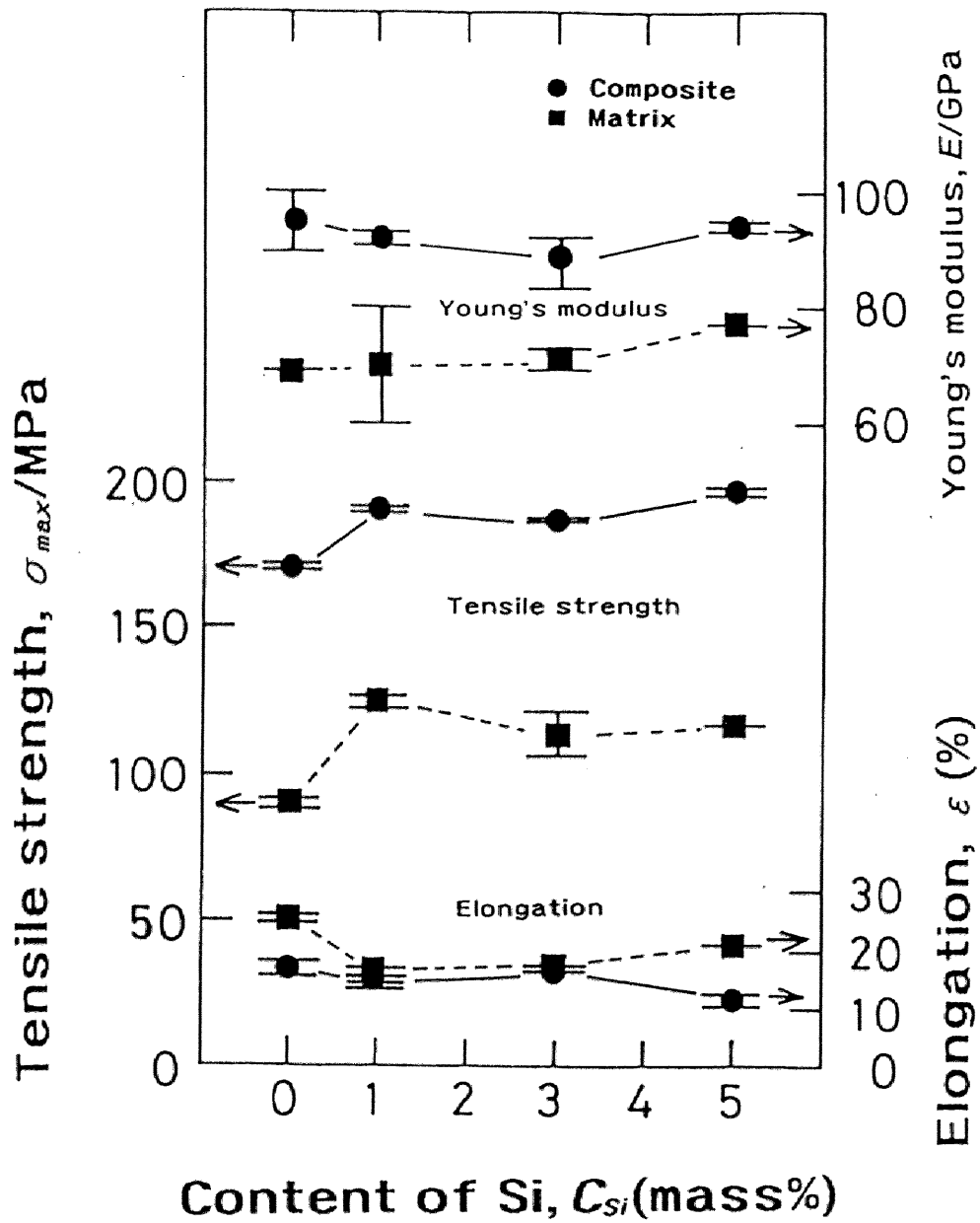


Fig. 3-4 Mechanical properties of Al-Si alloys and TiC/Al-Si composites.

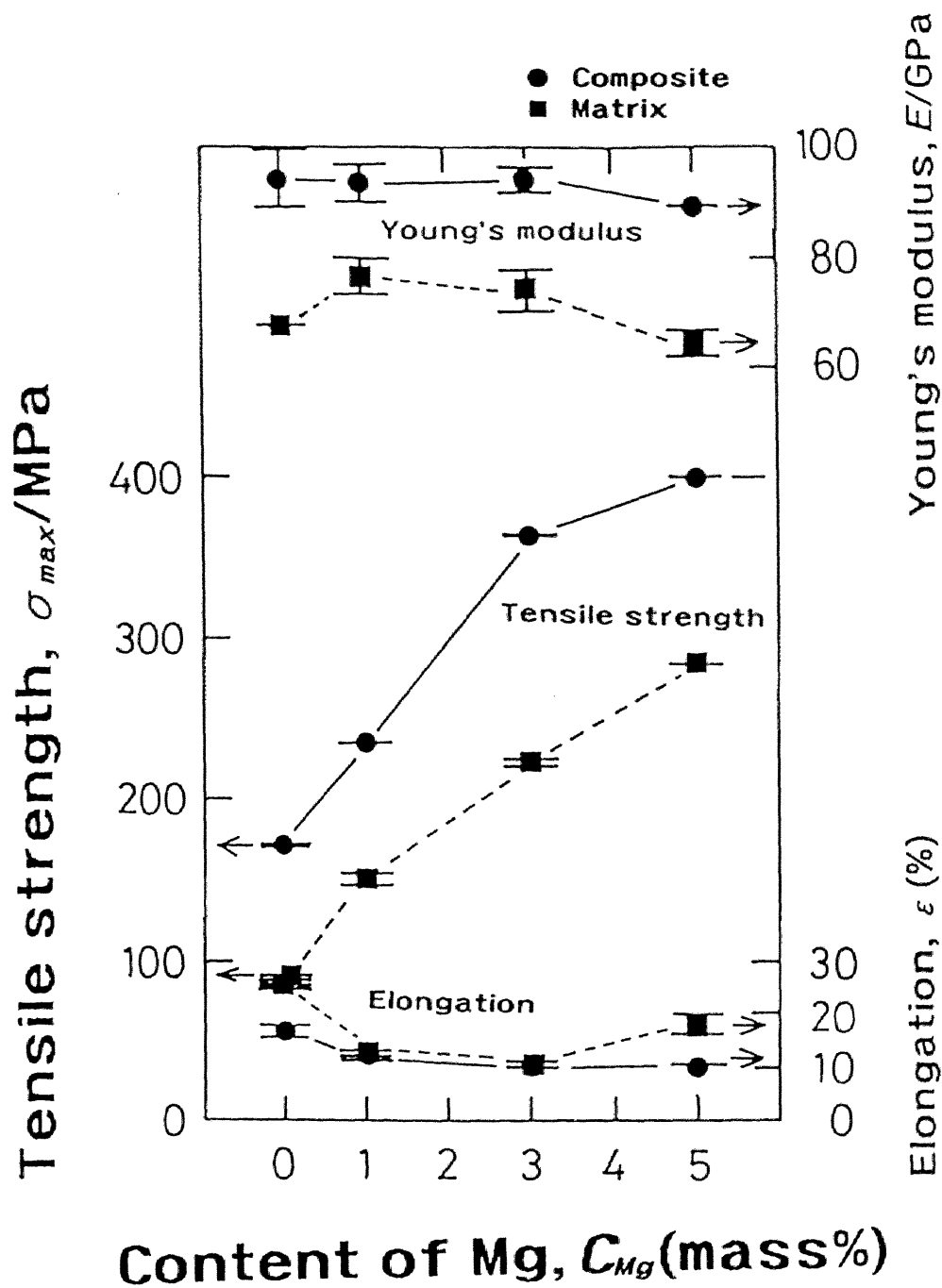


Fig. 3-5 Mechanical properties of Al-Mg alloys and TiC/Al-Mg composites.

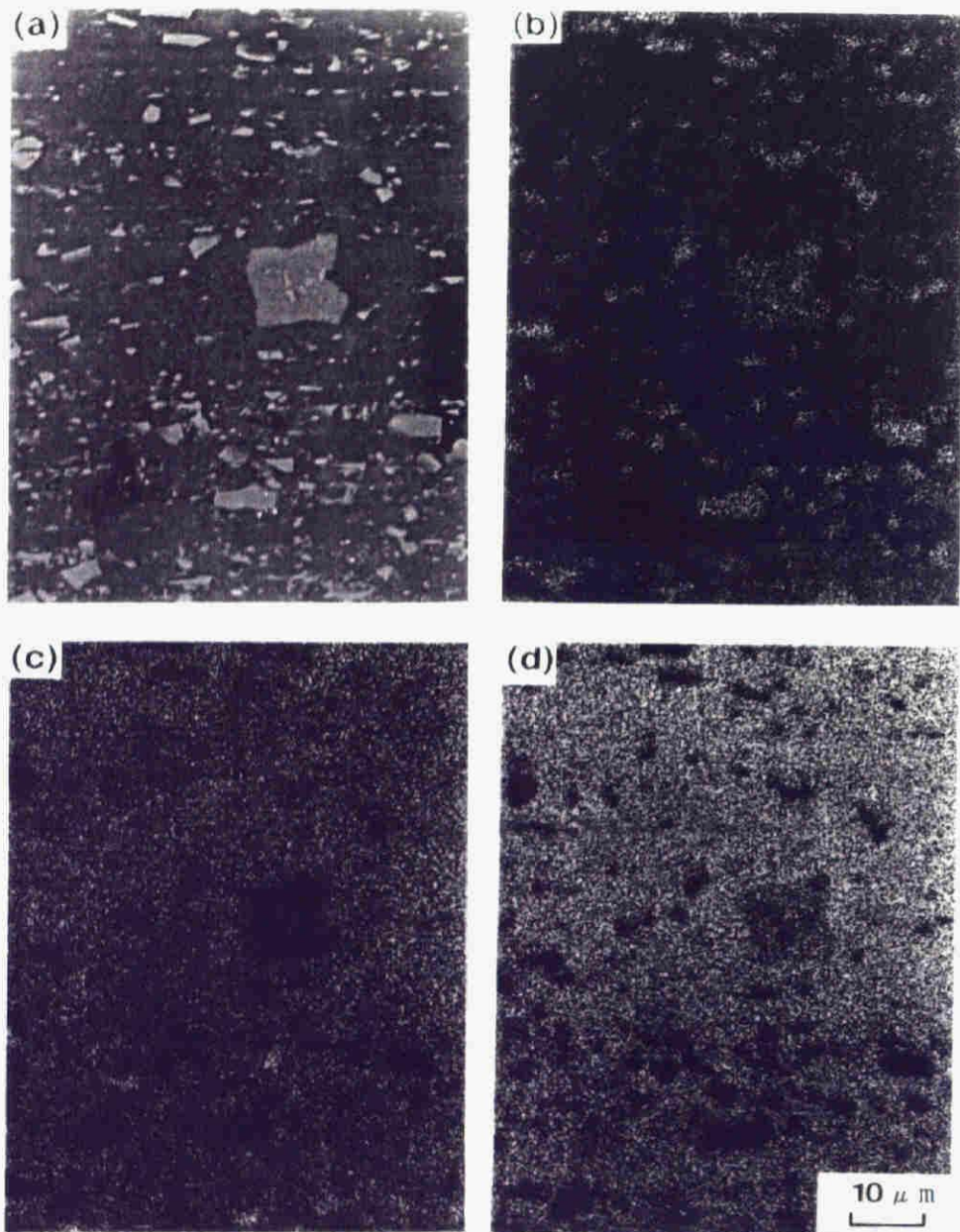


Fig. 3-6 (a) Scanning electron micrograph and X-ray images of (b) Ti, (c) Mg and (d) Al for TiC/Al-5mass%Mg composite.

によって、材料の延性が低下することが予想されるが、この析出量は純アルミニウムをマトリックスとして使用した場合と比較して、著しく増加しているわけではない。

ここで、良好な特性を示した Al-5mass%Mg マトリックス系試料において、粒子の体積配合率(V_f)をパラメータとしてヤング率、引張り強度、0.2%耐力を測定した結果を示す。体積配合率としては6%、12%、17%、21%としたが、 $V_f=21\%$ の試料については溶湯の粘性が高くなり、金型鋳造が困難であったため、坩堝中冷却とした。測定結果を **Fig. 3-7** に示す。ヤング率、引張り強度、0.2%耐力はそれぞれ、体積配合率の増加とともに、向上しているが、 $V_f=21\%$ のときの引張り強度は、低下している。ヤング率に関しては **Fig. 3-8** に示すように Eshelby の等価介在物法により計算した値と比較的良好一致を示す。また、伸びは、体積配合率の増加にほぼ比例的に減少している。 **Fig. 3-9** に示した各試料の SEM 像から、 $V_f=21\%$ の試料の分散状態が不均一になっていることが明らかである。このような粒子のクラスターは、破壊の起点になりやすく、強度低下の一要因となる。また、粒子のクラスターは、 $V_f=21\%$ の試料は坩堝中冷却であったため TiC 粒子がアルミニウム結晶粒から押し出されて形成されたものである[19-20]。

3.4.2.3 Al-Cu, Al-Cu-Mg 系合金への TiC 粒子分散の効果

マトリックスとして Al-Si 合金および Al-Mg 合金を使用した場合には TiC 粒子分散により強度、ヤング率ともに上昇することが明らかとなった。次に、析出硬化型合金である Al-Cu 合金および Al-Cu-Mg 合金をマトリックスとして、セラミックス粒子分散による機械的性質の向上が現れるか否かを測定した。Al-Cu 系合金は GP ゾーンまたは θ 相といわれる析出相により純アルミニウムと比較して高い弾性率、降伏応力を有するようになる。また、同時に加工硬化率も向上するので高い強度を有するようになる。しかしながら、粒子強化

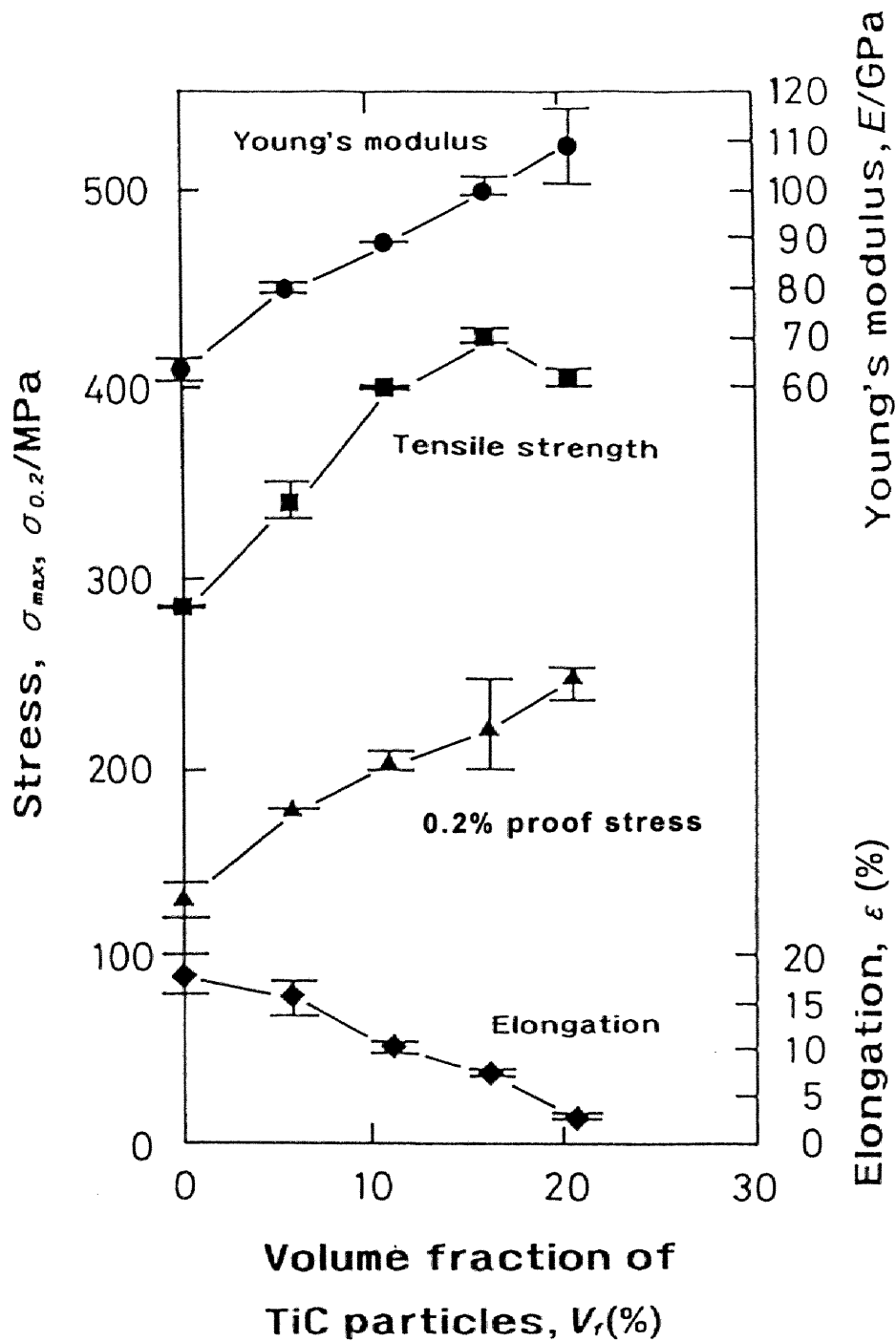


Fig. 3-7 Mechanical properties of TiC/Al-5mass%Mg composites with several volume fractions of TiC particles.

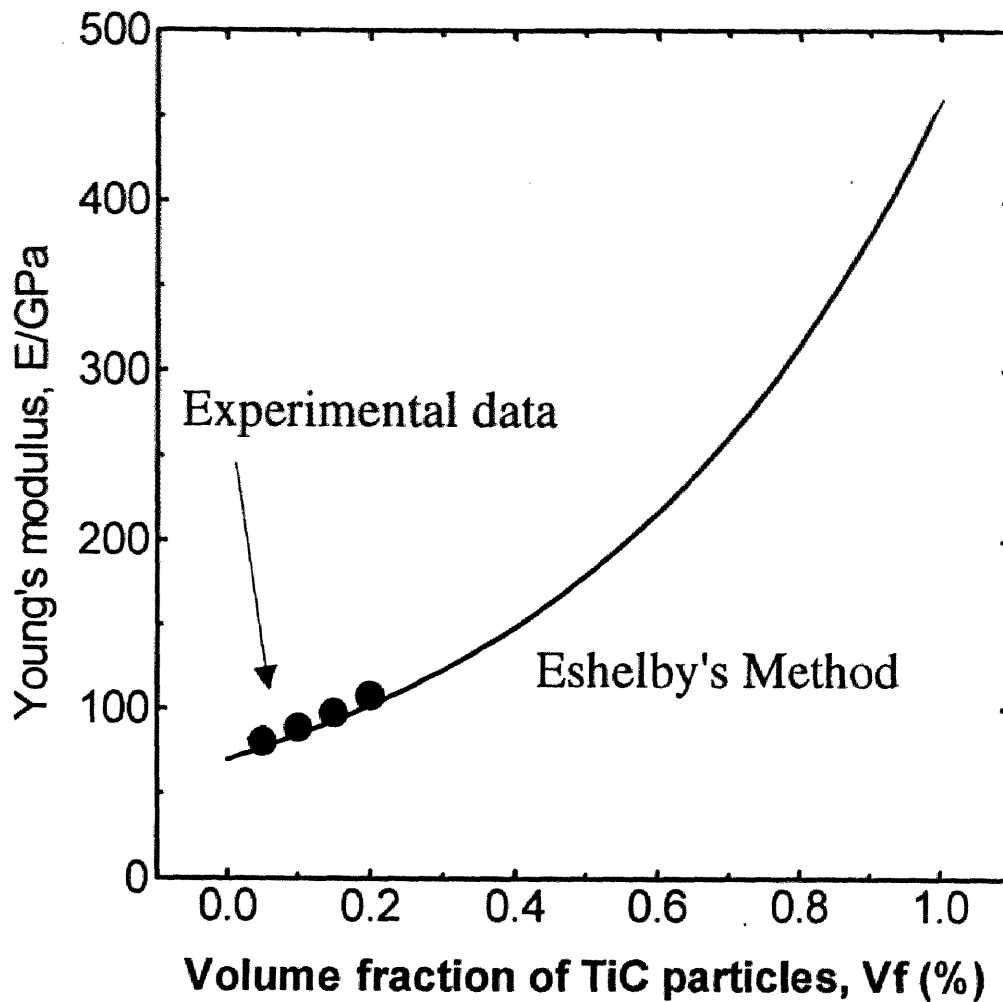


Fig. 3-8 Young's modulus of TiC/Al-5mass%Mg composites and predicted modulus calculated by Eshelby's method.

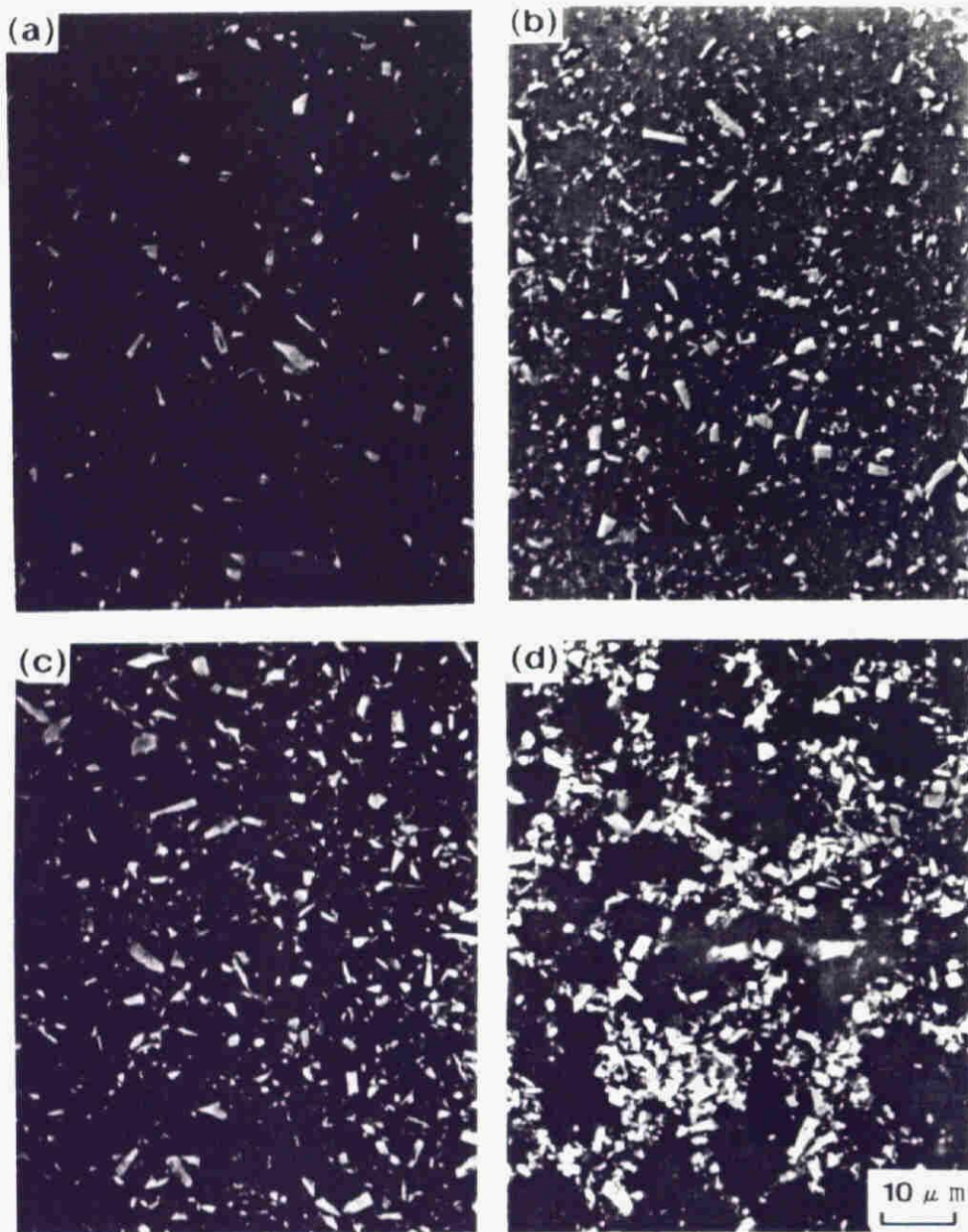


Fig. 3-9 Microstructures of TiC/Al-5mass%Mg composites. (a) V_f : 6%, (b) V_f : 12%, (c) V_f : 17% and (d) V_f : 21%.

複合材料のマトリックスとして考えた場合、析出相のもつこれらの作用は、複合材料におけるセラミックス粒子のもつ強化機構と重複しており、このような合金系をマトリックスとして用いたときにセラミックス粒子分散がどれほど有効に作用するのかを明らかにする必要がある。ただし、セラミックス粒子分散のみが有する特徴としては、

1. 熱膨張係数の相違による冷却時の転位の導入
2. セラミックス粒子の高い弾性率による弾性率の向上

の二点を挙げるができる。これらの点をふまえて Al-Cu 系合金における TiC 粒子の分散効果を測定した結果について記す。各銅濃度の Al-Cu 合金をマトリックスとして複合材料の機械的性質を測定した結果を **Fig. 3-10** に示す。それによれば、銅の添加量を増し、マトリックスの強度を向上させるほど、それに対する複合材料の強化の度合いは鈍くなる。ただし、ヤング率に関しては、銅の添加量の影響を受けず、他の系と同じく約 17~22GPa 程度の上昇を示し、Eshelby 法により計算したヤング率の上昇量(18MPa)と比較しても比較的良い一致を示す。

このように、複合則的な考え方により特性が向上するヤング率に関しては、マトリックスが析出硬化型の合金系であっても、セラミックス粒子分散により上昇する。しかしながら、強度に関しては、銅添加量の増加に伴い、その上昇量は減少した。

次に、Al-Cu 系合金と同様に、Al-Cu-Mg 系マトリックスを用いマグネシウム添加量の影響を測定した結果を **Fig. 3-11** に示す。これは、Al-5mass%Cu を基準として、マグネシウムの添加量を、0, 0.5, 1mass%と変化させて、特性を計測した結果である。強度に及ぼす TiC 粒子分散の効果が小さいという傾向が、Al-Cu 系よりもさらに顕著になっている。マグネシウムの添加量が 1mass%になると若干であるが、強度の逆転すら認められる。

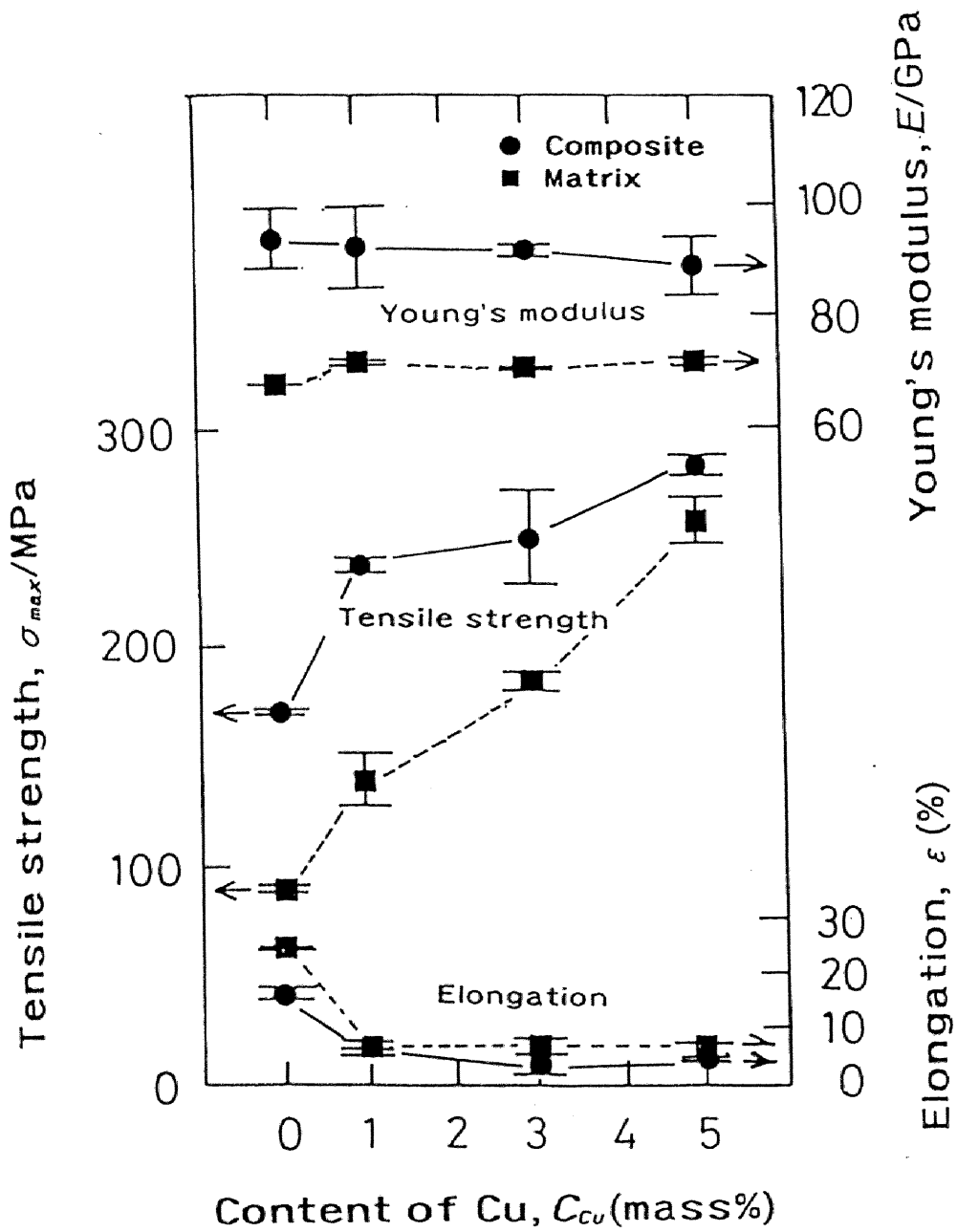


Fig. 3-10 Mechanical properties of Al-Cu alloy and TiC/Al-Cu composites.

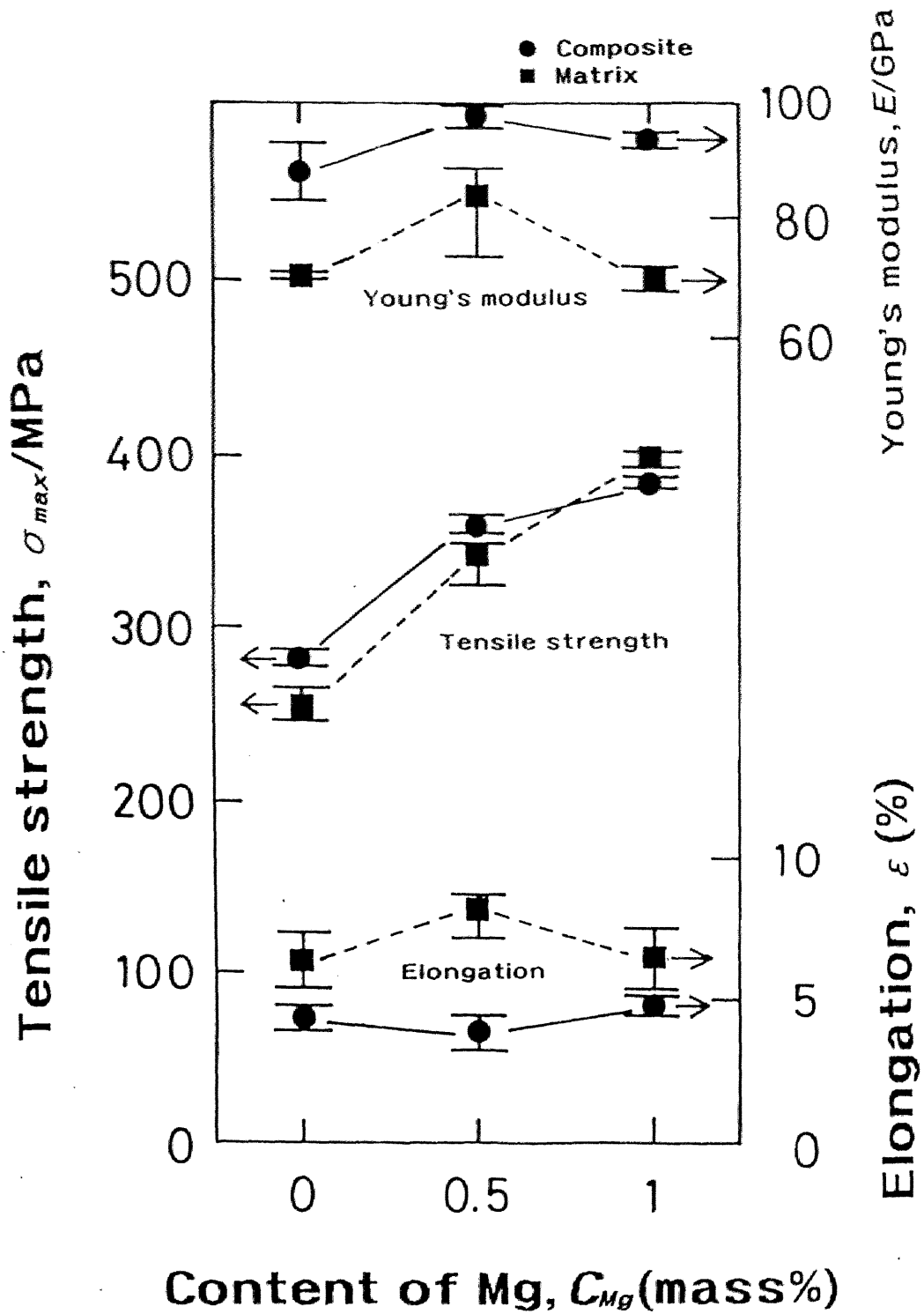


Fig. 3-11 Mechanical properties of Al-Cu-Mg alloy and TiC/Al-Cu-Mg composites.

このように Al-Cu-Mg 系合金をマトリックスとした場合には TiC 粒子分散による強度の上昇は得られなかった。この理由としては、

1. Al-Cu-Mg 系は析出効果によりマトリックス自身の強度が十分高くなっており粒子分散では強度の向上を得ることが困難であること
2. 時効析出型合金では、セラミックス粒子の存在が析出機構に強く影響を与えることも報告されており[21]、複合材におけるマトリックス強度が、同じ組成の複合化していないマトリックス単体に比べ強化が不十分であったこと

等が考えられるが、いずれも推測の域を脱していないので、原因を解明するにはさらなる研究を行うことが必要である。

3.5 結言

各種アルミニウム合金をマトリックスとして TiC 粒子分散複合材料を溶湯法により製造し、材料の機械的性質を測定して以下に示す結果を得た。

1. TiC/Al 複合材料の押し出し材は、鋳造材に比べ優れた特性を示した。鋳造材料には気孔が多く存在したが、押し出しを行うことにより気孔はほとんど消失する。
2. Al-Mg, Al-Si 系合金に TiC 粒子を分散することにより強度、ヤング率ともに向上する。また、この上昇量はマグネシウム、シリコンの添加量にはほとんど影響を受けない。
3. TiC/Al-5mass%Mg 複合材料は引張強度 400MPa、一様伸び 10%という優れた強度特性を示す。
4. TiC の配合率が 20vol%程度までは、粒子分散量の向上に伴い、ヤング率、0.2%耐力は上昇する。ただし、体積配合率が 20%程度になると溶湯の粘性が高くなり鋳造が不可能となる。その結果、るつぼ内凝固となるので凝固結晶粒が粗大化し TiC 粒子分散が不均一になり、高い強度が得られなくなる。

5. TiC/Al-Cu 系複合材料では、ヤング率は銅添加量の影響を受けないが、強度に関しては、銅添加量の増加とともに上昇量が減少する。
6. TiC/Al-Mg-Cu 系複合材料はヤング率の上昇は見られたが、引張強度においてはマトリックスと同程度であり、粒子分散による強化は見られない。

参考文献

- [1] 渡部 晶等：軽金属, 38(1988), 626.
- [2] Abis and G. Donzelli: J. Mater. Sci. Let., 7(1988), 51.
- [3] Ohri et. al. : Proc. 8th Int. Cong. Light Metals, (1986), 773.
- [4] F.Kloucek and R.F. Singer: Proc. 31st Int. SAMPE symposium, (1986), 7.
- [5] 池野 進, 多々 静夫：軽金属, 37(1987), 419.
- [6] 渡部 英雄, 斎藤 充：軽金属, 39(1989), 262.
- [7] 渡部 英雄, 斎藤 充：軽金属, 39(1989), 255.
- [8] 石井 篤等：第 41 回塑性加工連合講演会概要, (1990), 495.
- [9] Orowan: Int. Synp. on Stress in Metals and Alloys, London, (1948), 451.
- [10] Eshelby: Proc. Roy. Soc., 241(1957), 376.
- [11] Eshelby: Proc. Roy. Soc., A252(1959), 561.
- [12] B.Paul: Trans. AIME, 219(1960), 36.
- [13] Hashin and Strikman: J. Mech. Phys. SOLid, 10(1962), 235.
- [14] J.D. Eshelby: Proc. Roy. Soc., London, 241A, (1957), 376.
- [15] 原田 雅基, 小橋 真, 長 隆郎：日本金属学会誌, 54(1990), 1382.
- [16] 小橋 真, 長 隆郎：日本金属学会誌, 54(1990), 76.
- [17] 神尾 彰彦編：アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会(1991), 266.
- [18] 尾崎 良平等：金属材料基礎学, 朝倉書店(1978), 140.
- [19] Stefanescu et. al.: Metallurgical Transactions A, 19A(1988), 2847.
- [20] 小橋 真, 堀部 泰隆, 長 隆郎：日本金属学会誌, 54(1990), 933.
- [21] Vaidya et. al.: J. Mater. Sci., 29(1944), 2944

第4章

含浸 *in situ* 合成法による $\text{TiB}_2, \text{AlN}/\text{Al}$ 複合材料の製造プロセス解析および硬度特性

4.1 緒言

溶湯鍛造プロセスによるアルミニウム基複合材料の製造では、溶湯は加えられた荷重によって、溶湯の粘性、毛細管力などの抵抗を越えて短時間に強化相プリフォーム中へ浸透する。したがって、比較的反応が生じやすい系や濡れ性が悪い系においても材料の複合化が可能となる[1].

一方、このような加圧浸透とは対称的に燃焼合成的な反応を利用して、比較的低い圧力、もしくは無加圧で溶湯を粉末層中に浸透させる、*reactive infiltration* といわれる複合化技術の研究も始められている。例えば、D.C.Dunand 等は、熔融アルミニウムにニッケルとアルミナ(Al_2O_3)からなる混合粉末の焼結体を接触させて、ニッケルアルミナイド中に Al_2O_3 粒子を分散させることを試みた[2]。また、著者の研究室においても既に、アルミニウムカーバイド(Al_4C_3)、チタンおよびアルミニウム間の反応を利用して含浸 *in situ* 合成法によりチタンカーバイド(TiC)粒子分散アルミニウム複合材料を製造できることを報告している[3]。この方法の特徴として、加熱だけで材料の複合化が可能であること、強化相体積配合率の高い複合部が得られること、部分的複合化が可能であるといった幾つかの利点を挙げる事ができる。

ところで自発的浸透においては、毛細管力が駆動力の一つとして働くものと考えられる。一般に、多孔質圧粉体中への液相の浸透のための毛細管力 P は次式で表わされる[4].

$$P = -\frac{2\gamma_{lv} \cdot \cos\theta}{r_h} \quad (4-1)$$

ここで、 γ_{lv} , θ はそれぞれ液相の表面張力および接触角を示す。 r_h は hydraulic 半径といわれるものであり、次式で定義される。

$$r_h = \frac{\text{毛細管中に浸透した液相の体積}}{\text{毛細管中の固液界面の面積}} \quad (4-2)$$

$$= \frac{d \cdot \varepsilon}{6 \cdot \lambda \cdot (1 - \varepsilon)}$$

ただし、 d :粒子の平均粒径、 ε :粉末相の空隙率、 λ :形状係数である。(1)式によれば毛細管力 P は、 $\theta=90^\circ$ を境にして浸透を促進するか、あるいはこれを妨げるか、その効果を分ける。すなわち、固液間の接触角が小さい ($\theta < 90^\circ$) 系を選択すれば、毛細管力により溶湯は浸透する方向に力を受けることが明らかである。一方、熔融アルミニウムとセラミックスの組み合わせでは、多くの場合に接触角が $\theta > 90^\circ$ の範囲にあり濡れ性が悪く[5,6]、前述のように毛細管力に抗して溶湯を圧入する必要が生じる。ただし、Fujii ら[7]の報告によれば、1373K での窒化ホウ素(BN)基盤上での熔融純アルミニウムの接触角はほぼ 0° となり、BN とアルミニウムとの濡れ性は極めて良好であり、熔融アルミニウムの BN 粉末層中への自発的浸透が期待できる。しかしながら、BN はアルミニウムとの反応性が高く、熔融アルミニウムと接触すると、ほぼ完全に分解してしまう[7]。そこで本プロセスでは粉末層中にチタンを混合し、チタンボライド(TiB_2)を生成させることを試みた。そこで本研究では、まず BN とチタン粉末からなる混合粉末を用い、この粉末層中へ熔融アルミニウムの自発的含浸を行わせる。この時、本プロセスでは、さらに次の *in situ* 反応、



を生じさせ、生成した TiB_2 および AlN 粒子を分散するアルミニウム基複合材料の製造を試みる。

また、このプロセスの特徴を利用する実用的観点にたつて、局部的に *in situ* 反応を行わせることにより、アルミニウムに表面硬質化の機能を付与することが可能となる。例えば、ロボット用部品として使用が期待されるアルミニウム製の歯車には、表面硬質化をほどこすことが必要であり、アルミニウムの表面のみを硬質化しようという多くの試みがなされている[8,9]。しかしながら、厚さ数 mm、硬さ約 800-1000Hv 程度という特性を有する、表面硬質膜の生成は難しいようである。本研究では、自発的含浸プロセスによって、強化相を部分的に分散させることによるアルミニウム表面への硬質膜の作製も試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 無加圧含浸プロセス

本実験では、平均粒径 $10 \mu m$ の箔片状の BN 粉末および粒子状チタン($-44\mu m$)を使用した。まずチタン粉末および BN 粉末を重量比で $BN:Ti=1.04:1$ (モル比 $2:1$)となるように秤量し、V型混合器により10時間攪拌混合した。溶湯の自発的浸透とこれに続く *in situ* 反応を行わせる実験装置の概念図を **Fig. 4-1** に示す。図中に示す通り、 Al_2O_3 製タンマン管(内径 $13mm$)の下部に、BN およびチタンの混合粉末 $3.0g$ を緩やかに充填した。この時の粉末層の空隙率は 70% であった。次に、混合粉末層の上部に純アルミニウムインゴット(純度 99.99% 、重量 $15g$)を設置し、これらを黒鉛坩堝中に挿入し、アルゴンまたは窒素ガス雰囲気下で高周波誘導により加熱した。試料は室温から保持温度 ($1473K$) まで $1200s$ で昇温し、 $1473K$ で $3600s$ 保持

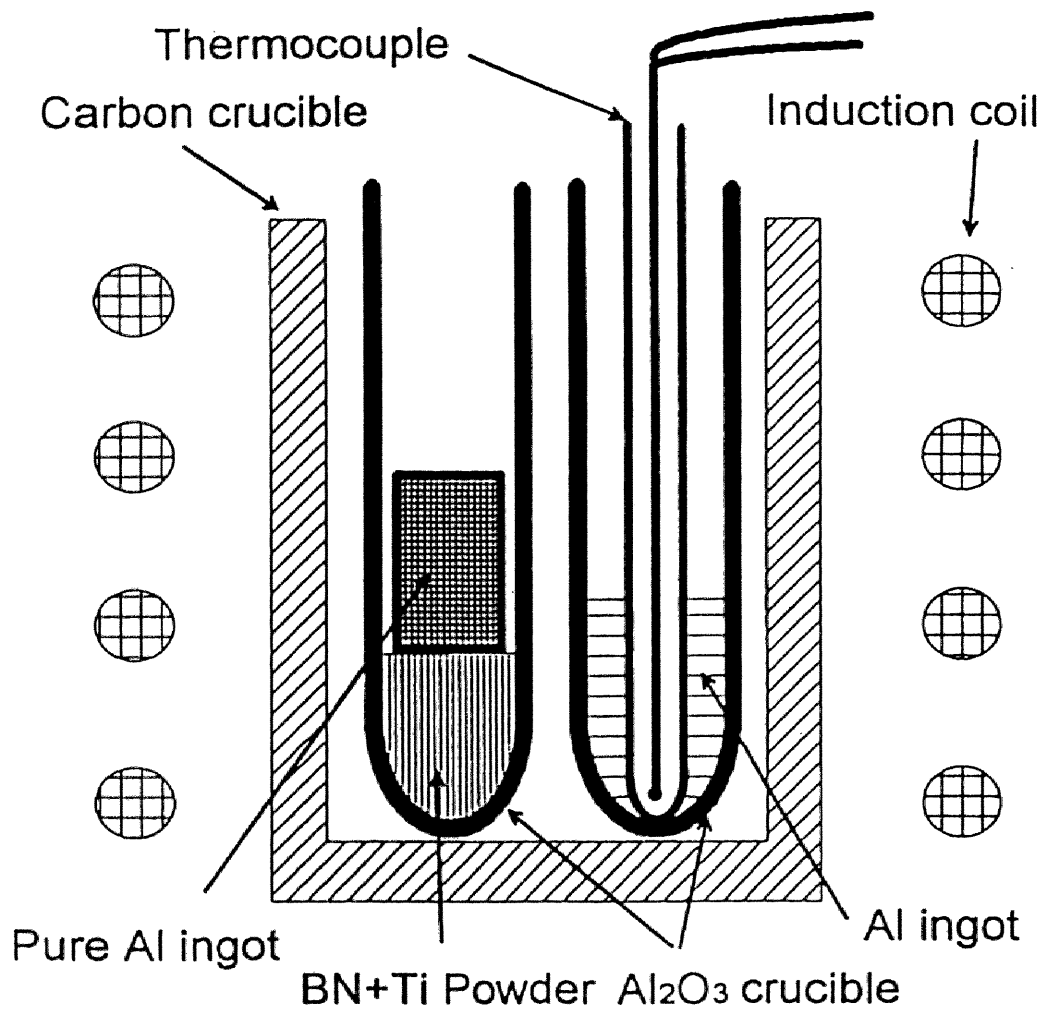


Fig. 4-1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

した。また、試料作製用坩堝以外に、アルミニウムのみを挿入した坩堝を併設し、この坩堝中のアルミニウム温度をもって試料温度とした。3600sの保持後は、試料を坩堝中で冷却・凝固させた。その後、試料を坩堝から取り出し、浸透方向に沿って切断した。断面を研磨後、走査電子顕微鏡(SEM)およびX線回折(XRD)分析装置により組織観察および反応生成物の定性分析を行った。また、マイクロビッカース硬度計を用い試料の硬度分布を測定した。

4.2.2 浸透速度の測定

含浸過程における溶湯浸透先端部の移動速度の測定は、Fig. 4-1 に示す試料作製用タンマン管側面に熔融アルミニウムの浸透方向に沿って3個の小孔をあけ、ここから熱電対をそれぞれ挿入し、浸透の先端部での発熱をとらた。この時、各熱電対の間隔を10mmとし、各熱電対の温度をチャートに記録し、発熱を検出する時間差から浸透速度を計算した。

4.2.3 示差熱分析

チタン、BN およびアルミニウムの間で生じる反応過程およびその開始温度を測定するために、示差熱分析を行った。示差熱分析には、試料として[Ti,BN,Al]のモル比が1:2:4となるように粉末を混合したもの、また、これ以外にも比較のために[Ti,Al],[Ti,BN],[Al,BN]のように2種類の原料からなる各混合粉体を作製し、これを負荷圧力1000MPaで圧粉したものをを用いた。昇温速度は10K/minとした。なお、測定はアルゴンガス雰囲気中で行った。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 組織観察

窒素ガス雰囲気中、3600s 保持により作成した試料の縦断面の模式図と光学顕微鏡写真を **Fig. 4-2** に示す。光学顕微鏡写真によれば、熔融アルミニウムは粉末層中に完全に浸透していることが明らかである。また、*in situ* 生成した粒子は溶湯全体に分散せず、混合粉末層の存在していた部分にのみ分散し、しかも気孔がほとんど見られない。同様の傾向は、アルゴンガス雰囲気中で作製した試料でも確認できた。これらの試料について複合化部分での生成物の同定を XRD 分析により行った結果、**Fig. 4-3(a)**および**(b)**に示すように、窒素、アルゴンいずれの雰囲気中で作製した試料でも *in situ* 反応により TiB_2 および AlN が生成していることが確認できる。なお、原料である混合粉末層の空隙率が 70%であることから、反応終了後は複合化されている部分の強化相(TiB_2, AlN)の体積配合率は平均 42%と計算される。また、**Fig. 4-4** に示す窒素ガス雰囲気中で作製した試料断面の SEM および EPMA 像から TiB_2 粒子は粒径数 μm の粒子状であるが、 AlN の形態は粒子状ではなく、形状は不定であることが確認できる。次に、系の温度が 1473K の保持温度に到達した後の組織の経時変化を観察した結果、**Fig. 4-5** に示すように、1473K 到達時（保持時間:0s）には Al_3Ti の大きな結晶（写真中白色部分）と BN（黒色箔片状部分）、さらには既に反応が開始していたことを示す TiB_2 （白色微細粒子部分）も見られる。その後、反応は TiB_2 が BN を取り囲むようにして進行し(**Fig. 4-6**)、1800s 保持においても Al_3Ti および未反応 BN が観察されるが、3600s 保持では、ほぼ完全に反応が終了することが明らかとなった。

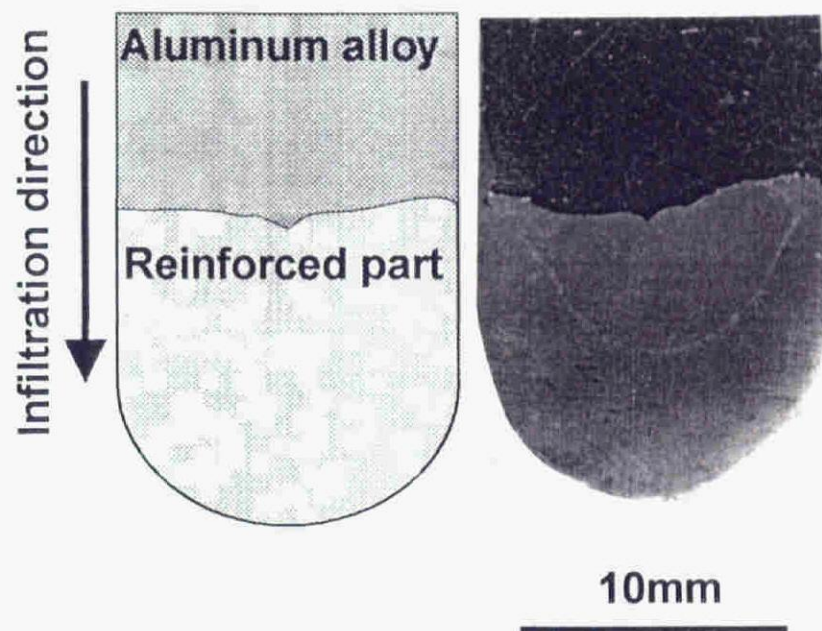


Fig. 4-2 Optical micrograph and a schematic illustration of the cross-section of the *in situ* composite.

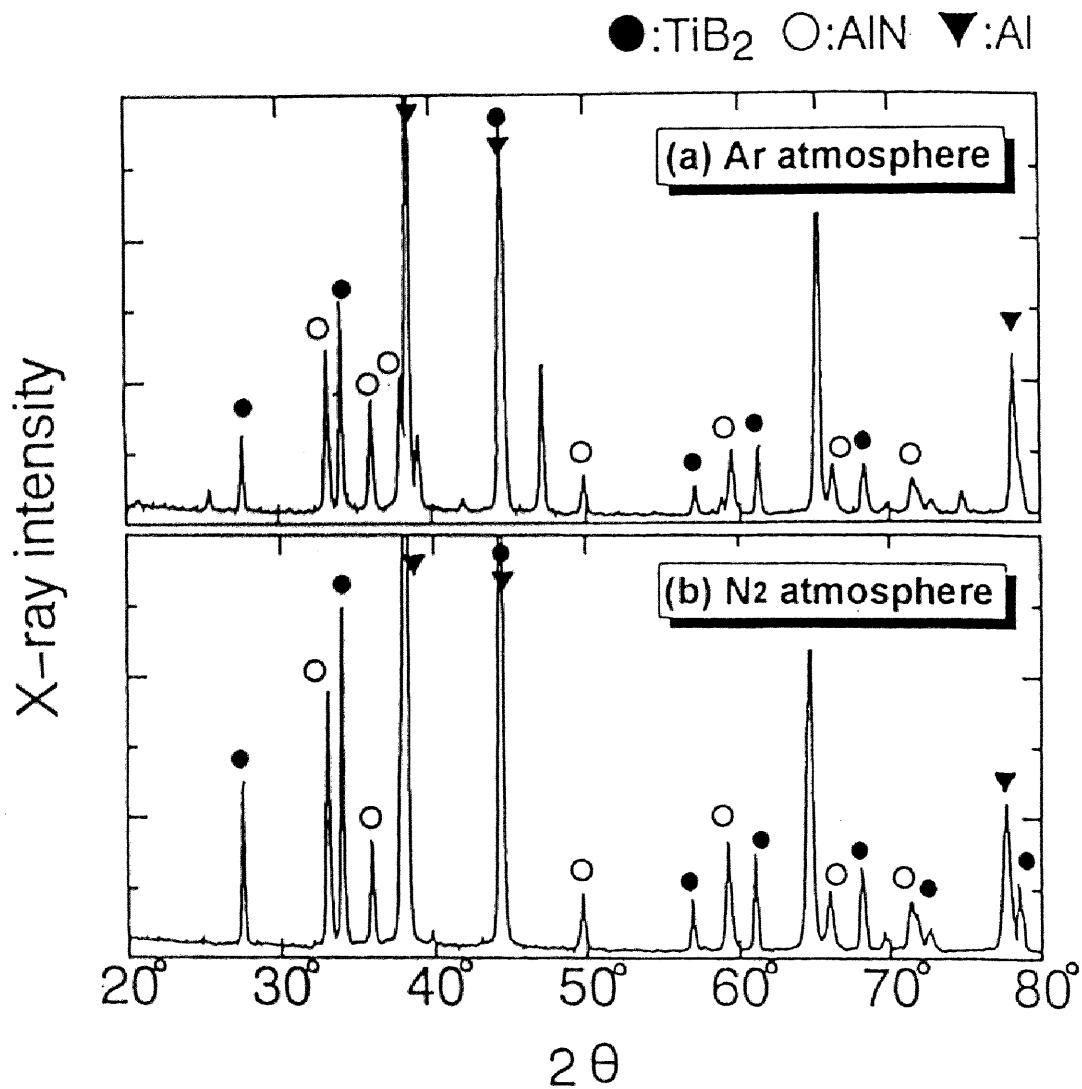


Fig. 4-3 XRD patterns of the *in situ* composite fabricated (a) in Ar gas and (b) in N₂ gas, at 1473K. (Hold time: 3600s)

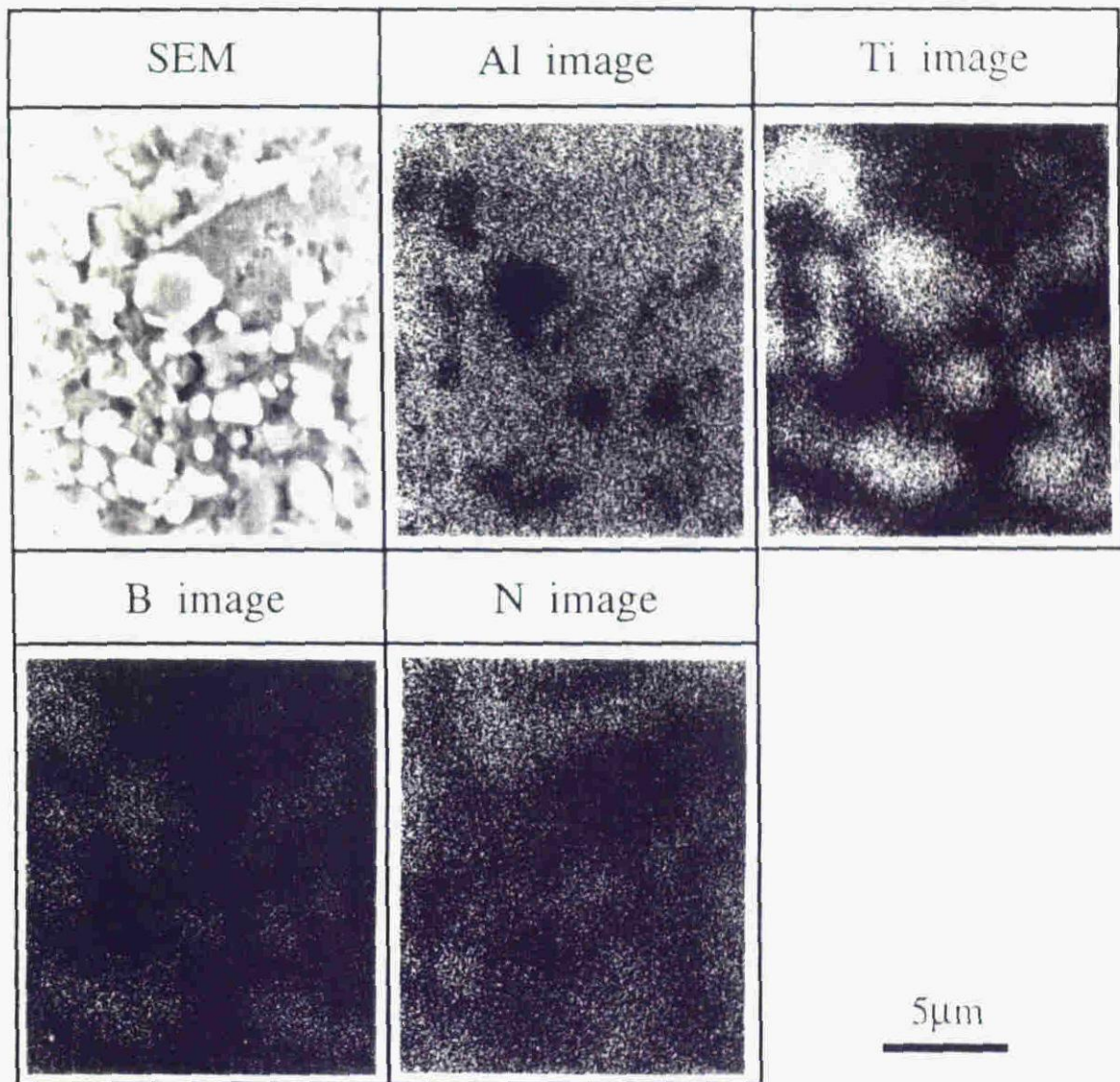


Fig. 4-4 Scanning electron micrograph and X-ray images of Al, Ti, B and N for the *in situ* composite fabricated at 1473K. (Hold time: 3600s)

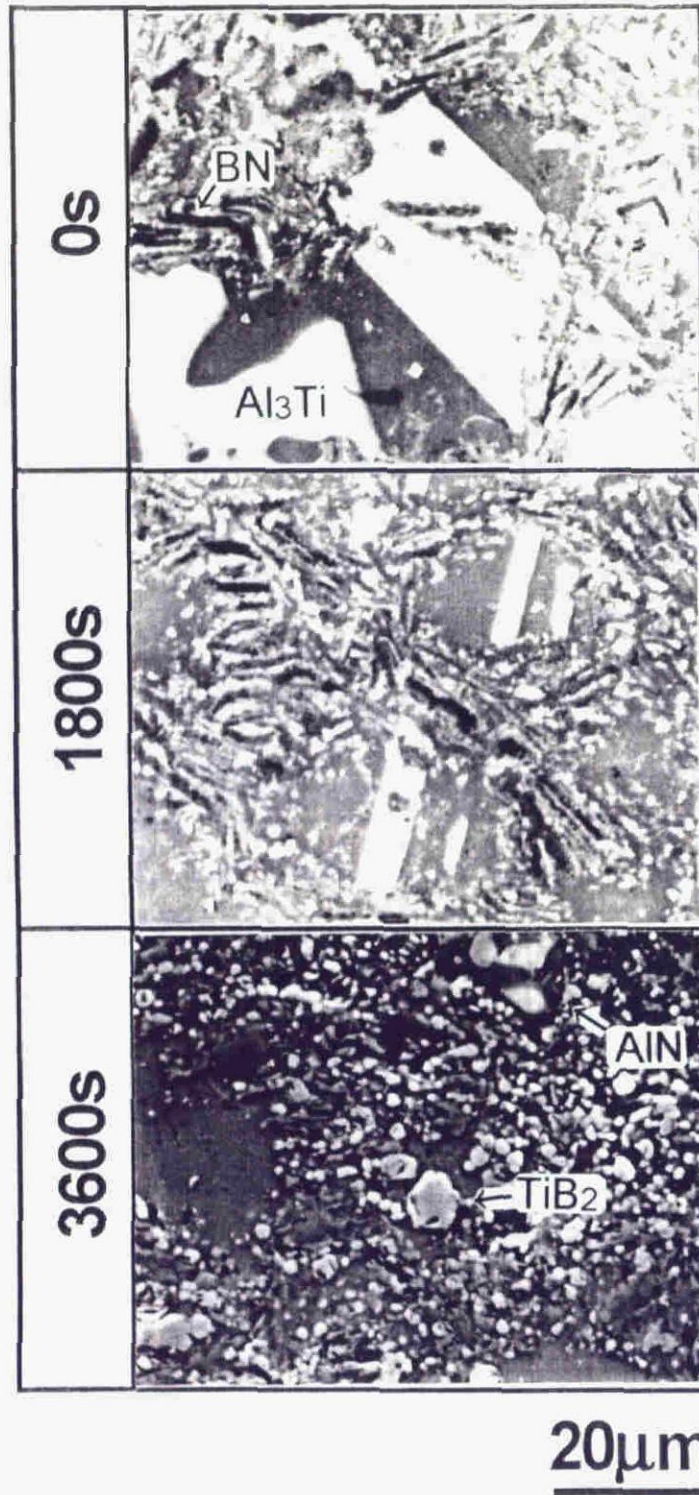
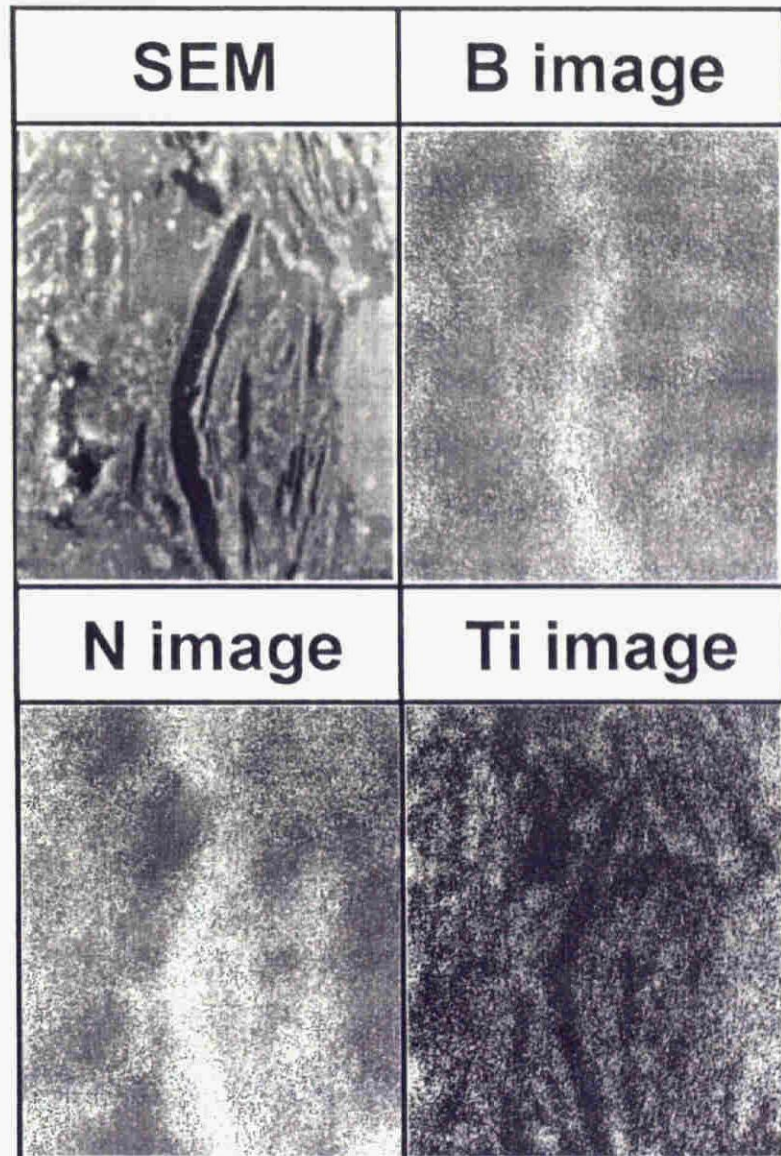


Fig. 4-5 Scanning electron micrograph of the *in situ* composites held for 0s, 1800s and 3600s at 1473K.



10 μm

Fig. 4-6 Scanning electron micrograph and X-ray images of B, N and Ti, showing the formation of TiB_2 around BN. (Hold time: 300s)

4.3.2 示差熱分析による反応過程の解析

各系について行った示差熱分析の結果を Fig. 4-7 に示す。[Al,Ti,BN]系ではアルミニウムの融点である 933K 付近に吸熱ピークがあり、その後鋭い発熱ピークが見られる。さらに、1250K 付近に緩やかな発熱ピークが検出される。まず、933K 付近の吸熱および発熱のピークは、BN を含まない[Al,Ti]系のピークとよく対応しているので、これらはアルミニウムの融解による吸熱、そしてそれに伴うチタンアルミナイド生成による発熱ピークであると思われる。反応初期における生成物は、AlTi であるか Al_3Ti であるかは明らかではないが、原料粉末中の Al:Ti のモル比が 4:1 であることから平衡に達した後は、 $Al(l)+Al_3Ti(s)$ となる。次に見られる 1250K 付近の緩やかな発熱ピークは TiB_2, AlN 生成反応に伴うものであるが、[BN,Ti],[Al,BN]のいずれの系でも、この温度付近の発熱は検出されない。[Al,BN]系では 1250K においてアルミニウムが液相となっはいるがチタンが含有されておらず、また[BN,Ti]ではチタンが存在しても、これが固相状態であることが発熱反応が生じない要因であると考えられる。すなわち、[Al,Ti,BN]系では熔融アルミニウムにチタンが溶解し、液相としてのチタンが BN の分解を促していることを示唆している。この現象は[Al,Ti,BN]系において、これら粉末のモル比を 1:1:1 として DTA 分析を行ってもチタンアルミナイド生成に伴う発熱ピークは検出されるが、生成するのは $TiAl(s)$ のみであり、液相としてのチタンが存在しないので 1250K 付近での発熱ピークが得られなかったことから確認できた。

4.3.3 浸透プロセスの解析

タンマン管中に側面から挿入した三本の熱電対（粉末層中の上部、中部、下部に挿入）で計測した溶湯中の温度の経時変化を Fig. 4-8 に示す。この結果によれば、溶湯の浸透は粉末層の温度が約 1420K に達したときに始まる。

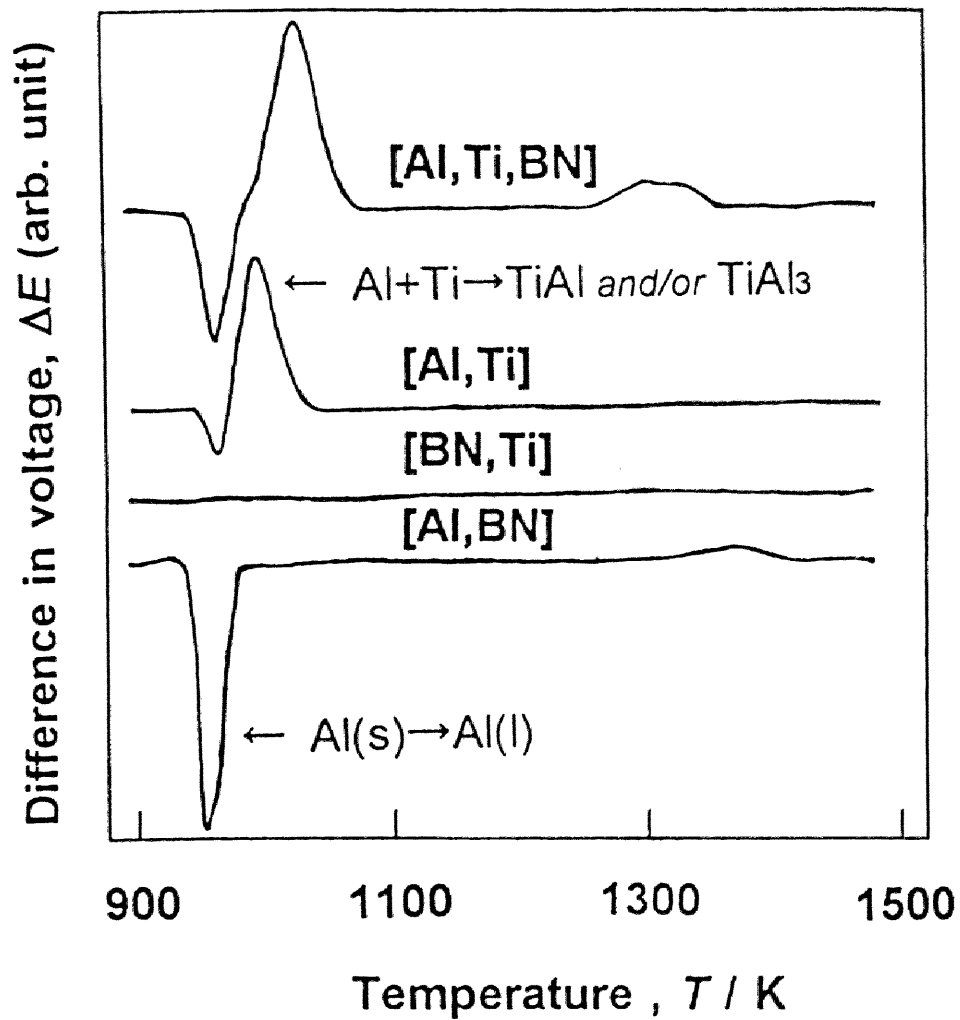


Fig. 4-7 Differential thermal analysis curves of [Al,Ti,BN], [Al,Ti], [BN,Ti] and [Al,BN] systems.

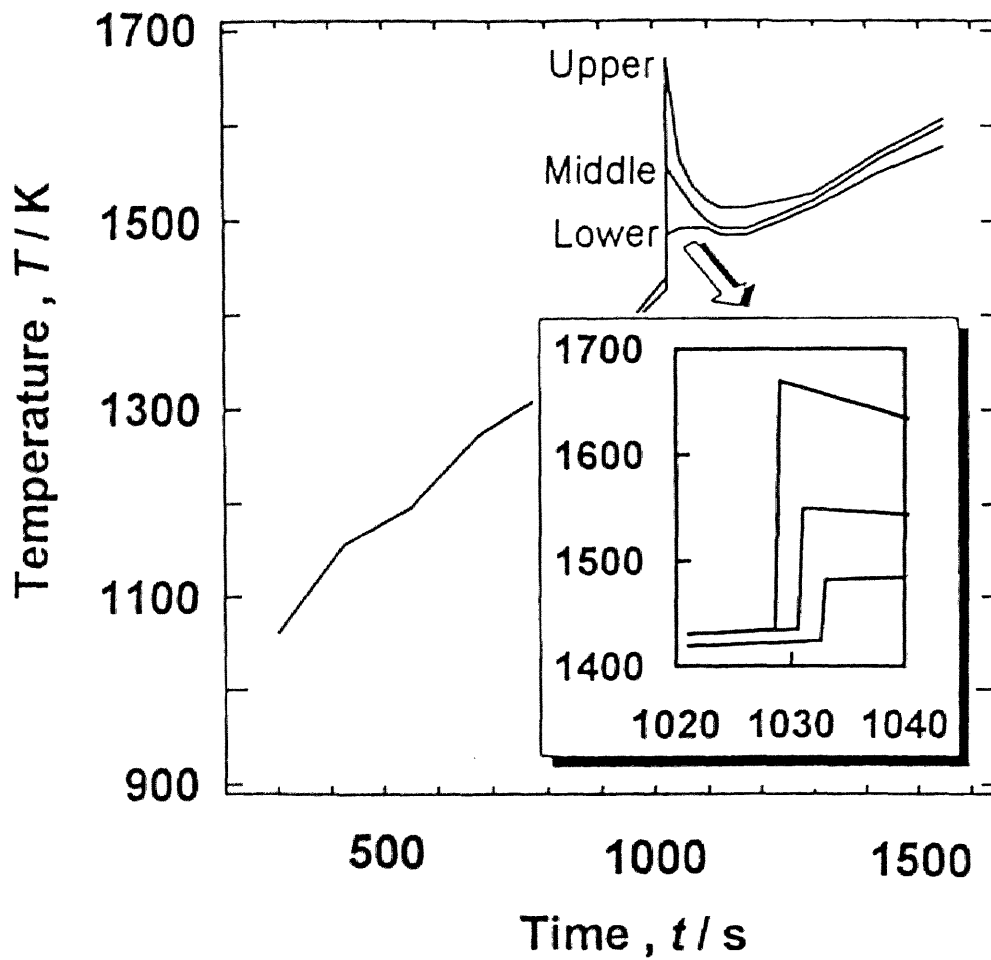


Fig. 4-8 Temperature of the powder phase in the crucible as a function of time, showing a rapid increase in temperature caused by a reaction between molten aluminum and titanium.

また、上部熱電対の測定結果は、反応熱により系の温度が最高 1670K にまで上昇することを示している。各熱電対で発熱反応が観測された時間差は、平均 2.9s であり、浸透速度は 3.4mm/s となる。また、Fig. 4-8 によれば、浸透に伴う昇温ピーク高さが、下の熱電対ほど低い。これは、おそらく浸透に伴う熔融アルミニウム中のチタン濃度の増加によるものと推測される。浸透が開始した直後では、アルミニウム中のチタン濃度が低く、そのためアルミニウムとチタンの間で活発な相互作用が生じるが、浸透が進行するに連れてアルミニウム中チタン濃度が上昇してくるので、この相互作用が徐々に不活発になることにより、浸透に伴う昇温ピークの高さが低くなると考えられる。ここで、Fig. 4-7 の DTA 分析による Al-Ti-BN 系のチタンアルミナイド生成反応の開始温度と、Fig. 4-8 の実際に熱電対で測定した浸透開始温度にはかなりの差が見られる。この原因として、第 1 には、Fig. 4-8 の測定の場合は昇温速度が速いため、ピーク温度が高温側にシフトすることが考えられる。第 2 には、示差熱分析用試料は負荷圧力 1000MPa で作製した圧粉体であり、アルミニウム粉末表面の酸化膜は破られ、新生面がチタンあるいは BN と接している。したがって、温度が各反応温度に到達すれば、敏感に反応を開始し、各ピークが正確な開始温度を示す。一方、Fig. 4-8 に示す実際の系の場合には、Ti+BN 混合粉末上に乗せたアルミニウムインゴット表面は酸化膜で覆われ、この酸化膜は高温まで維持されて混合粉末層への浸透を妨害する。しかし、さらに高温になると、やがて(1)アルミニウム蒸気の発生、(2)Al₂O₃/Al 間反応による高蒸気圧の AlO, Al₂O の生成などにより、酸化膜が破壊・低減され、一気に浸透が開始する。したがって、Fig. 4-8 の場合には、発熱ピークが高温側にシフトすることになる。

なお、示差熱分析によれば、アルミニウム溶解直後の最初の温度上昇は、チタンアルミナイド生成によるものである。このときの、平衡相を Al₃Ti とみなすと、系の構成は浸透前、浸透直後で次のように変化する

浸透前：Ti + 2BN + (3+x)Al

浸透後：Al₃Ti + 2BN + xAl

ここで、 x は Al₃Ti 生成に関与しない剰余のアルミニウムのモル数を示し、粉末層の空隙(空隙率 70vol%)を熔融アルミニウムが充填することから、 $x=4.7\text{mol}$ と計算できる。これから温度 T_0 における浸透時到達温度(T_1)が次式から求められる。

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, Al_3Ti} + 8 \int_{T_0}^{T_m} C_{P, Al} dT + 2 \int_{T_0}^{T_m} C_{P, BN} dT + \int_{T_0}^{T_m} C_{P, Al_3Ti} dT \\ + V_D \Delta H_{D, Al_3Ti} + 10 \int_{T_m}^{T_1} C_{P, Al} dT + 2 \int_{T_m}^{T_1} C_{P, BN} dT + \int_{T_m}^{T_1} C_{P, TiAl} dT = 0 \end{aligned} \quad (4-3)$$

ただし、 T_m は Al₃Ti の分解温度(1613K)、 V_D は分解する Al₃Ti の割合、 ΔH_D は Al₃Ti の分解(Al₃Ti → TiAl + 2Al)に伴うエンタルピー変化を示す。これにより、 $T_0=1420\text{K}$ の時、 V_D は 1.0 となり、系の到達温度は、1660K と計算され、実験結果と比較的良好一致を示す。なお、浸透直後には TiAl が生成すると仮定して同様の計算を行ったが、この場合も、 $T_1=1660\text{K}$ となり、同じ値が得られる。

4.3.4 生成物に対する熱力学的考察

本研究によれば、1473K で 3600 秒保持後のチタンは、BN のボロンとのみ結合して TiB₂ を生成し、TiN を生成しない。熱力学的観点に立ったとき、例えば次式の反応、



の 1500K におけるの ΔG^0 値は, -445.9kJ であり, (2)式で示した反応の ΔG^0 の値, -359.1kJ よりも負に大きい. また, チタンを液相であると考慮して,



を用いて[10], 次の反応



の 1500K での標準自由エネルギー変化 ΔG^0 を求めたが, この場合にも -47.5kJ となり, AlN よりも TiN が安定である. しかしながら, 実際に(4)式を満足するように Ti と BN をモル比 3:2 として窒素ガス雰囲気中で試料を作製し, 生成物の定性分析を行った結果, 生成物はやはり, TiB_2 と AlN のみであり, TiN は生成せず, 剰余のチタンは Al_3Ti として残存した. ところで, 1500K での(6)式の平衡定数 K_N の値は 44.9 であり[11], 次式の関係が成立する.

$$\frac{a_{\text{TiN}} \cdot a_{\text{Al}}}{a_{\text{AlN}} \cdot a_{\text{Ti}}} = 44.9 \quad (4-7)$$

ここで, AlN および TiN の活量 a_{AlN} , a_{TiN} は 1.0 であり, アルミニウムおよびチタンの活量 a_{Al} , a_{Ti} が Raoult 基準に従うと仮定すると, 次式が成立する.

$$\frac{(1 - N_{Ti})}{\gamma^0 \cdot N_{Ti}} = 44.9 \quad (4-8)$$

ただし、 N_{Ti} は溶湯中のチタンのモル分率、 γ^0 は活量係数である。ここで、L.Svendsen 等[12]による式を用いると熔融アルミニウム中でのチタンの活量係数は、 $\gamma^0 = 1.5 \times 10^{-2}$ と計算できる。いま、この値を用いて(6)式が TiN 生成の方向に進行するのに必要な溶湯中チタンモル分率 N_{Ti} を求めると、それは 0.60 以上となる。しかしながら、この値は本実験における熔融アルミニウム中チタン濃度、さらには 1500K でのアルミニウム中チタン溶解度を越えているため、このようなチタン濃度を実際に達成することはできず、したがって TiN よりも AlN を生成する傾向が強いとみなすことができる。

4.3.5 材料の硬度分布

本プロセスの含浸 *in situ* 合成法で作製した複合材料では、緒言にも記したように、高い強化相配合率において、しかも材料への部分複合化が可能である。つまり、本プロセスによりアルミニウムの表面硬質化を実現できる。そこで、溶湯の浸透方向にそって試料の硬度の分布を測定した結果を Fig. 4-9 に示す。試料の硬度は浸透の進行方向に沿って高くなり、浸透が終了する坩堝下部近くでビッカース硬度が約 700 でありアルミニウム基材料としては、極めて高い硬度を示し、傾斜硬化層が形成していることが確認できる。硬度測定を行ったそれぞれの場所における組織を観察した結果、Fig. 4-10 に示すように坩堝の底部に近づくほど、 TiB_2 , AlN が高い配合率で分散しているようすが観察できた。これは溶湯の浸透にともない、比較的粒度の小さい BN 粉末が坩堝の底部に流されてくるため、この部分での体積率が上昇したものと考えられる。このような、組織の傾斜化により表面部での硬度が高くなっ

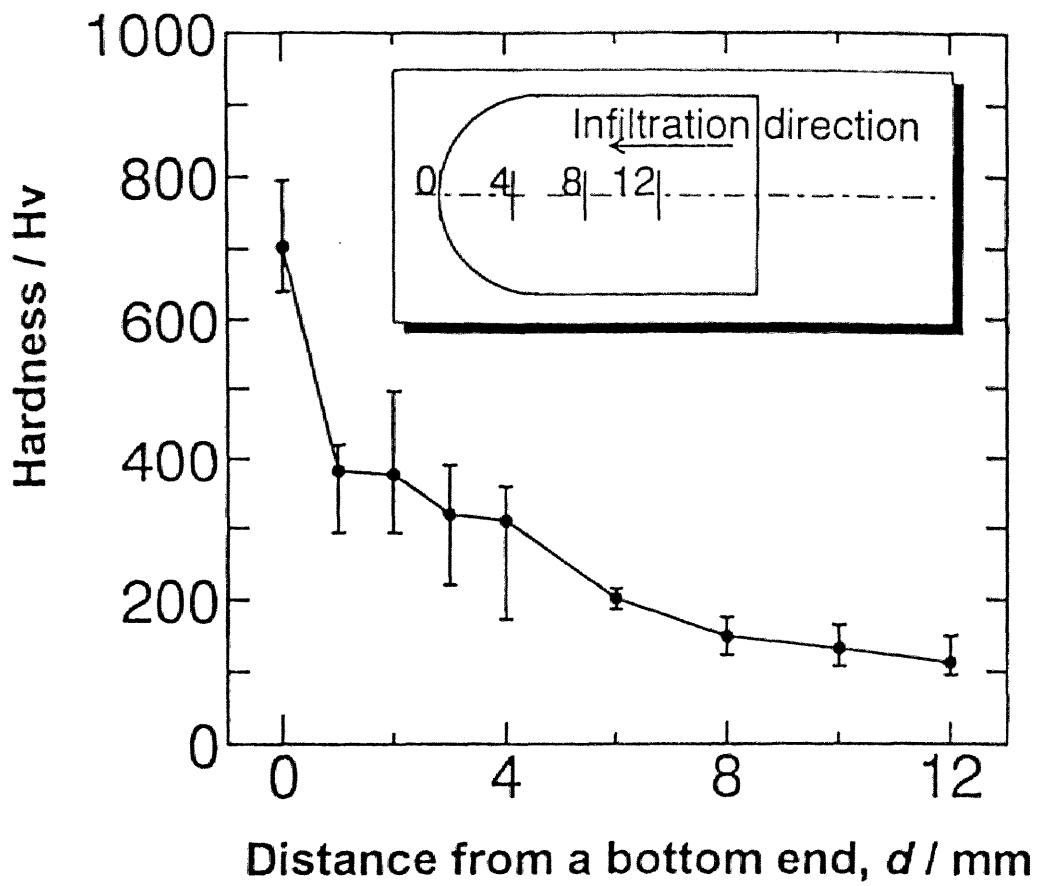


Fig. 4-9 Vickers hardness data of the *in situ* composite, showing the hardness distribution along the infiltration direction.

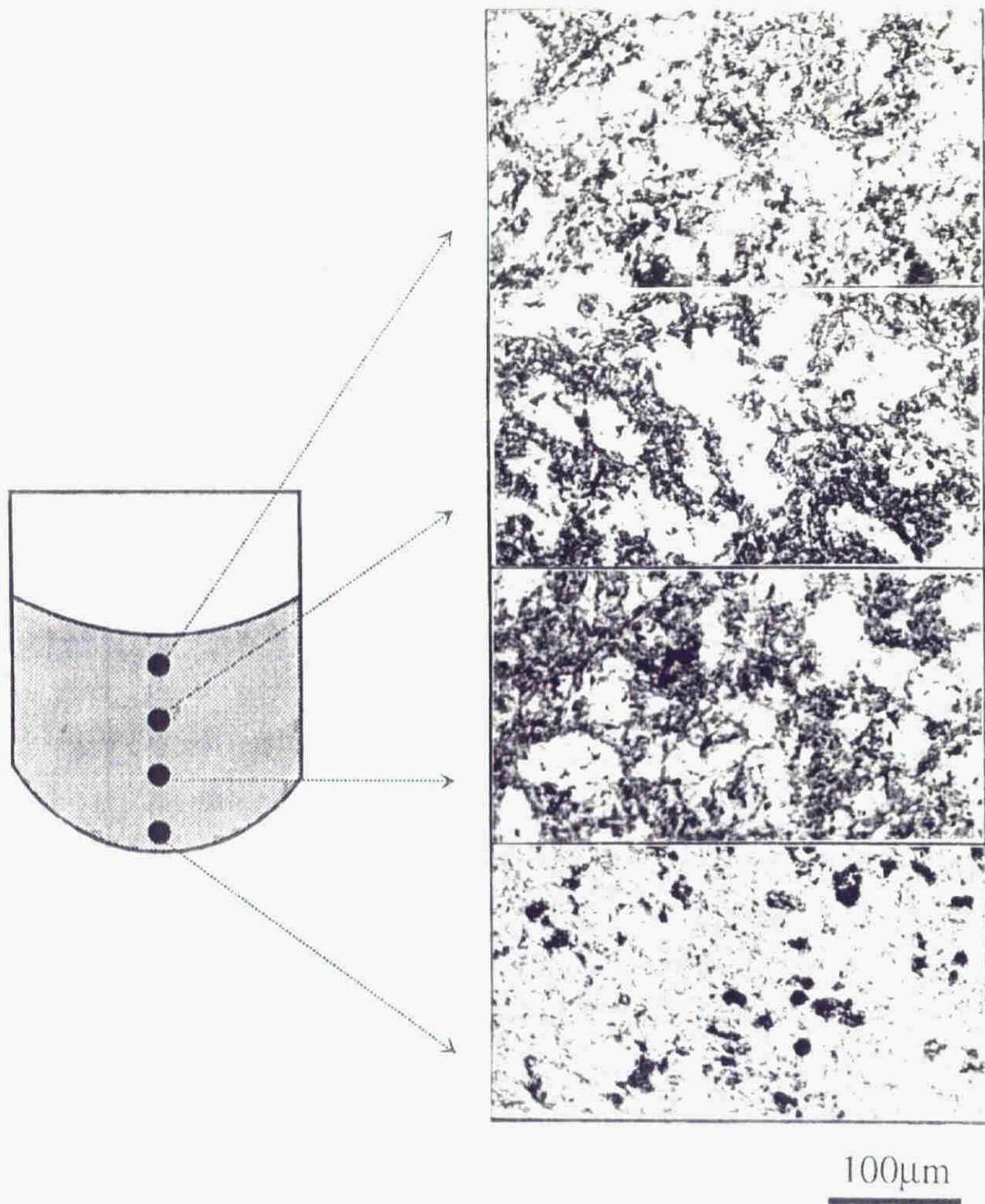


Fig. 4-10 Microstructures of the *in situ* composite showing a difference in particulate distribution along the infiltration direction.

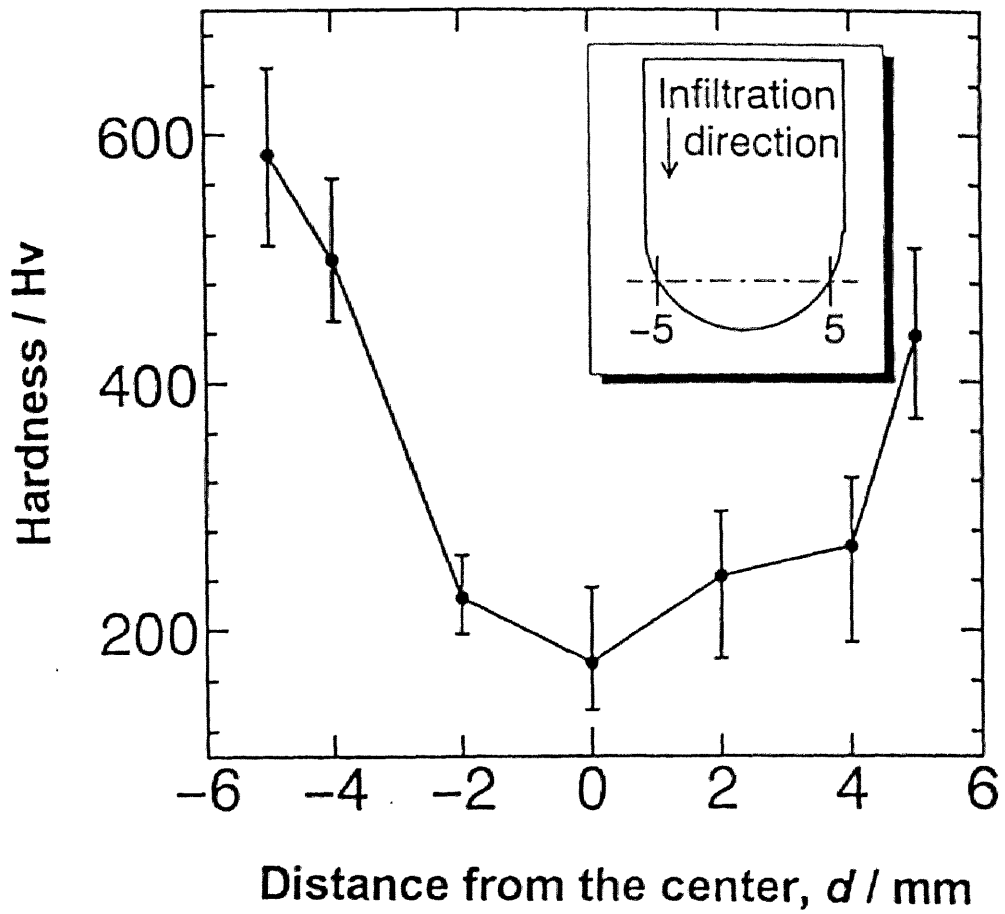


Fig. 4-11 Vickers hardness data of the *in situ* composite, showing the hardness distribution perpendicular to the infiltration direction.

たものと考えられる。また、坩堝の底部から 5mm 離れた部分で、溶湯の浸透方向と垂直方向の硬度分布を測定した結果、Fig. 4-11 に示すように、坩堝壁に近い部分での硬度が高い。この場合も、坩堝の壁面に近い部分での強化相の体積率が高いことが組織観察から確認できた。

4.4 結言

チタンおよび BN からなる混合粉末層とその上に設置した純アルミニウムをアルゴンまたは窒素ガス雰囲気中、1473K にて一定時間保持し (0~3600s) , 熔融アルミニウムを自発的に含浸させ、その後に生ずる *in situ* 反応を利用して粒子強化複合材料を製造することを試み、以下に示す結果を得た。

1. アルゴンあるいは窒素雰囲気中のいずれにおいても熔融アルミニウムは 1473K,3600s における保持によって、Ti,BN 混合粉末層中に浸透し、*in situ* 反応により原材料である BN をほぼ完全に分解し、 TiB_2 および AlN を生成する。このとき、 TiB_2 は粒径数 μm の粒子状であるが、 AlN に関しては形状、大きさともに不定である。
2. 示差熱分析を行った結果、アルミニウムの融点をすぎた直後にチタンとアルミニウム間の反応を示す鋭い発熱ピーク、1250K 付近からは TiB_2, AlN を生成すると考えられる非常にゆるやかな発熱ピークが検出された。また、原材料間の反応を開始させるためには、液相としてのチタンが必要である。
3. 本実験条件下においては、熔融アルミニウムの混合粉末層中への浸透速度は 3.4mm/s であった。
4. 得られた複合材料は、硬度に分布を持ち、表面ほど硬度が高いため傾斜機能材料への応用が考えられる。

参考文献

- [1] 例えば 福永秀春, 栗山 稔 : 日本機会学会論文集, 47C (1981), 1207.
- [2] D.C.Dunand, J.L.Sommer and A.Mortensen: Metallurgical Transactions, 24A (1993), 2161.
- [3] 中田博道, 長 隆郎, 金武直幸 : 日本金属学会誌, 58 (1994), 803.
- [4] S-Y Oh, J.A.Cornie and K.C.Russell: Ceram. Eng. Proc., 8 (1987), 912.
- [5] J.G.Li, L.Coudurier and N.Eustathopoulos: J. Mater. Sci., 24 (1989), 1109.
- [6] M.G.Nicholas et.al.: J. Mater. Sci., 25 (1990), 2679.
- [7] H.Fujii, H.Nakae and K.Okada: Acta Met. Mater., 41 (1993), 2963.
- [8] 北田正弘, 鴨下源一 : 金属材料, 15 (1975), 93.
- [9] 松田福久 : 軽金属, 40 (1990), 746.
- [10] P.Sahoo and M.J.Koczac: Mater. Sci. Engn, A144 (1991), 37.
- [11] I. Brain: Thermochemical data of pure substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1993).
- [12] L.Svendsen and A.Jarfors: Mater. Sci. Tech., 9 (1993), 948.

第5章

自発的浸透現象を利用した **Boride, Oxide** 粒子分散複合材料の製造プロセスの解析

5.1 緒言

前章では熔融アルミニウムと窒化ホウ素との濡れ性が良好であることから、BN, Ti/Al 系について自発的浸透現象および *in situ* 反応を利用して複合材料を製造するプロセスを提案した。そして、この方法により、加熱のみで複合材料が製造可能であることを明らかにした。本章でも引き続き自発的浸透を利用して複合材料を製造するプロセスを取り扱う。ただし、前章までの内容と異なる点は、本章では反応系として発熱量が多く、潜在的に大きなエネルギーを有している系を選択している点である。これにより、より低温でのプロセスが可能になると予想されるからである。Table 5-1 に室温における各種セラミックス生成のエネルギー(ΔH)を示す。それによれば酸化物系セラミックスを合成する場合、非常に高いエネルギーが放出されることが明らかである。ここでは主に TiO_2 とアルミニウムとの高い反応熱を利用し、さらに、これを制御することによって複合材料を製造することを試みる。具体的には、次に示す反応、



を利用することにより、 TiB_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 合金複合材料を *in situ* 生成することを試みる。

Table 5-1 Heat of formation of various ceramics.

Ceramics	$-\Delta H_f$ (kJ) at 298K
$1/2\text{Al}_2\text{O}_3$	845
AlN	318
$1/4\text{Al}_4\text{C}_3$	52
SiC	73
SiO ₂	911
$1/3\text{Si}_3\text{N}_4$	249
TiC	185
TiO ₂	944
TiN	338

5.2 実験方法

本研究では、**Fig.5-1** に示したフローチャートに従って試料の作製を行った。マトリックスとなる Al-10mass%Mg 合金は、純アルミニウム（純度 99.99%）と純マグネシウム（純度 99.9%）を原料として、高周波誘導炉を用いて、アルゴン雰囲気中で合金化したものを用いた。また、実験に供した粉末は、V型混合機（原料粉末：アルミナボール＝体積比 1:2）で 10 時間混合したものを用いた。TiO₂ と B の混合比は、反応式からモル比 1:2（重量比 3.7:1）とした。得られた Al-10mass%Mg 合金と混合粉末を **Fig.5-2** に示すように、内径 12mm、高さ 100mm のアルミナ製のタンマン管中に装填し、それを高周波誘導炉中で加熱した。炉内は 1torr にまで減圧後、窒素ガスを充填した。目標保持温度まで約 100K/min で昇温し、その後一定時間保持し、熔融アルミニウム合金の混合粉末層への浸透を促した。保持温度は 1273K、1373K、1473K の各温度とし、保持時間は 60 分とした。

試料観察は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて行った。また、生成物の生成形態、組成の分析は、X線マイクロアナライザーを用いた。

本研究で用いた原料インゴット、原料粉末粒径、組成に関する詳細なデータを **Table 5- 2** に示す。

5.3 実験結果

5.3.1 原料マトリックスの決定

Edward らによると、純アルミニウム溶湯は SiC 粉末層中の空隙部へは浸透しないことが報告されている。これは SiC/Al 系の接触角が 90° 以下であるにもかかわらず、溶湯の高い表面張力が妨げとなるためであると報告して

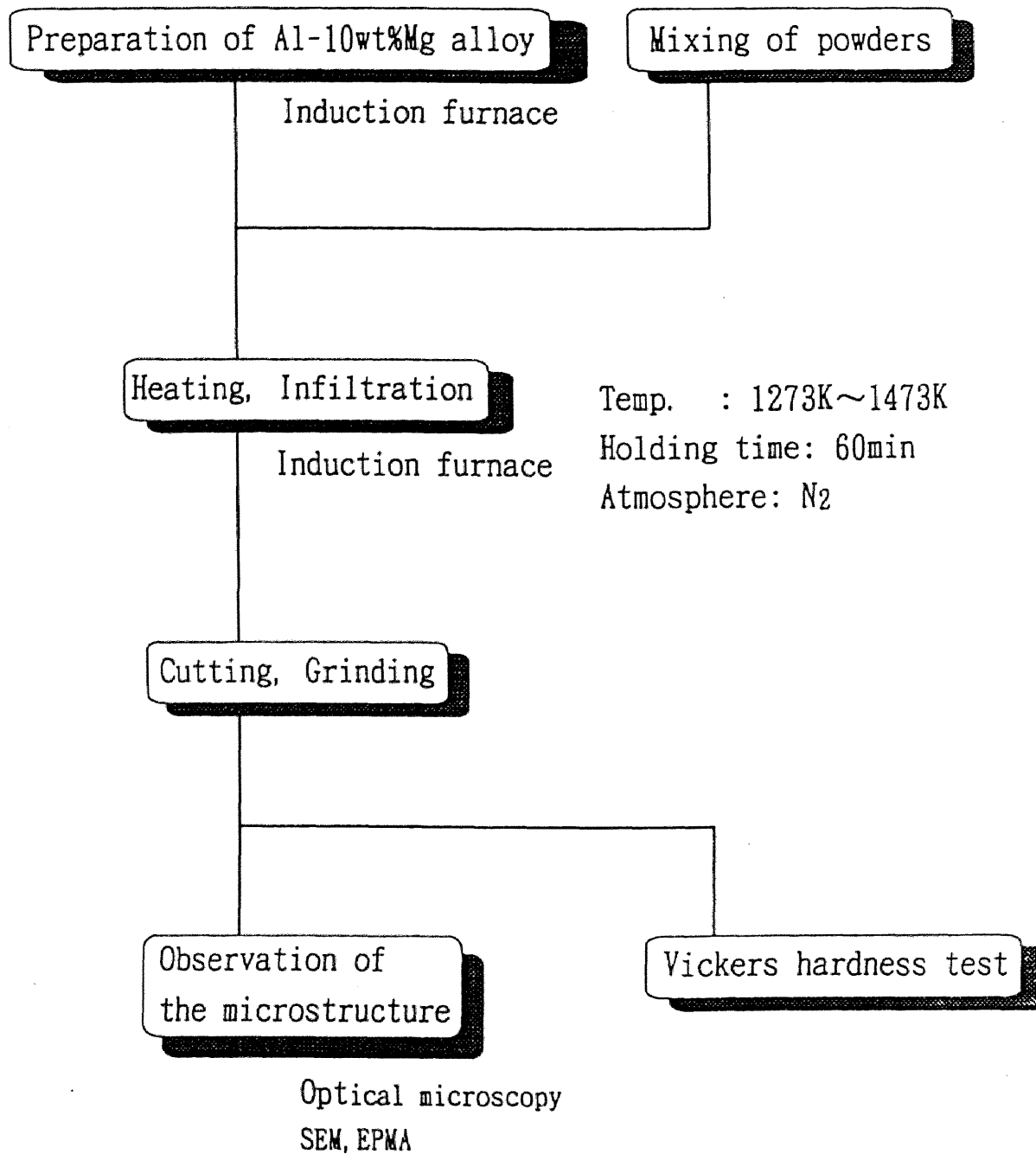


Fig. 5-1 Flow chart of the experimental procedure.

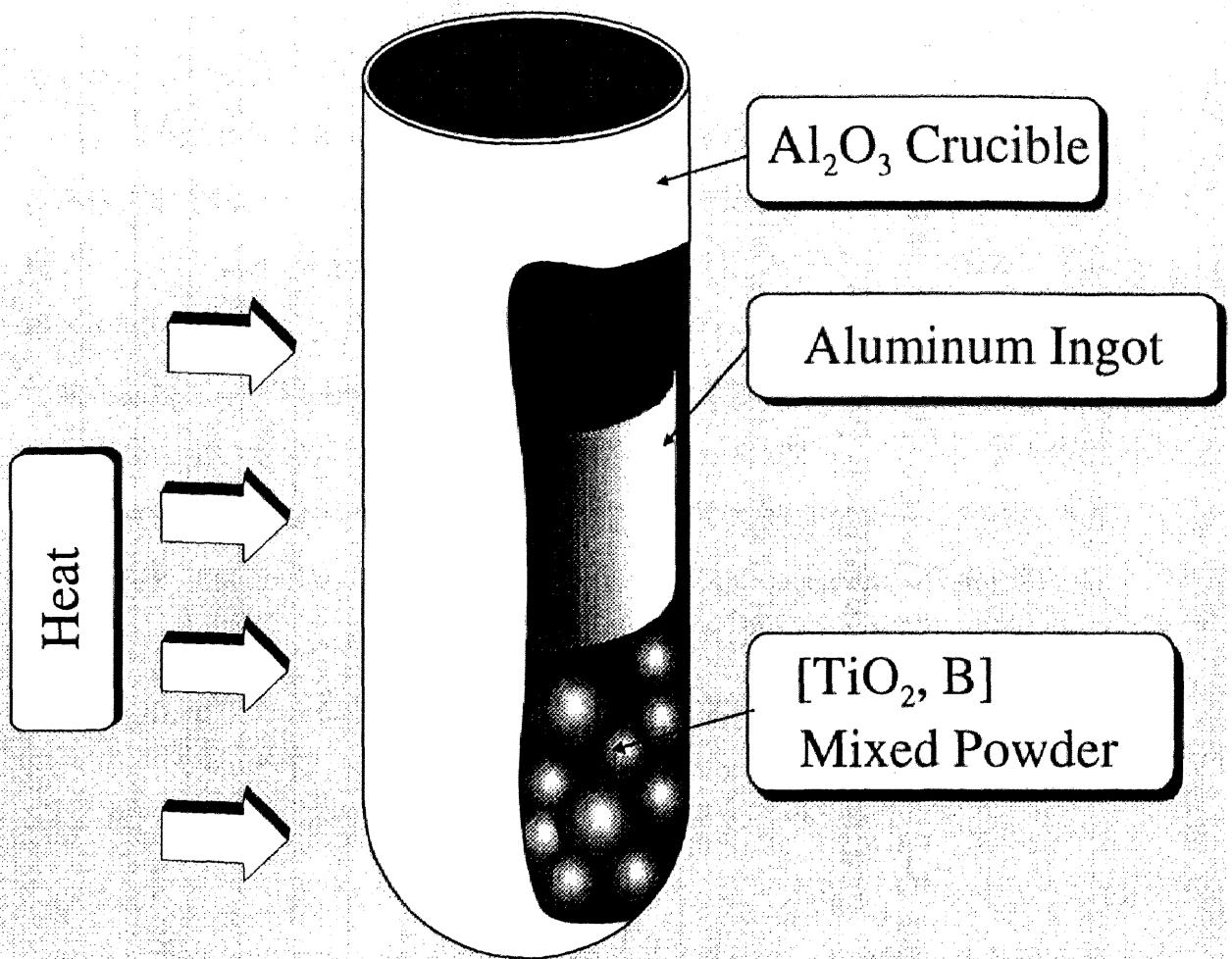


Fig. 5-2 Schematic illustration of the experimental procedure.

Table 5-2 Chemical composition of starting materials and grain size of aluminum powder.

Chemical composition of materials (mass%)

mat.	Al	Ti	Ni	Cr	Ag	Mg	Cu	Fe	Mn	Sn	Si	Ca	Zn	AlB ₁₂	B ₂ O ₃	TiO ₂	Cl	B	C	N	H	O	mesh	other data			
ingot	Al	99.99					0.001	0.003			0.005																
	Mg	0.003		<0.001		99.97	0.001	0.003	0.003		0.010		0.009														
	Al-Ti	94.75	5.04						0.14		0.07																
powder	B ₂ O ₃	0.01				0.001	0.005	<0.01			0.01	0.005			99.9									-200	amorphous		
	TiO ₂	0.01				0.003					0.007					99.9									-325	anatase	
	Ti		>99.1			0.010		0.019	0.001		<0.010							0.030		0.012	0.007	0.013	0.41		-350	PMP-350	
	B	0.03				0.005	0.01	0.1	0.05		0.12	0.08							99.5						-100	hexagonal	
	AlB ₁₂					0.09	0.01	0.08	0.17		0.40	0.08		99											-200		
	Cu	0.001		<0.001	<0.01		99	0.002		0.01				0.12												-325	
	Al	99.83							0.15			0.02														see Table 2	

Grain size of aluminum powder

Grain size	+149 μ	+105 μ	+74 μ	+63 μ	+44 μ	-44 μ
(%)	-	3.4	10.4	7.6	13.0	65.6

いる[1]. 一方, Al-Mg 合金溶湯の浸透は確認されている. また, McCoy 等 [2]は, コンポキャスト法による TiB_2 粒子強化アルミニウム複合材料製造に関する実験で, 臨界濃度 (2~3mass%Mg) 以上のマグネシウム添加によって表面張力が減少し, さらに, 界面反応が誘発されることにより複合化が容易になることを報告している. また, Oh[3]等も, 加圧浸透法を用いて SiC, B_4C /Al-Mg 系の溶湯の浸透に関して, マグネシウムの添加により界面反応を促進し, 浸透性が向上したと報告している.

以上の点を考慮して, 本実験でも 1473K, 窒素雰囲気中で 3600s 保持を行い浸透実験を行った. 混合粉末層上部に設置する原料マトリックスとしては, 純アルミニウムと Al-10mass%Mg を用いて比較し, マグネシウム添加による浸透の可否を検討した. その結果, 純アルミニウムを原料マトリックスとした場合には, 本実験条件ではほとんど浸透が生じなかったが Al-10mass%Mg 合金溶湯を用いた場合には完全な浸透が生じた. すなわちマグネシウムの添加により混合粉末層への溶湯の浸透が生じやすくなることを示している. よって今後の実験では原料マトリックスとしては Al-10mass%Mg 合金を用いることにした. ただし, この場合 *in situ* 反応により生成する物質は Al_2O_3 ではなく $MgAl_2O_4$ であることに注意しなくてはならない.

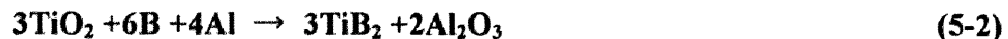
5.3.2 炉内の雰囲気の設定

無加圧浸透に関する研究[4-6]では, 雰囲気を窒素ガスに置換して浸透を行っている. また, BN, Ti 系の粉末層へのアルミニウム溶湯の浸透は窒素雰囲気のほか, アルゴン雰囲気, 減圧下でも確認していることから, 本研究でもこれらの雰囲気をもちいて, それぞれの試料の浸透状況を観察した. その結果, 窒素雰囲気中では溶湯の浸透は完了したが, アルゴン雰囲気中および減圧下(1torr Ar)では溶湯の浸透は見られなかった. McCoy[2]等は, コンポキャスト法を用いての TiB_2 /Al-Mg 系の複合化実験で, 雰囲気として窒素ガスを使

用した場合、アルゴンガス雰囲気の場合と比較してポアの少ない複合材料を得ており、窒素が熔融アルミニウムに対して表面活性であるためと報告している。また、Aghajanian 等も、アルミニウム溶湯へのマグネシウムの添加と窒素ガス雰囲気の併用により、アルミナ粒子圧粉体へ熔融アルミニウムが自発的に浸透することを報告している[4]。

5.3.3 銅粉末添加による断熱燃焼温度の制御

緒言でも示したように本研究で取り扱う系は高い反応熱を放出し、これを利用・制御しながら複合材料を製造するというものである。そこでまず、反応熱による系の温度上昇量を計算する。生成エンタルピーがすべて生成物の温度上昇に費やされたと仮定して断熱燃焼温度 (Adiabatic Temperature, T_{ad}) を計算した結果を **Fig.5-3** に示す。Fig.5-3 より、



の反応系の断熱燃焼温度は 3193K となる。このように系の温度上昇は、粉末層とマトリックス溶湯の濡れ性を向上し、溶湯の浸透を容易にするという利点があるが、あまりにも高温であるので Fig.5-3 に示すように、生成した Al_2O_3 粒子 (融点 2327K)、及び TiB_2 粒子 (融点 3193K) が熔融することが予想される。特に Al_2O_3 粒子に関しては **Fig.5-4** に示すように、熔融・凝集しそのまま凝固した組織を観察できる (実際にはマトリックスが Al-Mg 合金のため融点 2408K の MgAl_2O_4 が生成している)。これは微細粒子分散を妨げると同時に浸透経路において溶湯流れの障害になることでもあるので系の断熱燃焼温度を低下させる必要がある。このような場合一般に、混合粉末中に反応熱を吸収することを目的とした材料を添加し、断熱燃焼温度を低下させることが試みられる。そこで、ここでは、融点が 1358K の銅粉末 (Table 5-2

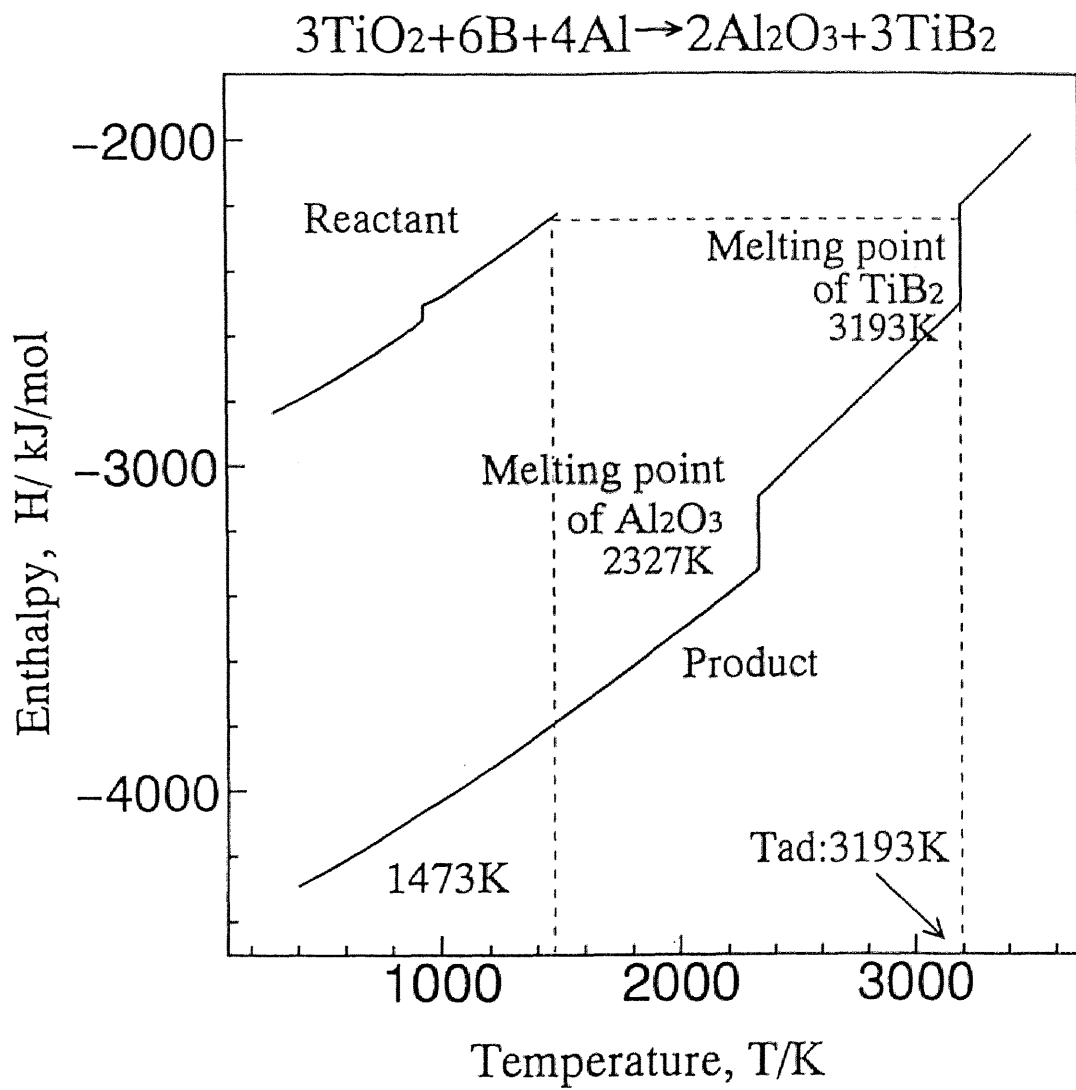


Fig. 5-3 Enthalpy data of the reactant and the product as a function of temperature.

TiO₂,B/Al-10Mg system

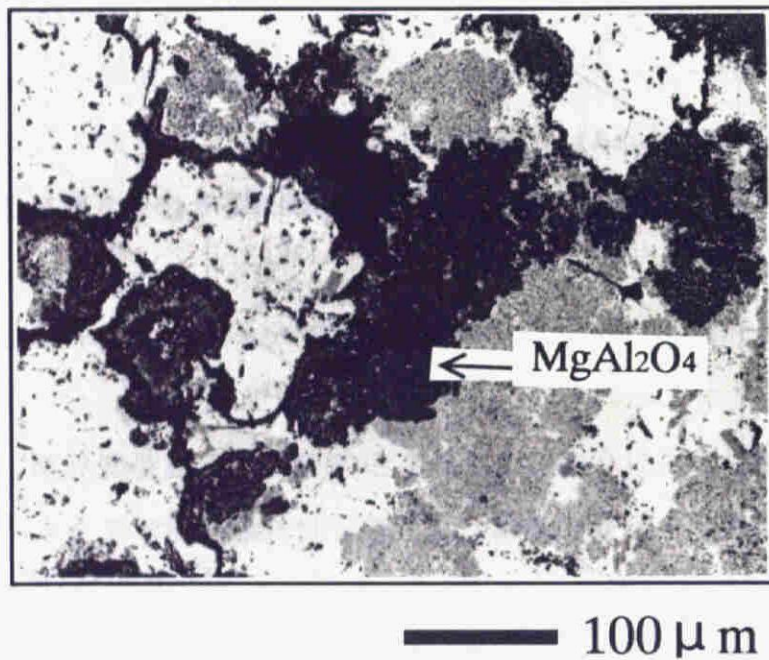


Fig. 5-4 Microstructure of the *in situ* composite, showing clusters of MgAl₂O₄.

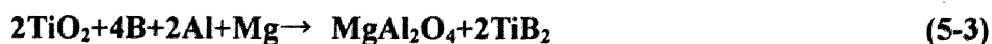
参照) を吸熱材料として用い浸透実験をおこなった。実験は原料マトリックスとして Al-10mass%Mg を使用し、保持時間は 60 分とした。銅粉末を添加しない場合を見ると、1473K では完全な浸透であったが、1373K および 1273K では浸透しなかった。これに対し銅粉末を添加した場合には 1273K においてもスムーズな浸透が生じ、銅添加により浸透性が良好になるという結果が得られた。なお、試料の組織については後述する。

5.3.4 組織観察

5.3.4.1 TiO₂, hcp-B / Al-10mass%Mg 系複合材料の組織観察

Fig.5-5 は TiO₂ と hcp-B (Table 5- 2 参照) を原料粉末として作成した試料の組織写真を示す。(a)は試料上部、(b)は試料下部の組織を表している。試料上部(a)では浸透が十分に完了しているが、下部(b)ではマクロ観察では浸透しているように観察できるが、しかしミクロ観察では気孔が多く見られるなど、溶湯の浸透が不十分である。

Fig.5-6 は浸透が完全な部分の反応生成物の形態を示す。Fig.5-6(a)で黒色環状に観察される組織を SEM および EPMA を用い定性分析を行った。**Fig.5-7** に示す SEM 写真、アルミニウムイメージ、マグネシウムイメージ、酸素イメージより、この反応生成物は Al-Mg-O 系化合物であることとみなすことができる。一方、Fig.5-6(b)の環状生成物は **Fig.5-8** の各元素イメージよりチタンボライドである。そこで、この試料について X線回折を行った結果 (**Fig.5-9**) , この試料からアルミニウムのピークの他に、TiB₂, MgAl₂O₄ の明らかなピークが確認され、それらは浸透後の *in situ* 反応、



TiO₂,B/Al-10Mg system

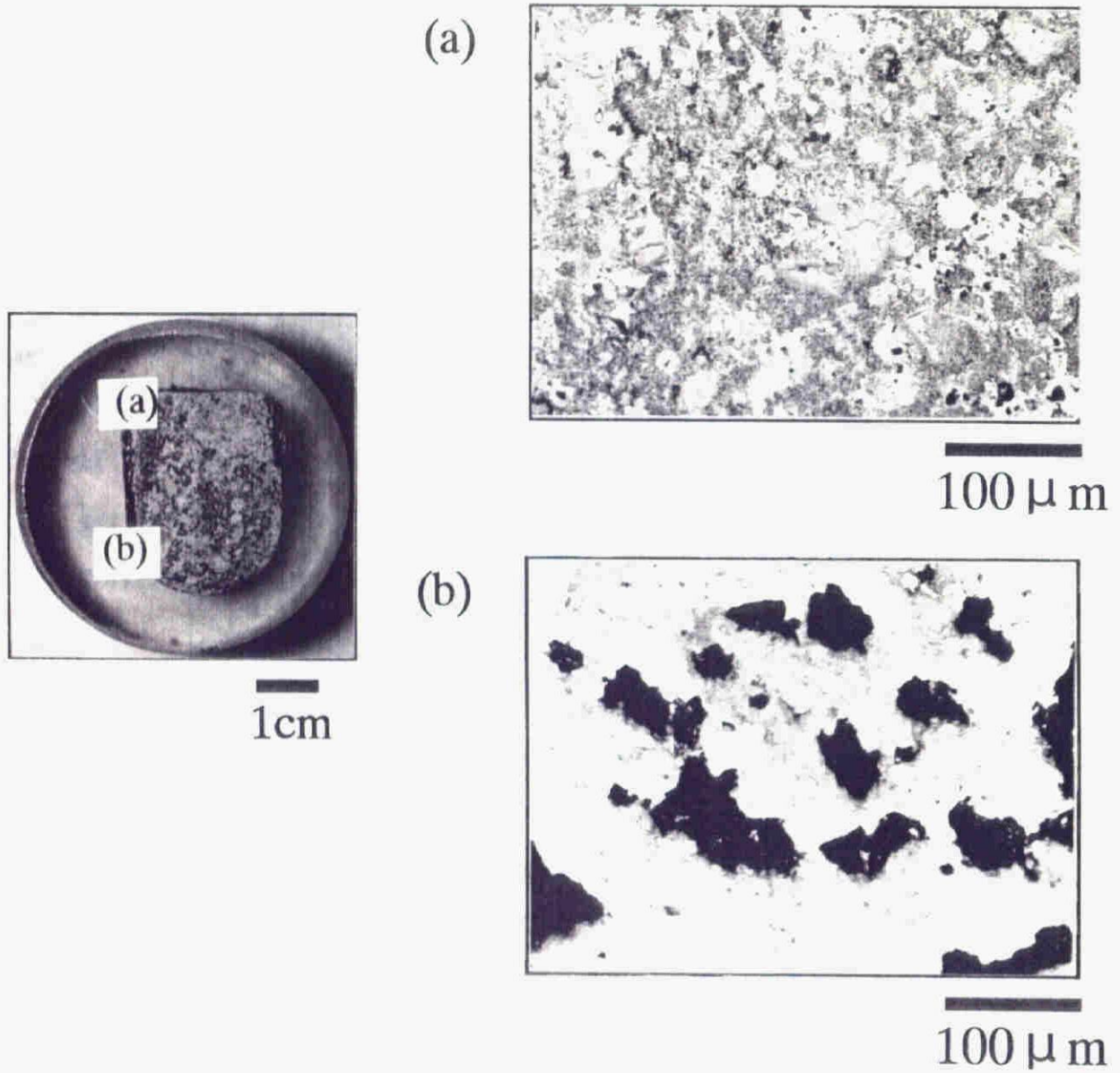
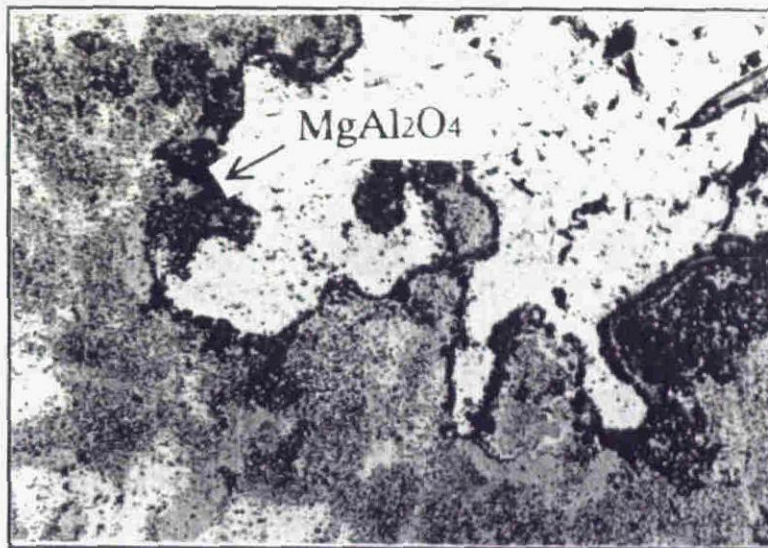
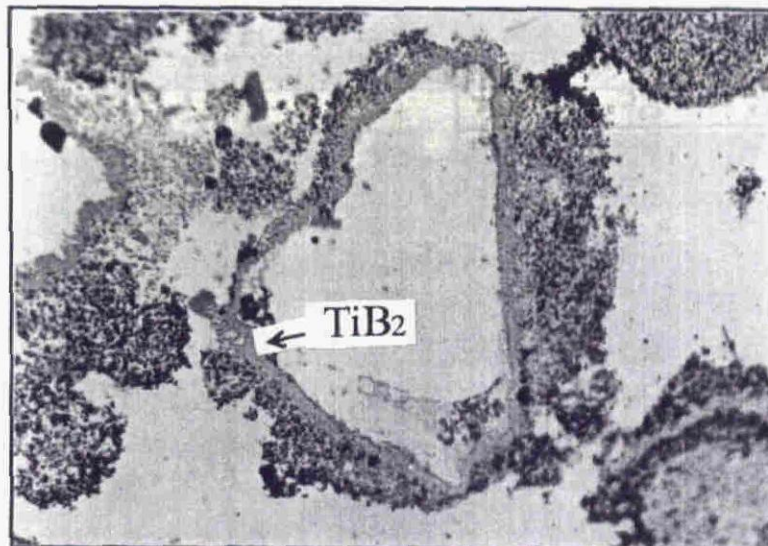


Fig. 5-5 Optical micrographs of the *in situ* composite;
(a) upper part and (b) lower part.

TiO₂,B/Al-10Mg system



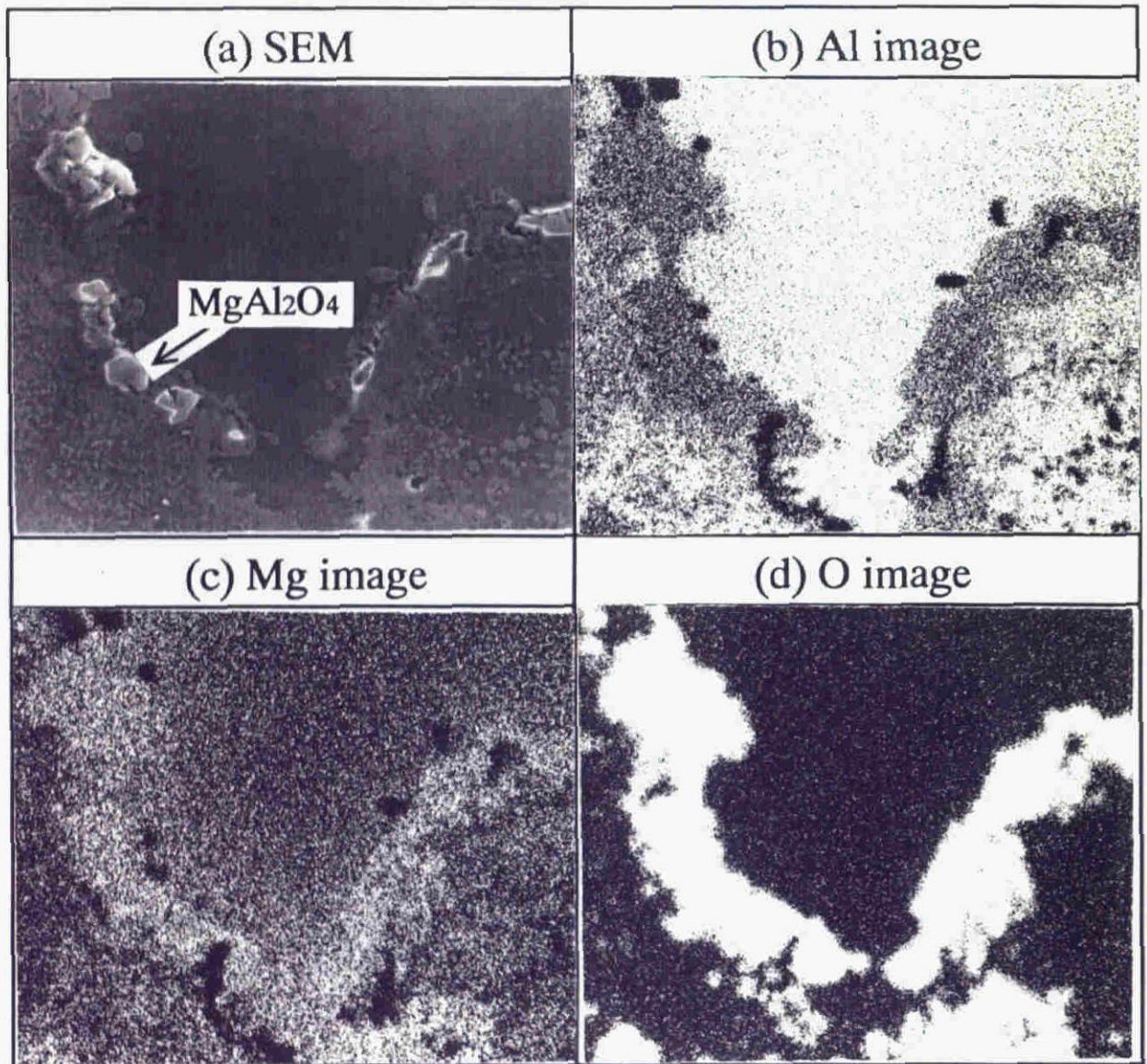
100 μ m



40 μ m

Fig. 5-6 Microstructures of the *in situ* composite, showing the formation of *in situ* MgAl₂O₄ and TiB₂.

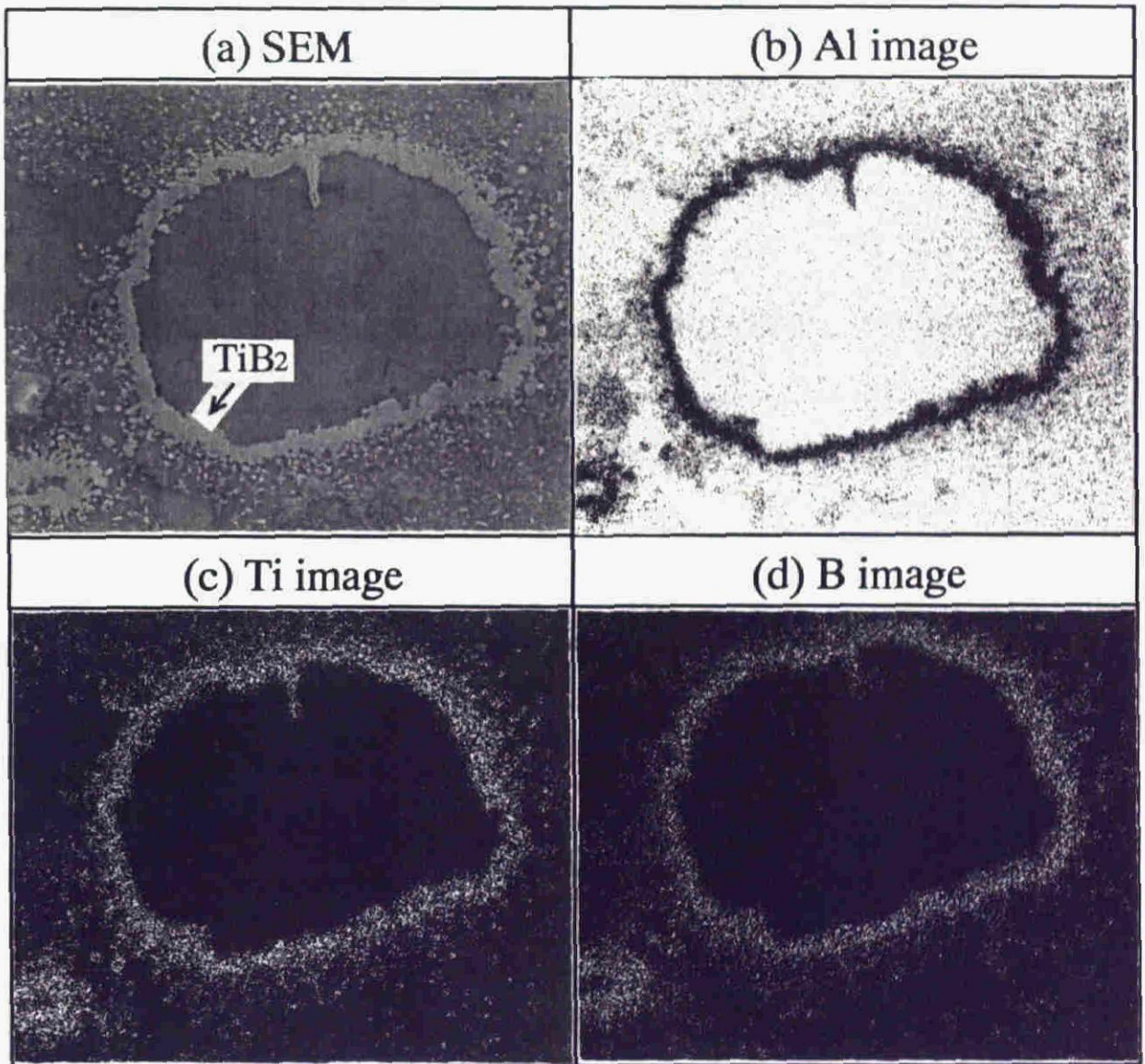
TiO₂,B/Al-10Mg system



— 20 μ m

Fig. 5-7 Scanning electron micrograph and X-ray images of each element.

TiO₂,B/Al-10Mg system



— 20 μm

Fig. 5-8 Scanning electron micrograph and X-ray images of each element.

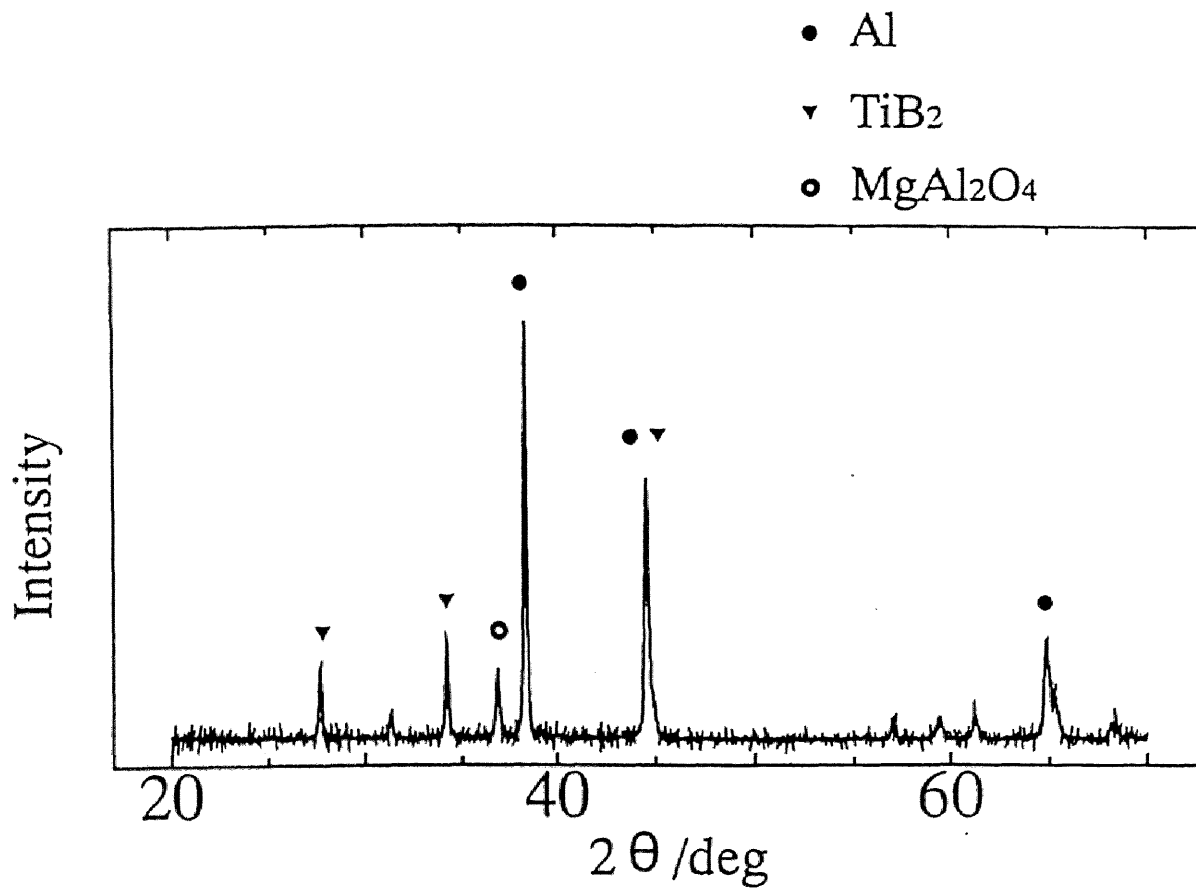


Fig. 5-9 X-ray diffraction pattern of the *in situ* composite.

により生成したと考えられる。

次に、混合粉末層に銅粉末を添加した場合の組織写真を **Fig.5-10** に示す。先に示したように 1273K においても浸透は十分に完了し、銅粉末を添加しなかった場合とは異なり、試料下部でのポアも見られない。ただし、銅添加により系の断熱燃焼温度が低下するので、反応速度が低下する。さらに、試料下部では未反応チタンが存在していたことを裏付ける Al_3Ti が観察されるので TiB_2 生成反応は完全には終了していないことが示唆される。

5.3.4.2 TiO_2 , amorphous-B / Al-10mass%Mg 系複合材料の組織観察

前節の結果から、断熱燃焼温度の低下は、反応速度の低下を招くので、ここでは界面反応をより活発にすることを目指す。その方法としては

- ボロン粒子の微細化
- ボロンのアモルファス化

を挙げることができる。そこでこれら 2 点を同時に達成するためにはボールミル処理によりボロン粒子の微細化・アモルファス化を試みた。その結果、**Fig.5-11** に示すように、ボールミル前の X 線分析では hcp-ボロンのピークが観察できるが、24 時間ミリングを施したボロン粉末では、hcp-ボロンのピークが小さくなり、アモルファス化している。24 時間ミル処理を施した粉末でも十分アモルファス化していると考えられるが、本研究では 120 時間ミル処理を施したボロン粉末を使用することにした。その粉末とこれまでの hcp-ボロンの外見上の差異を **Fig.5-12** に示す。ボールミル処理を施さないボロン粉末は Table 5- 2 にもあるように -100mesh (JIS:目開き寸法-149 μm) であるが (**Fig.5-12(a)**)、これに対し、ミリングを施した粉末では粒径は大きいもので 10 μm 程度と微細化されている (**Fig.5-12(b)**)。そこで 120 時間ミリングを施したボロン粉末を用い、これまでと同じ条件 (保持温度 1273K, 時間 60 分, 銅粉末添加) で複合材料を作製した。その組織写真を **Fig.5-13** に示す。そ

TiO₂,B,Cu/Al-10Mg system

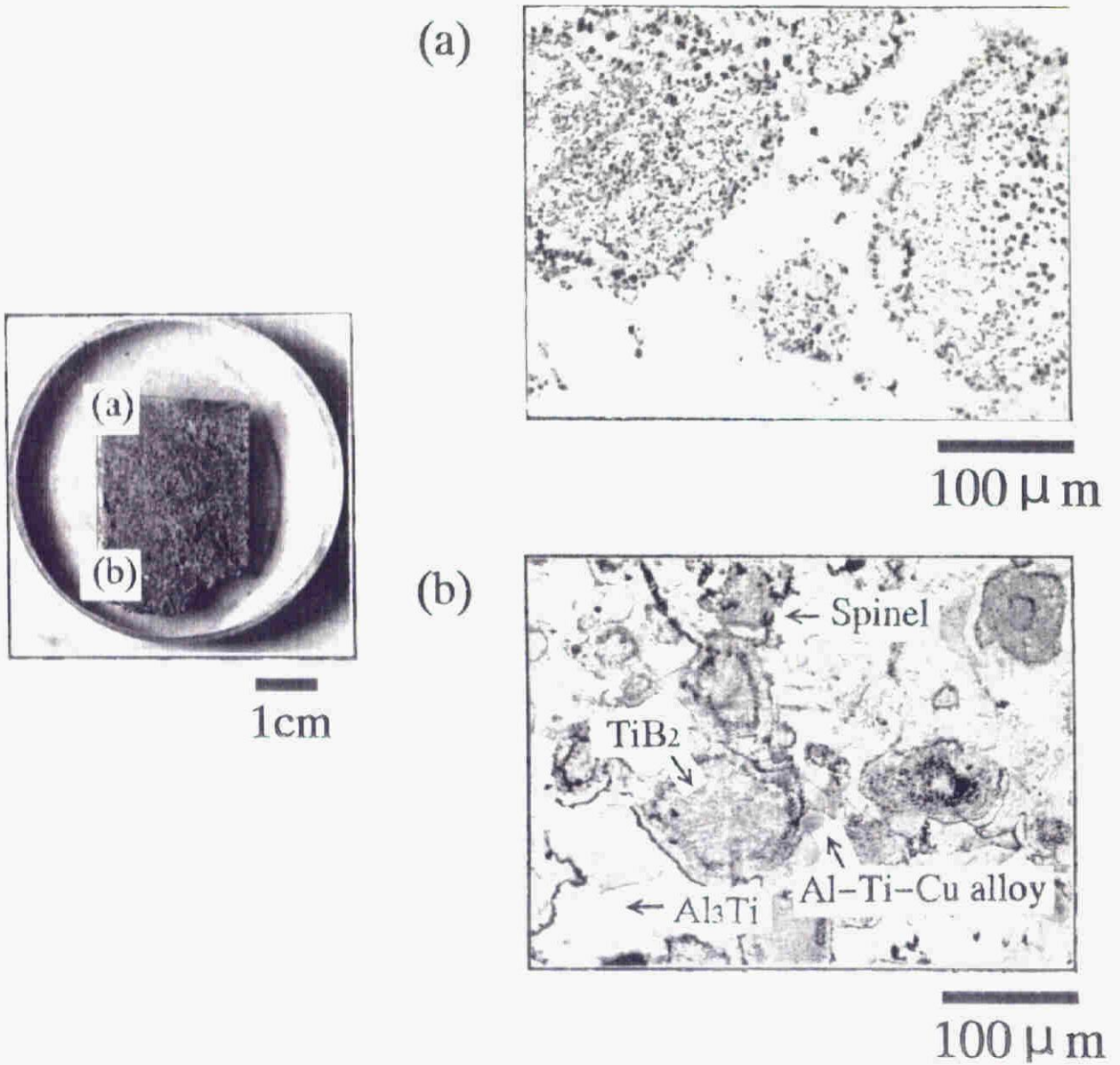


Fig. 5-10 Microstructures of the copper added *in situ* composite.

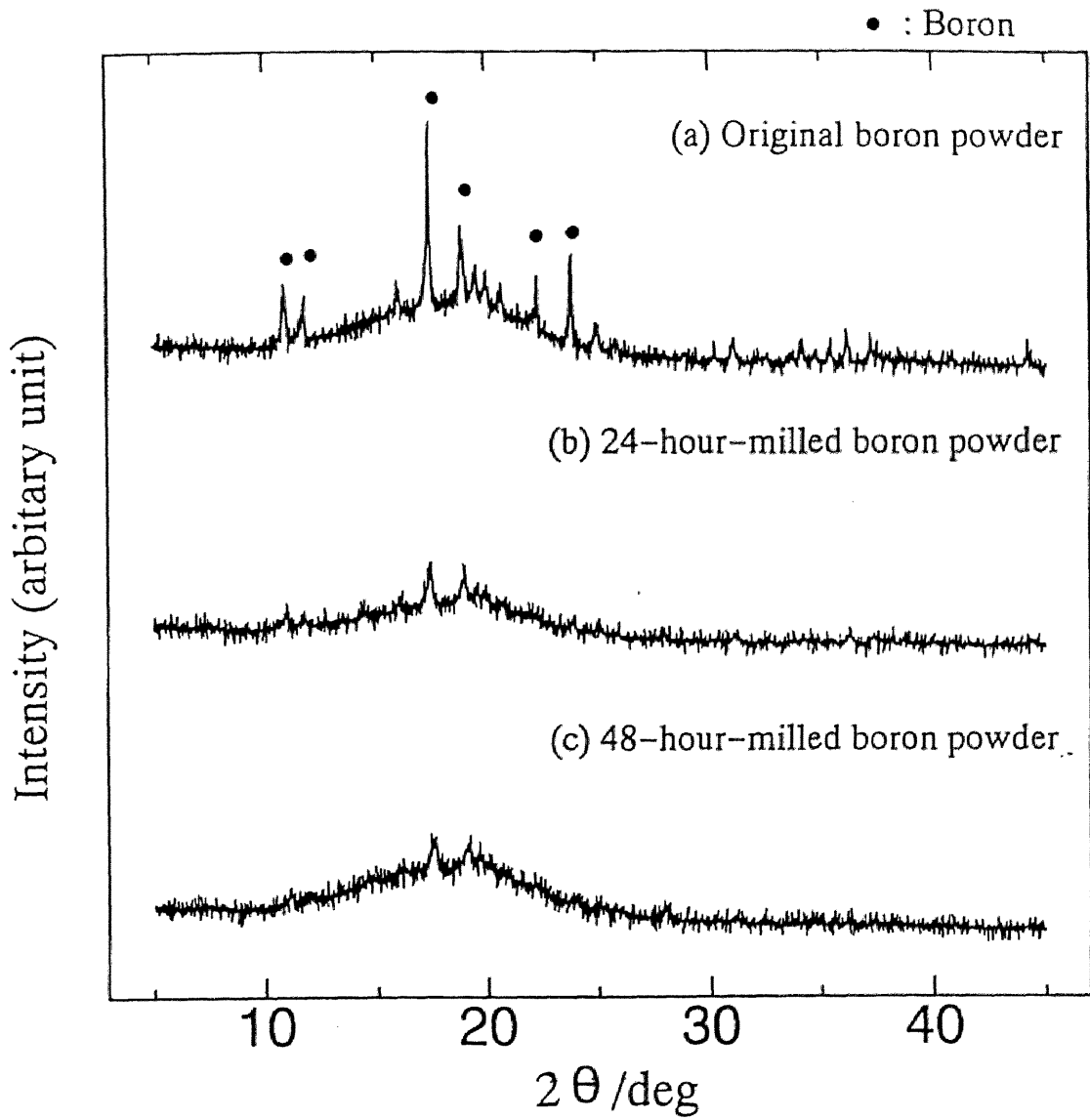


Fig. 5-11 XRD curves of boron powder.

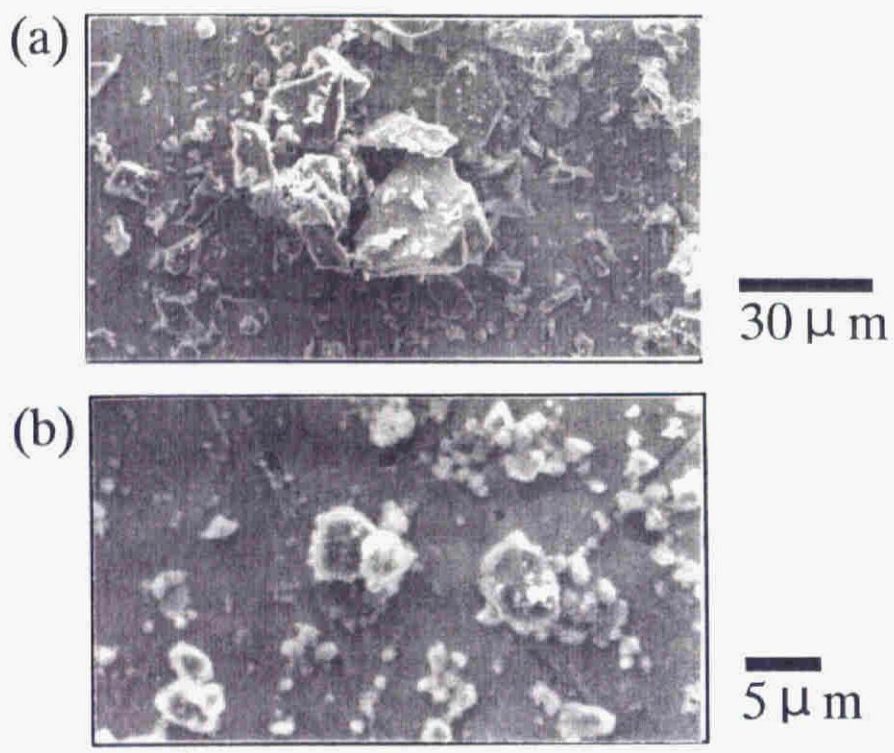


Fig. 5-12 Scanning electron micrographs of as-received boron and milled boron powders.

TiO₂, amorphous Boron/Al-10Mg system

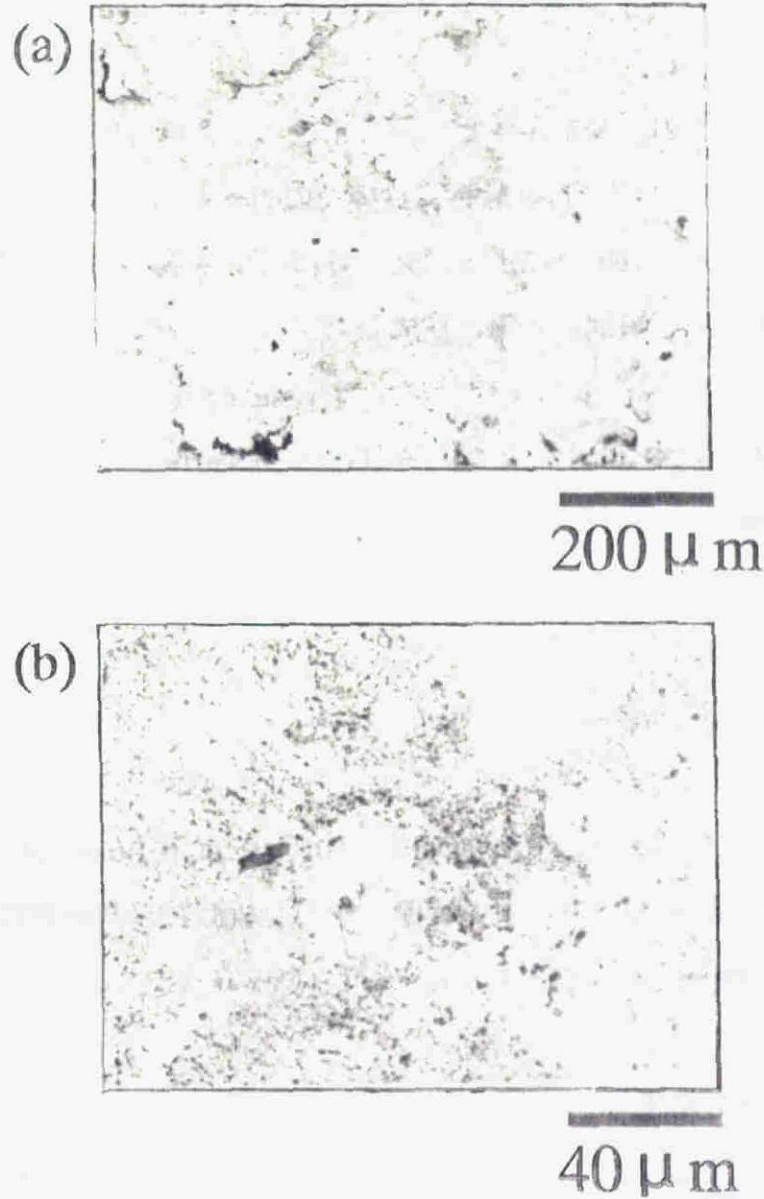


Fig. 5-13 Microstructures of the *in situ* composite synthesized from amorphous boron.

れによれば、この材料中には Al_3Ti が見られなくなり、反応がほぼ終了していることを示唆している。また、微細な TiB_2 や $MgAl_2O_4$ 粒子が混在した組織が観察できる。

5.3.5 示差熱分析

この反応系では、最終生成物に至るまでに数多くの反応過程が考えられる。そこで、そのメカニズムを解明する手段の1つとして示差熱分析を行った。示差熱分析には、Table 5-2 に組成を示した粉末を使用し、反応過程解明のため下に示す5種類の混合粉末を作成した。

- (a) TiO_2+Al
- (b) hcp-B+Al
- (c) amorphous B+Al
- (d) $AlB_{12}+Al+Ti$
- (e) $TiO_2+amorphous\ B+Al$

乳鉢にて混合した粉末を 1000MPa で圧縮し、直径 4mm、高さ 5mm のアルミナ製のセルに詰め、アルゴン雰囲気中で分析した。基準物質には安定な球状アルミナ粉(99.7%以上)を用いた。

(a) TiO_2+Al 系の結果

ここで起こる反応は



であると考えられる。この反応は Fig.5-14 示すグラフ中のピーク A より約

1070K より開始する発熱反応である。この反応が発熱反応であることは、**Fig.5-15** に示す生成熱と温度とのグラフからも理解できる。Fig.5-15 で式(5-4)の反応による生成熱はグラフ中(A)より、反応開始と思われる 1070K 付近で 190kJ/mol Al_2O_3 であり、このことは反応(1)が発熱反応であることを熱力学的に示している。920K 付近の吸熱ピーク B はアルミニウム粉末の融解によるものと考えられる。

(b) hcp-B + Al 系および(c) amorphous B + Al 系の結果

まず、hcp-ボロンを用いて測定を行った結果、**Fig.5-16** に示すように、大きなピークとしては 920K 付近のアルミニウム粉末の溶解による吸熱反応しか見られない。一方、amorphous-ボロンを用いて測定を行った結果を示す**Fig.5-17** ではアルミニウム溶解の吸熱ピークの直後 960K 付近で発熱ピーク C が見られる。Fig.5-17 によればこの反応は発熱反応 ($\Delta H + 180\text{kJ/mol } AlB_2$) であり、このピークがボロンとアルミニウム間の反応によるピーク ($Al + 2B \rightarrow AlB_2$) と考えらる。これより、アモルファスボロンは hcp 構造を有する結晶性ボロンよりもアルミニウムとの反応性が高いと考えられる。また Fig.5-17 での 1300K 付近の吸熱ピーク D は生成したアルミニウムボライドの相変態 ($AlB_2 \rightarrow AlB_{12}$) による吸熱ピークであると考えられる。すなわち、**Fig.5-18** に示す Al-B 系の状態図[7]より明らかなように 1250K において AlB_2 が AlB_{12} に相変態することからみて、Fig.5-15 において AlB_2 が AlB_{12} に変態する反応



が 1300K 付近での吸熱反応 ($\Delta H = -120\text{kJ/mol}$) を示したものと考えられる。以上より、アモルファスボロンとアルミニウムとの反応は、アルミニウム融解直後 (約 930K) から開始して AlB_2 が生成し、その AlB_2 が 1300K 付近で

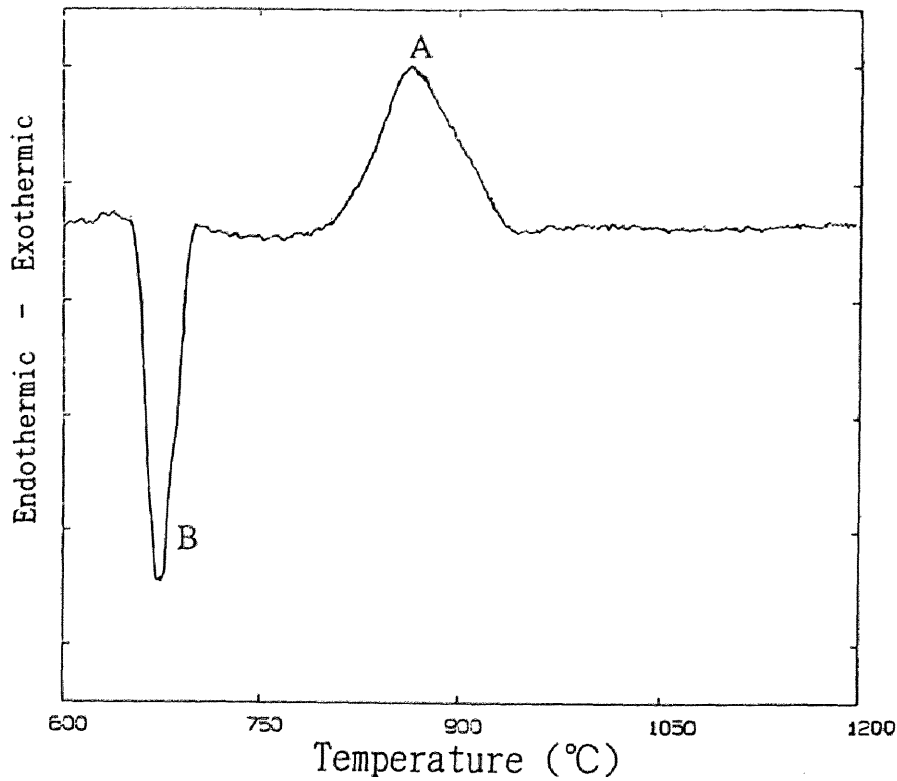


Fig. 5-14 A DTA curve for [TiO₂,Al] system.

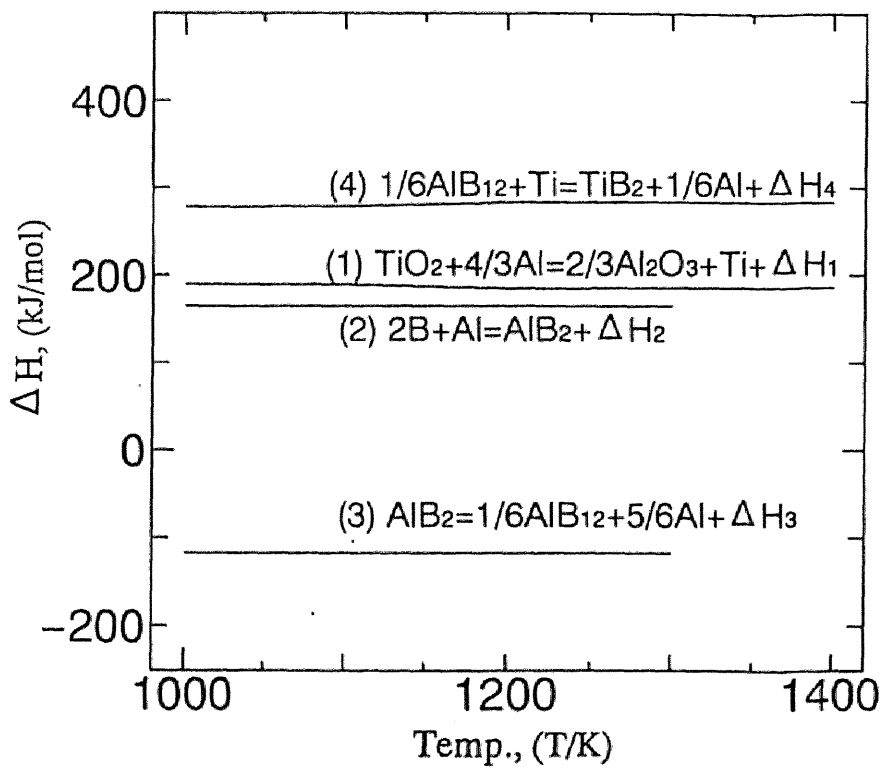


Fig. 5-15 Heat of formation of each reaction as a function of temperature.

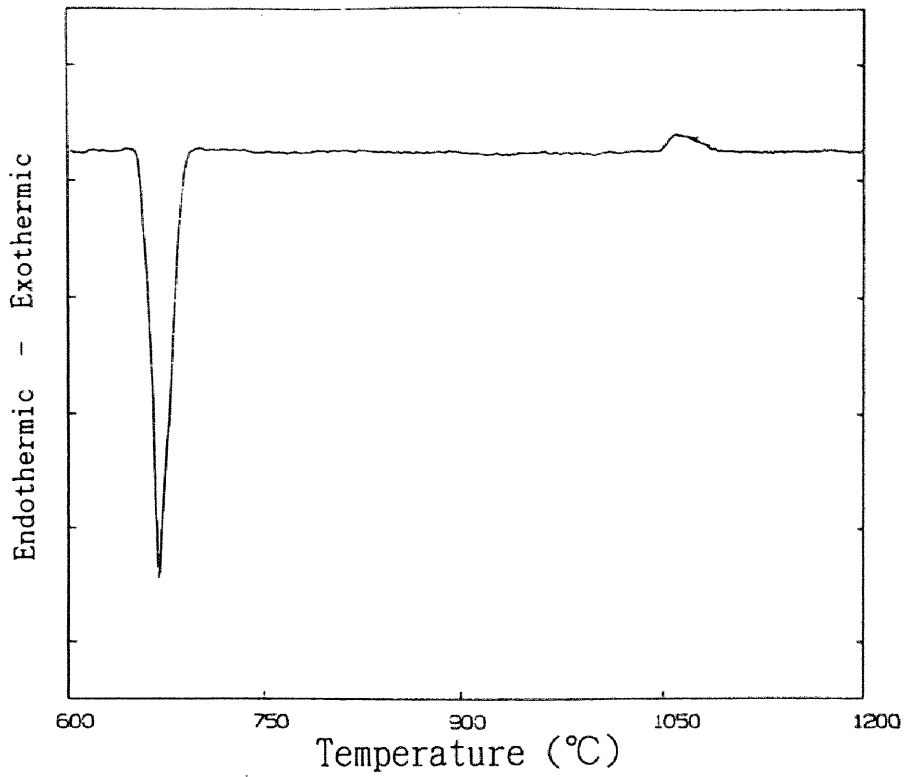


Fig. 5-16 A DTA curve for [hcp-B,Al] system.

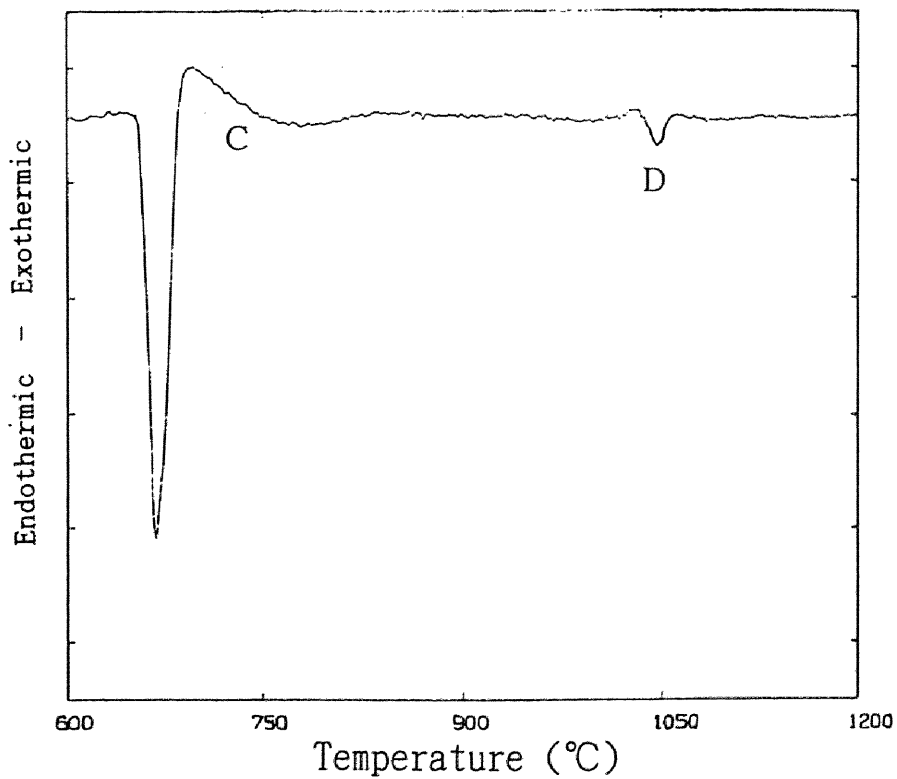


Fig. 5-17 A DTA curve for [amorphous-B,Al] system.

相変態し AlB_{12} に変化すると考えられる。このことについては、T.ATODA らの研究[8]でも同様な結果が報告されている。

(d) $\text{AlB}_{12}+\text{Al}+\text{Ti}$ 系の結果

ここでは、 AlB_{12} と Ti との反応開始温度を測定することが目的であるが、実際の浸透実験においては溶湯のアルミニウムを介してボロンと Ti が反応することから、ここでの示差熱分析においても、 AlB_{12} ,Ti 混合粉末にさらにアルミニウム粉末を加えて、 AlB_{12} と Ti との反応開始温度を測定した。ここでの反応は、

アルミニウムとチタンとの反応



AlB_{12} とチタンとの反応



とがあるが、**Fig.5-19** に示すように反応(5-6)はアルミニウム、チタン混合粉末の DTA 曲線（ピーク E）よりアルミニウム粉末の溶解と同時に開始するとみなすことができる。一方、**Fig.5-20** にある Al,Ti, AlB_{12} 混合粉末の DTA 曲線では、920K 付近でのアルミニウム粉末の溶解後、960K 付近より鋭い発熱ピーク F が見られるが、このピークではチタンとアルミニウムの合成反応と同時に、そのチタンと AlB_{12} とが反応して TiB_2 を生成していると考えられる。すなわち **Fig.5-15** より、反応(5-7)は 970K 付近で $\Delta H \approx 280\text{kJ/mol}$ の高い発熱量を伴って生じた可能性が高い。

(e) $\text{TiO}_2+\text{amorphous B}+\text{Al}$ の反応

この系の DTA 曲線を **Fig.5-21** に示す。この系は、本研究 4-2 で組織観察

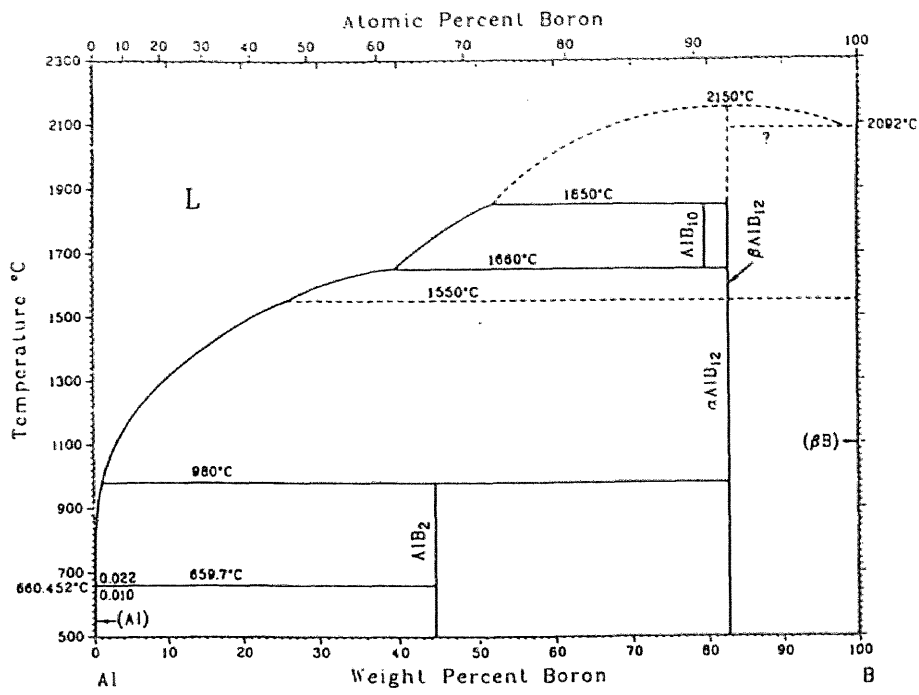


Fig. 5-18 Aluminum-Boron phase diagram.

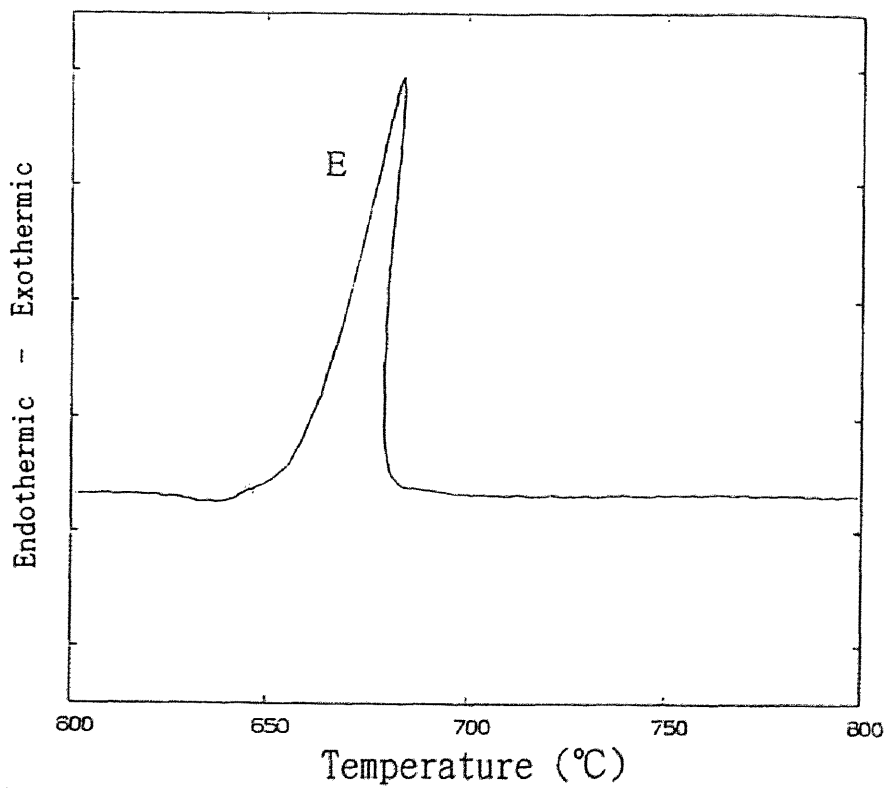


Fig. 5-19 A DTA curve for [Ti,Al] system.

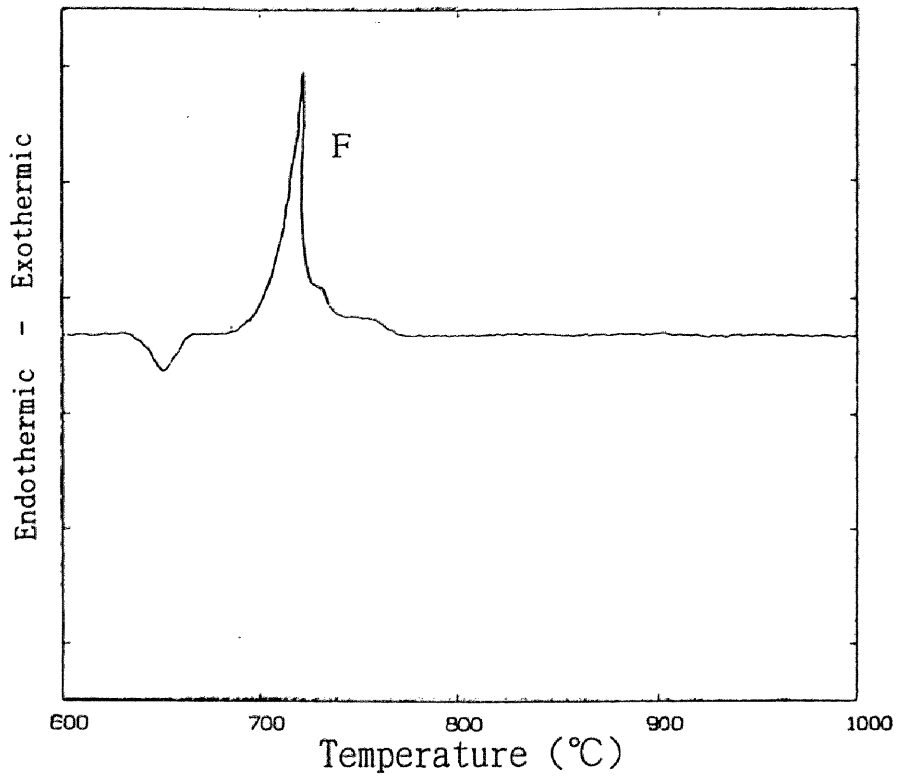


Fig. 5-20 A DTA curve for [Al,Ti,AlB₁₂] system.

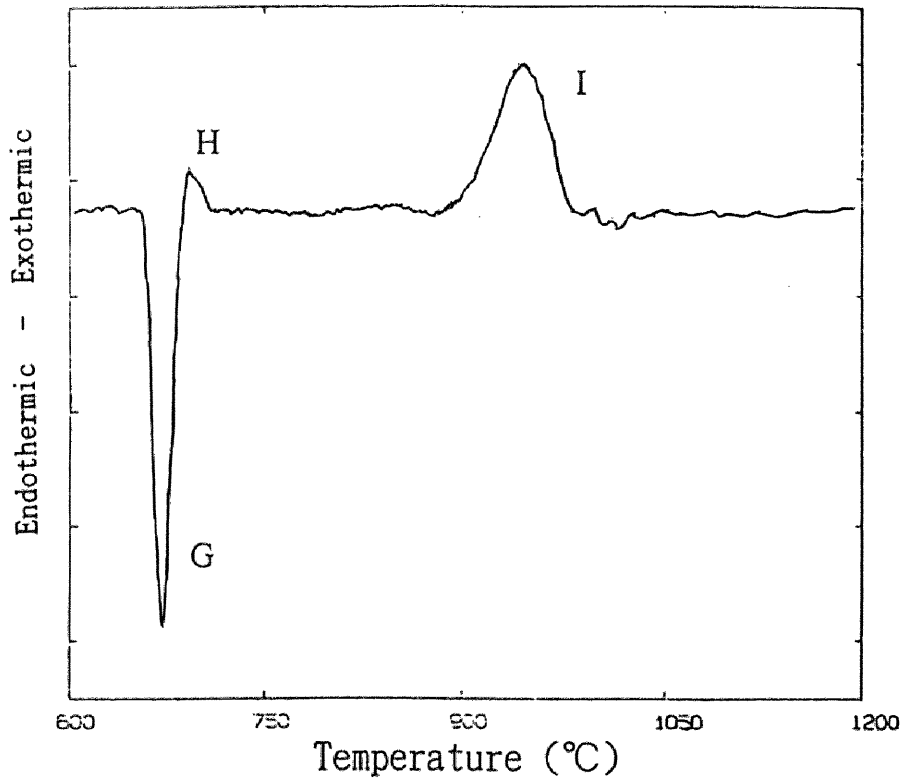


Fig. 5-21 A DTA curve for [Al,TiO₂,amorphous-B] system.

した基本的な系 $\text{TiO}_2\text{B}/\text{Al}-10\text{mass}\%\text{Mg}$ に最も近い系で、本研究での反応がどのように進むかが解明される鍵を握る系である。これまでに測定してきた系と Fig.5-21 に示した発熱、吸熱のピークより反応の進行状況を総括的に考察する。まず、Fig.5-21 の 920K 付近のピークはアルミニウム粉末の融解に伴う吸熱ピーク（ピーク G）で、その直後のピーク H は Fig.5-17 ほどはっきりしたものではないものの、アルミニウム溶湯とボロン粉末との反応による発熱ピークである。ここでは AlB_2 が生成するが[8]、その反応熱により一部が加熱され AlB_{12} に変態している可能性もある（本研究での無加圧浸透実験では、保持温度が 1273K 以上なので、浸透中でのアルミニウムボライドの形態は AlB_{12} であると考えられる）。その後、Fig.5-14 では 1070K、Fig.5-21 では 1150K と若干の差はあるものの、それらの温度付近で TiO_2 とアルミニウム溶湯から Al_2O_3 が生成する際の発熱ピーク（ピーク I）が見られる。その際、溶湯中にチタンが解けだし、直ちに AlB_2 、もしくは AlB_{12} （無加圧浸透実験の場合はこの形態）と反応し TiB_2 を生成する。その反応によるピークは TiO_2 とアルミニウム溶湯から Al_2O_3 が生成する際の発熱ピーク（ピーク I）と合体していて、単独のピークとしては観察できない。

本来、溶湯中にチタンが存在していれば、Fig.5-20 に示すように AlB_{12} からの TiB_2 合成反応は 970K 付近より開始するが、この系（ $\text{TiO}_2+\text{amorphous B}+\text{Al}$ ）では TiO_2 からの Ti の分離が開始されるまでチタンが存在しないので、 TiB_2 生成反応は起こらない。しかし、一度チタンの分離が開始するとすぐ並行して AlB_{12} からの TiB_2 生成反応が開始し、この反応の発熱ピークは単独なピークとしては観察されない。

5.3.6 生成過程の解明

本研究での複合材料（ $\text{Al}_2\text{O}_3,\text{TiB}_2/\text{Al}-\text{Mg}$ ）の *in situ* 生成過程を組織観察の面から解明する。無加圧浸透法により作製した（ $\text{Al}_2\text{O}_3,\text{TiB}_2/\text{Al}-\text{Mg}$ ）系試料

の組織観察では、**Fig.5-22(a),(b)**に示すように、残留していたボロン粒子の外側にオレンジ色の中間相が、さらにその外側に白色の生成物が確認できた。この白色の生成物は、4-2でも述べたが、 TiB_2 であることが分かっている。**Fig.5-22(b)**の部分の EPMA 写真 (**Fig.5-23**) よりオレンジ色の中間相はアルミニウムとボロンの化合物であることが確認できた。さらにこの部分の XRD 分析の結果よりアルミニウム：ボロンのモル比が約 1:2 となり、この中間相は AlB_2 であると判断できる。しかし、この部分は、保持温度 (1473K) と **Fig.5-18** に示す Al-B 系状態図より、合成期間中は AlB_2 は存在しないことが明らかであり、冷却凝固中に AlB_2 が析出したと考えるのが妥当であろう。

Fig.5-22 で反応初期のもの(a)は、ボロン粒子、 AlB_2 相、生成した TiB_2 相とが比較的間隔をあけずに生成しているが、(b)では AlB_2 相と TiB_2 相との間隔が広がっているのが観察できる。これは写真(b)の環状 TiB_2 の位置は反応初期と同であるが、内部のボロン粒子が $\text{B} \rightarrow \text{AlB}_{12} \rightarrow \text{TiB}_2$ と反応の進行に従って消費され小さくなり、最終的に(c)に示すような環状の TiB_2 が生成したと考えられる。なおこの環状の TiB_2 の大きさは原料として用いたボロン粒子の粒径に依存すると考えられる。

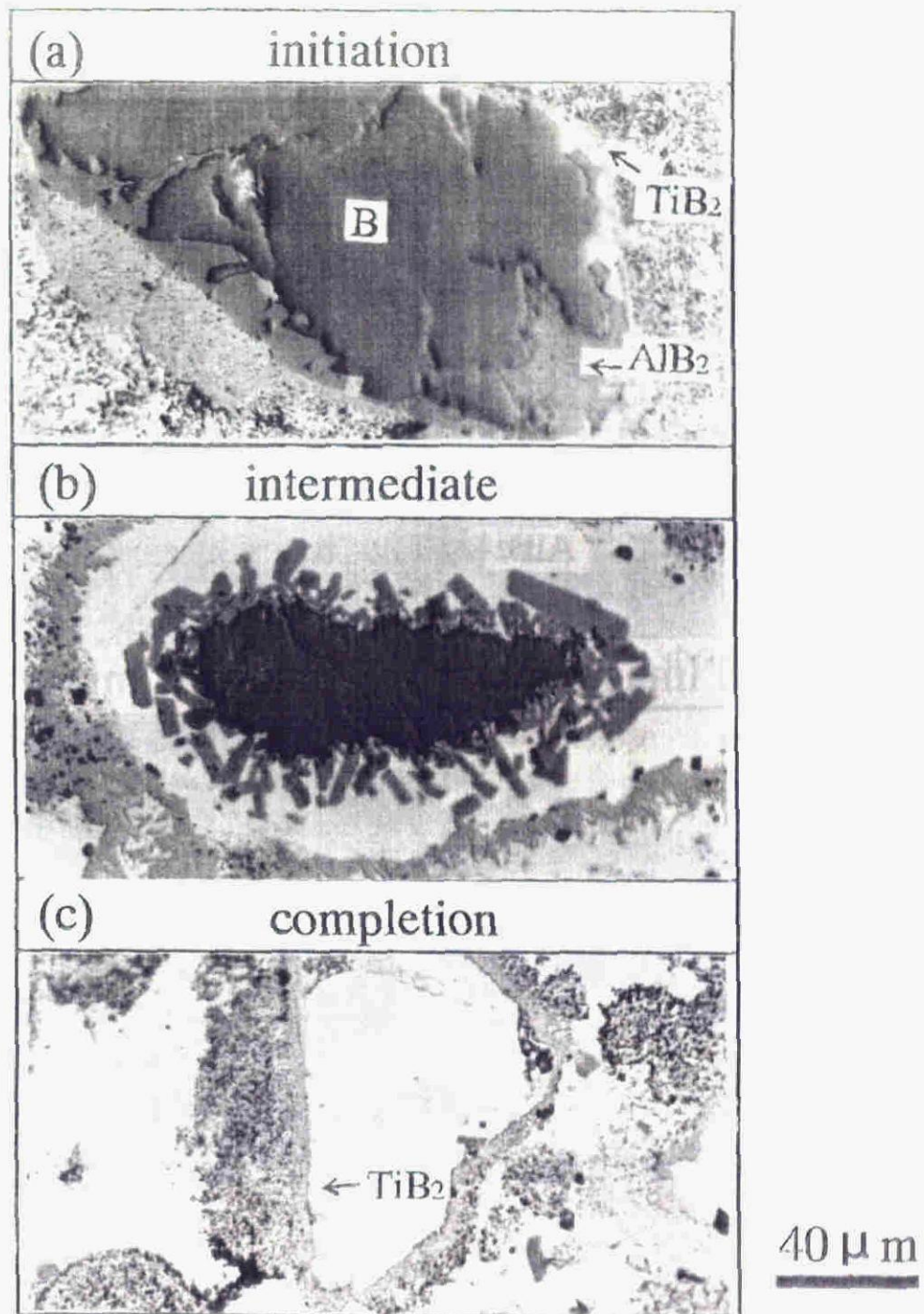


Fig. 5-22 Change in the microstructure of the *in situ* composite during the holding at 1473K, showing the formation process of TiB_2 .

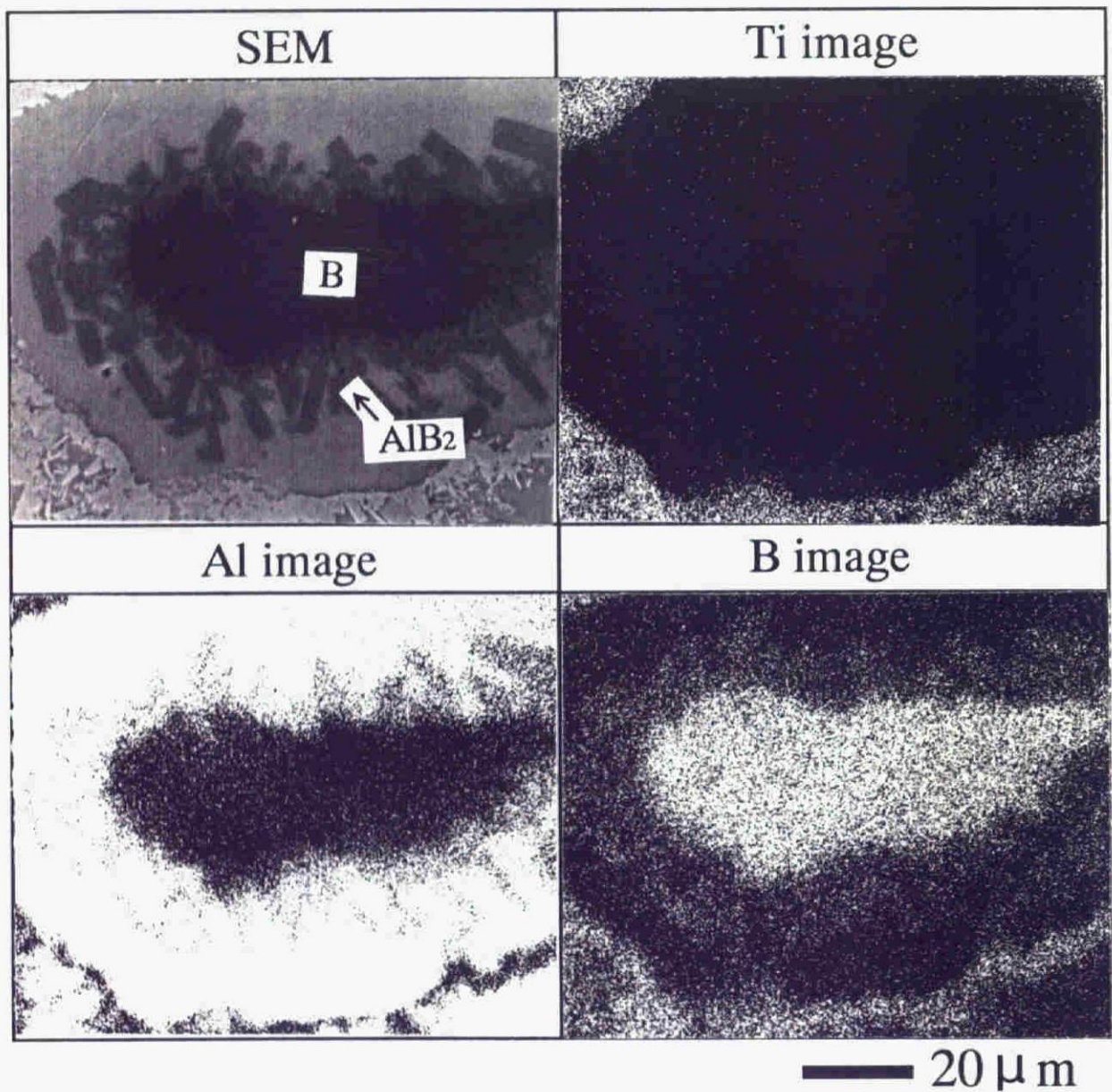


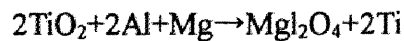
Fig. 5-23 Scanning electron micrograph and X-ray images of Al, Ti and B for the *in situ* composite.

5.4 まとめ

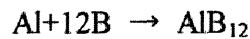
以上、示差熱分析および組織観察から本研究での無加圧浸透法を利用した複合材料合成プロセスについて考察する。本研究では混合粉末層は TiO_2B であり浸透促進のため銅粉末を添加した。原料マトリックスには、 Al-10mass\%Mg を使用した。Fig.5-2 に示すように装填した試料を炉中で加熱（保持温度 1273K）することにより、アルミニウム合金溶湯が溶解し混合粉末層中への浸透を開始する。

粒子生成過程はこれまでも述べてきたが、

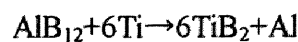
1. TiO_2 がアルミニウム-マグネシウム合金溶湯と反応して MgAl_2O_4 粒子を生成し、Ti を溶湯中に放出する過程



2. ボロン粒子がアルミニウム合金溶湯と反応して、中間層（アルミニウムボライド）を生成する過程



3. 2. で生成したアルミニウムボライドが TiO_2 より放出された Ti と反応し TiB_2 を生成する過程



というステップを経由することによって MgAl_2O_4 粒子、 TiB_2 粒子を生成する。本研究の無加圧浸透法では、生成粒子の形態に大きく2つの特徴があった。

- MgAl_2O_4 生成反応がかなりの発熱反応であるため、 MgAl_2O_4 粒子が融解凝集を起こした。
- TiB_2 生成形態は原料ボロン粒子の大きさを顕著に反映した。これは、中間生成物の AlB_{12} が原料ボロン粒子の表面に生成し、その近傍に環状の TiB_2 を生成した結果である。更なる TiB_2 生成のためには、この環状の TiB_2 相を通しての Ti の拡散が必要なため、この拡散速度が TiB_2 生成量を大きく左右する結果となった。

これら2つの問題点を解決するため、

- 生成物の融解・凝集を防ぐため銅粉末を添加し、断熱燃焼温度を低下させた。
- 原料ボロンに反応性の良い細粒化したアモルファスボロンを用い、生成 TiB_2 組織を微細にした。

これらの操作を行うことにより、浸透性を高め反応プロセスを制御し、微細粒子分散複合材料を製造することができた。

5.5 結言

自発的浸透法によって作製した、*in situ* 生成 Al_2O_3, TiB_2 /アルミニウム複合材料の組織観察と生成プロセスについて検討した結果次のことが明らかとなった。

1. 純アルミニウム溶湯の TiO_2, B 混合粉末への浸透（温度 1473K、保持時間 3600s）は全く見られないが、Al-10mass%Mg 合金溶湯を用いることにより浸透する。また、その系は温度 1273K では浸透は不完全であるが、銅粉末を粉末層中に添加することにより低温でも浸透することが明らかとなった。
2. TiO_2, B 混合粉末と Al-Mg 溶湯との *in situ* 反応により、粗大に凝集した $MgAl_2O_4$ 粒子と環状の TiB_2 の生成が組織された。これらの生成物はプロセス温度を低くし（1273K）、細かいアモルファスボロンや AlB_{12} を用いることにより微細に分散するようになる。
3. 複合材料製造中の反応過程解明のため示差熱分析を行った結果、 TiO_2 とアルミニウムの反応開始温度は 1070~1150K、ボロンとアルミニウムの反応開始温度は、アルミニウム粉末溶解直後の約 960K、 AlB_{12} とチタンとの反応は約 970K で開始することが明らかになった。

参考文献

- [1] G.R.Edwards and D.L.Olsen: Annual Report Under ONR Contract No.00014-85-K-0451, July 1987
- [2] J.W.McCoy, C.Jones and F.E.Warner: SAMPE Q, 19(2)(1988),37.
- [3] S.Y.Oh, J.A.Cornie and K.C.Russell: Ceram.Engng Sci.Proc, 8(7-8)(1988),95.
- [4] M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella, J.T.Burke, S.D.Keck: J.Mater.Sci., 26(1991)447
- [5] J.T.Burke, M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella: 34th Int. SAMPE Sympo., (1989),2240
- [6] M.K.Aghajanian, J.T.Burke, D.R.White and A.S.Nagelberg: 34th Int. SAMPE Sympo., (1989),817
- [7] O.N.Carlson: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition (ed. Thaddeus B. Massalski), ASM Inter., 1(1990),124.
- [8] T.Atoda, I.Higashi and M.Kobayashi: Sci. Papers I.P.C.R, 61,3(1967),92.

第6章

アルミニウム結晶粒微細化のための TiB_2 粒子分散 Al 合金の燃焼合成

6.1 緒言

これまで本論文中で扱ってきた複合材料は、マトリックス中に硬質な第2層を分散させることにより、ヤング率、降伏応力、硬度といった機械的性質を向上させることを目的としたものであった。しかしながら、粒子分散により、機械的性質以外にも諸特性の向上を得ることが可能である。例えば、アルミニウム中に TiB_2 または TiC を分散させると、凝固結晶粒が微細化されることが報告されている[1-3]。鋳造用アルミニウム合金の場合には結晶粒を微細化することにより以下に示す諸性質が改善される。

1. 高温亀裂の防止
2. 凝固収縮孔の大きさ、形、分布の改良
3. 機械的性質の向上
4. 添加元素や不純物の均一な分散による熱処理効果の増大
5. 被切削性の向上

このように機械的性質のみならず、加工性や熱処理効果まで改善することが可能となる。

先にも示したが、結晶粒微細化の手段の一つとして、 TiC または TiB_2 といった結晶粒微細化作用を有するセラミックス粒子を高い割合で含有する母合金を予め製造し、これを結晶粒微細化用合金としてアルミニウム合金溶湯に

添加する方法がある。この結晶粒微細化用合金の製造方法としては、現在ではアルミニウム溶湯にチタンおよびボロンのフッ化物溶融塩を同時に添加し合成する方法が代表的である。ただし、この方法は製造時に有害なガスを放出するため、日本では用いられず、代替プロセスの開発が求められている。

本章では燃焼合成反応を利用した結晶粒微細化用 TiB_2 粒子分散アルミニウム合金の製造を試みた結果を述べている。ここで、本プロセスの概念図を Fig.6-1 に示す。原料としてアルミニウムボライド(AlB_{12} または AlB_2) およびチタン粉末を用い、下に示す反応を利用して TiB_2 粒子を合成する。



$$Q = 279.4 \text{ KJ/ mol } TiB_2 \text{ at } 300K$$



$$Q = 173.8 \text{ KJ/ mol } TiB_2 \text{ at } 300K$$

これらの反応は非常に高い反応熱を放出するのでチタンおよびアルミニウムボライド混合粉末を圧縮成形し、その一部を反応開始温度まで加熱すると、その後は燃焼合成反応により試料全体に反応が伝播していく。反応式に示したように、反応生成物はアルミニウムと TiB_2 であるので、燃焼合成後はアルミニウムに被覆された TiB_2 粒子、またはアルミニウム中に分散した TiB_2 粒子が生成する。このプロセスによれば、簡単かつエネルギー消費の少ないプロセスでアルミニウム結晶粒微細化用合金を製造することができる。さらに、出発材料はすべて結晶粒微細化用合金を構成する物質に変化するので無駄がなくクリーンなプロセスであるといえる。

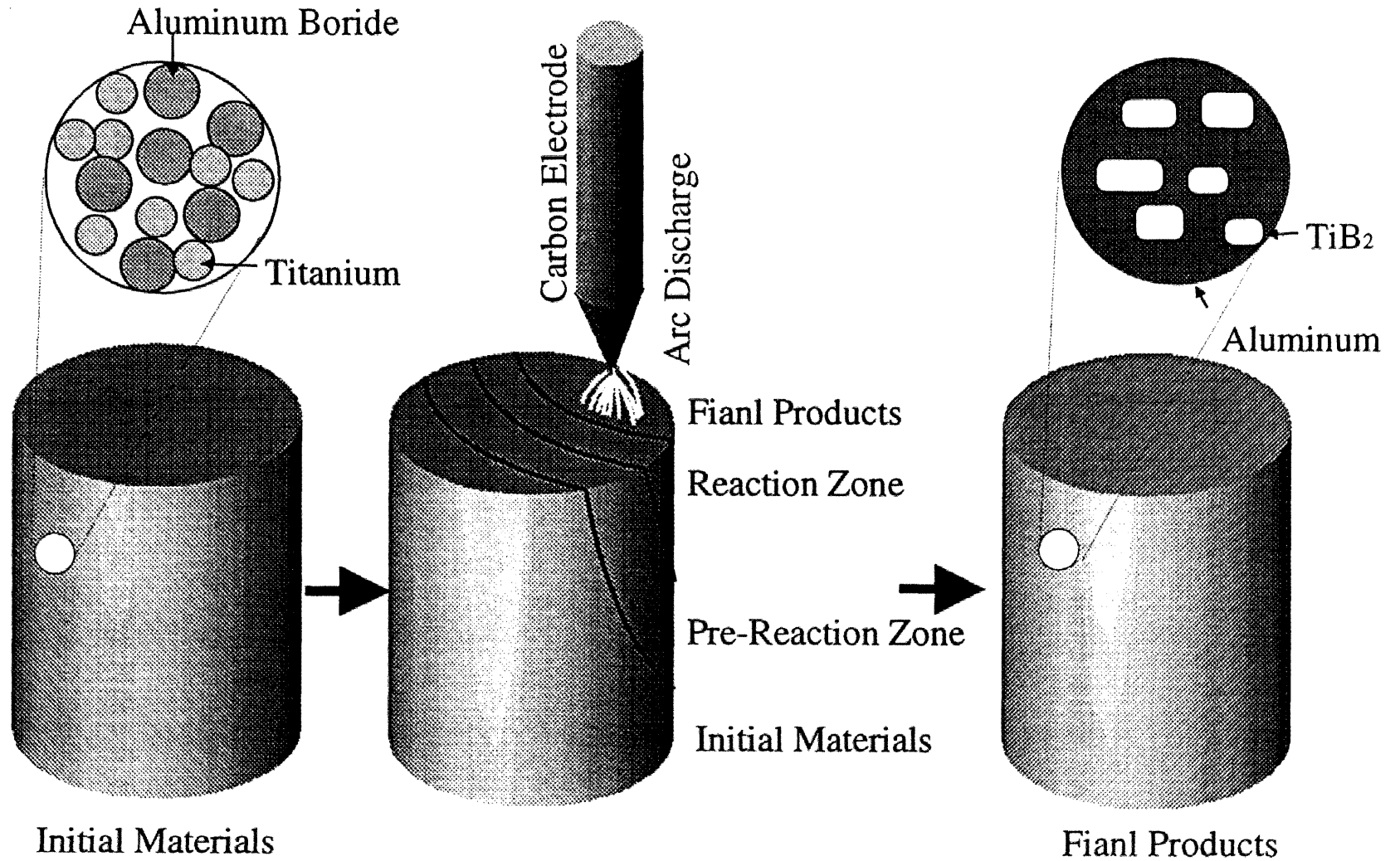


Fig. 6-1 Schematic illustration of Self-propagating High temperature synthesis (SHS) process employed in this work.

6.2 従来の研究

6.2.1 結晶粒微細化用合金

アルミニウムの結晶粒を微細化する方法は、主に急冷凝固法、低温鋳込み法といった凝固条件を変化させて微細化する方法と、添加元素による不均質核生成作用を利用して微細化する方法[4]の二つを挙げることができるが、後者の方がより広く用いられているようである。また、添加元素としてはチタン、ボロン、バナジウム、ジルコニウム等が知られており、微細化の機構としては、凝固核説と包晶反応説とがある[5]。その中でも凝固結晶粒度に与えるチタン、ボロンの併用添加は 1951 年に Cibula によって発見されて以来、研究が進み、 $TiAl_3$ 核説、 TiB_2 核説等が提唱されている[4-6]。また、その効果が顕著であることから、急速に工業的に実用化も進んだ。しかしながら現在市販されている TiB_2 粒子分散アルミニウムは先に示したように有害ガスを発生するというプロセス上の問題以外にも TiB_2 が凝集して大きな塊をなす部分がみられ、微細 TiB_2 粒子の均一分散は得られていない。過去の研究からも、 TiB_2 粒子が粗大な塊をなしているとアルミニウム結晶粒の微細化作用が弱くなるという報告もあり[4-7]、微細 TiB_2 粒子が均一に分散した結晶粒微細化用合金およびその製造プロセスの開発が望まれている。

6.2.2 燃焼合成反応（高温自己伝播反応）

文献を参照すると燃焼合成とは‘高融点無機化合物や金属間化合物を構成する元素間の化学反応が通常強い発熱反応であることを積極的に利用する材料合成法であり、元素混合粉末の圧粉体の一端に化学反応を励起させ、この化学反応を燃焼波として圧粉体中に自己伝播させるとともに、余剰の反応熱を焼結作用に利用する方法である’と定義されている[8]。本章で取扱うセラ

ミックス合成反応を例にとると、金属元素 (Ti) と非金属元素 (B) の化学反応、



が生じる時に発生する多量の熱を利用することになる。基本的には材料が潜在的に有するエネルギーを利用しているので、周囲からわずかなエネルギーを与えるのみで全く新しい材料を合成することが可能である。

6.3 実験方法

6.3.1 アーク放電による燃焼合成

まず出発材料となる原料粉末を(1)式および(2)式で示されるモル比となるように秤量し、乳鉢を用いて混合した。この混合粉末(3g)からショックプレス(荷重：2ton)を用いて、直径16mmの円柱状の圧粉体を作製した。得られた圧粉体はアルゴンガスで置換した排気鐘の中でアーク放電により一部を加熱し高温自己伝播反応を誘起した。合成後の試料は、切断・研磨し、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて組織観察を行った。また、反応生成物の定性分析はX線回折分析 (XRD) により行った。

本実験で用いた原料粉末の組成および平均粒子径を Table 6-1 に示す。

6.3.2 示差熱分析

示差熱分析は3章で示した方法と同様である。

Table 6-1 Size and purity of materials used in this work.

Element	Size(μm)	Purity
Al(ingot)		99.99%
Al(powder)	74	99.81%
AlB ₁₂	74	99%
AlB ₂	74	99%
Ti	44	99%
Cu	44	99%
Al ₂ O ₃	25	99%
TiB ₂	44	99%

6.3.3 結晶粒微細化作用の確認

アーク放電により合成した試料を、1273K で保持した Al-5mass%Mg 合金溶湯に添加し、1200s 攪拌を行った。試料は、TiB₂ の含有率が体積割合いで約 1%となるように添加した。攪拌終了後、溶湯は内径 10mm の金属製鋳型に鋳造した。凝固後の試料は切断し、断面を研磨後、2%フッ化水素溶液で 450s 間エッチングを施した。得られた断面組織を光学顕微鏡で観察し、結晶粒の大きさを測定した。

6.4 実験結果

6.4.1 予備実験（アルミニウム溶湯への混合粉末の添加）

まず、AlB₁₂、チタン混合粉末を用いて TiB₂ 粒子生成が可能であるか否かを確認するために、薬さじで混合したままの[Ti,AlB₁₂]混合粉末をアルゴンガス中にて 1273K の溶融 Al-5mass%Mg 合金上に直接添加した。この時混合粉末は、溶湯に添加されたと同時に激しい反応を生じ、その後自発的に溶湯中に混入して行った。混合粉末添加後は攪拌を 600s 間行い、その後、溶湯を金型に鋳造し断面の組織を観察した。なお、この場合の攪拌は粒子を混入させるためではなく、粒子の沈降を防ぐことを目的としている。得られた試料の断面組織写真を Fig.6-2 に示す。それによれば写真中に白色に見られる粒径が数 μm 程度の粒子が生成している様子が観察できる。XRD 分析により生成物の定性分析をおこなった結果(Fig.6-3)、これら粒子は TiB₂ であることが判明した。このように、高温自己伝播反応を生じる原料粉末を直接溶湯に添加すると、溶湯上でアルミニウムに被覆された状態の TiB₂ 粒子が生成するため、生成粒子は素早く溶湯中に移行する。その結果、粒子混入のための攪拌を必要とせず、簡便に TiB₂ 粒子分散アルミニウム合金が得られることが明らかである。

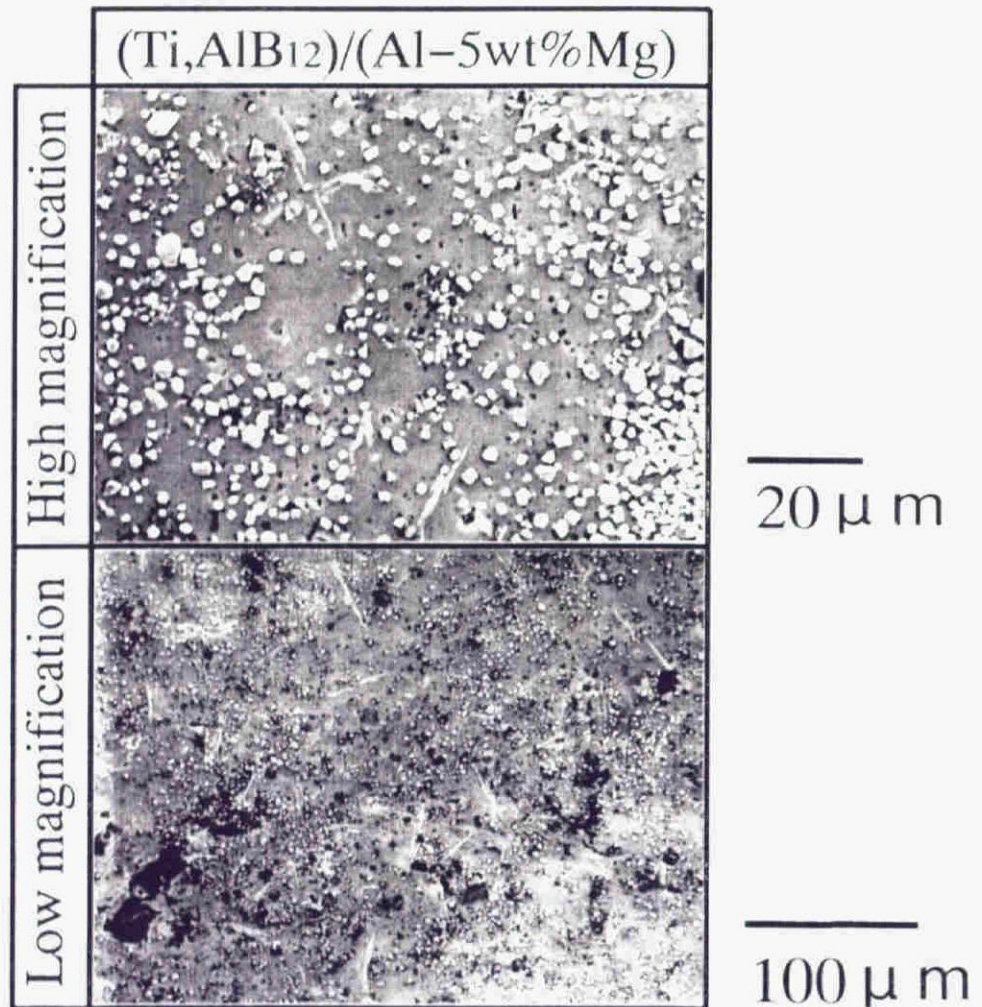


Fig. 6-2 Scanning electron micrograph of the microstructure for $[\text{Ti}, \text{AlB}_{12}]/\text{Al-Mg}$ system.

ただし、この方法は圧粉していないルースな混合粉末を使用しているため、燃焼波の伝播が不安定であり、原料粉末の混合方法および溶湯への添加方法などによって組織が大きく影響され、再現性の良い実験結果をまとめることができなかつた。この結果をふまえて、ここからは原料粉末の圧粉体を作成し、これをアーク放電により加熱し試料を合成することにした。次節からは、 TiB_2 合成における燃焼開始温度、燃焼合成のプロセスおよび組織の制御について測定した結果について述べる。

6.4.2 示差熱分析

前節では、 $[Ti,AlB_{12}]$ 混合粉末をアルミニウム溶湯に添加して、高温自己伝播反応を生じさせた。ここでは、示差熱分析装置を用い、この系の反応開始温度および開始条件について検討した結果を示す。示差熱分析には、次に示す4種類の混合粉末を使用した。

- $[Ti,AlB_{12},Al]$ 系
- $[Ti,Al]$ 系
- $[Ti,AlB_{12}]$ 系
- $[Al,AlB_{12}]$ 系

これら4種類の系について示差熱分析を行った結果を **Fig.6-4**にまとめて示す。それによれば、以下に示すことが明らかである。

- $[Ti,AlB_{12},Al]$ 系は、890K($TiAl$ 生成反応)、930K(TiB_2 生成反応)付近にそれぞれ発熱ピークが検出された。
- $[Ti,Al]$ 系は、880K 付近 ($TiAl$ 生成反応) に発熱ピークが検出された。
- $[Ti,AlB_{12}]$ 系は、発熱、吸熱ピーク共に検出されなかつた。
- $[Al,AlB_{12}]$ 系は、930K 付近でのアルミニウムの融解ピークのみが検出された。

上に示したように、 $[Ti,AlB_{12}]$ 系は、1273K 以下の温度では反応が開始しない。

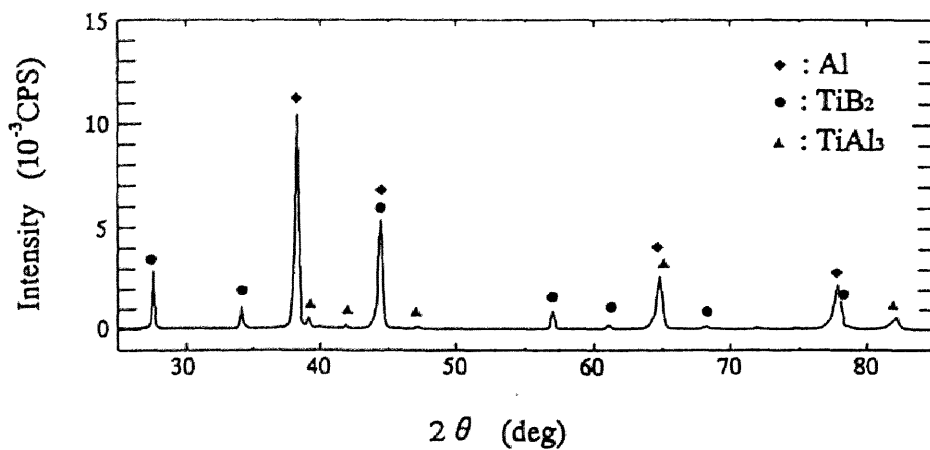


Fig. 6-3 The XRD pattern of [Ti,AlB₁₂]/Al-Mg system.

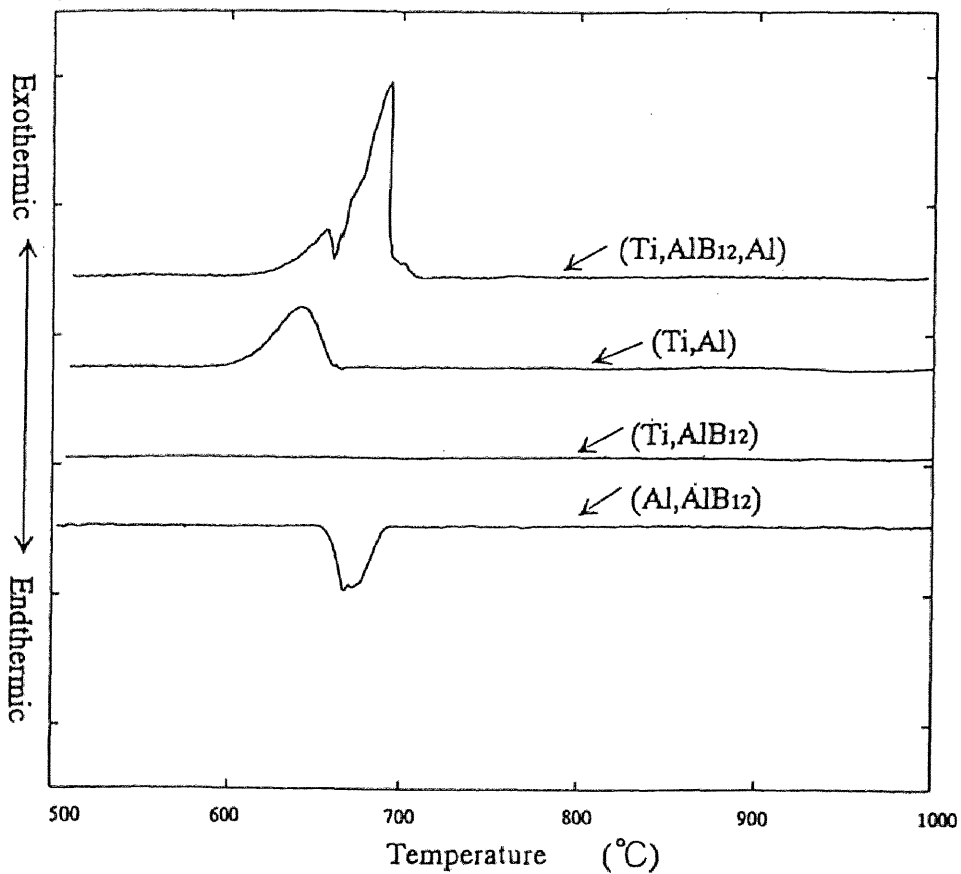


Fig. 6-4 DTA analysis curves for [Ti,AlB₁₂,Al] system.

しかしながら、アルミニウムを添加した[Ti,AlB₁₂,Al]系では、890Kの発熱ピークに続いて930K付近で高い発熱ピークが検出される。ここで、890Kにおける発熱ピークはTiAl生成反応によるものであることが[Ti,Al]系の結果との比較から明らかである。また、TiAl生成時の断熱燃焼温度はTiAlの融点(1750K)であることが報告されているので[9]、[Ti,AlB₁₂,Al]系では、まずチタンとアルミニウム間の反応が開始し、この反応によって部分的にチタンが溶融する。その結果、チタンとAlB₁₂間の反応が誘起され[Ti,AlB₁₂,Al]系に示される930Kでの発熱ピークが検出される。

以上の結果から、アルミニウム溶湯に[Ti,AlB₁₂]混合粉末を添加した場合にも、まず、添加直後にチタンとアルミニウムが反応し、その近傍の温度が上昇し、その結果(1)式に示されるTiB₂生成反応が開始するものと考えられる。また、[Ti,AlB₁₂]系混合粉末圧粉体をアーク放電により加熱する場合も、圧粉体の一部を1750K付近まで加熱すれば、燃焼合成が生じるものと考えられる。

6.4.3 [Ti,AlB₁₂]系試料の燃焼合成

緒言にも示したように、燃焼合成反応は高い反応熱を利用して、セラミックスまたは金属間化合物を合成するプロセスである。しかしながら、その反応熱があまりにも大きい場合には、生成物が沸騰するなどして、爆発にいたり成形体を得ることができない。本論文で扱う、アルミニウムボライドを用いた場合にもこのようなことが生じる可能性がある。実際に、[Ti,AlB₁₂]系試料をアーク放電により加熱し、合成した試料は全く原形をとどめなかった。また、得られた試料の断面組織をSEMにより観察した結果を示すと、**Fig.6-5**に示すように粒子径が2-3 μ m程度のTiB₂粒子がみられる。また、これら粒子が互いに結合し、不完全な焼結体のような組織あとなり、TiB₂粒子間にもアルミニウムはほとんど見られない。これは、反応熱によりアルミニウムは蒸発し燃焼合成体中には残存しないことを示している。

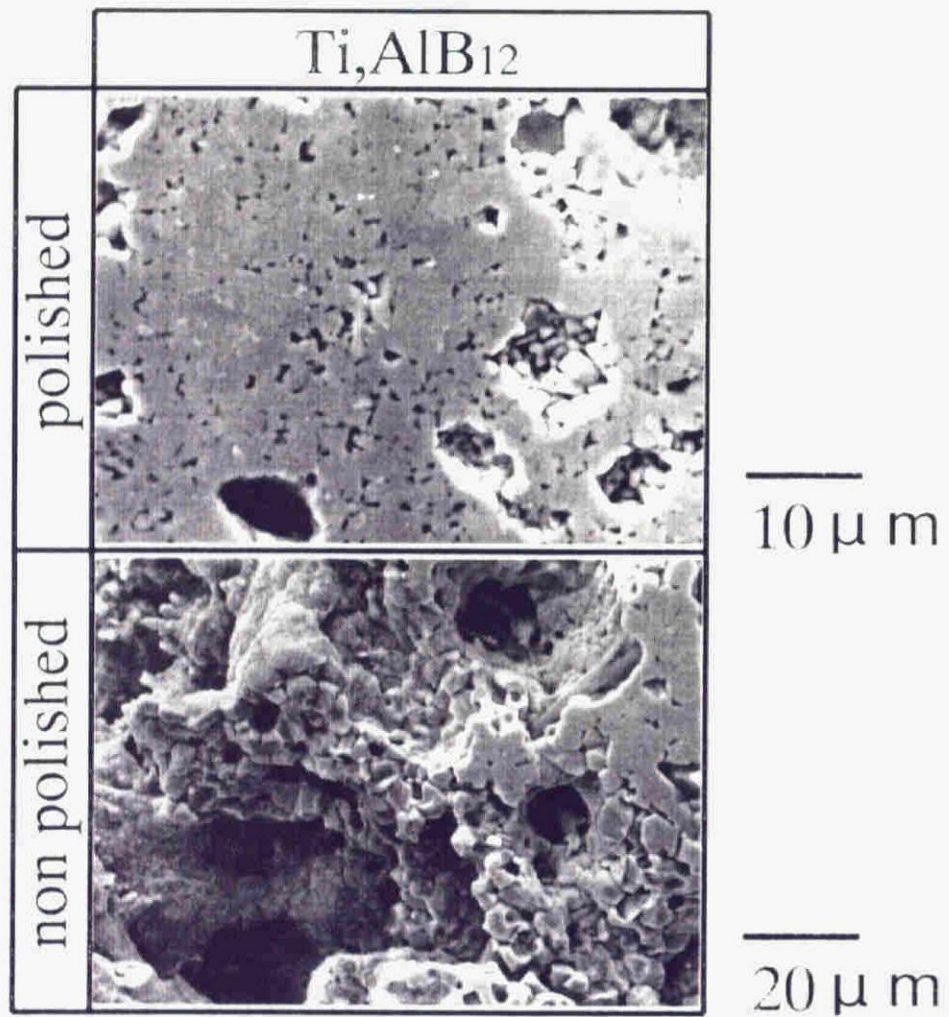


Fig. 6-5 Scanning electron micrograph of the combustion synthesized composite. ([Ti,AlB₁₂] system)

そこで、この系についての原料系と生成系のそれぞれのエンタルピー和を温度の関数として断熱燃焼温度を求めると **Fig.6-6** に示すように $T_0=300\text{K}$ では、断熱燃焼温度は 2830K となる。この温度はアルミニウムの沸点(2791K)以上であることから、反応により AlB_{12} から放出されたアルミニウムは沸騰し、これにより試料が内部から破壊し、原形を留めることができなかつたことが確認できる。よって $[\text{Ti},\text{AlB}_{12}]$ 系に関しては、潜在的に有するエネルギーは大きい、これを制御する必要があることが理解できる。

6.4.4 $[\text{Ti},\text{AlB}_{12}]$ 系試料の燃焼合成における希釈剤の効果

前節の結果を受けて、本節では $[\text{Ti},\text{AlB}_{12}]$ 系原料粉末層中に、自らは反応に関与せずに反応熱を吸収する役割をする物質を添加して、断熱燃焼温度を低下させることを試みた。本論文中では、これを希釈物質と呼ぶことにする。希釈物質は、 TiB_2 生成反応を妨げない元素または化合物でなければならないので、 Al_2O_3 、 TiB_2 、チタン、アルミニウムを選択した。いずれの元素を添加しても反応式(1)を妨げることはない。ここで **Fig.6-7** に各希釈物質を添加した時（混合粉末層中での希釈物質の体積割合：30%）の断熱燃焼温度を求めた結果を示す。いずれの系においても希釈物質を添加することにより断熱燃焼温度が低下し、アルミニウムの沸点以下に抑えることが可能であることを表わしている。それぞれの系について燃焼合成により製造した試料の断面組織を **Fig.6-8(a)-(d)** に示す。それによれば、希釈物質として Al_2O_3 または TiB_2 のようなセラミックス粒子を用いた場合には、生成した TiB_2 が希釈物質であるセラミックスと融着し、一つの固まりになっているので、このような状態では、セラミックス粒子分散合金を得ることはできない。しかしながら、希釈物質としてチタンまたはアルミニウムなど金属粉末を用いた場合には、写真からも明らかなように TiB_2 粒子が、これら金属中に分散する組織を呈するようになる。

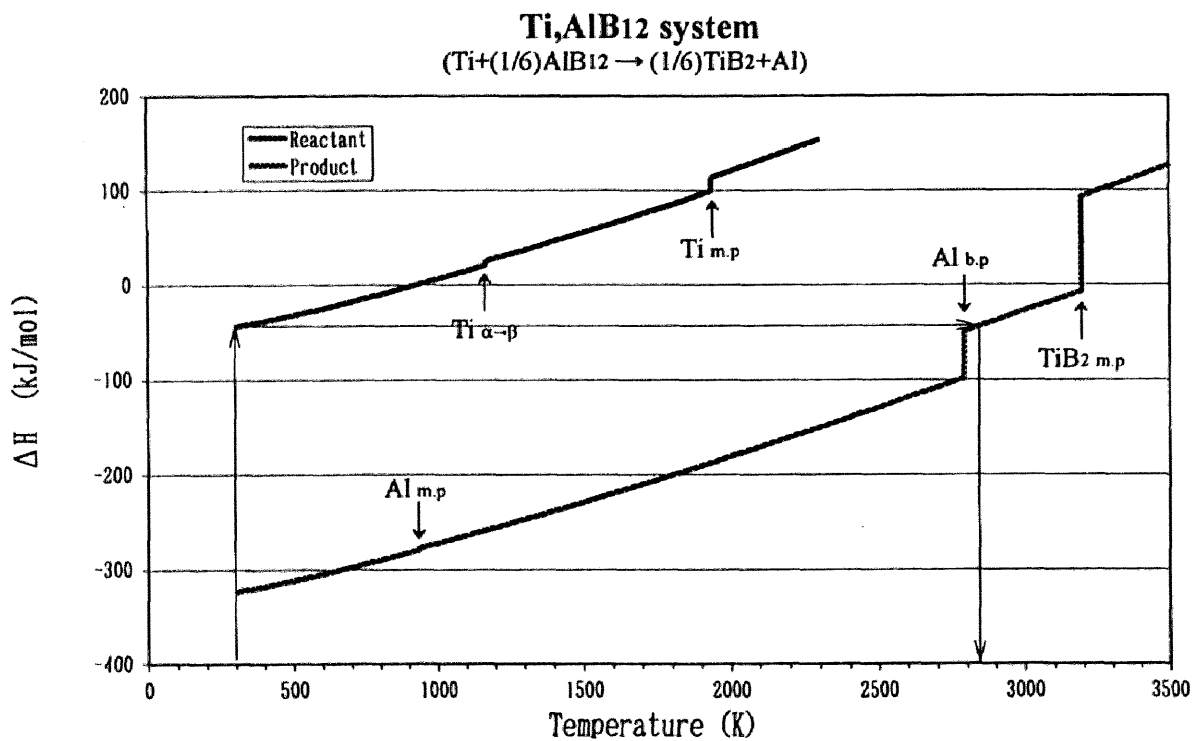


Fig. 6-6 Enthalpy data of the [Ti,AlB₁₂] system for the calculation of the adiabatic temperature.

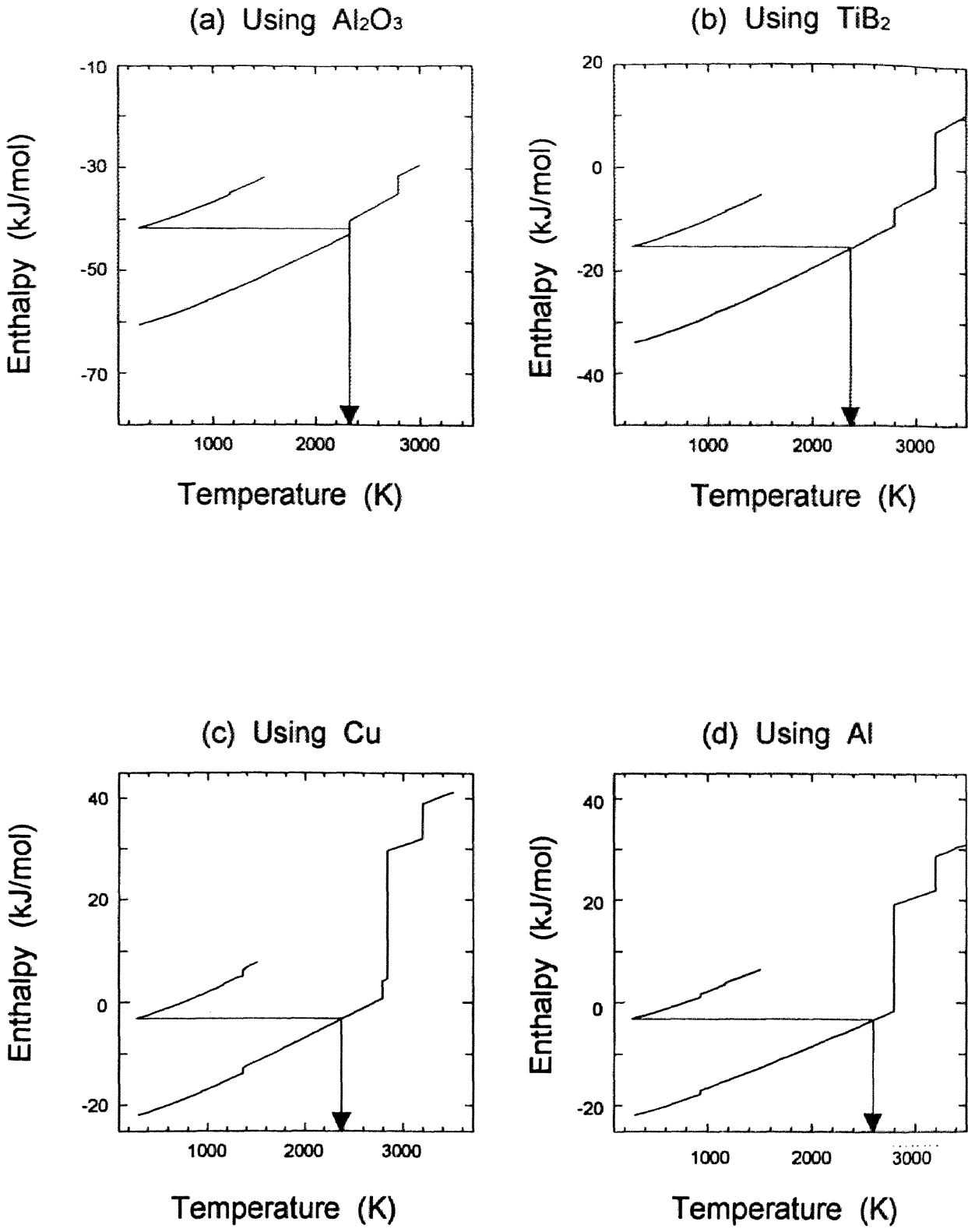


Fig.6-7 Enthalpy data of the [Ti,AlB₁₂] system diluted by metals and ceramics for the calculation of the adiabatic temperature.

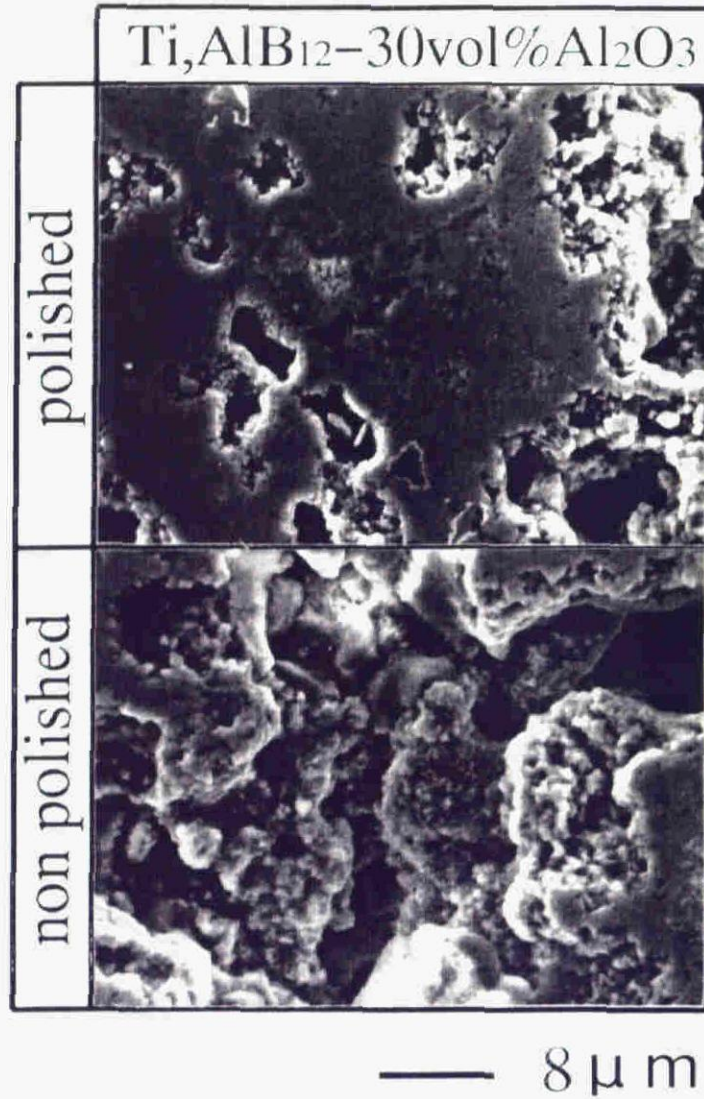
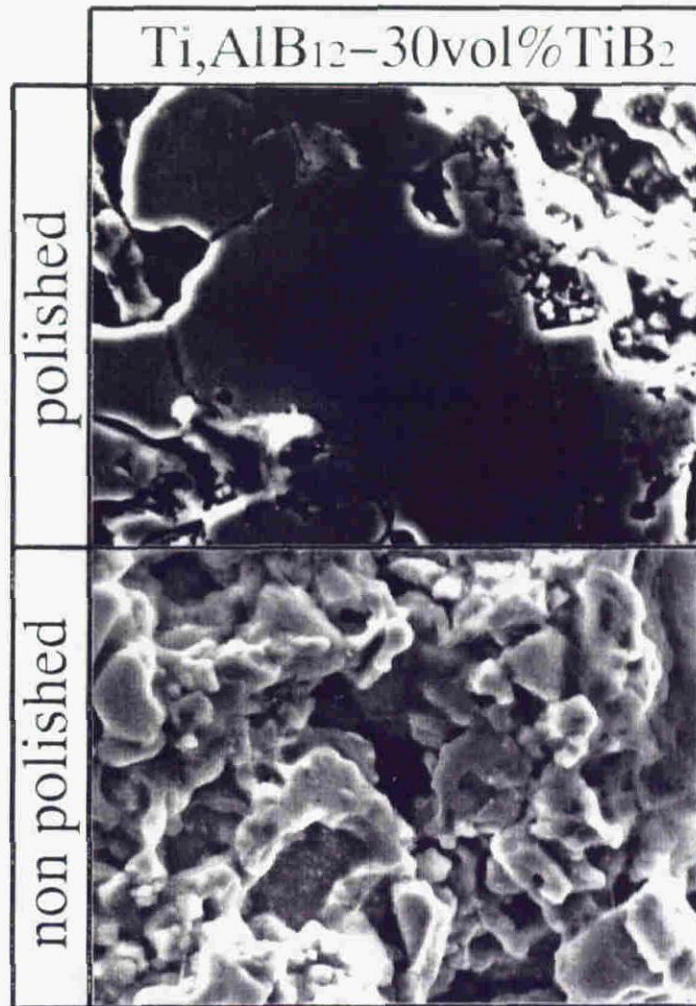


Fig. 6-8(a) Microstructure of the combustion synthesized specimen. (diluted by Al₂O₃)



— 8 μ m

Fig. 6-8(b) Microstructure of the combustion synthesized specimen. (diluted by TiB₂)

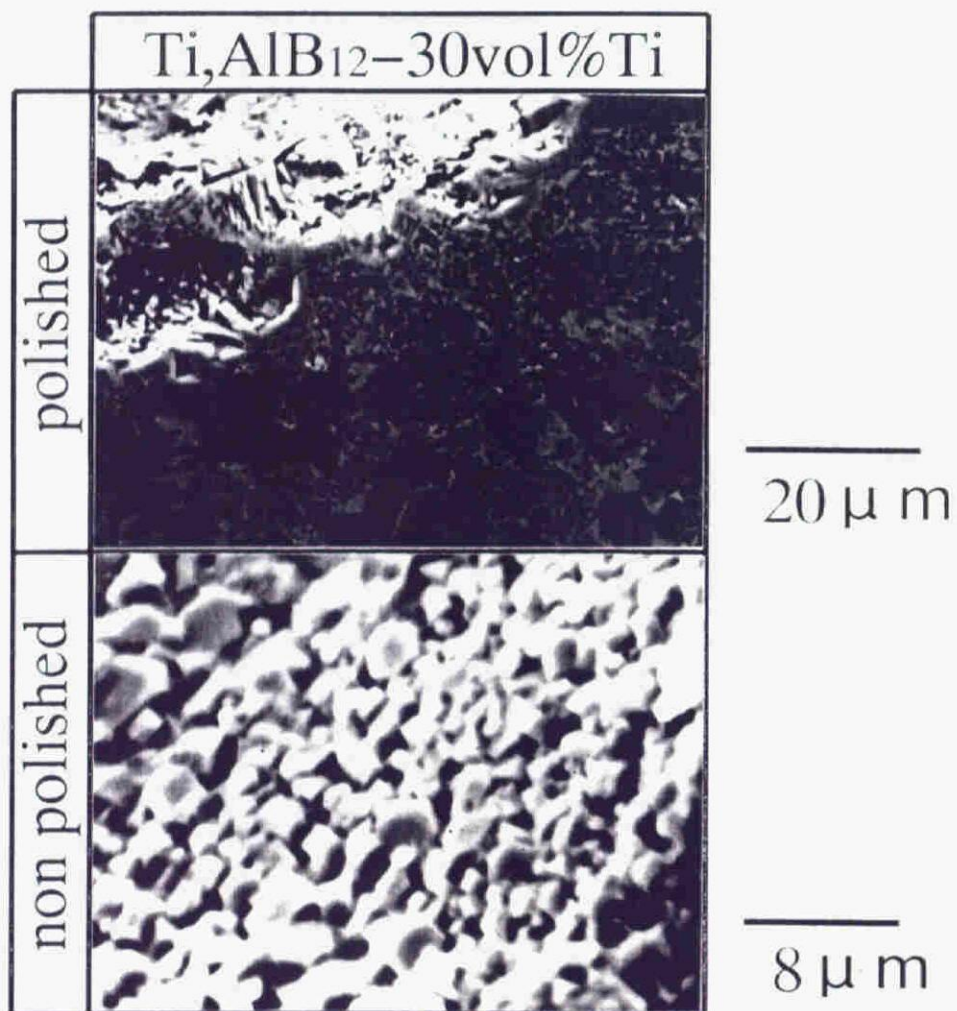


Fig. 6-8(c) Microstructure of the combustion synthesized specimen. (diluted by Ti)

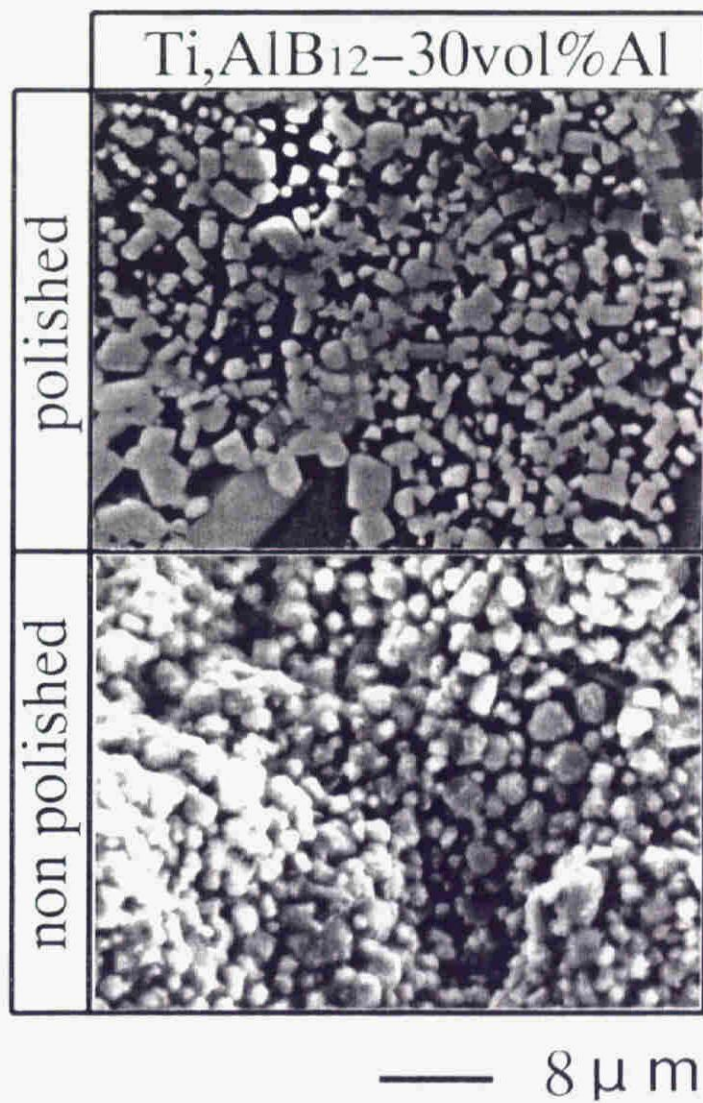


Fig. 6-8(d) Microstructure of the combustion synthesized specimen. (diluted by Al)

このように、原料粉末層中に反応に関与しない物質または余剰の反応物を添加することにより、系の断熱燃焼温度を低下させることができる。また、稀釈物質としてアルミニウムまたはチタンを用いた場合には、これらがマトリックスを構成し、その中に TiB_2 粒子が分散する試料を得ることが可能である。

6.4.5 $[\text{Ti}, \text{AlB}_2]$ 系試料の燃焼合成

次に、本節では、原料粉末として、 $[\text{Ti}, \text{AlB}_2]$ 混合粉末を使用して作成した試料の組織について述べる。まず、この系について断熱燃焼温度を計算した結果を **Fig.6-9** に示す。それによれば、 $[\text{Ti}, \text{AlB}_2]$ 系では断熱燃焼温度は 1900K であり、アルミニウムの沸点(2791K)を越えない。また、実際にアーク放電加熱によりバルク状の試料を合成することが可能であった。

また、燃焼合成後の試料の断面組織は **Fig.6-10** に示すようにアルミニウム中に TiB_2 が粒子状に分散する組織となっており、**Fig.6-5** に示した組織とは異なりアルミニウムが残存する。よってこの系では、比較的低い断熱燃焼温度を有すること、およびアルミニウムボライド中のアルミニウム量が多いことから、反応熱の稀釈を行わなくても TiB_2 粒子分散アルミニウムを得ることが可能であることが明確となった。

6.4.6 燃焼合成体の溶融アルミニウム中への分散

前節までに示したように、燃焼合成反応を利用することにより TiB_2 粒子分散合金を得ることができる。しかも、この燃焼合成体は TiB_2 を非常に高い割合で含有しているので得られた試料を、溶融アルミニウム中に添加して結晶粒微細化用合金として利用できる。そこで、本プロセスにより合成した試料を、溶融アルミニウム上に添加し、溶融アルミニウム中への TiB_2 粒子の分散挙動を観察した。ここでは TiB_2 の体積配合率が 5%となるようにして、燃焼

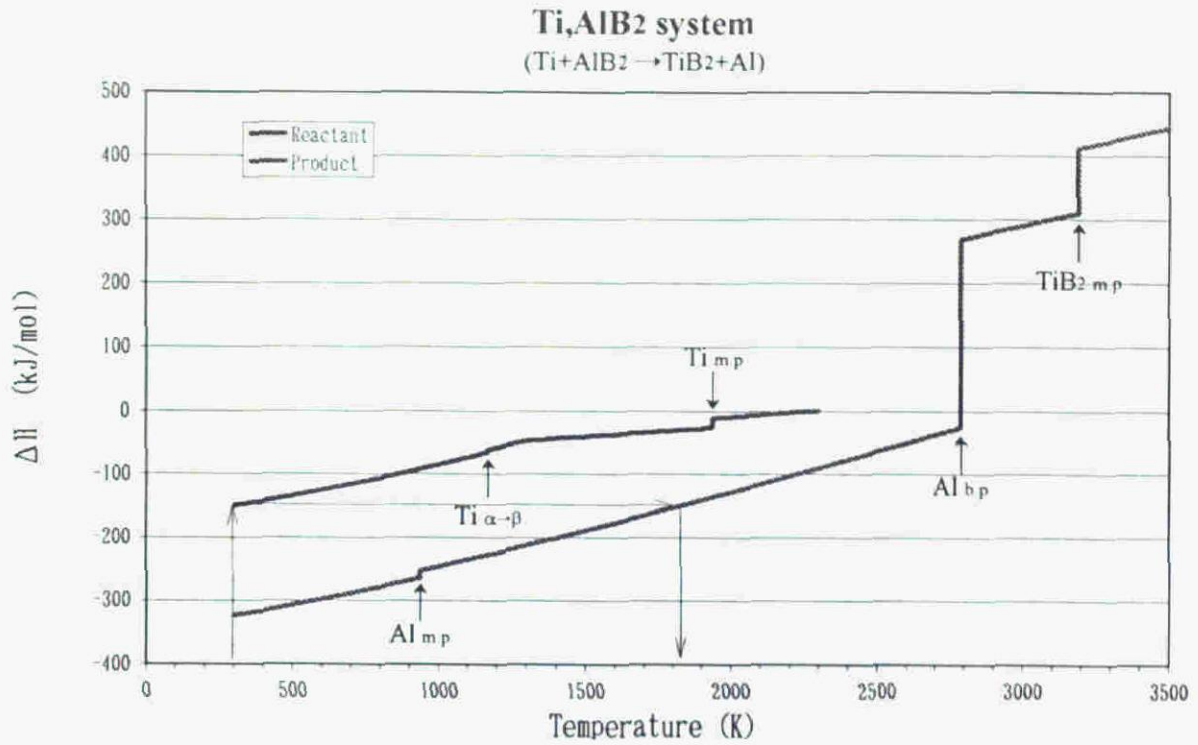


Fig. 6-9 Enthalpy data of the [Ti,AlB₂] system for the calculation of adiabatic temperature.

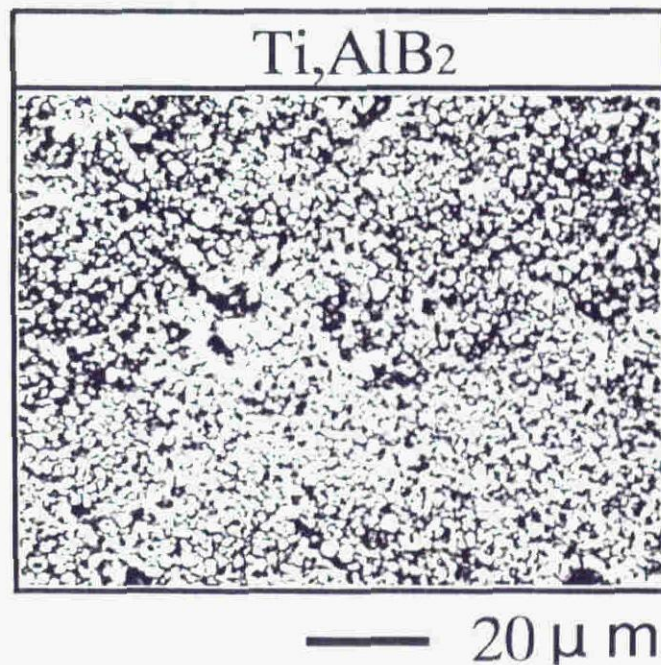


Fig. 6-10 Microstructure of the combustion synthesized specimen. ([Ti,AlB₂] system)

合成体を添加した。Fig.6-11 に[Ti,AlB₁₂]混合粉末を 30%のアルミニウム粉末で希釈して合成した試料を熔融アルミニウム中に添加したときの組織を示す。それによれば、Fig.6-11(a)から明らかなように、おおむね TiB₂ 粒子は均一に分散しているが、部分的には Fig.6-11(b)に示すように、TiB₂ が凝集している部分が存在する。この凝集部分を詳しく観察すると、TiB₂ は粒子形状をしておらず、粗大な塊状であった。これは原料粉末の混合が不均一となり、これに応じて燃焼温度分布も不均一となり、TiB₂ の融点を越える温度まで到達した箇所が存在したことを示している。そこで原料混合粉末層中のアルミニウム粉末の割合を 50%にして試料を合成し、熔融アルミニウムへの分散を試みた。混合粉末層中のアルミニウム量を増加することにより Fig.6-12 に示すように一つの塊になる TiB₂ は存在しなくなった。しかし、依然として、粒子の集合体と表現できる部分が存在する。そこでこのような粒子の集合部分を拡大し、粒子間部分を X 線マイクロアナライザーにより分析した結果、Fig.6-13 に示すように、アルミニウム以外に酸素のピークも検出され、Al₂O₃ が生成していることが示唆される。この酸素は、試料合成時に雰囲気中に存在する酸素、および希釈材粉末として使用しているアルミニウム粉末表面に存在していた酸化皮膜によりもたらされたものと考えられ、これが TiB₂ 粒子をブリッジングして粒子の均一分散が妨げられたと考えられる。

ただし、希釈材としてチタンを用いた場合にはこのような粒子の凝集はみられなかった。これは、Fig.6-14 に示す Ti-O 系状態図から明らかなように、2200K 以上の温度域では多量の酸素が熔融チタン中へ溶解するため TiB₂ 粒子をブリッジングするような酸化物の生成を免れうることを示している。

6.4.7 結晶粒微細化作用の確認

チタンとアルミニウムボライド間の反応を利用して合成した TiB₂ 粒子分散合金の結晶粒微細化作用を検討するために、Al-Mg 合金溶湯に TiB₂ 粒子分散

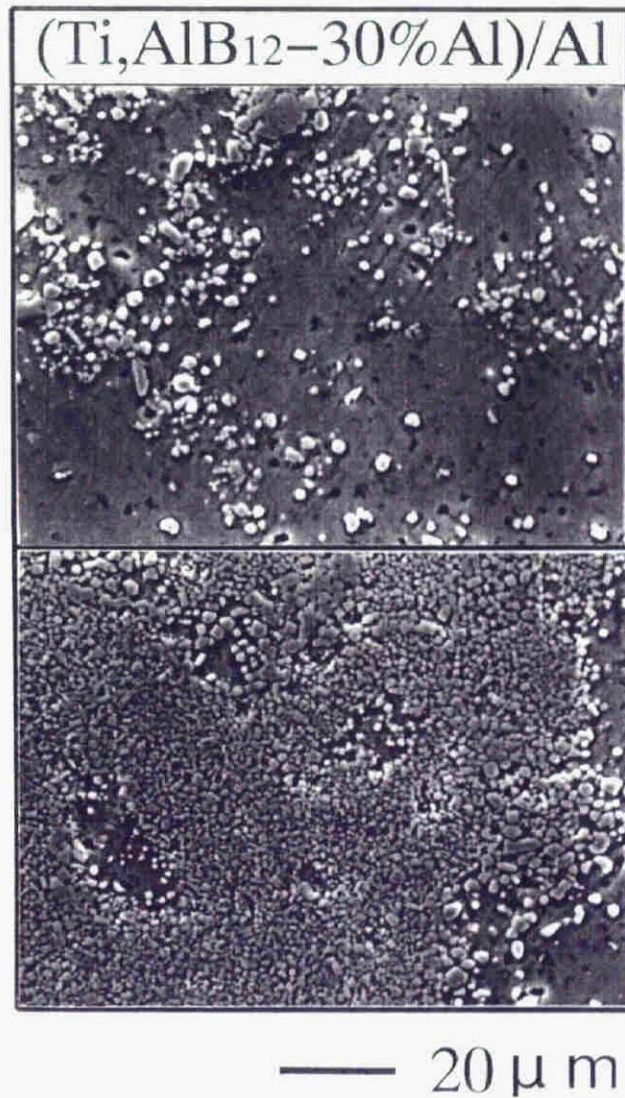
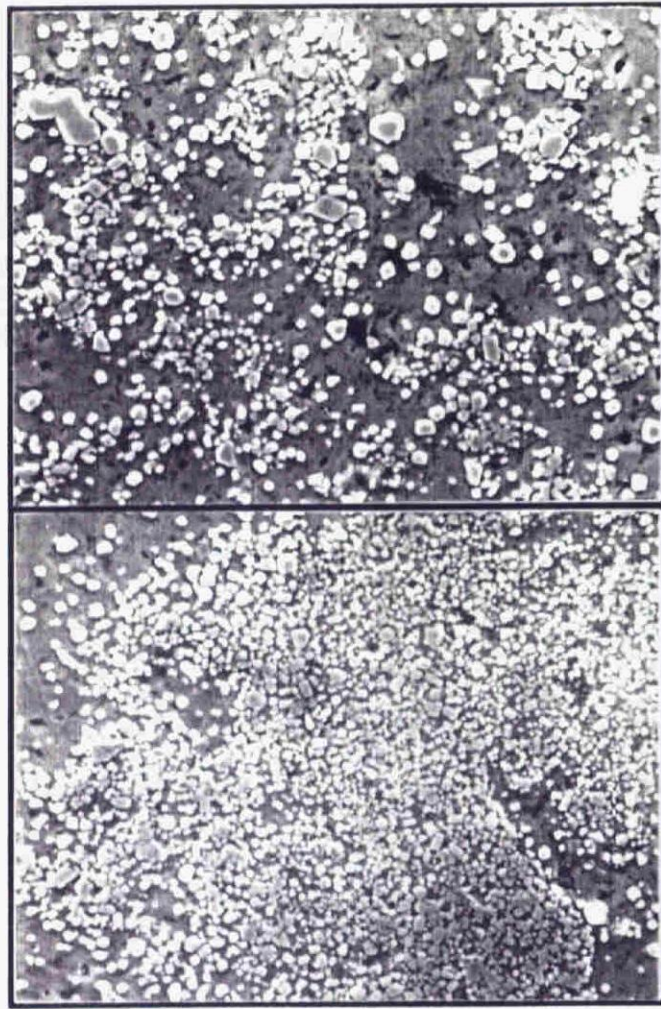


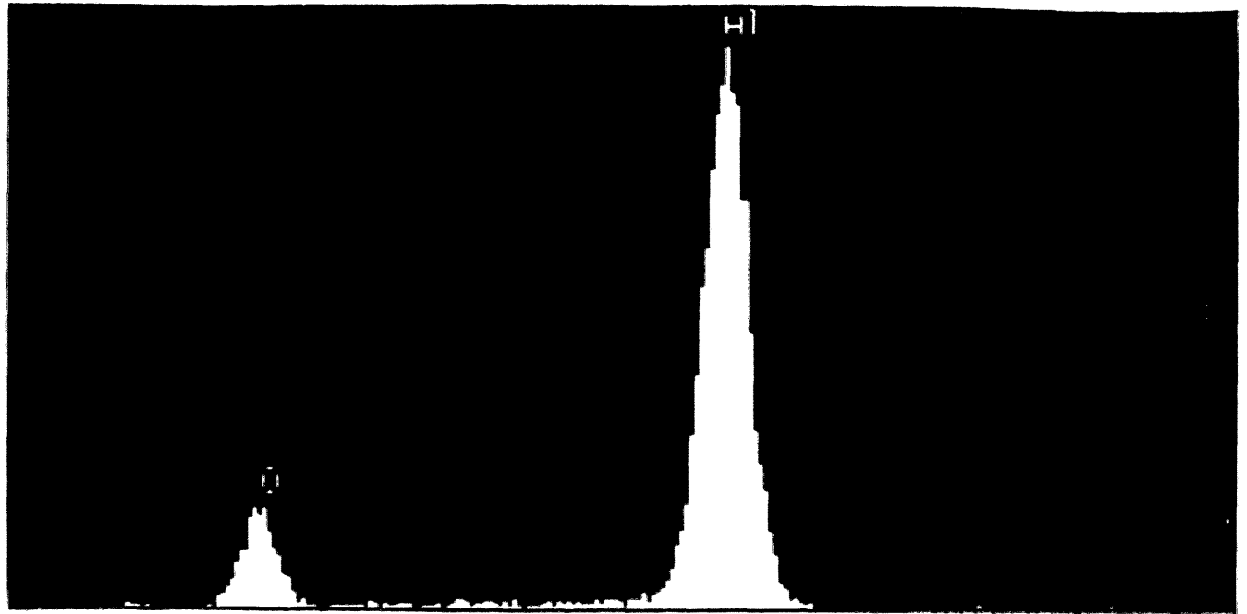
Fig. 6-11 TiB₂ particles dispersed in aluminum.
([Ti,AlB₁₂]-30mass%Al system)



— 20 μ m

**Fig. 6-12 TiB_2 particles dispersed in aluminum.
([Ti,AlB₁₂]-50mass%Al system)**

Intensity



Energy

Fig. 6-13 Energy Dispersive X-ray analysis carried out at the inter-particle region of the cluster.

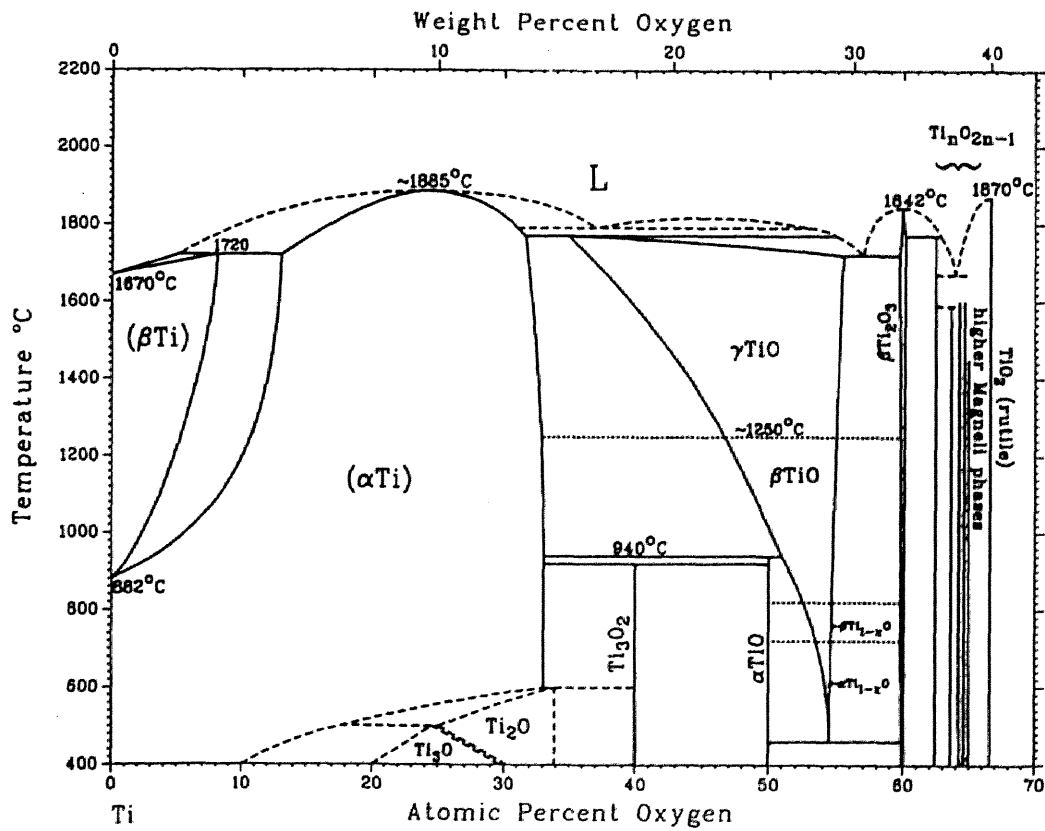


Fig. 6-14 The binary phase diagram of Ti-O system.

合金を添加して断面組織を観察した。この時、TiB₂の体積配合率は1%とした。

この測定では、[Ti,AlB₂]系原料粉末層に希釈材としてチタンを40%添加して合成した試料を結晶粒微細化用合金として使用した。この結晶粒微細化用合金として使用した試料の組織を **Fig.6-15** に示す。写真からも明らかなように、この中には数 μm からサブ μm オーダーの微細な TiB₂ 粒子が均一に分散している。これを Al-5mass%Mg 合金溶湯に添加して断面組織を観察した結果を **Fig.6-16** に示す。また、比較のために、TiB₂ 分散合金を添加していない Al-Mg 合金およびクラスター状の TiB₂ 粒子を添加した Al-Mg 合金の断面組織写真も示す。それによれば、TiB₂ 粒子分散によりアルミニウム合金の凝固結晶粒が微細化することが明らかである。さらに TiB₂ 粒子の均一分散性を向上させることにより著しくその効果を高めることも明らかとなり、TiB₂ 粒子分散による結晶粒微細化作用を確認することができた。

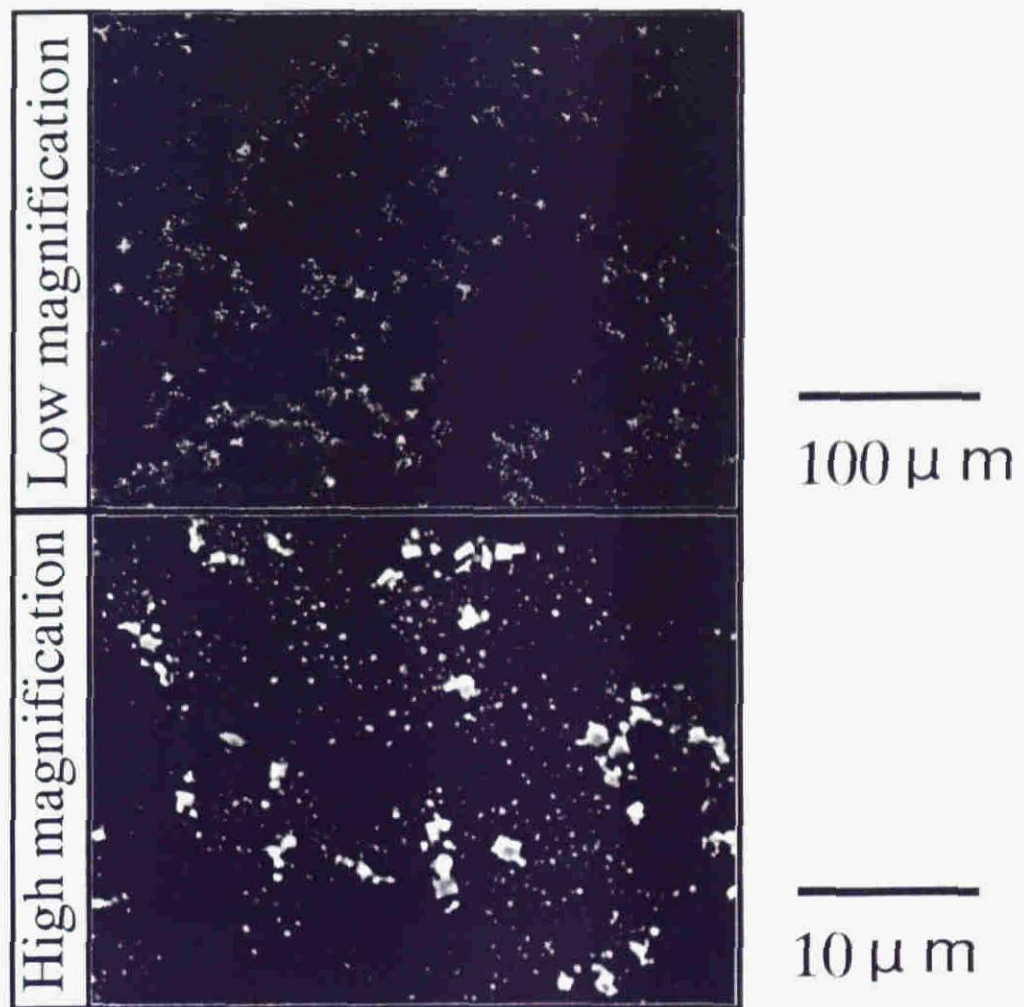


Fig. 6-15 TiB_2 particles dispersed in Al-5mass%Mg alloy. ([Ti,AlB₁₂]-40mass%Ti system)

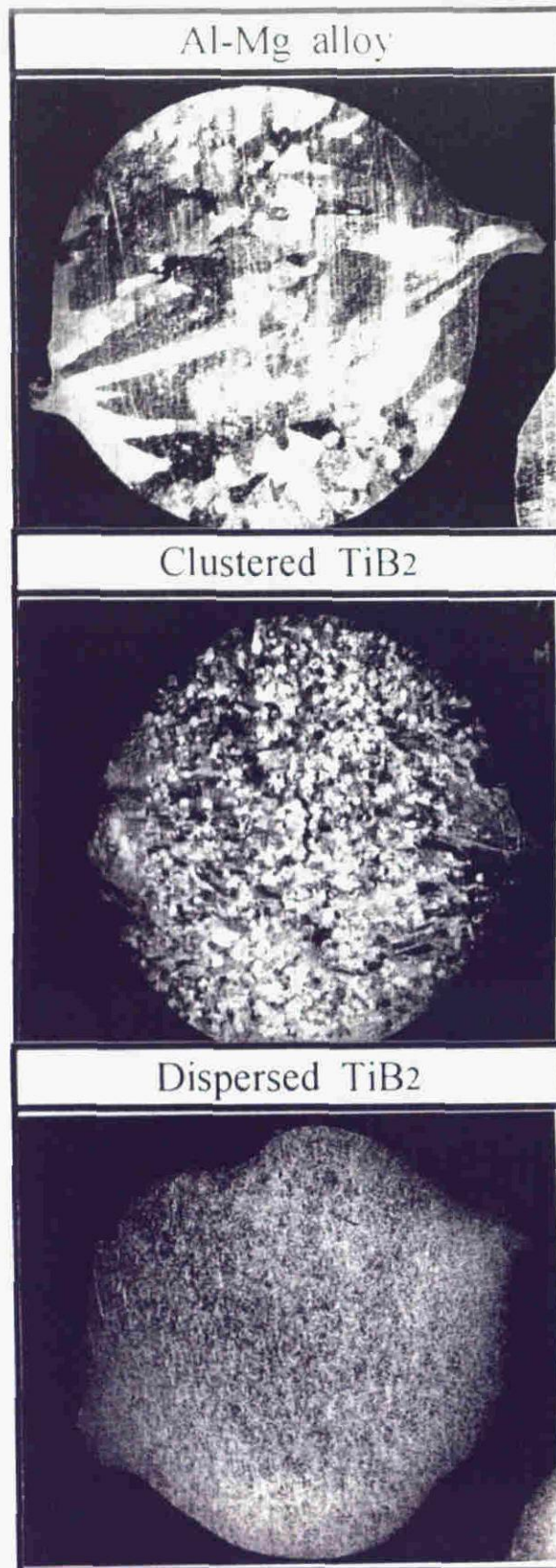


Fig. 6-16 Macroscopic view of the cross-section of Al-5mass%Mg alloy, clustering TiB₂/Al-5Mg composite and homogeneously-dispersed TiB₂/Al-5Mg composite.

6.5 結言

[Ti,AlB₁₂]および[Ti,AlB₂]混合粉末を用い燃焼合成反応により TiB₂ 粒子分散アルミニウム合金を製造し、その組織に及ぼす製造プロセスの影響、およびアルミニウム凝固結晶粒微細化作用について測定を行い、以下に示す結果を得た。

1. 原料粉末として圧粉しない状態の[Ti,AlB₁₂]混合粉末を 1273K のアルミニウム溶湯に添加すると、溶湯表面で反応が生じ、無攪拌で反応生成物は溶湯中に混入していく。また、SEM 観察および XRD 分析の結果から反応生成物は粒子状の TiB₂ であることが確認できた。しかし、この場合は非常に粗大な TiB₂ の塊も存在する。
2. 示差熱分析の結果、混合粉末を直接 1273K のアルミニウム溶湯に添加した場合には、まず、チタンとアルミニウム間の反応が生じ、その反応熱に誘起されて TiB₂ 合成反応が開始する。
3. [Ti,AlB₁₂]混合粉末の圧粉体を作成し、アルゴンガス中でアーク放電加熱により合成した試料は、反応が激しく、アルミニウムが蒸発して、TiB₂ の焼結体のような組織しか得られない。
4. [Ti,AlB₁₂]混合粉末層中に Al₂O₃, TiB₂, チタン, アルミニウム粉末を添加して、反応熱の稀釈を試みた結果、チタン, アルミニウムで稀釈した試料に関しては、TiB₂ 粒子分散合金を得ることが可能だった。
5. [Ti,AlB₂]混合粉末から合成した試料は、アルミニウム中に TiB₂ 粒子が分散する組織を呈した。
6. [Ti,AlB₂]混合粉末をチタンで稀釈(40vol%)し、燃焼合成を生じさせた試料を Al-5mass%Mg 溶湯に添加した結果、凝固結晶粒微細化作用を有することが明らかになった。

参考文献

- [1] 西野 章, 川野 豊 : 軽金属, 47(1977), 17.
- [2] 大山 誠二, 小松 昭利 : 金属, Oct.(1977),17.
- [3] Von W. Grebe et. al.: Aluminum, 43(1967),673.
- [4] 森棟 文夫 : “アルミニウム凝固結晶粒微細化の研究”, 京都大学博士論文
- [5] Marcantonio, L.F. Mondolfo: Metal. Trans. 2(1971), 465.
- [6] Johnson and L. Baecerud: Z. Metallkd. 83(1992) 11.
- [7] 馬場 義雄, 浜田 淳司 : 軽金属, 24(1974), 71.
- [8] 小田原 修等 : “燃焼合成の化学”.

第7章

セシルドロッパ法による鉄／溶融 アルミニウム間の濡れ性評価

7.1 緒言

7.1.1 はじめに

鋼は数千年におよんで、私達の暮らしと深いかかわりを持ちつづけ、そして現在においても輸送器機の重要な構造材料として使用されている。しかしながら、燃料の節約や、環境保全といった観点から軽量化が目指されており、鋼に代わりアルミニウムなどに代表されるような軽金属を代替材料として使用することが検討されている。一般に、輸送器機全てを軽金属で代替するというのは、強度、信頼性、価格の面で問題があるため難しいといえるだろう。例えば部分的にアルミニウムを使用する方法がより現実的な軽金属のアプリケーションである。この場合、異種材料の接合が必要不可欠な技術としてクローズアップされてくる。多くの研究者によってアルミニウムと他の金属との接合に関する研究が行われているが[1-5]、本論文で対象とする系において重要な点は、鉄とアルミニウムが完全に密着することである。被接合材料が互いに密着しなければ、熱流が妨げられるからである。完全な密着を得るためには、フィラーシートを充填して接合を行うことが有効であることが報告されている[6]。この場合には、溶融したフィラー材料が被接合材料を良く濡らすことが重要となってくる。園城ら[7]はアルミニウムと各種金属との組合せによる拡散接合に関する研究を取りまとめているが、その論文中で、接合界面に液相が出現すると高い接合強度を得られることを示している。すなわ

ち、鉄／アルミニウム間接合を試みるならば、これら異種材料間で濡れが拡張していくようなフィラー材料を開発することが重要であり、これが本実験の目的である。ここでフィラー材料に要求される条件は、下に示すようなものである。

1. 低融点（実用アルミニウム合金よりも低いことが絶対必要条件である。）
2. 低温でも鉄表面を良く濡らすこと

そこで、本実験では溶融アルミニウム合金と鉄との濡れ性を固体鉄基板上でのアルミニウム静滴の接触角を測定することにより評価した。先にも示したように、フィラー材料は低融点でなければならないので、状態図から判断して、Al-Cu, Al-Mg, Al-Si 系合金をフィラー材料の候補として選択した。そして、これらの合金系をベースとして、さらに表面活性元素（ビスマス、鉛、リシウム）を添加して、表面張力の低下を試みた。実験は、比較的高温における基本的な系の接触角測定から開始し、各元素の効果について考察した。ここで得られた知見をもとに、より低温での測定をおこない、低温でも鉄基板上を濡らすアルミニウム系合金の開発を目指した。

7.1.2 接合法

上述の材料を接合する方法としては、大別して固相接合と液相接合の二種類がある。アルミニウムを他の材料と接合する場合、あるいはアルミニウム同士で接合をする場合について、使用される接合法としては固相接合法がよく用いられる。固相接合は圧力を加える機械的な接合であり、このため接合部の変形が起きて清浄面が露出し、良好な接合ができる[2]。このような固相接合には冷間あるいは熱間圧延により接合する圧延法以外にも、多くの種類があり、それぞれ接合部の加熱温度・時間および加圧力が異なるため、異種金属間の界面現象や反応も違ってくる。以下に簡単にその方法を述べる。

1. 爆発圧着法:爆薬のエネルギーを利用して圧着する方法であり、アルミニウムと鉄の接合においてはかなり高い接合性が得られる[3].
2. 摩擦圧接法:摩擦熱により接合部を加熱し、同時に加圧することで変形を与え接合する方法[4],[5].
3. 拡散接合法:母材の融点以下で母材に大きな変形を与えない程度の圧力を加えて一体化させる方法[7],[8].

また常温圧接法のように超高真空中で、表面の清浄性を保ち、常温で密着させる方法[6]もある。

一方、アルミニウムに適用される液相接合については、溶接（アーク溶接、ガス溶接、レーザー溶接など）、圧接、ろう付け（ブレイジング、ソルダリング）、（固相+液相）の領域で行われる拡散接合（TLP法[9]）、接着などがある。溶接とろう付けは最も一般的であるが、Table 7-1 に示すようにアルミニウムの熱、電気的特性の点から従来の設備では母材を局所的に加熱することは非常に困難である。そのため、アルミニウムと鉄のスポット溶接も検討された事例はあるが実用化には至っていない。

液相接合に関しては、

1. 接合部における原子の拡散の促進.
2. 接合面間の密着化の促進.
3. 酸化皮膜の破壊、除去の促進.

などの効果を目的として、被接合材料より低融点の合金を界面に挟み接合する方法がとられている。この金属をフィラーメタルと呼ぶ。このようなフィラーメタルとしてはアルミニウム合金がよく使用されている。アルミニウムは金属の中でも比較的柔らかく、セラミックス/金属間接合では熱残留応力緩衝材料としての使用も検討されている[10-13]。また低融点で流動性に優れた Al-Si 合金はアルミニウムで作られた自動車用等の熱交換器に広く使用されている[14-16]。

Table 7-1 Thermal and electrical properties of several elements at room temperature.

	unit	Al	Fe	Mg	Ti
Specific heat	cal/g deg	0.215	0.106	0.244	0.124
Latent heat of solution	cal/g	95	65	55	-
Thermal conductivity	(Ag 1.00)	0.57	0.175	0.40	0.037
Electrical resistivity	$\mu \Omega \text{ cm}$	2.69	9.7	4.4	55

また銅系合金は鉄や鋼などの金属材料を濡らすのでフィラーメタルとしてよく用いられているが[17,18]、本系ではアルミニウムを接合するので銅系合金では融点が高すぎるため使用することができない。

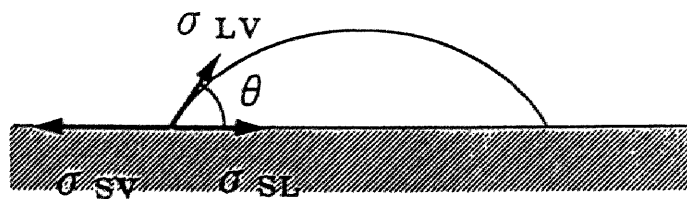
7.1.3 濡れの測定法

濡れの測定には多くの方法があり、既にその解説書も多く出版されている[19-22]。これらの中でメニスコグラフ法 (Wilhelmy Method) と静滴法 (Sessile Drop Method) が濡れの測定には多用されている。その他にも、濡れの測定例は少ないが、最大泡圧法と懸滴法が表面張力の測定に用いられている。

メニスコグラフ法は、濡れの経時変化を連続的に、かつ定量的に測定できるが、測定が難しく試験片の形状により測定値が変化するなどの問題から、その用途は主としてはんだに限定されてきた[23]。また蒸発や化学反応に伴う液滴の体積減少が測定結果に影響しない利点がある反面、固体試料が液体に容易に溶解する可能性があり、濡れの測定が困難になってしまうことがある。

一方、静滴法は固体基板上での液滴の接触角 θ を測定することにより濡れ性を評価する方法である。雰囲気制御に細心の注意を払う必要があるが非常に多くの研究がなされており、最も広く使用されている濡れ性の測定法である。平滑な固体面上に液体を置くと、気液界面自由エネルギー γ_{lv} 、固気界面自由エネルギー γ_{sv} 、固液界面自由エネルギー γ_{sl} の釣り合いにより、液滴は **Fig. 7-1** のような特有の形状を保つ。この時、固液間界面と液体面の接線をなす角を接触角という。接触角を求めるためには、最近では輪郭計測による正確な接触角の測定法も提案されているが[24]、一般的には Bashforth and Adams の表が用いられる。しかしこの場合には $\theta > 90^\circ$ の条件下で用いられるのが一般的で、 $\theta < 90^\circ$ の系では測定精度が悪くなるので用いない方が良くとされている。そして $\theta < 90^\circ$ の条件下では直接液滴の写真から求める方法がとられている。

$$\theta < 90^\circ$$



$$\theta > 90^\circ$$

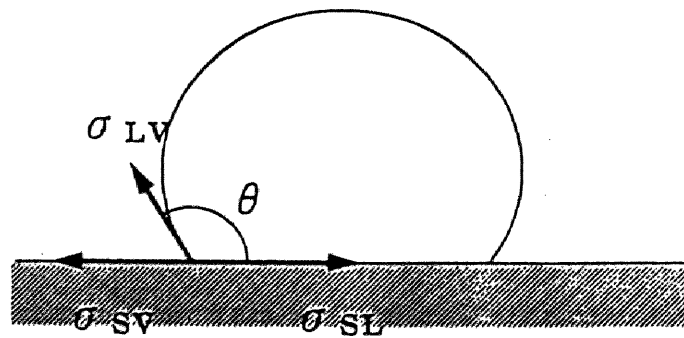


Fig.7-1 Schematic drawing of a liquid drop lying on solid surface.

7.2 実験方法

本研究で行った実験全体の流れ図を **Fig. 7-2** に示す。詳細について以下で説明をする。

7.2.1 試料

7.2.1.1 基板

基板表面に凹凸があり、平滑でない場合見掛け上の接触角しか得ることができない。これは粗面効果といわれるもので、この場合には真の接触角を得ることができない。そこで、基板表面をできるだけ平滑にして、実験誤差を少なくするようにする必要がある。本実験では基板(40×50 mmの純鉄:99.99%)を自動研磨機を用いてエメリー紙(220番, 500番, 1000番, 2400番), バフ研磨の順に湿式研磨して、鏡面仕上げを施した。そしてアセトン中で5分間超音波洗浄をした。

7.2.1.2 フィラーメタル

アルミニウムと鉄の接合は、アルミニウムの融点 933K 以下の温度で行う必要がある。そこでフィラーメタルの候補としては、アルミニウムと共晶系である元素を添加して、融点を下げたアルミニウム合金、すなわち、マグネシウム、シリコン、銅などを添加した合金系を用いた。そして、添加量は各々 10~40mass%の範囲にした。

滴下用合金試料の作製は、高周波誘導炉を用い、アルゴン雰囲気下、MgO 坩堝内でアルミニウムと合金元素を溶解、攪拌後、内径 3.5 mmの石英管で吸出し、水冷した。なお、作製にあたって **Table 7-2** の成分表に示す材料を使用した。

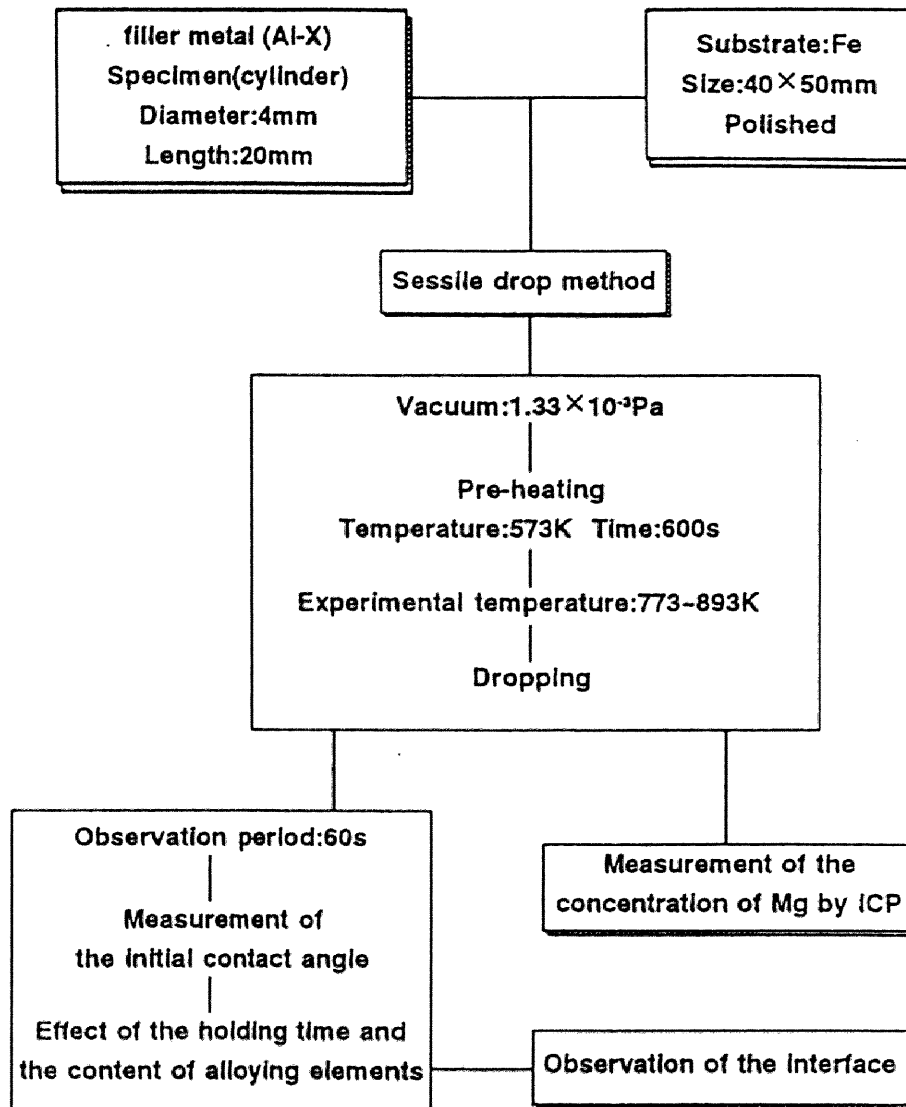


Fig.7-2 The flow chart of the experimental procedure.

Table 7-2 Chemical composition of each material.

	mass%						
	Al	Cu	Si	Mg	Fe	Ca	Bi
Al	99.99	0.001	0.005		0.003		
Cu		99.85			0.005		
Si	0.22		98.9		0.38	0.13	
Mg	0.003	0.001	0.01	99.96	0.006		
Pb		0.001			0.002		0.0025

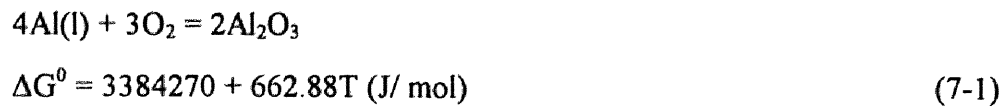
	Pb	Sb	S	As	Zn	Sn	Mn
Al							
Cu	0.005	0.010	0.005	0.001			
Si							
Mg							0.006
Pb	99.98			0.0001	0.002	0.0025	

Li : Al-18.5mass%Li

7.2.2 実験条件

7.2.2.1 実験雰囲気とアルミニウムの酸化皮膜

液体の固体に対する濡れ性は、雰囲気中の酸素分圧により大きく変化することが知られており[25,26]、本研究のように酸素との親和力が強いアルミニウムを使用する場合には、液滴表面に強固な酸化皮膜が形成されるので、できるだけ雰囲気中の酸素を除去した条件で測定することが望ましい。しかしながら、次式に示す熔融アルミニウムの酸化に関するギブスの標準自由エネルギー変化、



から、液滴表面での酸化を防止するには、例えば 1173K では $P_{\text{O}_2} = 2.05 \times 10^{-34}$ Pa 以下でなければいけない。これは現在行われている一般的な接合雰囲気(減圧下 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa,[27]) と比較するとはるかに低い値である。本研究でも 1.33×10^{-3} Pa の減圧下で実験を行うので酸化皮膜の分解効果は期待できない。すなわち接合中に接合部が強く酸化されるのを防ぐための保護雰囲気としてとらえる必要がある。

7.2.2.2 実験温度の決定

Al-Cu 系, Al-Si 系, Al-Mg 系については銅, シリコン, マグネシウム添加量の影響をみるために各々 10~40mass% の範囲で添加している。実験温度はアルミニウムの融点 933K よりもできるだけ低い温度にする必要があるが、実

際には高温で行う方が測定は容易である。そこで、まず、893Kにて基本的な実験を行った。そして、893Kにおける測定の結果を受けて、さらに低温(863K, 833K, 773K)での実験も行った。

7.2.3 実験装置および手順

本実験で用いた装置図を、**Fig. 7-3** に示す。系の加熱は赤外線イメージ炉を用いて行った。まず、透明石英管中央に黒鉛板をおき、その上に鏡面仕上げを施した鉄基板をのせた。基板は、水準器を用いて水平となるように置いた。滴下用合金試料の入った滴下棒と熱電対を鉄基板中央部まで挿入し、石英管を密閉した後、内部を油拡散ポンプ、油回転ポンプで 1.33×10^{-3} Pa まで排気した。

ただし昇温および温度保持は、温度指示調節システムにより制御し、降温は石英管内部で放冷した。まず、573K で 600s 保持して装置内の予熱を行った。その後、各実験温度まで昇温させ、実験温度で 300s 保持した。そして滴下棒から鉄基板上へ試料を約 5 mm の高さから静かに滴下した。

7.2.4 静滴法による接触角の測定

本研究では接触角の測定は、1方向から CCD カメラで撮影した液滴の静止映像を用いて直接接触角を求める。Micro-NIKKOR 200 mm f=1.4 のマクロレンズを使用して撮影を行った。得られた画像から画像解析装置 (PIAS LA500) を利用して、接触角を求めた。各系について測定は2回ないし3回行った。また、信頼性の乏しいデータについては除去し、同一条件での測定を繰り返し行った。

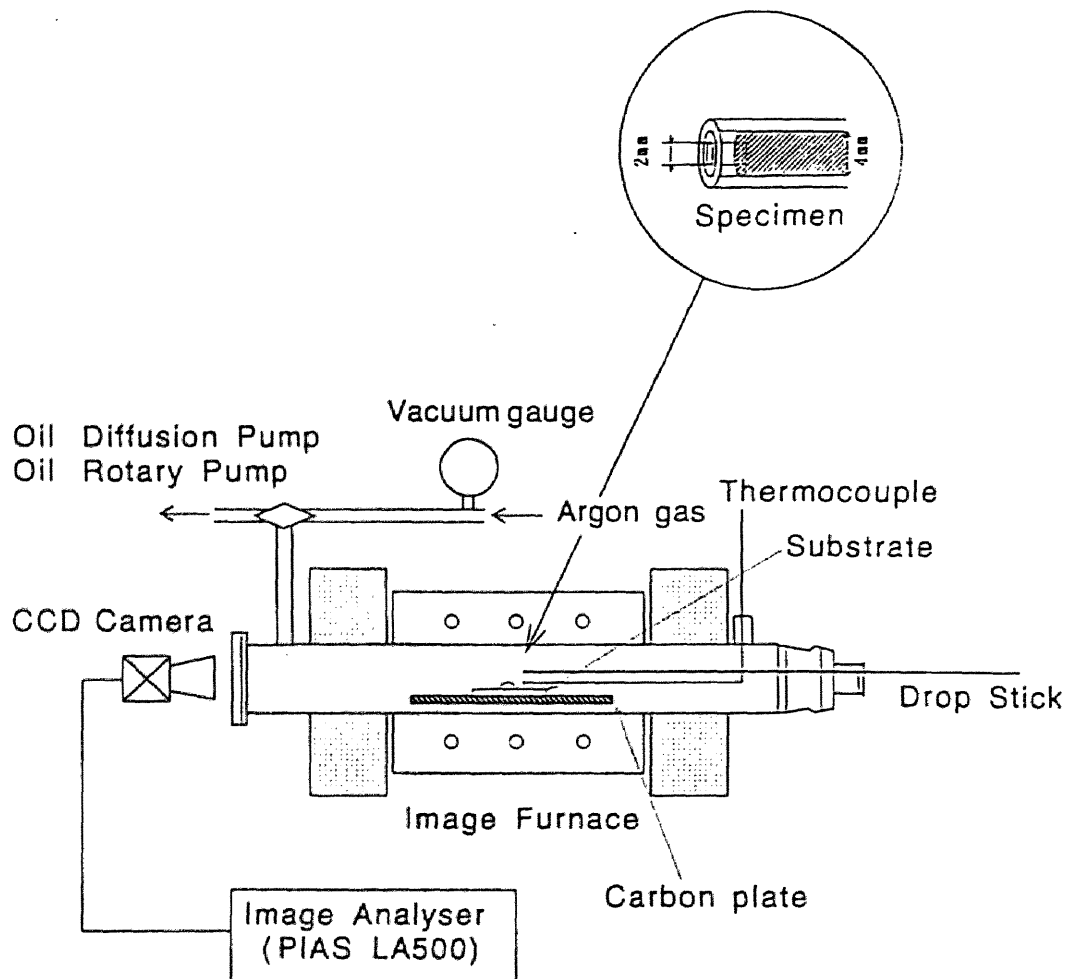


Fig.7-3 Schematic view of the experimental apparatus.

7.2.5 測定精度

静滴法では接触角の正確な測定が必要とされる。しかし、使用するレンズによってはレンズによる像の歪みも考えられる。そこで実験に先立ちその歪みが実験の結果にどのように影響するかを測定した。この模式図を **Fig. 7-4** に示す。

まずステンレス球の縦、横の直径をマイクロメーターで測定した。この縦と横の直径の比をとったところ 1.00 となった。これはこのステンレス球がマイクロメーターで測定できる程度のレベルでは球とみなせることを意味している。次に実験で用いるレンズを使用してこのステンレス球を写真撮影し、その写真から同様に縦と横の直径を測定し、縦と横の比をとったところ 1.00 となった。この結果レンズの歪みは測定値の 1/100 未満のオーダーであると考えられる。

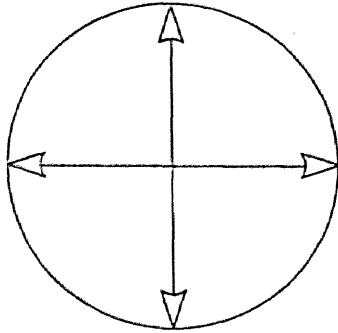
また、本研究では画像解析装置を用いて接触角を計算しているのので、その際の読み取り誤差がどの程度かを知る必要がある。そこでゲージを用いてその誤差を測定した。**Fig. 7-5** はその模式図を示す。まずゲージとメジャーを写真に撮り、ゲージの長さを計算したところ 5.00 mm であった。次にその写真の像を画像解析装置内に取り込み同様に長さを計算したところ 5.00 mm となった。これより、画像解析装置を用いた際の読み取り誤差は測定値の 1/100 未満のオーダーであると考えられる。

以上、マクロレンズの歪みと画像解析装置を用いた際の誤差による実験結果への影響は極めて少ないとすることができる。

7.3 実験結果および考察

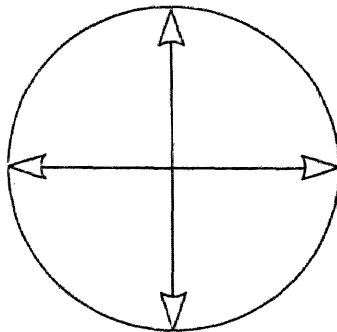
7.3.1 二元系合金の濡れ性

Measurement by micrometer



ratio of height to width : 1.00

Measurement from photograph

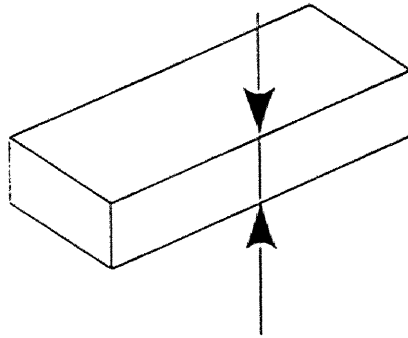


ratio of height to width : 1.00

➔ Distortion rate : *less than* $\frac{1}{100}$

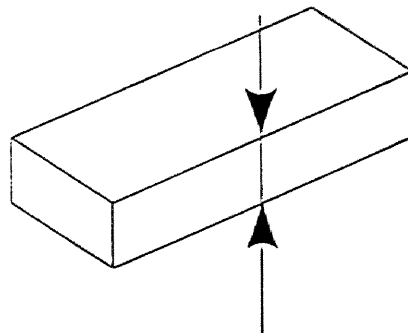
Fig.7-4 Estimation of the distortion rate of the telephoto lens.

Measurement from photograph



Length :5.00mm

Measurement by Image Analyser (PIAS LA 500)



Length :5.00mm

→ Error by Image Analysis : *less than* $\frac{1}{100}$

Fig.7-5 Estimation of the degree of distortion caused by the image analyzer (PIAS LA500).

実験結果は、

1. 初期接触角
2. 接触角におよぼす合金元素の添加量の影響
3. 界面観察

の点について述べ、考察を行うことにする。

特に、初期接触角は滴下直後から 3 秒経過した時点で、滴下による振動が収まり動的平衡に達したことが確認された後の接触角を意味している。本研究の目的は短時間に鉄表面を濡らすことのできるフィラー材料を開発することにあるので特に初期接触角を重要視している。

7.3.1.1 Al-Cu 系および Al-Si 系

銅の添加量については、**Fig. 7-6** の Al-Cu 系の平衡状態図から、アルミニウムの融点を下げるために、20, 30, 40mass%の三種類を設定した。**Fig. 7-7** は Al-Cu 系についての接触角の経時変化を表している。実験温度は 893K である。銅を 20mass%添加すると初期接触角は 120° である。また接触角の経時変化はみられない。

ここで、接触角の経時変化には以下の 3 つの状態があることが報告されているのでそれを示す[28]。

1. 滴下後、液滴が固液界面接触から力学的平衡に達した状態。
2. 界面での反応が進行中であるが、接触角が一定である状態。
3. 界面反応により接触角が減少している状態。

Al-Cu 系においては、(1)の段階は数秒の内に完了するはずであり、(1)の段階から(2)の段階へ速やかに移行していると思われる。また 1200s 保持した後の接触角も初期接触角と同じ値であり、接触角の減少はみられなかった。この理由としては、この系では界面での反応は進行しつつも、液滴表面の強固な酸化皮膜が原因して濡れの広がりが阻害されていると考えられる。

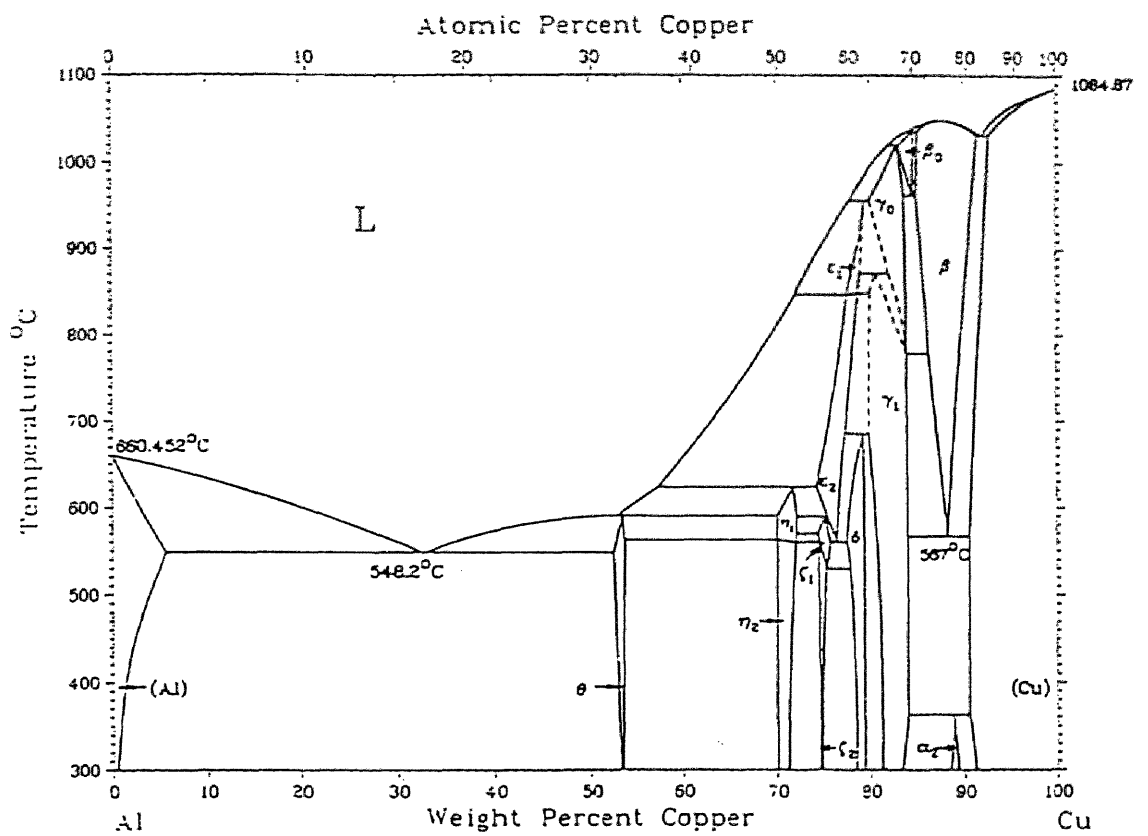


Fig.7-6 The binary phase diagram of Al-Cu system.

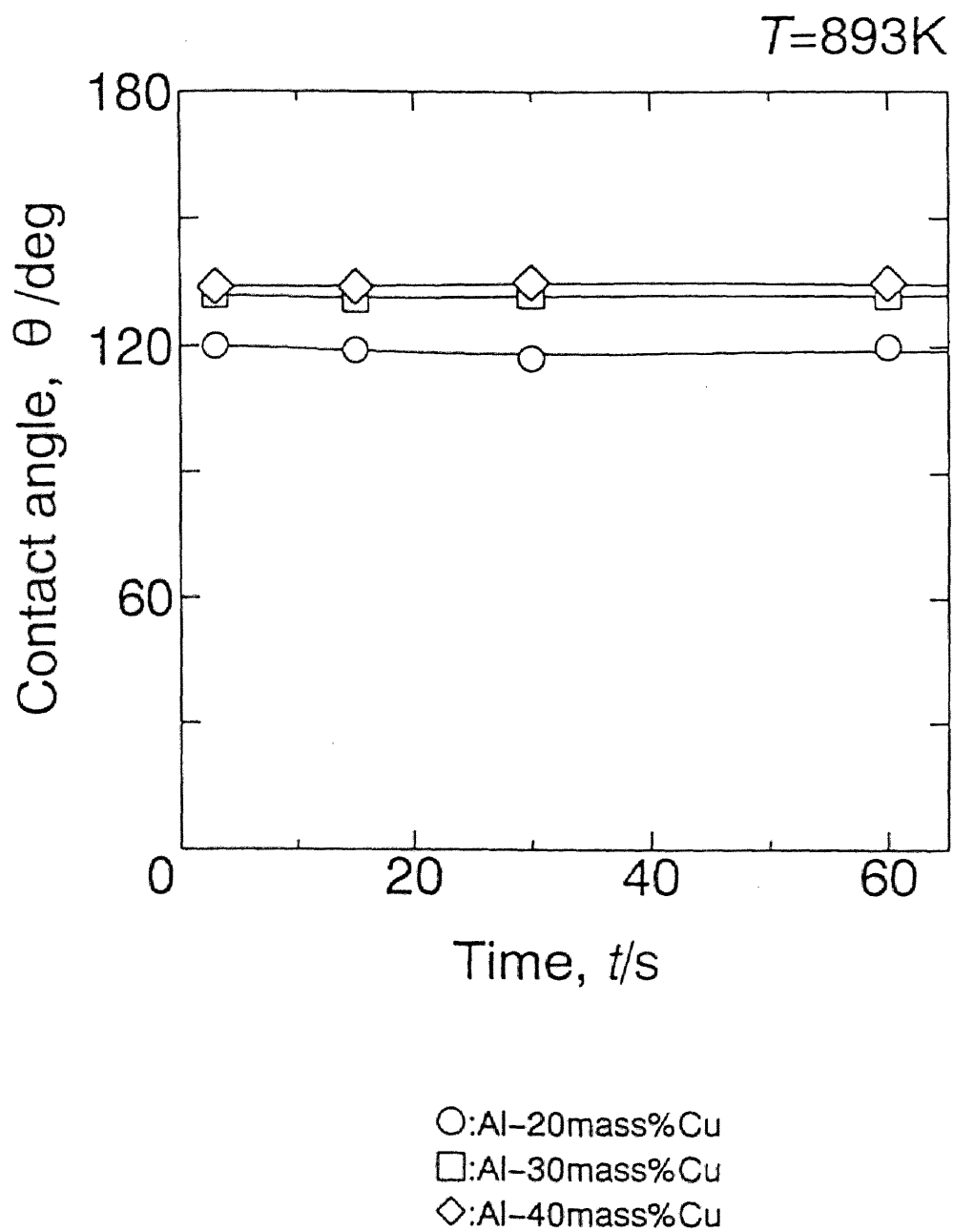


Fig.7-7 Effect of hold time on the contact angle of Al-Cu alloy on Fe at 893K.

Fig. 7-8 は Fig. 7-7 の測定結果から、滴下から 3s 経過した時点での接触角を取り出し、これを銅の添加量に対して表したものである。これによると添加量が増すにつれて接触角はわずかに増加していく。

また、滴下より 1200s 後の Al-40mass%Cu/Fe 界面の SEM 写真を **Fig. 7-9** に示す。この界面の断面写真は、左側から液滴のアルミニウム合金、反応層、鉄基板を表している。反応層は二層にわかれているが、反応層中で割れが生じている。反応層の組成を調べるために、反応層中任意の場所で定量分析を行った。その結果アルミニウム合金側の反応層(**Fig. 7-9** 中反応層 1)ではほぼアルミニウムが 94at%、銅が 2at%、鉄が 4at%という結果が得られた。鉄側の反応層(**Fig. 7-9** 中反応層 2)ではアルミニウムが 90at%、鉄が 9.5at%、銅は検出されないという結果が得られた。反応層中に銅が相対的に少ないことは、反応層の形成に銅がそれ程関係していないと考えられる。後述する同じ条件下でみられる Al-35mass%Mg/Fe 界面の場合と反応層の厚さを比較すると、明らかに反応層は薄く、拡散がスムーズに行われていないと考えられる。したがって、銅は濡れを改善する効果はなく、逆にアルミニウムの活量を低下させるため、その添加量が増加するにしたがって、濡れの拡張を抑制すると考えられる。

また、Al-Si 系合金については **Fig. 7-10** に示すように初期接触角は 95° であったが、濡れの拡張に伴う接触角の低下はみられず、酸化皮膜が強く生成することを示している。

7.3.1.2 Al-Mg 系

Al-Mg 系合金に関しては、マグネシウムの添加量は **Fig. 7-11** の Al-Mg 系平衡状態図より 15, 25, 35mass%とした。**Fig. 7-12** は Al-Mg 系についての接触角の結果を表している。マグネシウムを 15mass%添加すると初期接触角は 90° である。また時間の経過とともに接触角は減少し、60s で 73° になって

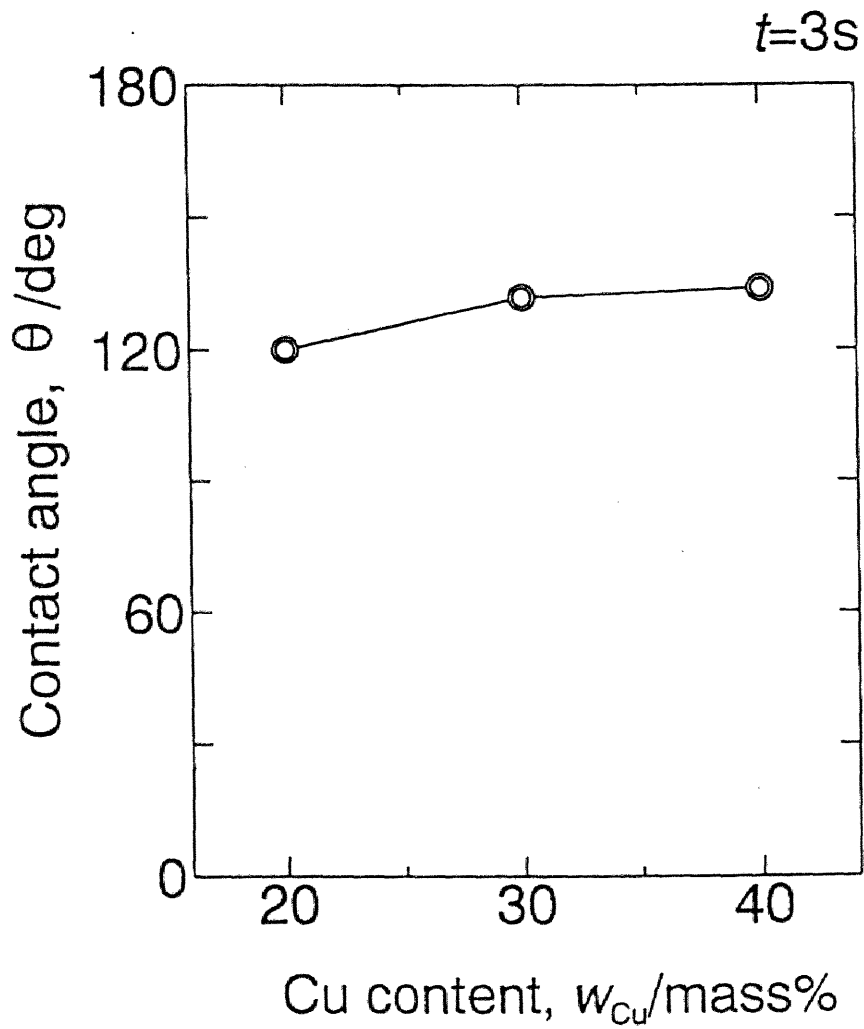
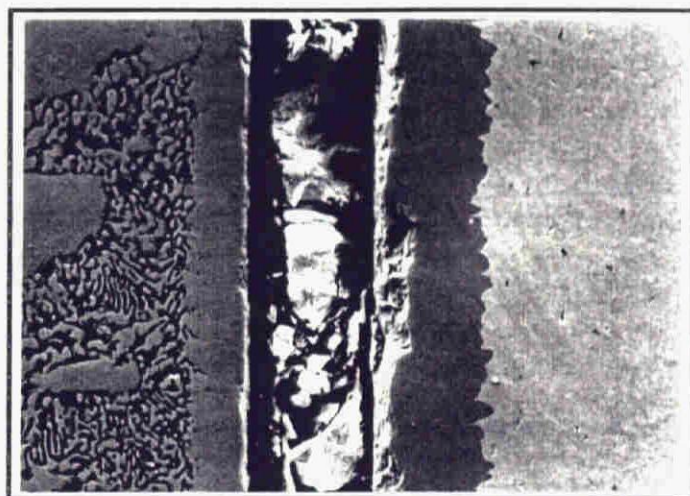
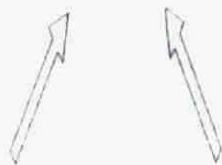


Fig.7-8 Effect of Cu content on the contact angle of Al-Cu alloy on Fe at 893K. ($t=3s$)

Al alloy reaction layer Fe



— : 20.0 μm



reaction layer 1

reaction layer 2

Fig.7-9 Microstructure of the interface of Al-40mass%Cu alloy / Fe system held at 893K for 1200s.

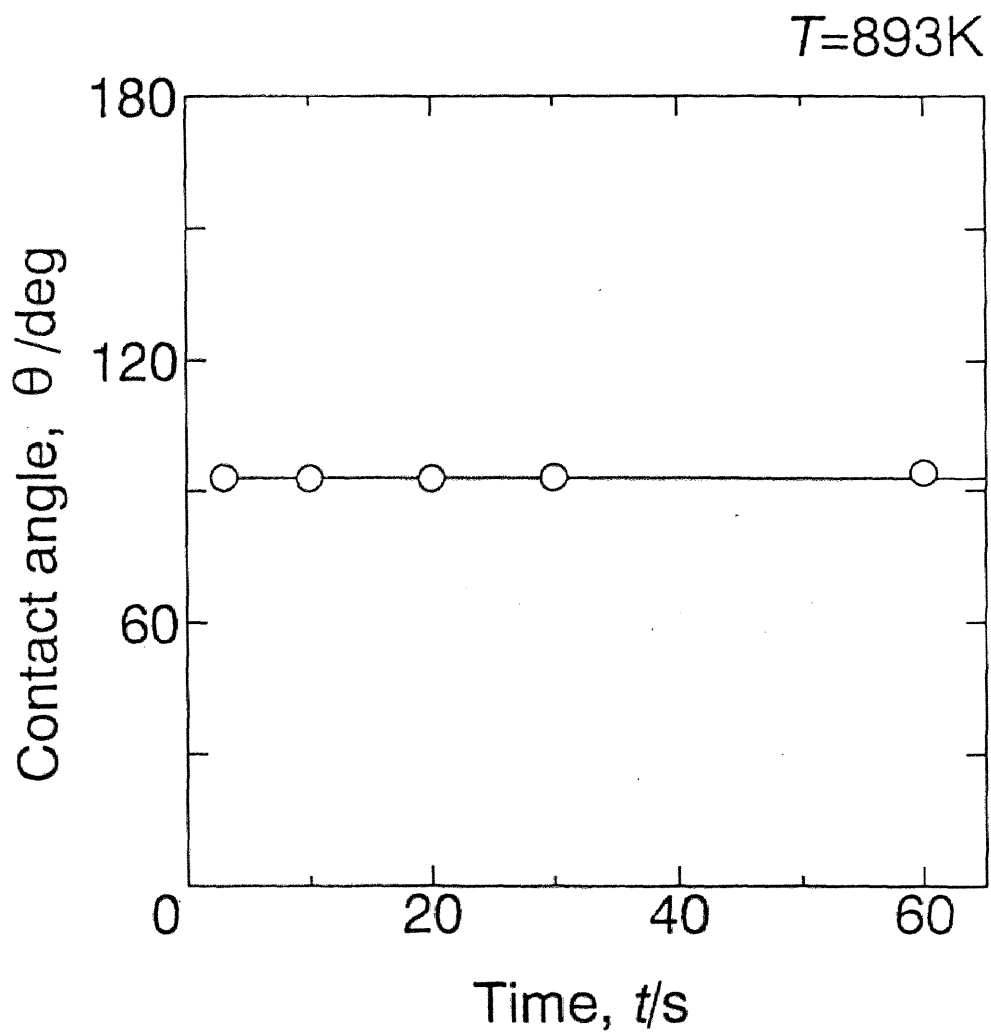


Fig.7-10 Effect of hold time on the contact angle of Al-Si alloy on Fe at 893K.

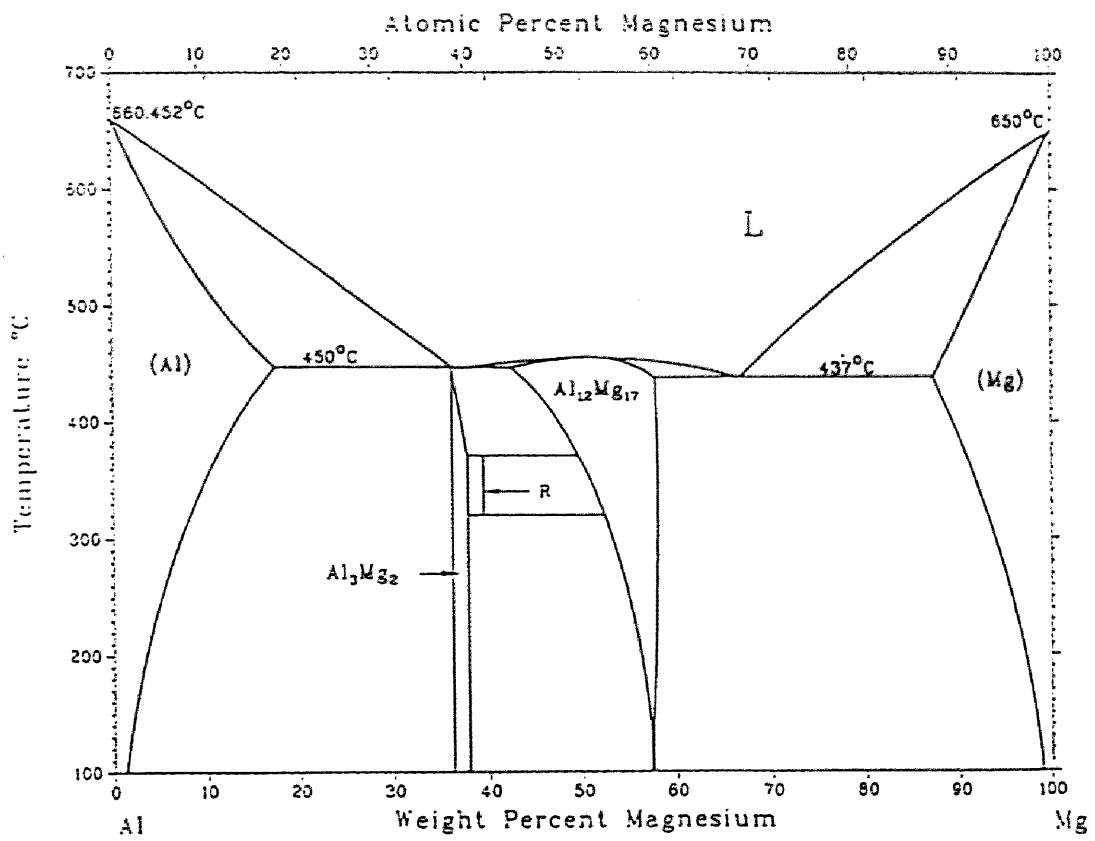


Fig.7-11 The binary phase diagram of Al-Mg system.

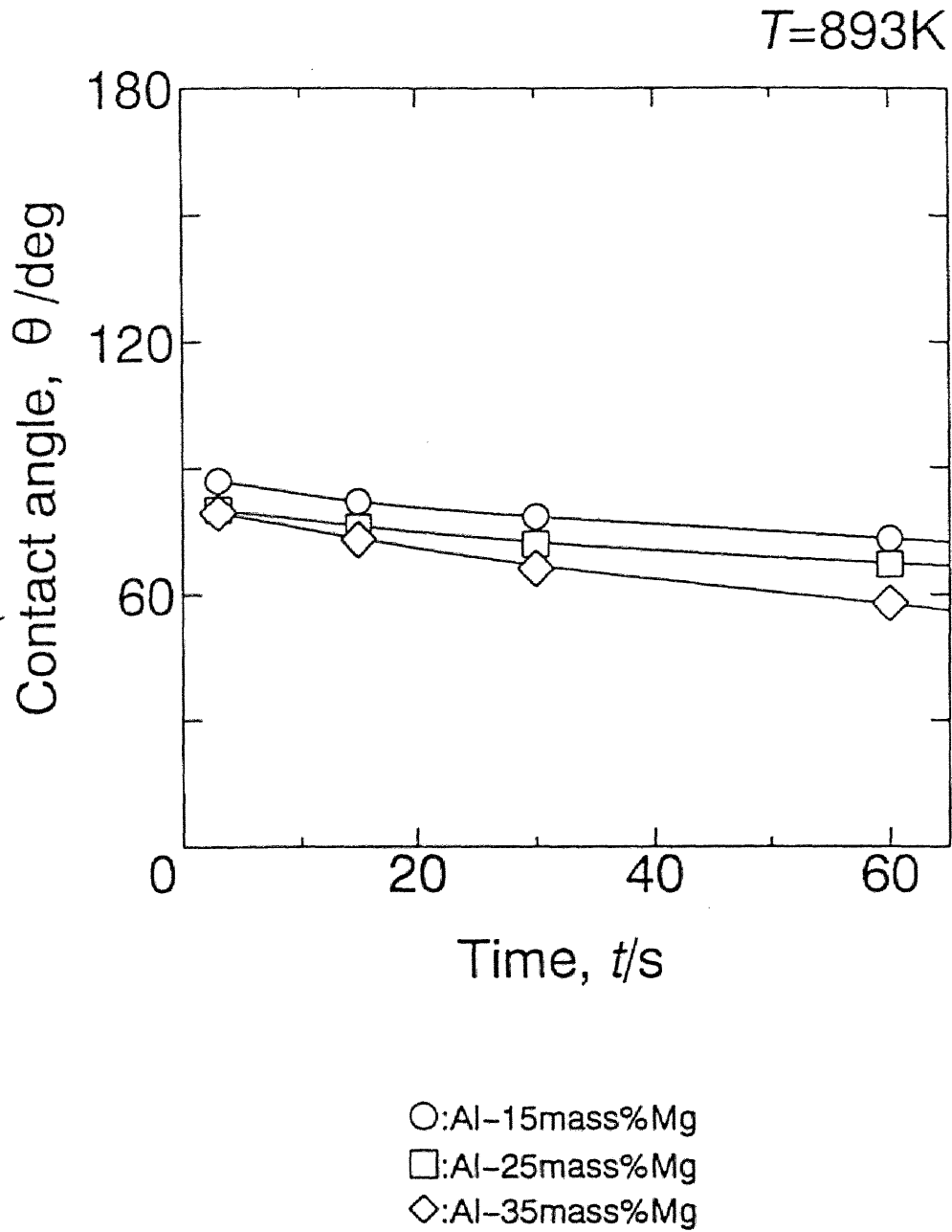


Fig.7-12 Effect of hold time on the contact angle of Al-Mg alloy on Fe at 893K.

いる。これは滴下後、液滴が固液界面接触から力学的平衡に達した後、界面での反応が進行中で接触角一定である状態から、さらに界面反応により接触角が減少している状態にすみやかに移行しているものと考えられる。時間の経過とともに基板上を広がることができたのは、液滴表面の強固な酸化皮膜がマグネシウムの蒸発によって抑制されたためと考えられる。そして、初期接触角が 90° と小さいのは界面で液滴中のアルミニウムが鉄側へ速やかに拡散したこと、および気液界面自由エネルギーの低下したことによると考えられる。また蒸散したマグネシウムが鉄基板状に付着することで、固気界面自由エネルギーが増加した可能性も考えられる。

Fig. 7-13 は、**Fig. 7-12** で、滴下から 3s 経過した時点での接触角を横軸にマグネシウムの添加量を取り表したものであるが、これによると添加量が増すにつれて初期接触角は減少している。これはマグネシウムの量が増加することで、上述の働きが速やかに行なわれているために、接触角が減少しているのではないかと考えられる。

次に、Al-35mass%Mg/Fe 界面の SEM 写真を **Fig. 7-14** に示す。この界面の断面写真において、左側が静滴のアルミニウム合金、中央が反応層、右側が鉄基板である。反応層の組成を調べるために、反応層中のアルミニウム合金側と鉄側で定量分析を行った結果どの領域においてもほぼアルミニウムが 74at% で、鉄が 25at% という結果が得られた。この結果を **Fig. 7-15** の Al-Fe 系の平衡状態図と比較すると、この金属間化合物は Al_3Fe であると考えられる。マグネシウムが反応層中でほとんど検出されなかったことは、**Fig. 7-16** の Fe-Mg 系の平衡状態図より明らかなように、マグネシウムが鉄中にほとんど固溶しない上に Fe-Mg 系金属間化合物も存在しないことが理由として考えられる。

界面の写真から、アルミニウム合金/反応層界面と反応層/鉄界面の形状を比較すると反応層/鉄界面のほうが凹凸の形態が激しい。また、アルミニウム中の鉄固溶限についてメスバウアー法による測定値は 873K で

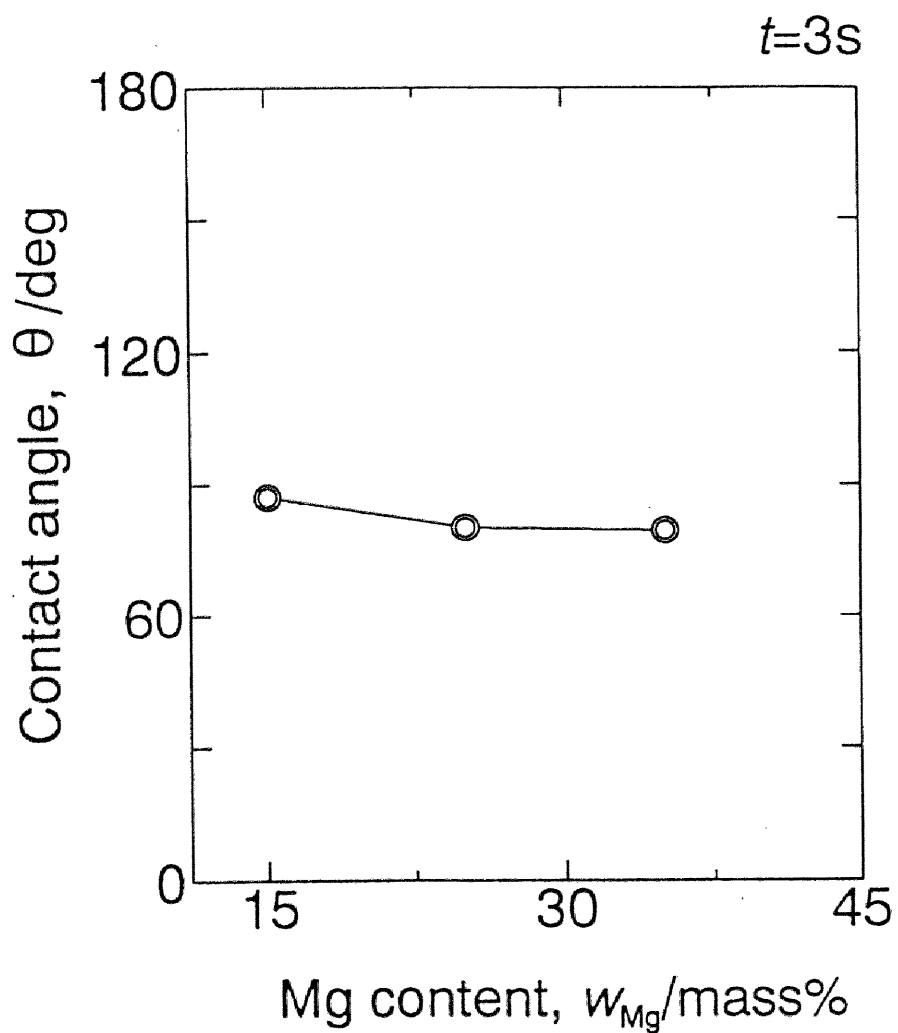
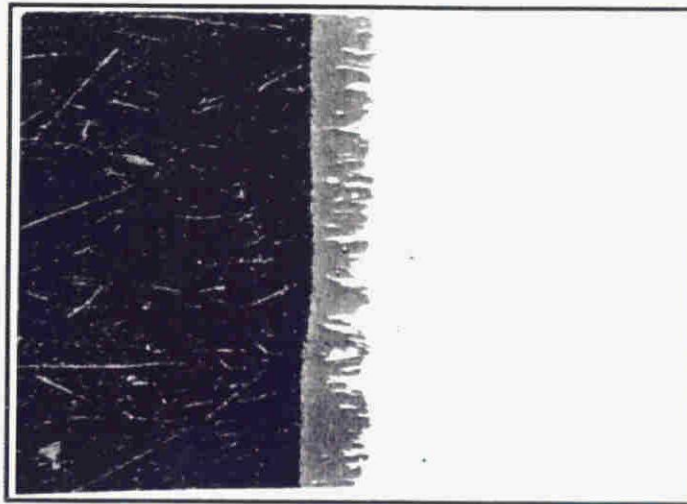
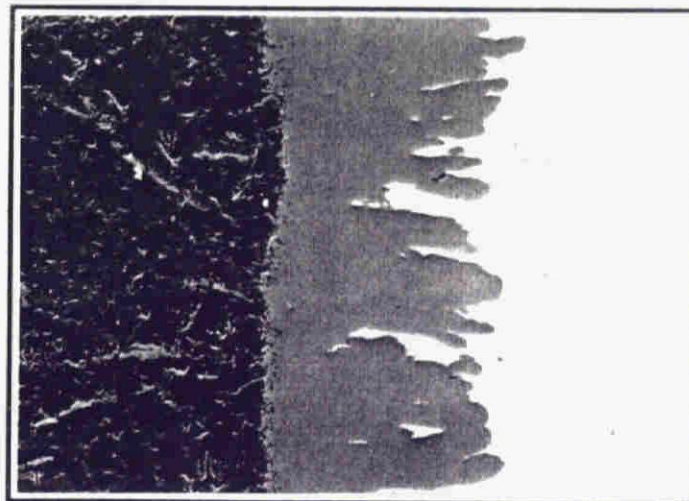


Fig.7-13 Effect of Mg content on the contact angle of Al-Mg alloy on Fe at 893K. ($t=3s$)

Al alloy reaction layer Fe



■ : 100 μ m



■ : 30.0 μ m

Fig.7-14 Microstructure of the interface of Al-35mass%Mg alloy / Fe system held at 893K for 1200s.

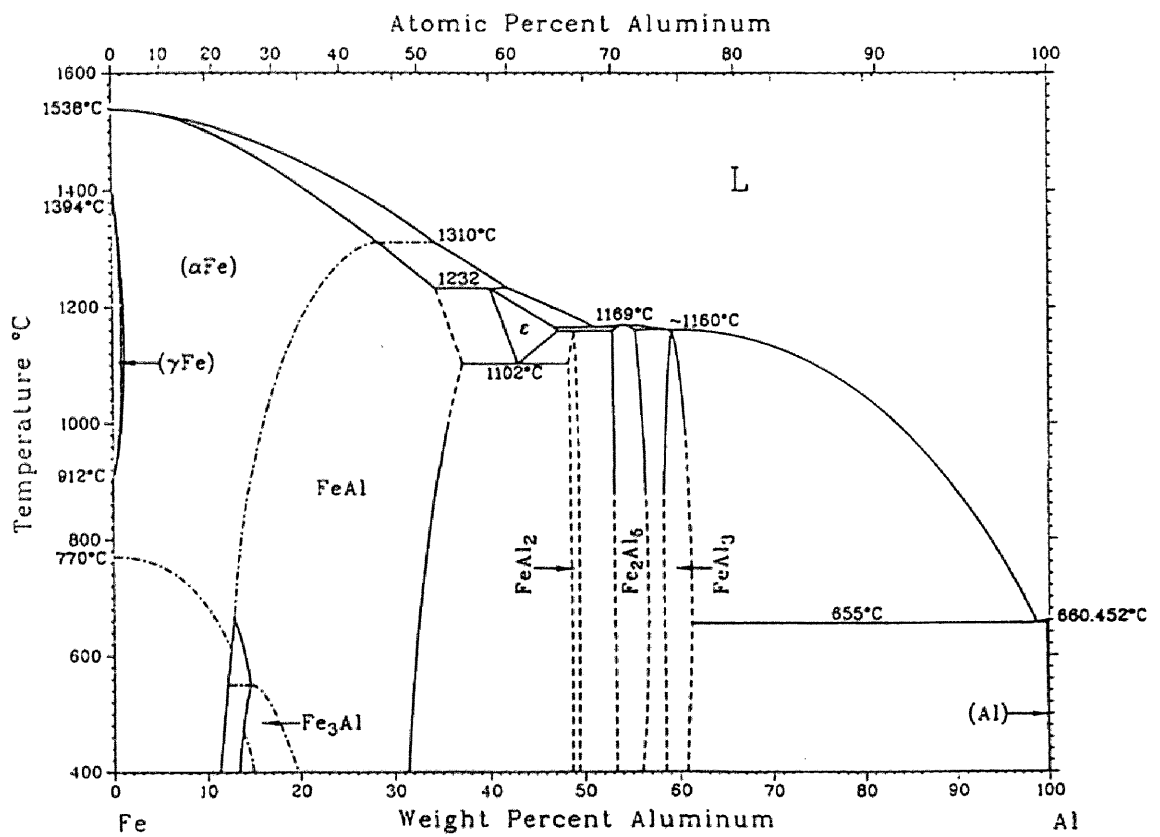


Fig.7-15 The binary phase diagram of Al-Fe system.

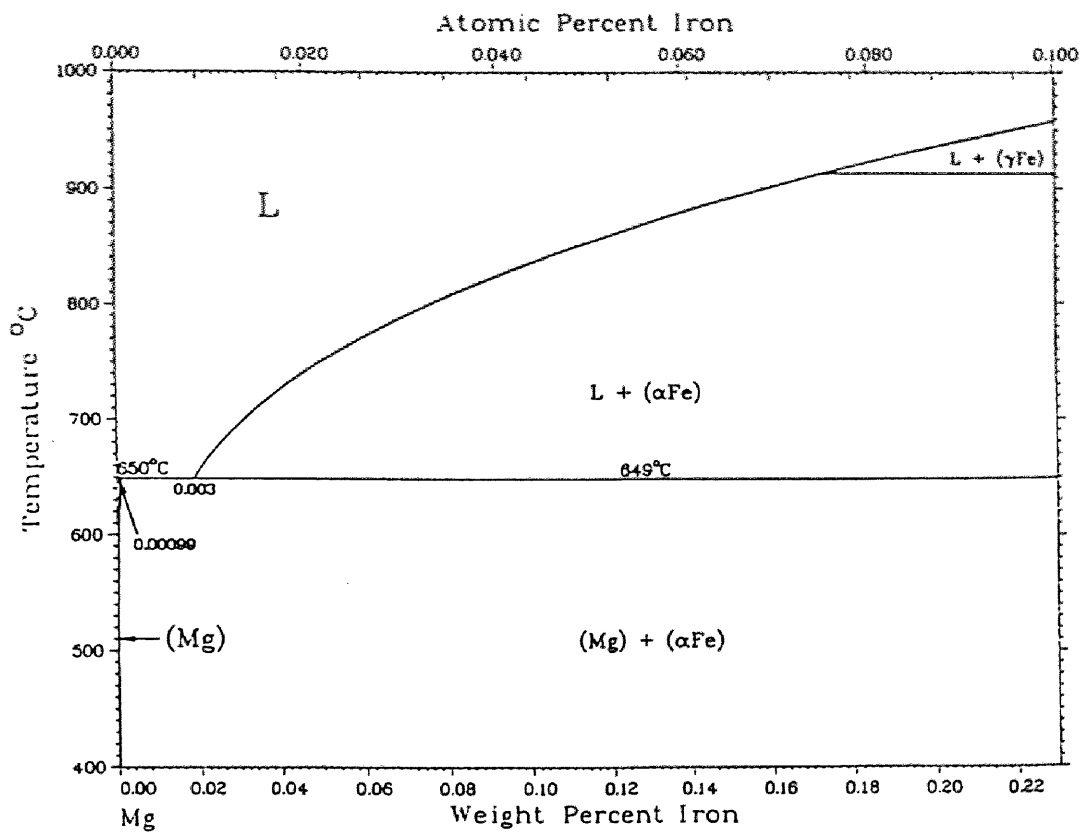


Fig.7-16 The binary phase diagram of Fe-Mg system.

0.033mass%にすぎない[29]. これに対して鉄中のアルミニウムの固溶限は Fig. 7-15 の Al-Fe 系の平衡状態図より 893K で約 33mass%である. つまりアルミニウム中の鉄の固溶限に比べてかなり大きい値を示している. この 2 点より, アルミニウムが鉄中に拡散して反応層が形成されたと考えられる.

7.3.1.3 合金元素 (Cu,Si,Mg) の効果

前節までで示したように, マグネシウム添加により液滴の接触角は低下するが, シリコンまたは銅を添加してもそのような効果は現れなかった. Al-Mg 系合金静滴を用いた系における界面反応層の観察結果から, 反応層中にはマグネシウムはほとんど含まれないことが明らかとなった. すなわち, マグネシウムは鉄との親和力が強いのではない. よって以下に示す因子が鉄との濡れ性向上に寄与したものと考えられる.

1. 蒸発したマグネシウム原子が鉄基板上に吸着し, 結果として鉄基板の表面自由エネルギー γ_{sv} を増加させる.
2. マグネシウム自身の熔融アルミニウム中での表面活性的な性質により気液および固液界面自由エネルギーが減少する.
3. 蒸発により酸化皮膜を破壊および除去する.

特に 3 番目の因子については, 野城等[30]により提案されているモデルを用いて確認することができる. これは Fig. 7-17 に示すように液滴からの蒸発原子が酸素のゲッターとして作用し, 液滴周囲の酸素分圧を著しく低下させることが可能だとするモデルである. ここでは, 蒸発マグネシウムが酸素のゲッターとして作用するか否かを, 液滴表面からのマグネシウム原子の蒸発速度と液滴表面への酸素分子の衝突割合いとを比較することにより行う.

液滴からのマグネシウム原子の蒸発量は, 893K にて黒鉛基板上に Al-Mg 静滴を滴下し, この静滴中に含まれるマグネシウム濃度を ICP 発光分光分析により測定した. Fig. 7-18 に静滴中マグネシウム濃度の経時変化を示す. それ

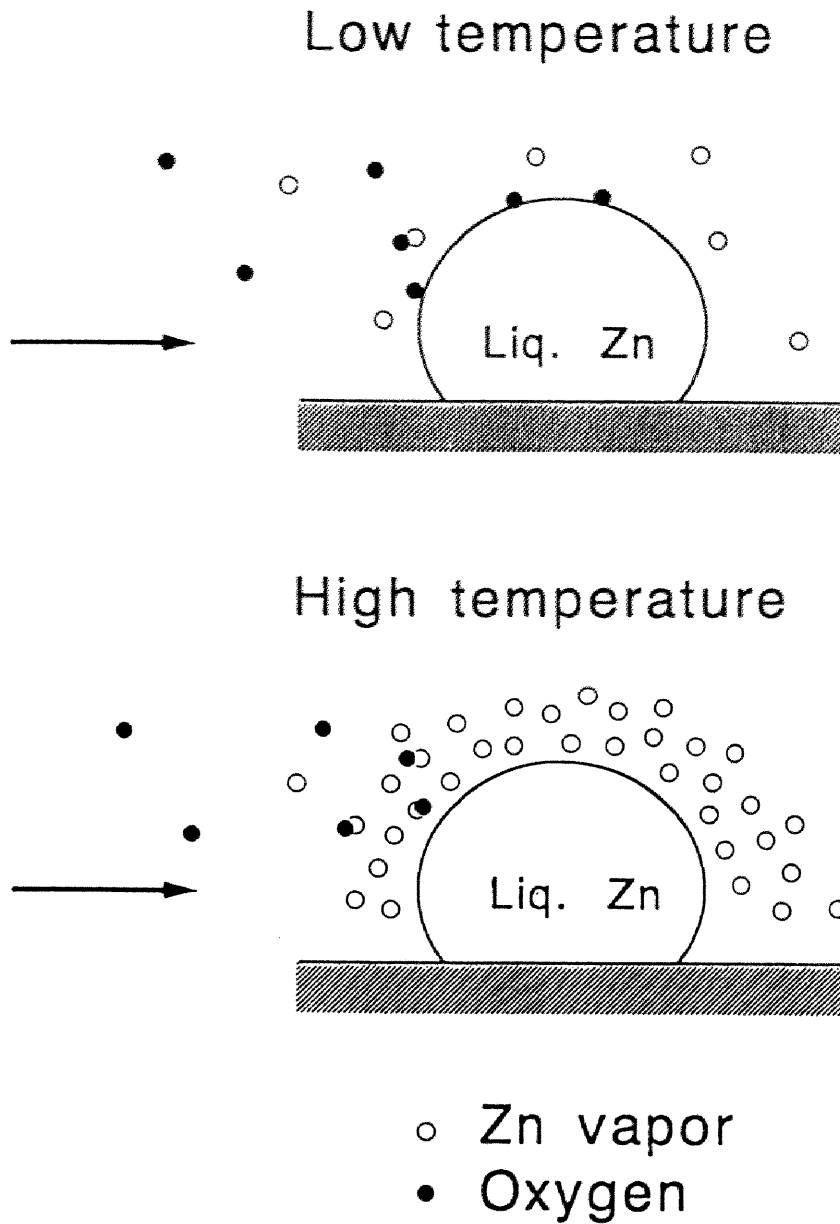


Fig.7-17 Schematic drawing of the adsorption of oxygen at the surface of molten zinc at relatively lower and higher temperatures; (proposed by K.Nogi[30]).

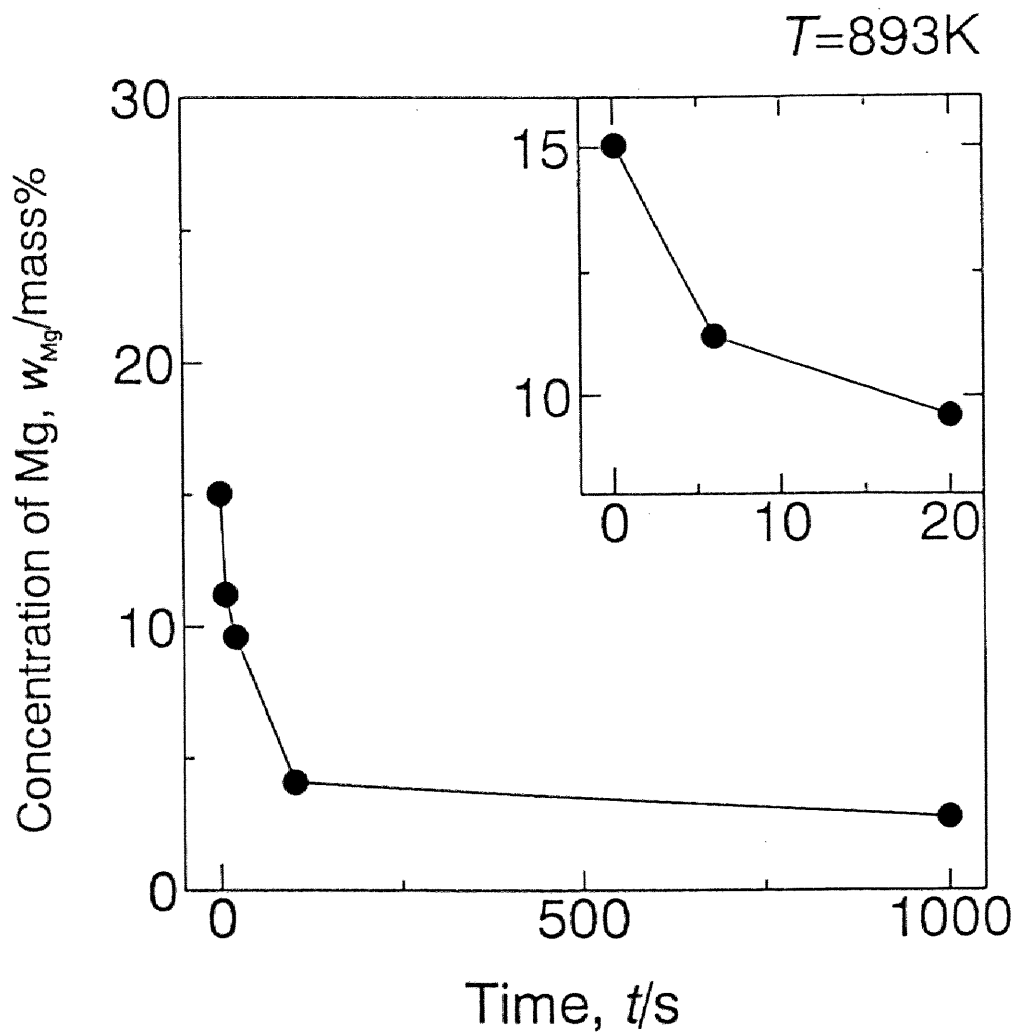


Fig.7-18 The concentration of magnesium in Al-Mg alloy as a function of hold time at 893K.

によれば単位面積当りの液滴表面からのマグネシウム蒸発量は 3.0×10^{19} atoms/s·cm² と計算できる。

これに対する、静滴表面への酸素分子の衝突割合は次式を用いて求める。

$$Z_{wall} = \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{V} \cdot \bar{C} \quad (7-2)$$

ここでNは体積V中の酸素モル数を示す。また、 \bar{C} は酸素分子の平均速度であり次式で求めることができる。

$$\bar{C} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7-3)$$

R：気体定数，M：分子量

ここで示した計算より 893K での静滴表面への酸素分子の衝突割合は 4.15×10^{19} atoms/s·cm² と計算できる。

これらの値を比較すると酸素衝突量よりマグネシウム蒸発量のはるかに多いことが明らかであり，Al-Mg 液滴を用いた系では，表面での酸化皮膜の生成を防ぐことが可能であると考えられる。

7.3.2 Al-Mg-X (X: Pb,Bi,Li) 系の濡れ

7.3.2.1 濡れの改善の手段

濡れが良好でない時に，その濡れを改善する方法のひとつとしては温度を高くすることが挙げられる。これは，温度が高くなると熔融金属の反応性も大きくなるために，濡れが良くなるというものである。しかし，界面の反応形成物が脆い性質である場合にはこの方法は使用することができない。例えば，前述の Al-Mg 系の場合は接合強度を大きく下げる Al₃Fe が界面で形成さ

れてしまう。また、温度を高くすることは低温で接合を行うというこの研究の目標に反してしまう。

Fig. 7-1 のように気相，液相，固相が共存する時，APPENDIX 1 に示されるような Young-Dupre の式が成立する[31]。ここで濡れを改善するには，液滴の表面張力 γ_{lv} ，あるいは固液間の界面自由エネルギー γ_{sl} を低下させる方法が考えられる。アルミニウム合金の表面張力に関する報告は比較的少ないが，G.Lang は測定結果を取りまとめ **Fig. 7-19** のように示している[32,33]。微量添加しただけでアルミニウムの表面張力を急激に低下させる界面活性な元素としてビスマス，リシウム，鉛などが挙げられる。

ビスマス，鉛などの低融点金属は古くからアルミニウムに添加されて，切削性，耐食性などを向上させてきた元素である。その特徴として，アルミニウムにたいしてほとんど固溶せず，中間相や金属間化合物をつくらないことがあげられる。液体状態でも二相に分離し，共晶凝固でも非常に偏った晶出で知られている。一方リシウムは析出硬化型元素として古くから注目され，Al-Li 合金として高比強度の材料として研究されている。以後の実験では，鉄との接触角が 90° 以下であった Al-Mg 系を選択し，界面活性元素を添加してその影響をみることにした。また，773K で測定を行うのでマグネシウム添加量は 35mass% とした。

7.3.2.2 773K での液滴の蒸発

Fig. 7-20 は 773K での液滴中のマグネシウム濃度の経時変化を測定した結果を表している。横軸は時間，縦軸はマグネシウム濃度を示す。893K では **Fig. 7-18** に示したように短時間で急激なマグネシウムの濃度の減少がみられたが，773K ではマグネシウム濃度の蒸発速度は遅くなっている。この温度におけるマグネシウム蒸発速度と酸素分子衝突量を計算すると，それぞれ 4.0×10^{18} , 4.43×10^{14} となり 773K でもマグネシウム蒸発量がかなり大きく，酸化皮膜除去効果を有することを示している。

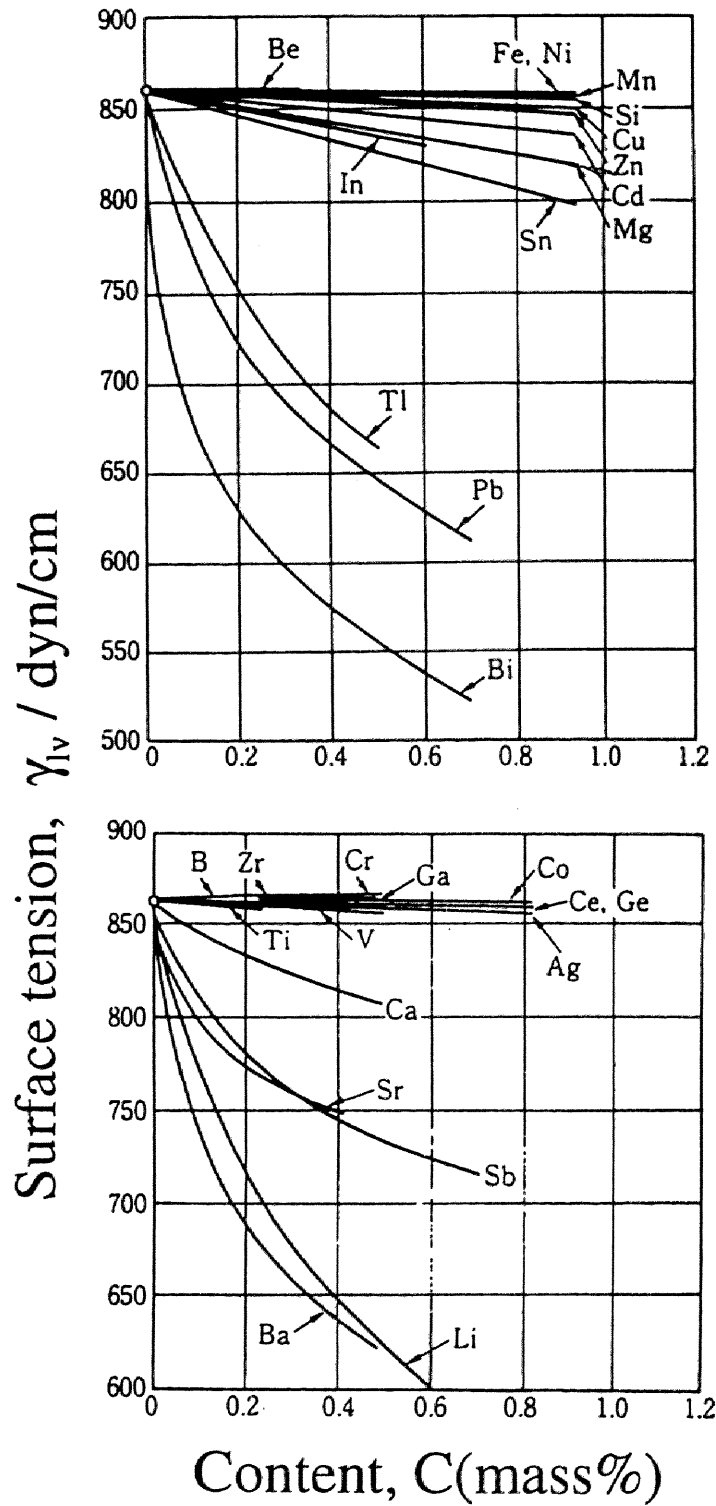


Fig.7-19 Surface tension of aluminum alloys at 973K.

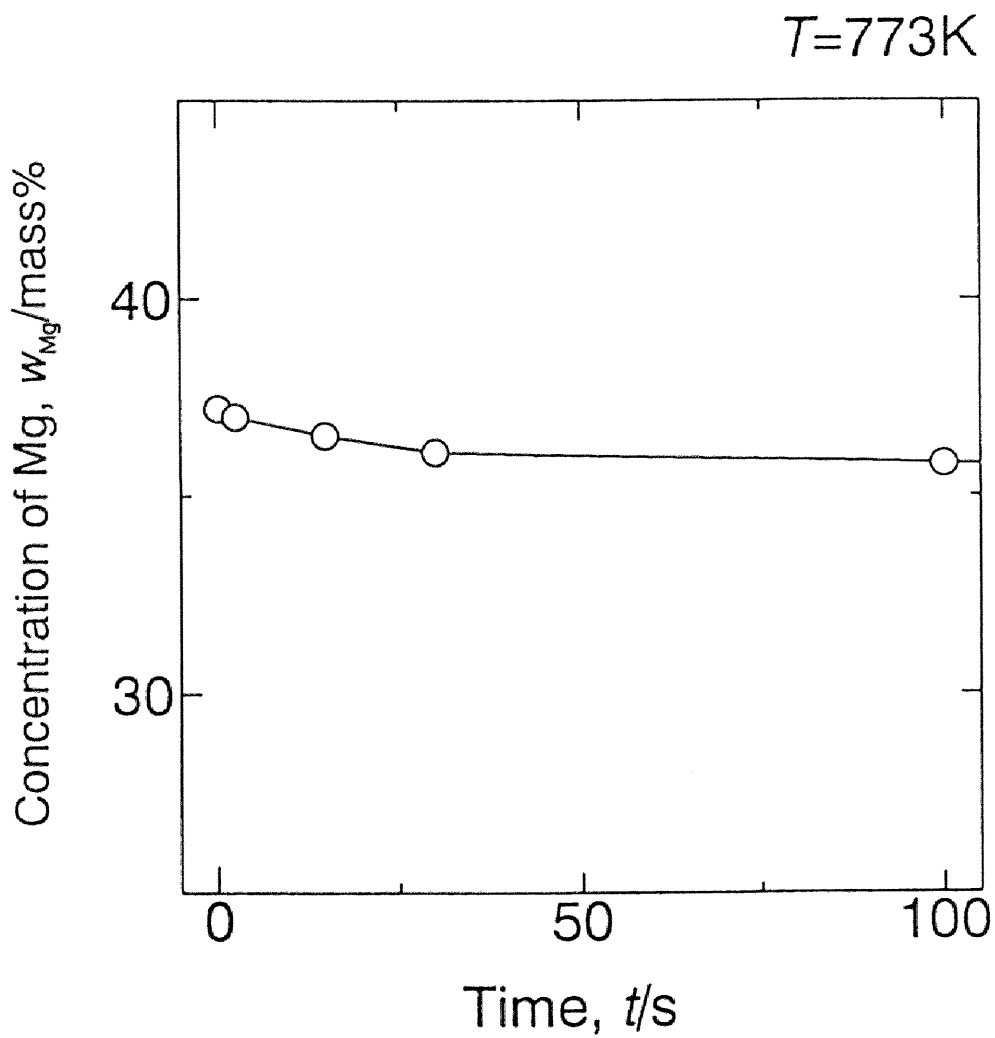


Fig.7-20 Concentration of magnesium in Al-35mass%Mg alloy as a function of hold time at 773K.

7.3.2.3 初期接触角におよぼす界面活性元素の添加量の影響

Al-35mass%Mg 合金にさらに界面活性元素（リシウム，鉛，ビスマス）を微量添加して 773K で実験を行った結果から，いずれも滴下から 3s 経過した時点の接触角をとり，界面活性元素の濃度に対して示したグラフから考察を行う。

Fig. 7-21 はリシウムに関する結果である。Al-35mass%Mg の接触角は 129° であるが，低濃度領域においてはリシウムを添加するにしたがい，接触角はわずかに減少し，リシウムの添加量が 0.01mass%に達すると接触角は最小の 119° に減少する。しかし，それ以上に添加量を増加すると接触角は増加し，0.5mass%の添加量で 124° になる。微量の添加で接触角が減少するが，その後は添加量が増すにつれて，全く添加していない時の接触角の値に近づいていくという傾向は以下に示す鉛，ビスマスの系についてもみられた。**Fig. 7-22** は鉛に関する結果であるが，上述のように鉛を添加していくにしたがい，接触角はわずかに減少し，鉛の添加量が 0.03mass%になると接触角は 110° に減少する。しかしそれ以上に添加量が増加すると接触角は増加し，0.5mass%の添加量で 123° になる。

同様な傾向はビスマスに関する結果でもみられるが (**Fig. 7-23**)，この場合接触角はビスマスを添加していくにしたがいリシウム，鉛に比べて大きく減少していくことが特徴的である。そしてビスマスの添加量が 0.05mass%では接触角は 90° に減少し，773K での実験では濡れの改善が最もなされた。しかし，この系でも添加量が過剰になると接触角は増加し，0.5mass%の添加量で 121° になる。

7.3.2.4 界面観察

Fig. 7-24 は，Al-35mass%Mg にビスマスを 0.05mass%添加したものと

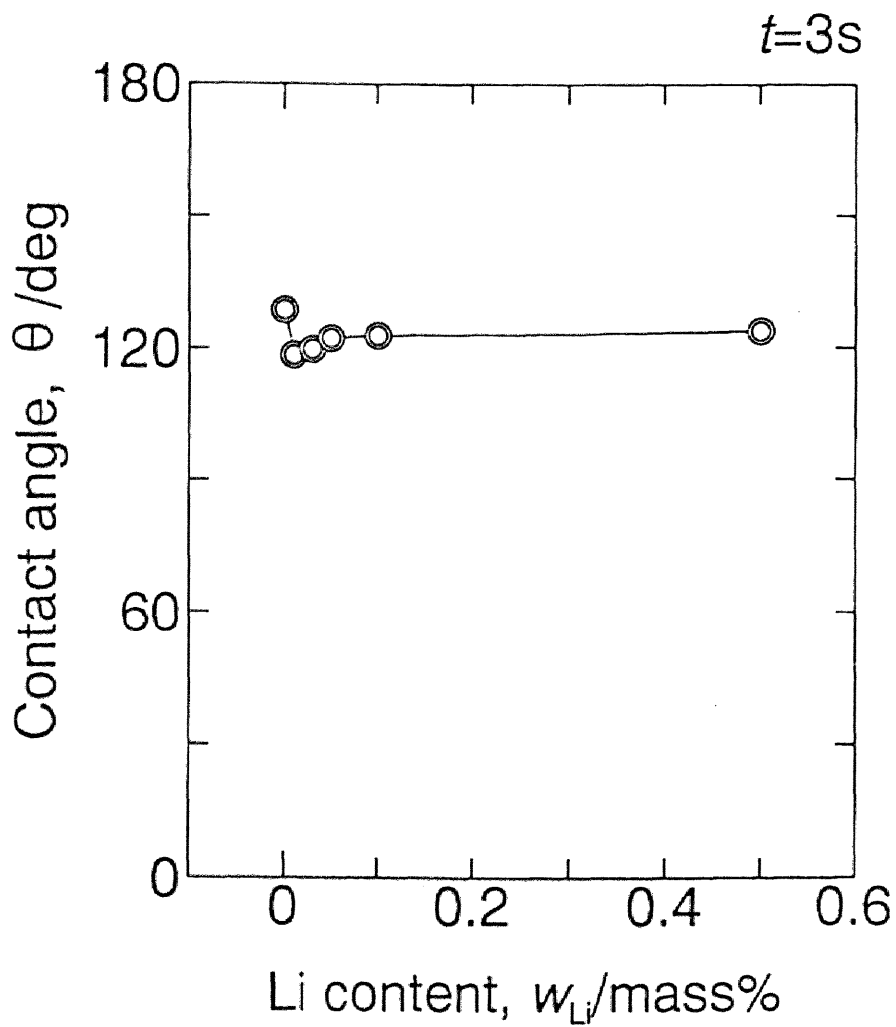


Fig.7-21 Effect of lithium content on the contact angle of Al-Mg-Li alloy on Fe at 773K; ($t=3s$).

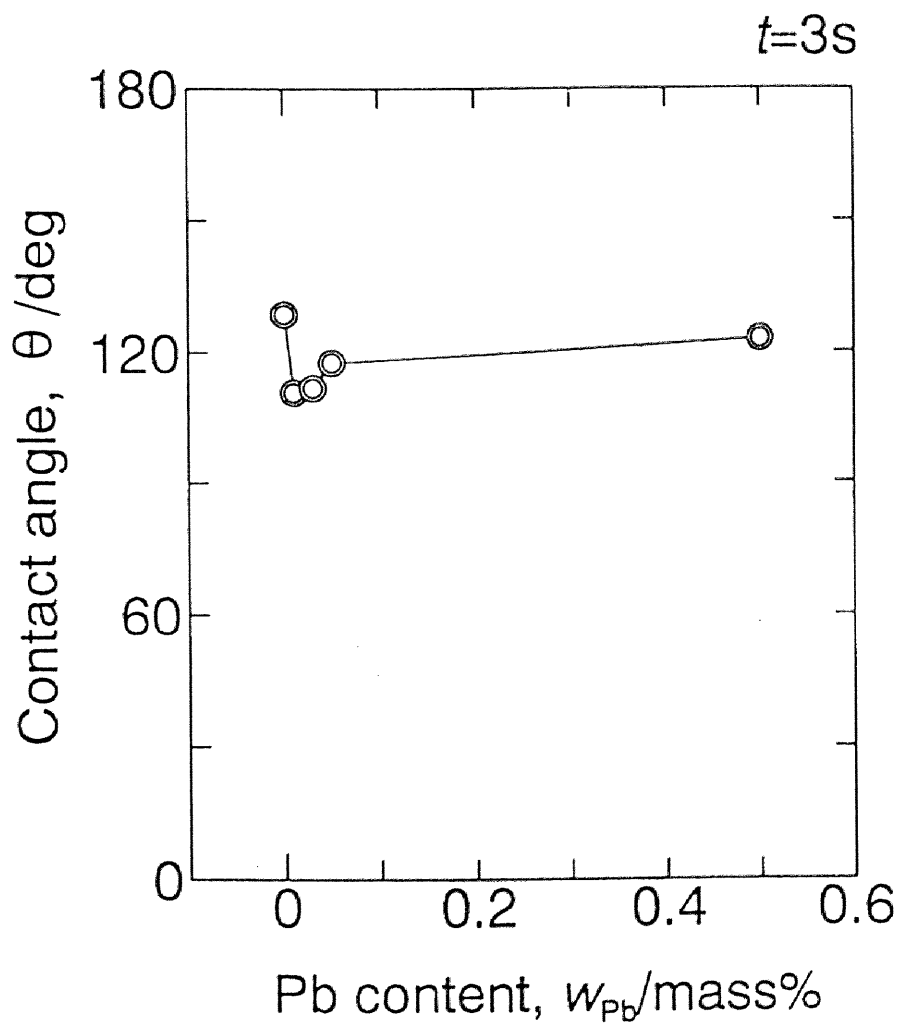


Fig.7-22 Effect of lead content on the contact angle of Al-Mg-Pb alloy on Fe at 773K; ($t=3s$).

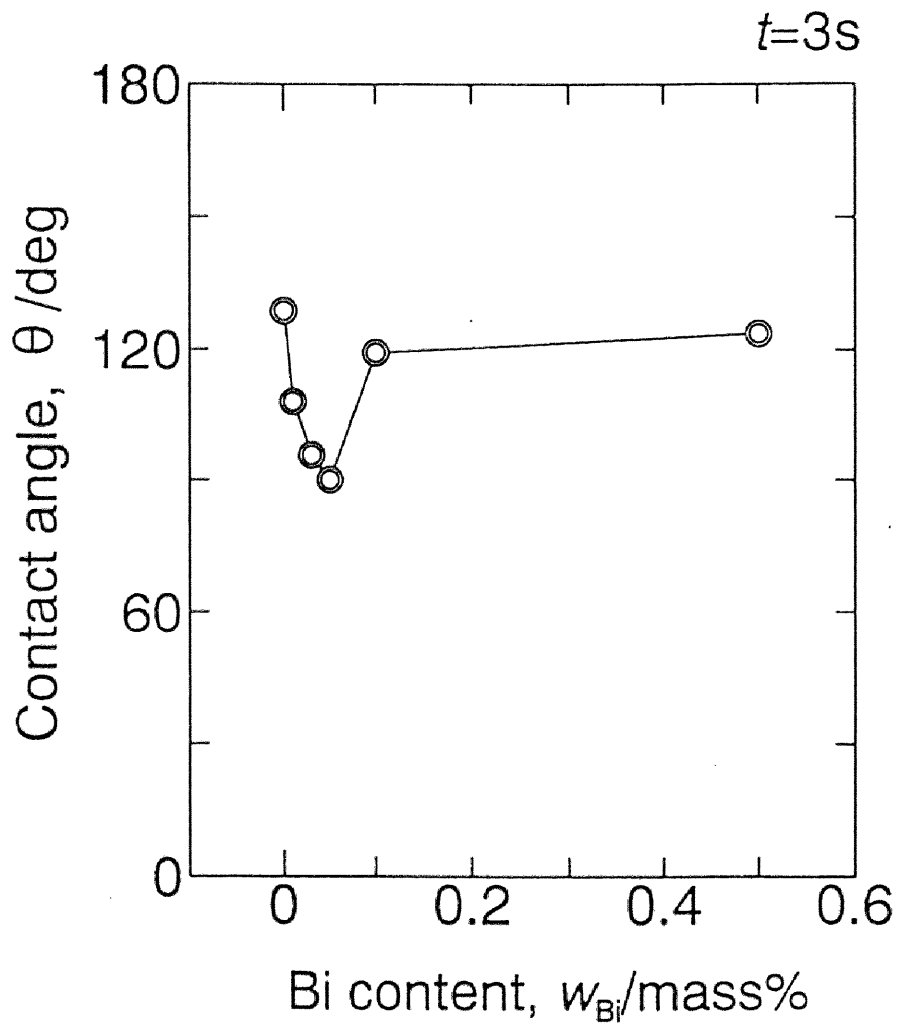
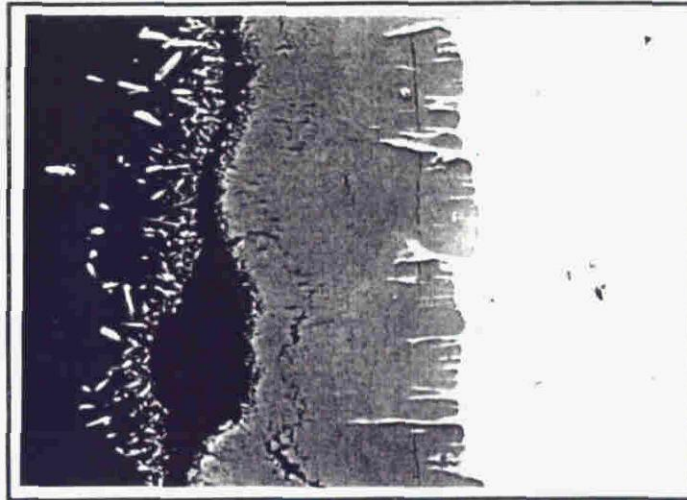


Fig.7-23 Effect of bismuth content on the contact angle of Al-Mg-Bi alloy on Fe at 773K; ($t=3s$).

Al-35mass%Mg-0.05mass%Bi / Fe

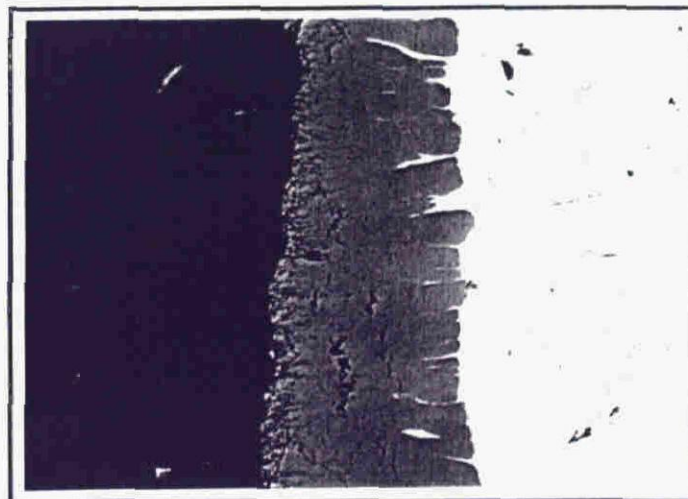
Al alloy reaction layer Fe



■ : 10.0 μm

Al-35mass%Mg-0.1mass%Bi / Fe

Al alloy reaction layer Fe



■ : 10.0 μm

Fig.7-24 Scanning electron micrograph of the interface of Al-35mass%Mg -Xmass%Bi alloy / Fe system held at 773K for 1200s.

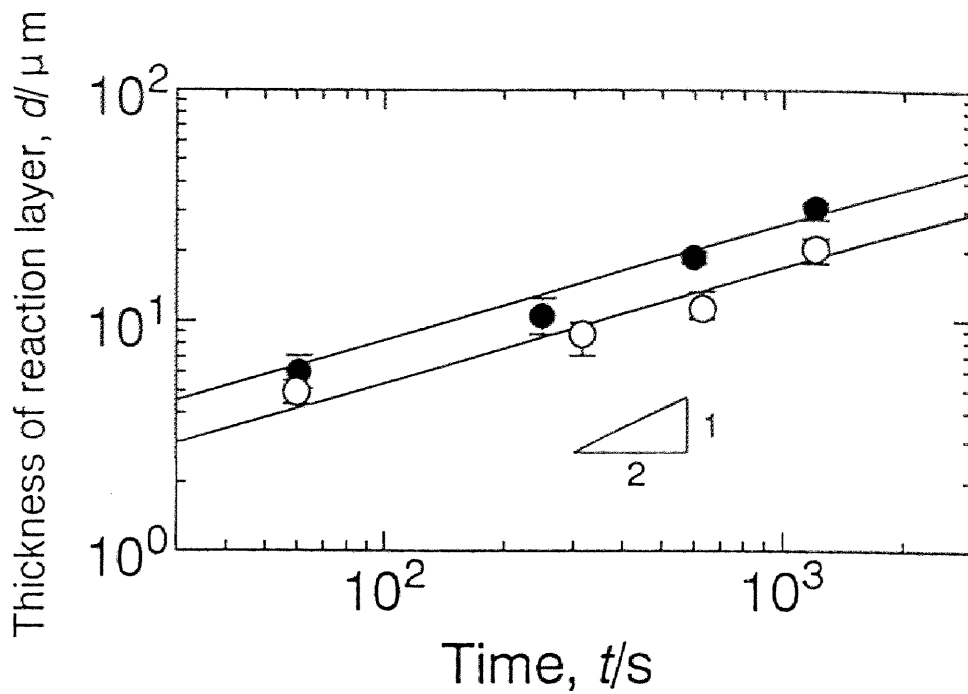
0.1mass%添加したものの界面を SEM で観察した結果である。上図は 0.05mass%添加したもので接触角が 90° ，下図は 0.1mass%添加したもので接触角が 118° であった。そして同様に写真左からアルミニウム合金，反応層，鉄を表し，773K で 1200s 保持されたものである。両方とも同一温度で同一時間保持したにもかかわらず，このように反応層の厚さに違いが生じてきている。ビスマス添加量が 0.05mass%の場合にはビスマスの吸着層がうすく，この層を通したアルミニウムの拡散と鉄との反応はスムーズに行われて，反応層が成長し厚くなったと考えられる。しかしビスマス添加量が 0.1mass%の場合にはビスマスが過剰に添加されることにより，鉄基板とアルミニウム合金との相互作用が弱くなり，反応層が薄くなったと思われる。

また，この系について反応層の厚さを時間を追って測定してみた。1200s 経過した Fig. 7-24 の SEM 写真からわかるように反応層の厚さは一様ではなく，位置によりかなりの差が生じている。そこで反応層の厚さとして任意に 10 箇所測定し，その平均を求めることにした。その結果を Fig. 7-25 に両対数で表した。横軸は時間，縦軸は反応層の厚さを示す。最小二乗法で近似すると直線関係となり，その傾きは $1/2$ となった。これは時間と原子の拡散距離の関係を満たしている (APPENDIX 2 参照)。また，0.1mass%Bi を添加した系の方が界面反応層厚さは薄くなっていることは明かである。このことからビスマスの過剰添加が界面での相互作用 (反応) を低下させたため，接触角と反応層の厚さに違いが生じてきているといえる。

これまでの結果から，表面活性元素添加は

1. 静滴の界面自由エネルギーを低下させる効果
2. 固液界面での鉄/アルミニウム間相互作用を低下させる効果

という二種類の異なった効果を有することが明らかである。ここで 1 番目に示した効果は Young の式からも明らかであるように濡れ性の改善には有効である。しかしながら 2 番目に示した効果により界面での相互作用による固液間界面自由エネルギーの低下が妨げられることが予想できる。このように表



●:Al-35mass%Mg-0.05mass%Bi / Fe
 ○:Al-35mass%Mg-0.1mass%Bi / Fe

Fig.7-25 Effect of hold time on the thickness of reaction layers of Al-35mass%Mg-0.05mass%Bi alloy /Fe system and Al-35mass%Mg-0.1mass%Bi alloy /Fe system.

面活性元素添加は濡れ性に対して相反する効果を有するため、Fig. 7-21-23 に示されるような接触角の極小値をとるものと考えられる。

7.3.3 Al-Cu- Mg 系の濡れ

これまでは、低融点を実現するため、マグネシウムを多量に添加した系について取扱ってきたが、Al-Mg 系合金は耐食性、成形加工性、溶接性に優れているが、鋳造性が悪く、特に鋳造割れを生じやすい欠点があるため多量の添加は好ましくない。この点を考慮して、融点を低下させる目的では銅を添加した Al-Cu 系を基本にし、これにさらにマグネシウムを添加して、その効果を確認した。

7.3.3.1 初期接触角におよぼすマグネシウムの少量添加の影響

Fig. 7-26 は Al-Cu-Mg 系に関する 893K, 3s 経過時点での接触角とマグネシウムの濃度の関係を示す。図に示すように鉄に対する Al-30mass%Cu の初期接触角は 132° であるが、マグネシウムを 1mass% 添加すると 115° , 3mass% 添加すると 88° へと添加量が増すにつれて接触角は減少している。このように 3mass% 程度の添加でもマグネシウムの効果は現れることが明らかである。

7.3.3.2 初期接触角におよぼすビスマス添加の影響

すでに 3.2.3 で示したように鉄に対する濡れ性を大きく改善するには、ビスマスを 0.05mass% だけ添加することが良いという結果を得たので、濡れ性の向上をはかる目的で、Al-30mass%Cu-3mass%Mg 合金にビスマスを 0.05mass% 添加した系で実験を行うことにした。また温度については 893K, 863K, 833K

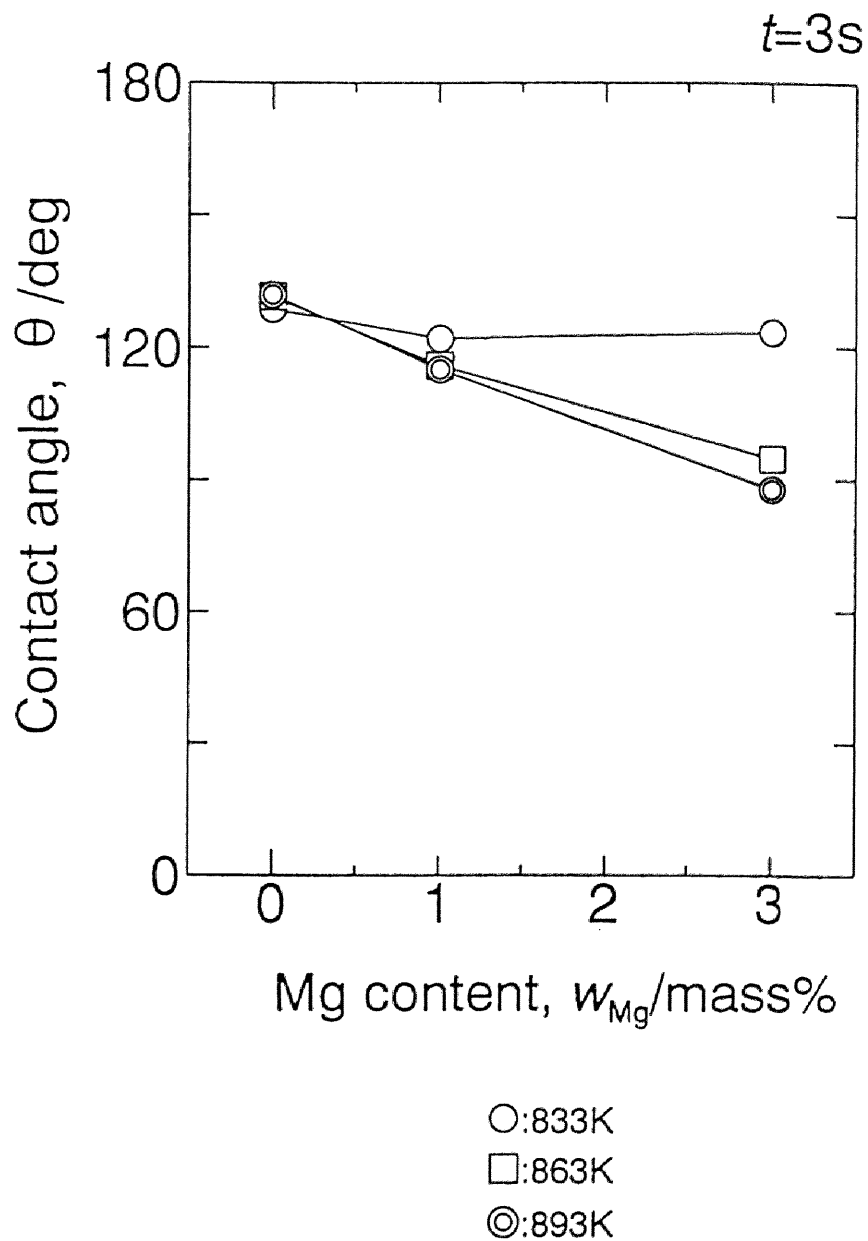


Fig.7-26 Effect of magnesium content on the contact angel of Al-Cu-Mg alloy on Fe at 833K, 863K and 893K; ($t=3s$).

の3種類で実験を行った。893K, 863K, および833Kでの結果は Fig. 7-27, Fig. 7-28, および Fig. 7-29 にそれぞれ示した。いずれの系も接触角が時間の経過とともにわずかに減少している。また, 863K では893Kと比較して顕著な違いはみられないが, 833KではAl-30mass%Cu-3mass%Mgの接触角が123°と, 893Kでの78°, 863Kでの88°と比較して大きいため, ビスマスを0.05mass%添加した接触角の低下割合が大きくなっている。この系に関して893Kで60s保持したAl-30mass%Cu-3mass%Mg-0.05mass%Bi/Fe界面を観察した結果, Fig. 7-30に示す。静滴はアルミニウム中に θ 相(Al_2Cu)が析出した状態である。また, 60sという短い保持時間にもかかわらず界面で拡散が生じ反応層が形成しているが, この厚さはFig. 7-25と比較してみるとほぼ予想されうる値と考えられる。

7.3.3.3 ビスマスの効果と実験温度の関係

3.3.2では773KのAl-35mass%Mg合金にビスマスを0.05mass%添加することが鉄に対する濡れ性を大きく改善するという結果を得た。そこで本節では, これをうけて, ビスマス添加効果に及ぼす温度の影響について測定することにした。Fig. 7-31はAl-35mass%Mg合金にビスマスを0.05mass%添加した際の接触角におよぼす温度の影響の結果を表している。横軸は時間, 縦軸は接触角を表す。温度が増加するにつれて接触角は時間の経過とともにわずかに減少していくようになる。ここでFig. 7-31の3s経過した時点について横軸に温度, 縦軸に接触角をとり示したのがFig. 7-32である。この図上には773Kと893KでのAl-35mass%Mgの接触角も同時に示してある。これによると, Al-35mass%Mg-0.05mass%Biに関して, 773Kでは接触角は90°であるが, 温度が上昇するにつれて接触角は減少し, 893Kでは73°になる。この値をAl-35mass%Mgの接触角と比較してみると, ビスマスの添加は低温ほど接触角を大きく下げる効果があることがわかる。

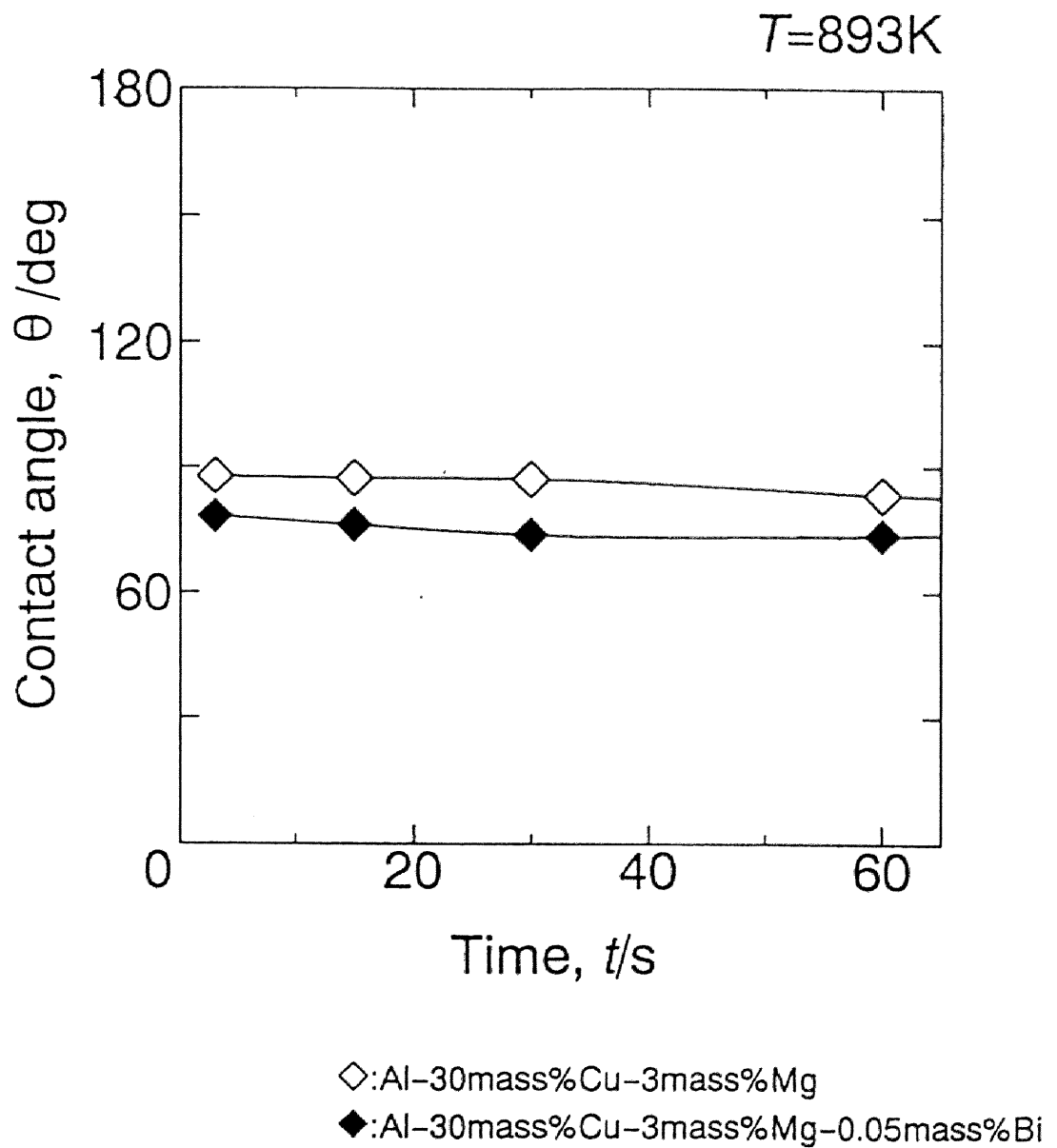


Fig.7-27 Effect of hold time on the contact angle of Al-Cu-Mg-Bi alloy on Fe at 893K.

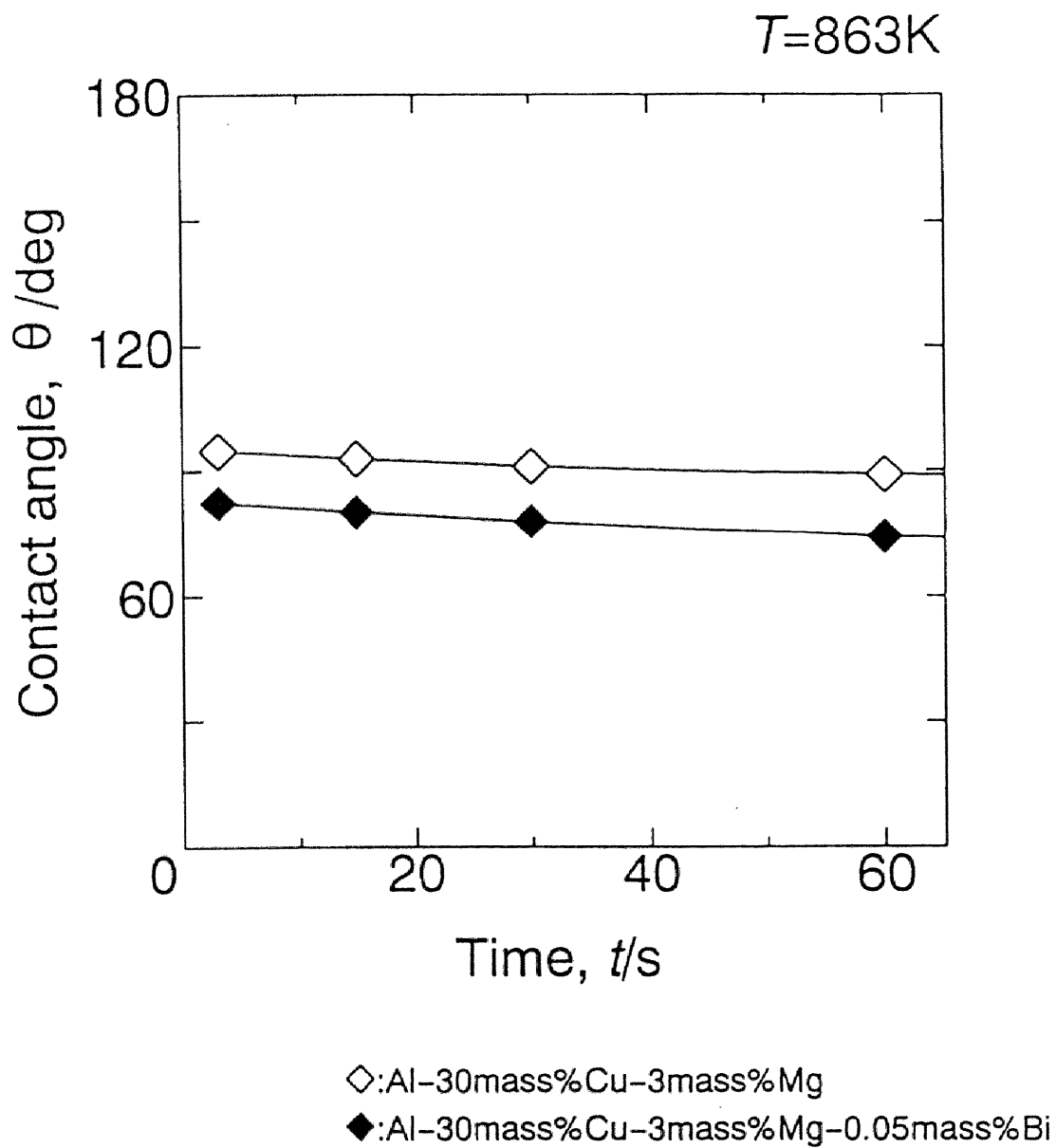


Fig.7-28 Effect of hold time on the contact angle of Al-Cu-Mg-Bi alloy on Fe at 863K.

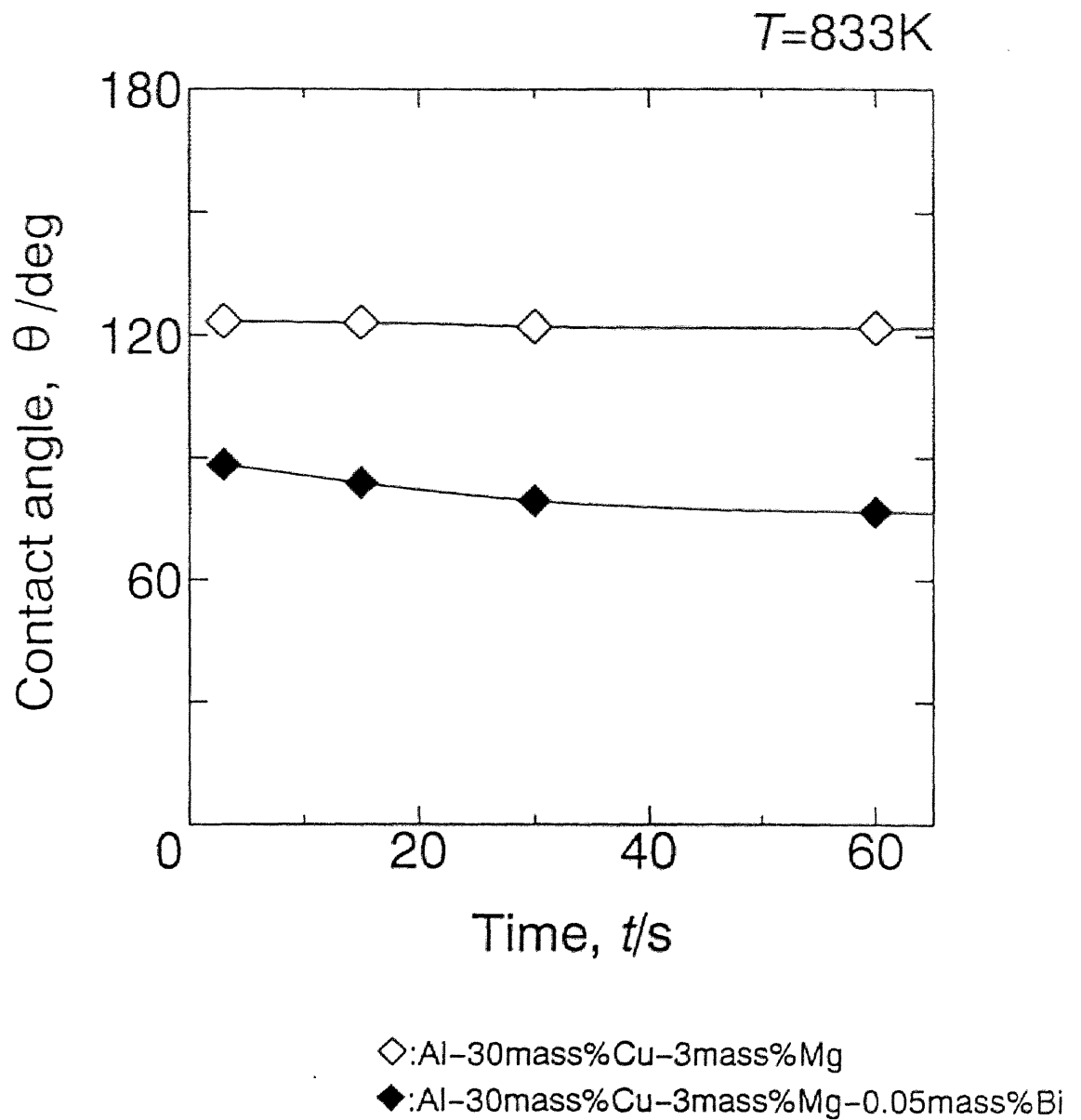
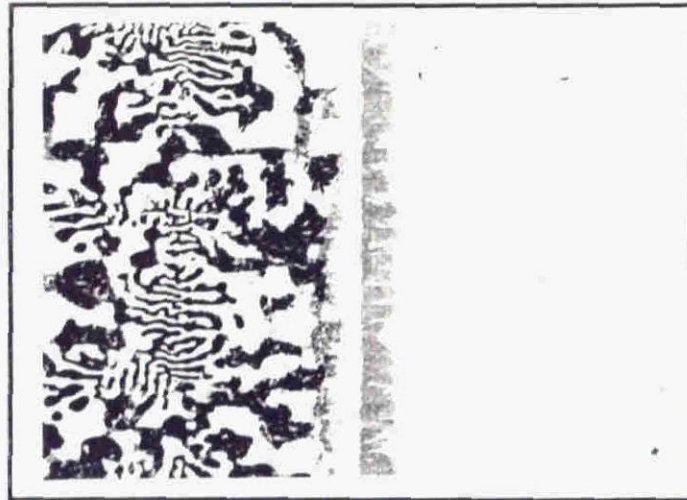
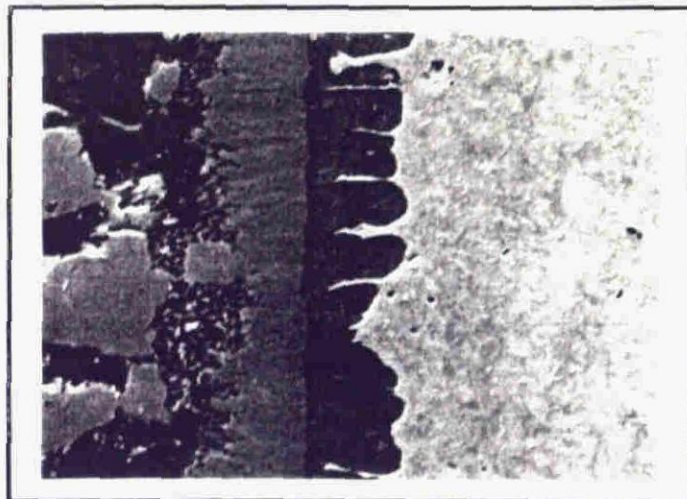


Fig.7-29 Effect of hold time on the contact angle of Al-Cu-Mg-Bi alloy on Fe at 833K.

Al alloy reaction layer Fe



■ : 20.0 μm



■ : 5.0 μm

Fig.7-30 Scanning electron micrograph of the interface of Al-30mass%Cu-3mass%Mg-0.05mass%Bi alloy/Fe system held for 60s at 893K.

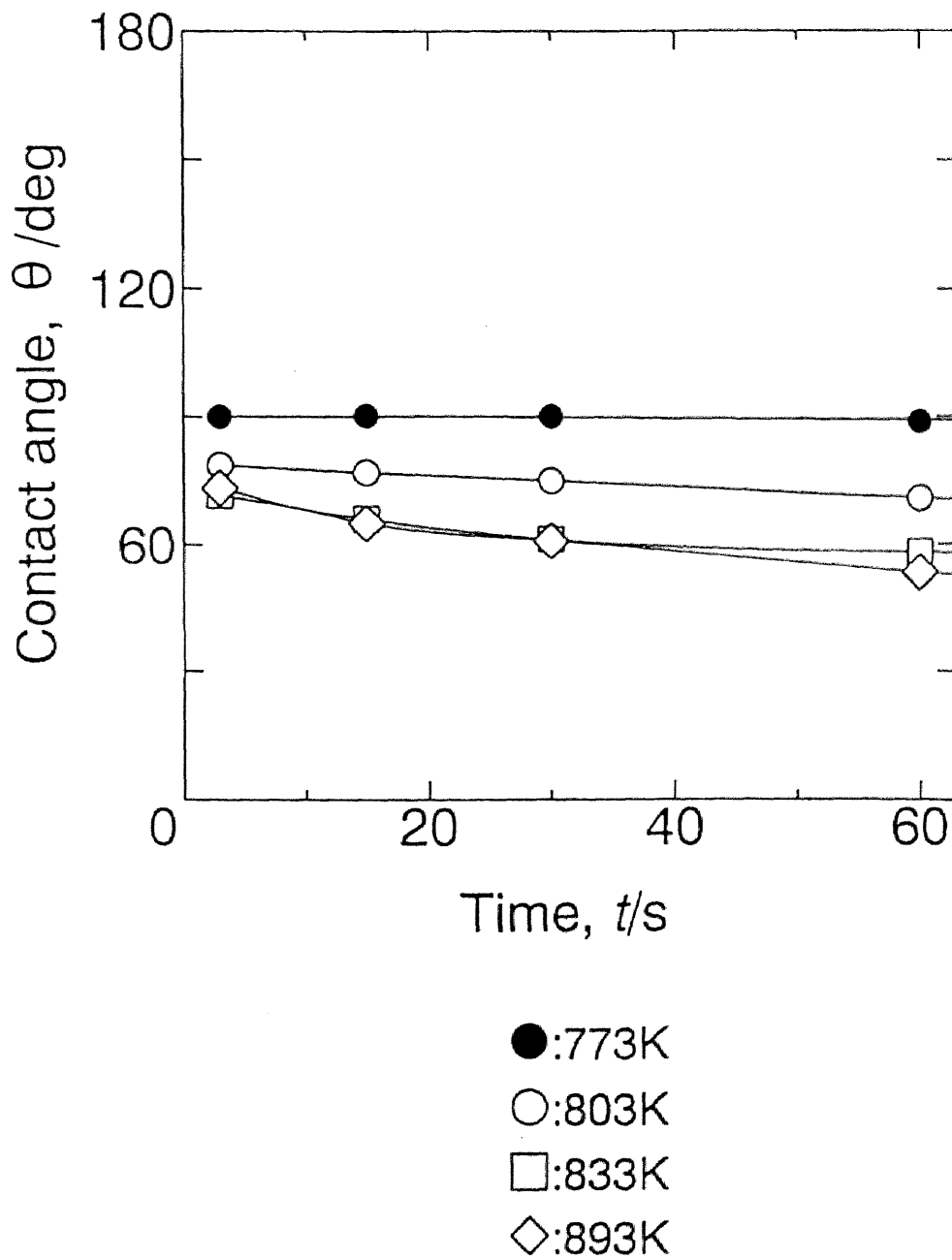


Fig.7-31 Effect of hold time on the contact angle of Al-35mass%Mg-0.05mass%Bi alloy on Fe at 773K, 803K, 833K and 893K.

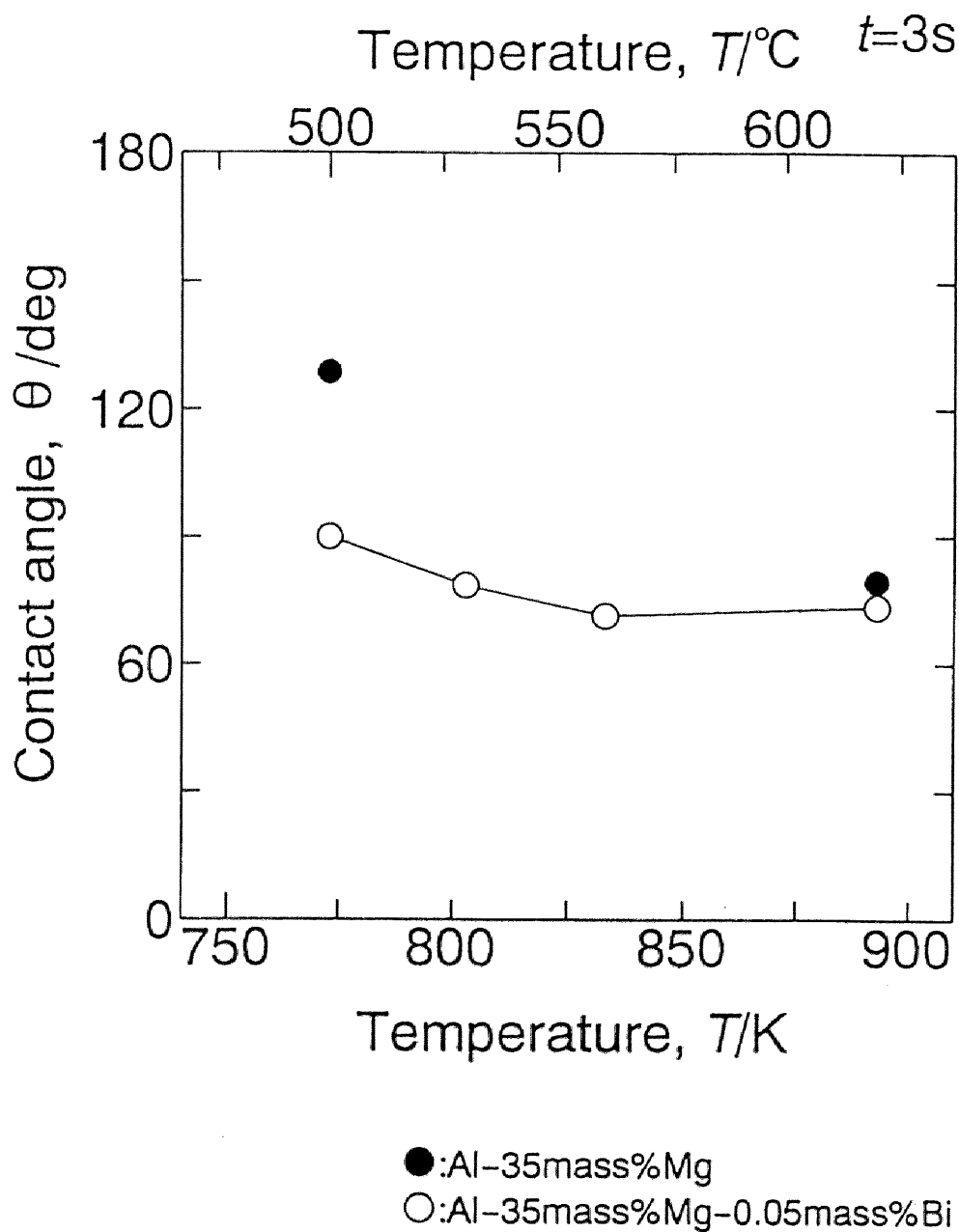


Fig.7-32 Effect of temperature on the contact angle of Al-35mass%Mg-0.05mass%Bi alloy on Fe; ($t=3\text{s}$).

同様に、Al-Cu-Mg-Bi系についても、測定した接触角におよぼす温度の影響を Fig. 7-33 に表した。ビスマスの添加量は 0.05mass%である。これによると、Al-30mass%Cu-3mass%Mg の接触角は 893K では 88° であるが、833K では 123° と非常に大きくなっている。しかしビスマスを 0.05mass%添加すると、ビスマスは、この温度低下に伴う接触角の上昇を抑え 88° に維持している。この結果より、この系についてもビスマスは低温ほど効果的であるとみなすことができる。

この点を考察するため、V.I.Yavoiskii による表面自由エネルギーの温度依存性に関する報告[34]を参照する。V.I.Yavoiskii は Fe-C 合金に関する表面自由エネルギーの温度依存性に関して Fig. 7-34 の結果を報告している。純鉄は、一般的な傾向と同じ様に、温度が上昇すると表面自由エネルギーの値は低下する。つまり dy/dT が負である。しかし Fe-C 合金では、少なくとも 1823K 以下の温度では、温度が上昇すると表面自由エネルギーの値は増大する傾向を示している。これはすなわち低温ほど表面活性であるといえる。また、P.Kozakevitch は希薄水溶液の表面自由エネルギーの温度依存性に関して Fig. 7-35 に示す結果を報告している[35]。Fig. 7-35 によれば、まず溶媒の表面自由エネルギーは温度が低いほどその値は大きい。しかし活性な溶質をある濃度以上含むと、温度が低いほど表面自由エネルギーの値も小さくなるという現象がみられる。また、 dy/dc の値は低温ほど負に大きくなっていく。Fig. 7-35 は化学的反応がほとんどみられない水溶液である点に注目して考えれば、これは金属に関するこの種の表面自由エネルギーの温度依存性を説明する考え方となりうる。例えば P.Kozakevitch は実際にそのような挙動を示す合金の例として Sn-Te 合金をあげている。テルルは非常に活性な元素であるがスズにはほとんど固溶しない。つまりこの例のように固溶限が非常に小さい場合や、中間相や化合物を形成しないものに関してこのような傾向があるものと考えられる。V.I.Yavoiskii の Fe-C 合金の例などは低温ではこのような傾向があることもこの考え方に基づくものであるといえる。したがってアルミニウ

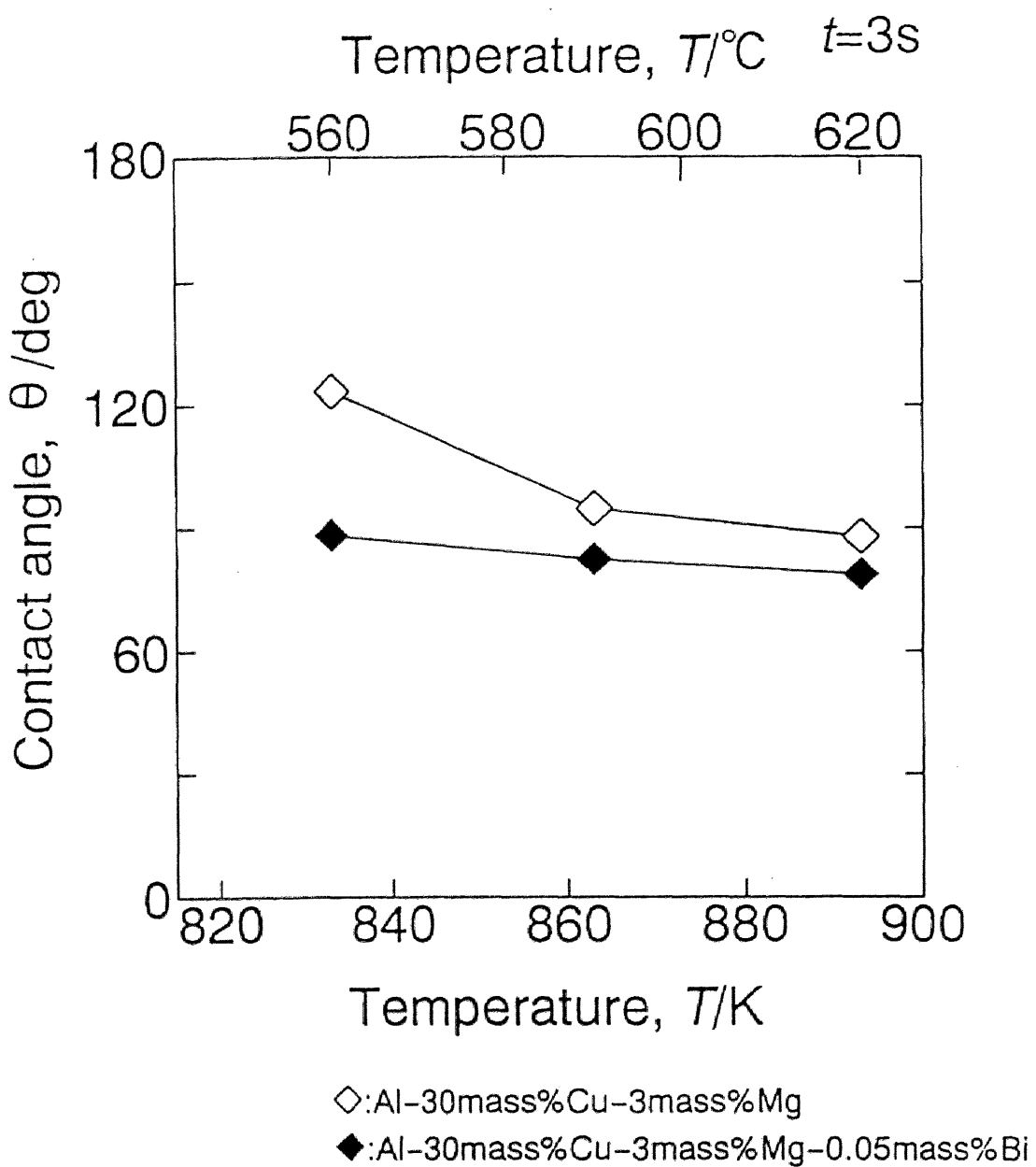
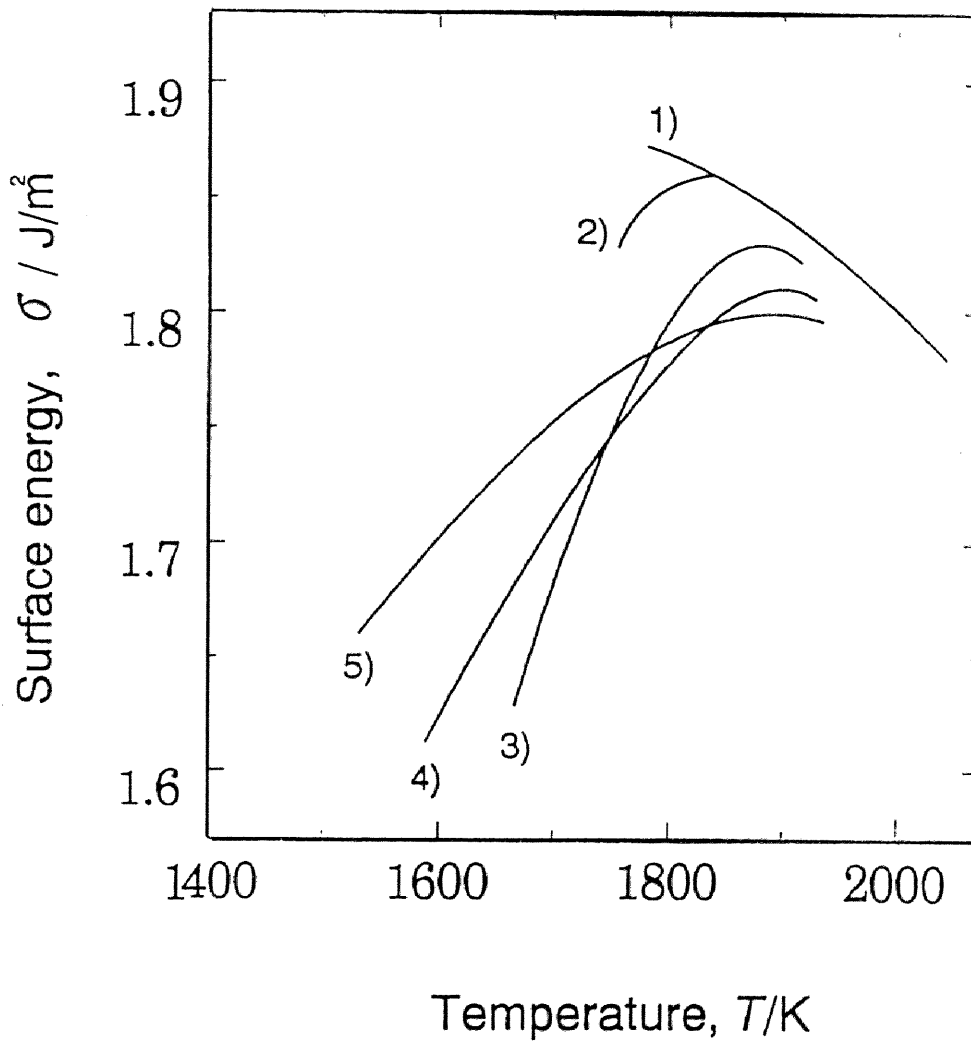
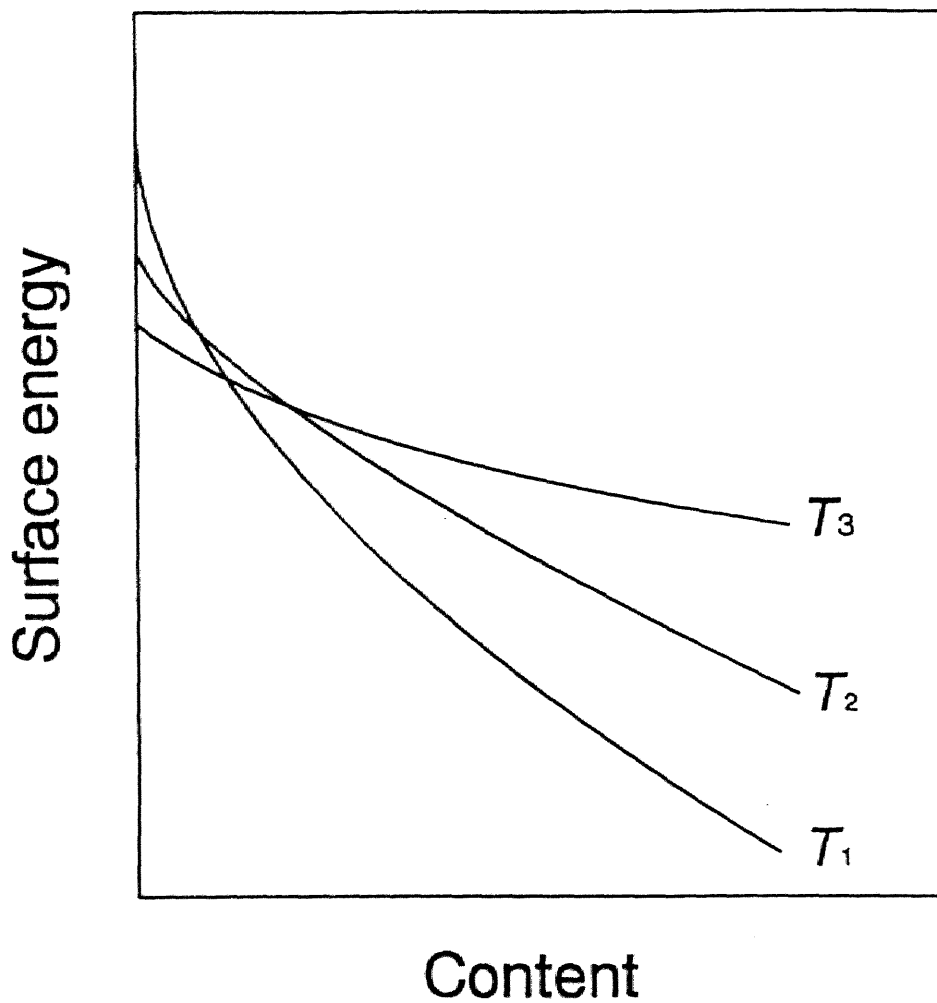


Fig.7-33 Effect of hold time on the contact angle of Al-30mass%Cu-3mass%Mg-0.05mass%Bi alloy on Fe at 833K, 863K and 893K; ($t=3\text{s}$).



- 1) Fe - 0.002mass%C
- 2) Fe - 0.5mass%C
- 3) Fe - 2.25mass%C
- 4) Fe - 3.15mass%C
- 5) Fe - 4.15mass%C

Fig.7-34 Temperature dependence of surface tension of Fe-C alloy; (V.I. Yavoiskii[33]).



$$T_1 < T_2 < T_3$$

Fig.7-35 Surface tensions of solutions of a surface-active solute at different temperatures; (P. Kozakevitch[34]).

ムにほとんど固溶しないビスマス，鉛の挙動としても同様な考え方が成立し，低温ほど表面活性になる理由といえる。

7.4 結言

低融点で鉄と良好な濡れ性を示すフィラーメタルの開発を目的に，静滴法を用いて鉄／アルミニウム合金間の濡れ性を測定し検討した結果，次に示すことがらが明らかとなった。

1. 銅，シリコンは蒸気圧が小さいため，気相内酸素に対するゲッター効果が弱く，気相中の酸素とアルミニウムが反応して静滴表面にはアルミニウムの酸化皮膜が形成される．このためアルミニウムに銅，シリコンを添加しても正確な濡れ性評価はできない。
2. マグネシウムはアルミニウムよりも酸素に対する親和力が高く，また蒸気圧も大きいので，気相中の酸素を取り去る役割をして静滴表面のアルミニウム酸化皮膜の形成を防ぐ．また蒸散したマグネシウムが鉄基板上に吸着するため，固気界面自由エネルギーが上昇し良好な濡れが得られる．そしてマグネシウムの添加量が増すにつれて濡れが良くなる。
3. アルミニウム合金静滴中にマグネシウムを添加すると，マグネシウムは静滴／基板界面へ吸着して，銅，あるいはシリコンを添加した場合よりも固液界面自由エネルギーを低下させる．このためアルミニウムの拡散と鉄との反応はスムーズに行われ，反応層は成長する。
4. ビスマス，鉛は微量添加をすると，静滴／基板界面で単分子吸着層をなし固液界面自由エネルギーを低下させて良好な濡れ，つまり接触角 θ の低下をもたらす．しかし過剰に添加するとビスマス，鉛はアルミニウム，鉄の両方にほとんど溶解度もないので凝集して相分離を開始して，逆

に接触角 θ は増大して濡れ性を悪化させる。

5. ビスマスを過剰添加した系では、ビスマスが界面で凝集するので、アルミニウムの拡散が抑制されて鉄との反応が低下して、反応層が薄くなる。
6. ビスマス、および鉛は低温ほど表面活性的特性が顕著になる特徴を持つ。

参考文献

- [1] 日野谷重晴:鉄と鋼, 75(1988),1695.
- [2] 大橋修:鉄と鋼, 72(1986),282.
- [3] 菊池迪夫, 武田裕正, 諸住正太郎:軽金属, 34(1984),165.
- [4] 鈴村暁男:界面制御によるアルミニウムの高機能化, 軽金属学会, (1993), 56.
- [5] 小溝裕一, 前原泰裕:鉄と鋼, 74 (1988), 139.
- [6] 須賀唯知:日本金属学会会報,29(1990),879.
- [7] I.D.Rusionowicz:Int.Conf.on Joining of ceramics,Glass and Metal,1989,Bad Nauheim,103.
- [8] Y.Fukuzawa,Y.Kojima and H.Aoshima:ibid.,193.
- [9] D.s.Duvall,W.A.Owczarsk and D.F.Paulonis :Weld.J.,53(1974), 203.
- [10] 浜田邦彦, 暮石正義, 植田正弘, 圓城敏男, 池内建二:溶接学会論文集 3(1985),483.
- [11]K. Suganuma,T.Okamoto,M.Koizumi and M.Shimada:J.Mater.Sci. Lett., 4(1985),648.
- [12]河野顕臣, 山田俊宏, 横井和明:日本金属学会, 49(1985),876.
- [13]M.G.Niholas and R.M.Grispin:J.Mater.Sci.,17(1982),3347.
- [14] 重隆司, 浜中亮明:最近のアルミニウムのろう付け, はんだ付け, 軽金属溶接構造協会(1985),28.
- [15]石丸典生, 三浦達夫:軽金属, 33(1983),157.
- [16]安孫子哲男:軽金属(1989),67.
- [17] 奈賀正明:日本金属学会会報,31(1992),289.
- [18]野城清, 池田幸司, 荻野和巳:日本金属学会会報, 54(1990),1401.
- [19]A.W.Adamson:PhysicalChemistry of Surfaces,4th Ed.,Jhon Willey and Sons,1982.

Co.,1975.

- [21] A.W. Neumann and R.J. Good: Surface and Colloid Science, vol., R.J. Good and R.R. Strongberg, Eds., Plenum New York, 1979.
- [22] 溶鉄溶さい物性値便覧: 日本鉄鋼協会溶鋼・溶さい部会報告, 1972.
- [23] I. Okamoto, T. Takemoto, M. Mizutani and I. Mori: Trans. of JWRI (1985), 21.
- [24] 原田, 村松: 日本金属学会誌, 52(1988), 43.
- [25] T.E. O'Brien and A.C.D. Chaklader: J. Amer. Ceram. Soc., 57(1974), 329.
- [26] A.C.D. Chaklader, A.M. Armstrong and S.K. Rhee: J. Amer. Ceram. Soc., 51(1968), 630.
- [27] 圓城敏男, 池内健二: 日本金属学会会報, 21(1982), 959.
- [28] 吉見直人, 中江秀雄, 藤井英俊: 日本金属学会誌, 52(1988), 1179
- [29] 西尾通卓, 那須三郎, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, 34(1970), 176.
- [30] K. Nogi, K. Ogino, A. Maclean and W.A. Miller: Metall. Trans., 17B(1986), 163.
- [31] H.J. Osterhof and F.E. Bartell: J. Phys. Chem., 34(1930), 1399.
- [32] G. Lang: ALUMINIUM, 50(1974), 731.
- [33] G. Lang: ALUMINIUM, 49(1973), 231.
- [34] V.I. Yavoiskii: Surface Phenomena in Metallurgical Processes, Ed. by A.I. Belyaev, Consultant Bureau, (1965), 17.
- [35] P. Kozakevitch: Surface Phenomena of Metals, (1967), 230.

APPENDIX 1

Young's Equation:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (1)$$

θ : Contact Angle

Dupre's Equation:

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

W_a : Work of Adhesion

From equations (1) and (2), we obtain equation (3).

$$W_a = \gamma_{lv}(\cos\theta + 1) \quad (3)$$

APPENDIX 2

Fick's Law

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

J: Diffusion Flux

C: Concentration

x: Distence

D: Diffusion Coefficient

t: Time

When D is a constant, Equation (2) is written as follows.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

When Boundary conditions are given as follows;

$$t = 0; C = C_0$$

$$x = 0; C = C_s$$

$$x = \infty; C = C_0$$

we obtain equations (4) and (5).

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

$$\operatorname{erf} X = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-\xi^2} d\xi \quad (5)$$

From Equation (1), we obtain equation (6).

$$dS = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad (6)$$

S: Total quantity of solute atom

Combining Equations (4) and (6), Equation (7) can be obtained.

$$S = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} (C_s - C_o) \quad (7)$$

第8章

総括

本論文では、タイトルにも掲げたように、熔融金属と固体セラミックスとの界面反応、すなわち固液間界面現象の解析を行い、優れた複合材料のプロセッシング技術を開発することを目指した。複合材料は優れた特性を有するものの、優れたプロセッシング技術および応用的使用技術の確立が遅れているために幅広い実用化にはいたっていないからである。そこで、本研究では、固液間界面現象の中でも基本的な分野である“濡れ”に関する見識を複合材料のプロセッシングに活用することから開始した。研究を進めるにしたがい、粒子混入時間を短縮するためには、必ずしも液相の表面張力を低下させることのみが有効ではなく、界面反応の活性化が重要であるという結論が得られた。しかしながら、界面反応の結果として生じる反応生成物は、例えば炭化珪素(SiC)を強化材料として用いた場合には、 Al_4C_3 に代表されるような脆弱のものであり、多量に生成すると材料特性に悪影響を及ぼす。言い換えるならば、通常の溶湯攪拌法においては、プロセッシングの簡略化と優れた特性を有する材料の創製は表裏の関係にあるということが明らかになってきた。

in situ 反応を利用した、複合材料のプロセッシング方法は、このようなジレンマを克服することを可能にした新しい考え方であり、界面反応を積極的に利用して、熔融マトリックス内部で強化相を合成する。このため、原料粒子の混入が困難であるということはなく、むしろ自発的に溶湯に浸透して行く系が多く無攪拌での複合化が可能となった。無攪拌で複合材料が製造できるということは、単にプロセスの簡略化を可能にただけではなく、部分複合化をも可能とした。化学反応を積極的に利用して、複合材料を製造するという考え方はさらに発展して、化学反応時に放出される熱によって、複合材料を自己合成させることを試みるまでにいたっている。以下に本研究により

得られた結果を簡単に要約する。

第2章では、SiC および ZrC 粒子の溶融アルミニウム合金中への混入プロセスおよび混入時間を測定した結果を示している。ここでは、セラミックス粒子と溶融金属との複合化には固液界面での濡れ現象が極めて重要な因子であり、界面反応を活性化させる元素を溶湯中に添加することにより粒子混入時間の短縮が可能であることが明らかになった。また、粒子の均一分散性を向上させるためには、粒子混入後の継続攪拌および表面活性元素添加による固液界面エネルギーの低下が有効であることも明らかとなった。さらに、各種炭化物粒子の溶融アルミニウム中への分散挙動を観察し、IVa 属炭化物 (TiC,ZrC) は分散状態が良好であることを示した。

第3章では、TiC 粒子分散複合材料に引張り試験を行い、強度およびヤング率などを測定した結果を示した。それによれば、マトリックスと TiC のヤング率から複合則的な考え方で予測できる複合材料のヤング率は、マトリックス系によらず計算による予想値に近い値を示した。しかしながら、破断強度に関してはマトリックス合金に、高強度の Al-Cu-Mg 系合金を用いた時には、ほとんど粒子分散による強化はなかった。

第4章では、溶融アルミニウムのチタン、BN 混合粉末層中への自発的浸透現象および in situ 反応を利用して、無攪拌で加熱のみで複合材料を製造するプロセスを提案した。また、この方法によれば、部分的複合化および表面硬質膜の形成が可能であることが明らかにした。

第5章では、自発的浸透現象およびアルミニウム、TiO₂、ボロン間の反応を利用して、複合材料を製造することを試み、ここで用いたような大きな発熱を伴う系については、反応熱の制御が重要であることを示した。

第6章では、チタンとアルミニウムボライドとの燃焼合成反応を利用して、TiB₂ 粒子分散アルミニウム合金を合成するプロセスを提案した。この方法によれば、わずかなエネルギーで瞬時に複合材料を得ることが可能であることも示した。また、TiB₂ 粒子はアルミニウムの凝固結晶粒を微細化する作用を

有しており、本プロセスにより得られた TiB_2 粒子分散アルミニウム合金は、優れた凝固結晶粒微細化作用を有することを明らかにした。

第7章では、鉄／アルミニウム間接合のためのフィラーメタルの開発を目指し、鉄基板上での熔融アルミニウム合金静的の接触角を測定した。それによれば、マグネシウムを添加することにより、アルミニウム静滴は、鉄基板上を広がるようになる。また、ビスマス、鉛などの表面活性元素を微量添加することが初期接触角を低減させる手段として有効であることが明らかになった。

以上、本論文における研究内容を簡単にまとめたが、アルミニウム溶湯への SiC 粒子添加および攪拌によるプロセッシングから出発して、*in situ* 反応を利用した複合材料の製造、自発的浸透現象を利用した製造、燃焼合成反応を利用した製造と、そのプロセッシングの形態を少しずつ変えて研究を進めてきた。しかしながら、いまだに“これで十分であろうか？”，“いや、まだまだである”という自問自答を繰り返すのみである。とりわけプロセスの簡素化を目指して研究を進めてきたが、得られた材料の特性評価が課題として残されている。さらに、複合材料にはアルミニウム基複合材料だけではなく、チタン基、マグネシウム基、セラミックス基そして金属間化合物基複合材料と様々な種類があり、研究分野は広い。これからも研究を継続して行える幸運に恵まれているので、これまで続けてきた研究の内容を活かして、今後もさらに発展した研究が行えるように願いつつ筆をおくことにしたい。

謝辞

本研究を立案し遂行するにあたり，指導教官として，終始，御指導を仰ぎました名古屋大学工学部教授 長 隆郎 先生に心から感謝の意を表します。

また，論文審査委員をお引き受け下さり，本論文完成に至るまで多大なる御協力および御助言を賜りました名古屋大学教授 浅井 滋生 先生，名古屋大学教授 宮田 隆司 先生，名古屋大学助教授 金武 直幸 先生に深く感謝申し上げます。

さらに，研究全般において，有意義な御助言を頂きました名古屋大学助教授 鱒部 吉基 先生，名古屋大学助手 伊藤 孝至 先生および材料プロセス工学科複合材料工学講座の学生，卒業生の皆様に御礼を申し上げます。

最後に，長年に渡り私を支援して頂きました両親に深い感謝の意を表します。

本研究に関連した発表論文

1. 学会誌

論文題目	発表雑誌	著者
(1)Al 合金溶湯中の SiC 粒子分散挙動に及ぼす添加元素の影響	日本金属学会誌, 54 巻 1号(1990)76-83.	小橋 真 長 隆郎
(2)熔融アルミニウム中への ZrC 粒子分散挙動に及ぼす合金元素の影響	日本金属学会誌, 54 巻 8号(1990)933-940.	小橋 真 長 隆郎 堀部 泰隆
(3)Effects of alloying elements on SiC dispersion in liquid aluminum	Material Trans-action JIM, Vol.31, No.12 (1990)1101-1107.	M. Kobashi T. Choh
(4)溶湯攪拌法によるアルミニウム複合材料製造における粒子の混入プロセスおよび粒子の均一分散性	日本金属学会誌, 55 巻 1号(1991)79-84.	小橋 真 長 隆郎
(5)熔融アルミニウムの <i>in situ</i> 酸化による粒子強化複合材料の製造	軽金属, 42 巻 3 号 (1992)138-142.	小橋 真 長隆郎
(6)The wettability and the reaction for SiC particle/Al alloy system	J.Mater.Sci.,Vol.28 (1993)684-690.	M. Kobashi T. Choh
(7)各種金属炭化物の熔融アルミニウムへの分散挙動および TiC 粒子強化アルミニウム複合材料の機械的性質	軽金属, 43 巻 10 号 (1993)522-527.	小橋 真 原田 雅基 長 隆郎
(8)Role of Mg and Ti on SiC _p ,ZrC _p /Al composite at elevated temperatures	J. Mater. Sci., Vol.28 (1993)5707-5712.	M.Kobashi T.Mohri T.Choh
(9)The effect of surface active elements on the wetting behavior of iron by molten aluminum alloy	ISIJ International, Vol.35(1995)488-493.	M. Kobashi S. Kuno T. Choh T. Shimizu
(10)含浸 <i>in situ</i> 合成法による TiB ₂ ,AlN/Al 複合材料の製造プロセス解析および硬度特性	投稿中	小橋 真 大浦 知樹 長 隆郎

2. 国際会議

Title	Conference	Authors
(1) Dispersion behavior of SiC and ZrC particles in metal matrix composite by melt-stirring method	'Recent Advances in Science and Engineering of Light Metals', Sendai, Japan, October 1991, The Japan Institute of Light Metals, pp435-440.	M. Kobashi T. Choh
(2) Mechanical property of particle-reinforced metal matrix composite manufactured by melt-stirring method	'2nd Japan International SAMPE Symposium', Chiba, Japan, December 1991, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, pp731-736.	M. Kobashi T. Choh
(3) <i>In-situ</i> formation of oxide particles in metal matrix composite	'3rd International SAMPE Metals Conference', Tront Canada, October 1992, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, pp600-610.	M. Kobashi T. Choh
(4) Fabricaiton of <i>in situ</i> particulate compoiste by injecting N ₂ gas into molten aluminum	'9th International Conference on Composite Materials(ICCM/9)', Madrid, Spain, July 1993, ICCM, pp809-815	M. Kobashi S.Nishimura N. Okayama T. Choh
(5) Mechanical properties of <i>in situ</i> oxide particles/Al-Zn alloy composite	'1st International Conference on Processing Materials for Properties', Hawaii, The U.S., November 1993, TMS and MMIJ,pp1011-1015.	M.Kobashi E.Naoi T.Choh
(6) <i>In situ</i> processing of TiB ₂ ,AlN/Aluminum composite with the help of the reaction synthesis	'3rd Japan International SAMPE Symposium', Chiba, Japan, December 1993, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, pp1033-1037.	M. Kobashi T. Choh
(7)Fabrication of <i>in situ</i> nitride particle / Aluminum alloy composite	'3rd Japan International SAMPE Symposium', Chiba, Japan, December 1993, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, pp1070-1075.	M. Kobashi T. Choh
(8) <i>In situ</i> formation of TiB ₂ and AlN particles in aluminum matrix composite	Advanced Materials '93, III/ Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol 16B, pp771-774.	M. Kobashi T. Choh T. Ohura

3. その他

論文題目	発表雑誌	著者
(1) アルミニウム基複合材料における TiC 粒子分散に対する合金元素の影響	日本金属学会誌 54 巻 12号(1990)pp1382-1391.	原田 雅基 長 隆郎 小橋 真
(2) CVD-SiC 繊維 / アルミニウム間の界面反応と界面剪断強度	軽金属 42 巻 9号(1992)pp492-497.	竹内 幾雄 小橋 真 長 隆郎
(3) CVD-SiC 繊維 / アルミニウム間の界面剪断強度に及ぼす合金元素の影響	軽金属 42 巻 9号(1992)pp498-503.	竹内 幾雄 小橋 真 長 隆郎
(4) In situ 粒子分散アルミニウム複合材料における反応機構と材料特性	第 17 回軽金属セミナー (1993)pp155-160.	長 隆郎 小橋 真 中田 博道
(5) The Effect of heat treatment on mechanical properties of AlN and SiC particulates reinforced aluminum alloy matrix composites	Scripta Met., submitted	T. N. Ehsan M. Kobashi T. Choh
(6) Fabrication of AlN particulate aluminum matrix composite by a melt stirring method	Scripta Met., to be printed	T. N. Ehsan M. Kobashi T. Choh
(7) 粒子強化アルミニウム複合材料の強度特性に及ぼす熱履歴の影響	軽金属：投稿中	毛利 猛 小橋 真 長 隆郎 金武 直幸
(8) ぬれ性から見た鋼 / アルミニウム間接合用フィラメンタルの開発	溶接技術, vol.43-4 (1995), 82.	長 隆郎 小橋 真 久野 晋