

報告番号 ※ 乙 第 4825 号

主 論 文 の 要 旨

論文題目 固液間界面現象の解析と複合材料創製

氏 名 小橋 眞

論 文 内 容 の 要 旨

工業技術の発展に伴い、材料に対して軽量化・高強度化というように、いくつかの特性が、同時に高いレベルで要求されるケースが多くなっている。このような要求は、材料単体を念頭においた特性改善のみでは克服し難く、また、必ず限界が存在するであろう。一方、異なる二種類以上の材料を複合化し、新材料を創製すれば、従来にならぬ優れた特徴を有する材料を得ることが可能となるので、このような複合材料への期待も大きくなっている。しかしながら、本論文で取り上げるセラミックス粒子強化金属基複合材料では、非平衡な相が互いに接しており、熱力学的に不安定な界面を有する。すなわち、界面現象に対する理解が重要になる。特に、プロセッシング時の界面化学反応に起因する材料特性の劣化は、しばしば生じる問題であり、その解析および理解が望まれる。本論文は、セラミックス粒子強化アルミニウム基複合材料を研究対象とし、界面現象の解析を中心課題として、優れたプロセッシング技術の開発を目指し、検討を加えた結果をまとめている。

本論文は8章から構成され、第1章が緒言、第2章から第7章は本論、第8章が総論である。

まず、第2章では、溶融アルミニウム合金中への SiC および ZrC 粒子の混入プロセスおよび混入時間を測定し、これら混入粒子の分散挙動およびこれに及ぼす合金元素の影響を検討している。また、VIa, Va, IVa 族炭化物粒子の溶融アルミニウム合金中への分散挙動も測定し、強化粒子としての適用の可能性を検討している。本章で得られた結果の要約を以下に示す。

(1) 溶湯攪拌の初期には、粒子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るので、溶湯内にほとんど混入しない。しかしながら、ある一定期間 (τ) 後には、この塊状組織が、そのまま急激に溶湯中へ混入を開始する。したがって

粒子の均一分散性は、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した結果、SiC粒子の均一分散性は向上した。

(2) 溶融アルミニウム中のマグネシウムは、SiC粒子の混入時間を著しく短縮させた。ただし、この場合にはMgシリサイドの生成を確認した。また、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チウムを添加しても、SiC粒子混入時間が短縮した。一方、シリコンとの親和力が小さく、また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った。

(3) ジルコニウムとの親和力が強い元素(Si, Ti)を溶湯に添加した結果、ZrC粒子混入時間は短縮した。逆に、親和力が弱い元素(Cu, Zn, Pb)を添加した場合には、ZrC粒子混入時間は、ほとんど変化しなかった。

(4) VIa族金属炭化物は、溶融アルミニウム中で完全に分解した。Va族金属炭化物のうち、VCおよびNbCは溶融アルミニウム中で一部分解するが、TaC粒子は、SEM観察の範囲内では全く反応相が見られず、粒子の分散状態も均一であつた。また、IVa族金属炭化物のZrCおよびTiCは、若干の Al_3Zr 、 Al_3Ti を生成するが、その量はわずかで、粒子の分散状態も均一であつた。

第3章では、炭化チタン(TiC)粒子分散アルミニウム合金の機械的性質を測定し、TiC粒子分散による機械的性質向上への寄与を検討した。それによれば、複合則的考え方で特性を予測できるヤング率に関しては、マトリックスの種類によらず、粒子分散による向上が見られた。しかしながら、強度に関しては、マトリックスが析出硬化型合金であるAl-Cuまたは、Al-Mg-Cu系合金の場合には、TiC粒子分散による効果は見られなかった。本章で得られた結果の要約を以下に示す。

(1) Al-Mg, Al-Si系合金にTiC粒子を分散すると強度、ヤング率ともに向上し、TiC/Al-5mass%Mg複合材料は引張強度400MPa、一様伸び10%という優れた機械的性質を示した。また、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%耐力は上昇した。

(2) TiC/Al-Cu系複合材料のヤング率はTiC粒子分散により向上した。しかしながら、強度に関しては、銅添加量が多くマトリックス自体の強度が析出硬化により上昇するような場合には、TiC粒子分散の効果は低下した。TiC/Al-Mg-Cu系複合材料のヤング率は上昇したが、引張強度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かった。

第4章では、[BN, Ti]混合粉末層中への溶融アルミニウムの浸透挙動を解析し、この手法を用いた粒子分散複合材料の合成方法について検討を加えた。ここで用いた系は、通常系と異なり無攪拌・無加圧で粉末層へ溶湯が浸透する。さらに、その間に生じる界面反応を利用して強化粒子を合成するので、従来法と比較して、格段にプロセスの簡素化が図られる。本章で得た結果を以下に要約する。

(1) アルゴンあるいは窒素雰囲気中のいずれにおいても 1473Kの溶融アルミニウムは [BN, Ti] 混合粉末層中に浸透し, TiB_2 および AlN を生成した.

(2) 示差熱分析を行った結果, アルミニウムの融点直上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 の生成によると考えられるゆるやかな発熱ピークが得られた.

(3) 得られた複合材料は, 硬度に分布を持ち, 表面ほど硬度が高かった.

第5章では, 自発的浸透現象によるアルミニウム, TiO_2 , ボロン間の反応を観察し, 無加圧含浸挙動および界面反応の解析結果を示している. 本章で得られた結果の要約を以下に示す.

(1) 純アルミニウム溶湯は $[TiO_2, B]$ 混合粉末へ浸透しないが (温度: 1473K, 保持時間: 3600s), Al-10mass%Mg合金溶湯は浸透した. また, 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と, 浸透は完全に生じた.

(2) $[TiO_2, B]$ 混合粉末と Al-10mass%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 の生成が見られた. しかしながら, これらの生成物はプロセス温度の低下 (1273K) およびアモルファスボロンや AlB_{12} の使用により微細に分散するようになった.

(3) 複合材料製造中の反応過程解明のために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.

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する TiB_2 粒子分散アルミニウム合金の合成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. また, TiB_2 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, 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の凝固結晶粒微細化用合金としての応用を検討した.

(1) この系における反応は, まず, チタンとアルミニウム間で生じ, 次に, その反応熱に誘起されて TiB_2 合成反応が開始する. $[Ti, AlB_{12}]$ 混合粉末の燃焼反応に伴う発熱量はきわめて大きく, アルミニウムが蒸発して TiB_2 の焼結体のような組織が得られたが, $[Ti, AlB_{12}]$ 混合粉末から合成した試料はアルミニウム中に TiB_2 粒子が分散する組織を呈した.

(2) $[Ti, AlB_{12}]$ 混合粉末層中にチタン, アルミニウム粉末を添加して, 反応速度を抑制すると, TiB_2 粒子分散合金を得ることが可能である. $[Ti, AlB_{12}]$ 混合粉末をチタンで希釈 (40vol%) し, 燃焼反応により合成した試料は優れたアルミニウム凝固結晶粒微細化作用を示した.

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, 鉄基板上での溶融アルミニウム合金静滴の接触角を測定した. 鉄基板上でのアルミニウム静滴の濡れ挙動に及ぼす合金元素の添加, 特に表面活性元素の微量添加・温度等の

影響を測定し、アルミニウム合金の鉄／アルミニウム接合部材用フィラーメタルへの適用を検討した。本章で得られた結果の要約を以下を示す。

(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。一方、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強く、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。

(2) ビスマス、鉛を微量添加すると、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 の低下をもたらした。しかしながら、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たないで凝集して相分離を開始し、逆に接触角 θ を増大させることになり、濡れ性を悪化させる。

(3) 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性が低下して反応層が薄くなる。

(4) 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。