燃焼合成法による微細 TiB_2 粒子生成過程の観察と微細化手法の検討

小橋 眞*・吉田 亘**・金武直幸*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 10 (2008), pp. 491-496

Formation behavior and refining approach of TiB_2 particles synthesized by combustion reaction

Makoto KOBASHI*, Wataru YOSHIDA** and Naoyuki KANETAKE*

Titanium boride (TiB_2) particles were synthesized in aluminum matrix by a combustion reaction of Ti-B-Al preform, aiming at synthesizing nano-scale fine particles. The formation behavior of TiB_2 particle was observed by Combustion Front Quenching Method (CFQM), in which self-propagating combustion wave was terminated by heat absorption of metallic mold. At the earliest stage of the reaction, the reaction between aluminum and titanium took place, and boron was not involved in the reaction. The nucleation site of TiB_2 was a peripheral area of boron particles. TiB_2 particles synthesized at the early stage of the reaction was very fine ($\sim 200\text{ nm}$), and the growth of particles occurred during a high-temperature stage of the combustion reaction. The effect of powder blending ratio on the size of TiB_2 particle was examined. The combustion temperature was reduced by increasing aluminum fraction in the preform. The synthesized TiB_2 particle was effectively refined by increasing the blending ratio of aluminum. By using finer boron particles or by increasing boron fraction in the preform, TiB_2 particle was also refined effectively.

(Received April 2, 2008 Accepted June 5, 2008)

Keywords: metal matrix composite, combustion reaction, titanium boride, aluminum, Combustion Front Quenching Method (CFQM)

1. 緒 言

アルミニウムをマトリックスとし、セラミックス粒子を分散したアルミニウム基複合材料 (Al-MMC) は、比強度・比弾性率が高く、耐熱性・耐摩耗性に優れるなどの特徴を示す。粒子には異方性がないため、繊維強化材料と比較して、二次加工が容易であり、原材料が比較的安価であるという点で注目されている。さらに、サブミクロンレベルの超微細粒子をマトリックス中に分散させることにより、オロワン機構が発現し、転位のピンニングによって、高温強度、クリープ強度などにも優れた特徴を示すようになる。しかしながら、一般的な粒子強化 Al-MMC の製造方法である溶湯攪拌によるボルテックス法や加圧含浸によるスクイズキャスト法のように異種材料を混合するプロセスでは、サブミクロンレベルの超微細粒子を分散させることは、大変困難である^{1)~4)}。

本研究では複合材料の製造法として、燃焼合成法を利用している。この燃焼合成法は、セラミックや高融点化合物を構成する元素間の化学反応が、一般に強い発熱反応であることを積極的に利用して、化合物を瞬時に合成する方法である^{5),6)}。高温炉などの大規模な装置を必要とせず、秒単位で化合物が合成される点の特徴であり、セラミックや金属間化合物の従来からの製造法である焼結法やホットプレス法などで必要とされた高温・加圧下での長時間保持が必要でない

め、製造にかかるコストやエネルギーを低く抑えることができる⁷⁾。さらに、複合材料の製造プロセスとして考えた場合には、セラミック相と金属相を混合するのではなく、金属相内部でセラミック相を直接合成するという大きな特徴がある。そのために、先に示したように通常困難であるサブミクロンレベルの超微細粒子を分散させることも可能である。著者らは、すでに、Al-Ti-B および Al-Ti-B₄C 間の燃焼合成反応により TiB_2 および TiC 粒子が分散した Al-MMC の作製プロセスについて報告した⁸⁾。しかしながら、セラミック粒子が生成する過程についての詳細な観察は行っていなかった。燃焼合成方法による TiB_2 粒子生成に関する報告は多数あるが^{9)~14)}、本研究で検討しているような、粒子のサブミクロン化をねらったアルミニウム配合率の高い条件での報告は見られない。そこで本研究では、アルミニウムを主構成元素 (反応後のアルミニウム体積割合: 50, 70 vol%) とする Al-Ti-B 混合粉末プリフォームの燃焼合成反応を対象として、 TiB_2 粒子の生成過程を観察し、粉末混合組成、原料粉末粒径などのパラメータ制御によるセラミック粒子のサブミクロンレベルでの超微細粒化を試みた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 プリフォーム作製

本実験で用いた原料粉末は、アルミニウム (純度

* 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)。Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chigusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603). E-mail: kobashi@numse.nagoya-u.ac.jp

** 名古屋大学大学院生 (名古屋市)。Graduate Student, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

99.99%, $<45\mu\text{m}$), チタン (純度 99.9%, $<45\mu\text{m}$), ほう素 (純度 99%, $<45\mu\text{m}$) 粉末である。原料粉末は、後述する所定の混合比率となるように秤量し、乳鉢を用いて手動により、30 分間混合した後、室温・150 MPa で圧粉し、 $\phi 10\text{mm} \times$ 高さ 30 mm, 相対密度 0.60 の円柱状プリフォームを作製した。

2.2 Combustion Front Quenching (CFQ) 法による TiB_2 粒子生成過程の観察

プリフォームの片端部加熱により高温自己伝播反応を誘起し、燃焼波の伝播をアルミニウムダイスで冷却して停止させる Combustion Front Quenching (CFQ) 法¹⁵⁾を用いて、未反応部分、反応中の部分、反応が完了した部分を同一試料内に連続的に作製した。これにより、本実験条件下での Al-Ti-B 系燃焼合成反応における粒子生成過程を明らかにすることを試みた。実験装置の概略図を Fig. 1 (a) に示す。反応後の TiB_2/Al 複合材料中のアルミニウム体積配合率が 50% となるように作製した円柱状プリフォーム (Ti:B:Al モル混合比率, 1:2:2.04) の約半分をアルミニウムダイス中に差込み、反対側端部を加熱することにより自己伝播反応を誘起した。圧粉体は、高周波によって昇温したステンレス板からの入熱により加熱した。燃焼合成中のプリフォームの温度履歴は、直接挿入した熱電対 (W-Re type) により測定した。測定は、加熱端近傍および非加熱端近傍の 2 箇所にて行った。燃焼合成反応後の試料は、断面を研磨した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) および X 線回折装置 (XRD) を用いて反応途中の組織および生成した TiB_2 粒子を分析した。

2.3 全体加熱による TiB_2 粒子の燃焼合成

微細 TiB_2 粒子の合成を目的とした試料の作製は、プリフォームの全体加熱により行い、アルミニウム配合比率、ほう素配合比率およびほう素粉末サイズの影響を調べた。アルミニウム配合比率の影響の調査では、燃焼合成後に得られる TiB_2/Al 複合材料中のアルミニウム体積配合率が 50, 70% となるようにプリフォームを作製した。それぞれの場合の原料粉末モル混合比率は、Ti:B:Al=1:2:2.04, 1:2:4.71 である。また、ほう素粉末配合比率の影響を調査するために Ti:B:Al=1:4:2.04 としたプリフォームも作製した。ほう素粉末粒径の影響は、ほう素粉末をメッシュサイズ $20\mu\text{m}$ のふるいにより粒径 $20\sim 45\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ 以下の 2 種類に分級し、それら粉末を用いたプリフォームの燃焼合成により得られた試料の組織を観察した。粉末混合組成は Ti:B:Al=1:2:2.04 (Al 体積率: 50%) とした。実験装置の概略図を Fig. 1 (b) に示す。プリフォームは $\phi 15\text{mm}$ の Al_2O_3 りんぼ中に設置し、アルゴン雰囲気中に置換した高周波誘導炉内にて加熱することにより燃焼合成反応を誘起した。温度測定は、試料中央部に挿入した熱電対を用いて行った。その他の操作は 2.2 節と同様である。粒子サイズの評価は走査型電子顕微鏡の画像から、画像解析ソフトにより粒子面積を計測し、(1) 式から算出した面積相当円直径を用いて評価した。

$$\text{面積相当円直径 } [\text{mm}] = 2 \cdot (\text{粒子面積 } [\text{mm}^2] \div \pi)^{0.5} \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1 CFQ 法による粒子生成過程の連続観察

粒子生成過程を連続的に観察するために CFQ 法により試料を作製した。その際にプリフォームの加熱端近傍と非加熱

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus for observation of (a) TiB_2 particle formation by QFCM and (b) TiB_2 particle size by overall heating process.

Fig. 2 Temperature profiles at pre-reaction zone and end-product zone of Ti-B-Al preform measured by Combustion Front Quenching Method (CFQM).

端近傍に埋込んだ熱電対で測定したプリフォームの温度履歴を Fig. 2 に示す。加熱端近傍では、燃焼合成反応により最大 2000 K 程度まで、プリフォーム温度が上昇するが、アルミニウムダイスに囲まれている非加熱端側では、最高温度はアルミニウムの融点 (933 K) 以下であり、加熱端側で見られたような急速な発熱はなかったため、アルミニウムダイスにより燃焼反応の伝播が制御できたと判断した。なお、この部分で見られる緩やかな温度上昇は、加熱端側で生じた反応熱が伝達して現れたものである。次に、Fig. 3 に試料の断面写真を示す。上部が加熱端であり、下部がアルミニウムダイスに覆われていた部分である。Fig. 3 中の A~F は、後述の組織観察を行った箇所を示す。アルミニウムダイス外の試料上部 (領域 III) とアルミニウムダイスに覆われていた試料下部との間に明瞭な境界線が見られ、さらにアルミニウムダイスに覆われていた部分にも色調の異なる 2 つの領域が存在する (領域 I と II)。すなわち、試料全体は 3 つの領域に大別でき、これら 3 つの領域を試料下部から Pre-reaction zone (領域 I), Reacting zone (領域 II), End-product zone (領域 III) と呼ぶことにする。以下、これら 3 つの領域を連続的に観察し、アルミニウム中で、チタンとほう素粉末から TiB_2 粒子が生成し、成長する過程を観察した結果を示す。まず、Fig. 4 に Pre-reaction zone, Reacting zone, End-product zone それぞれについて XRD 分析を行った結果を示す。アルミニウムダイスに覆われていた Pre-reaction zone では、原料元素であるアル

Fig. 3 Cross section of CFQed specimen, showing (I) Pre-reaction zone, (II) Reacting zone and (III) End-product zone.

Fig. 4 XRD analysis data of CFQed Ti-B-Al specimen.

ミニウム、チタンのみが検出された。ほう素の回折ピークは、明瞭には検出されなかったが、原料粉末間の化合物もみられず、この部分では、元素間の反応は開始していないと判断できる。Reacting zoneでは、アルミニウム、チタン、 TiB_2 、 Al_3Ti が検出され、アルミニウムダイス外の End-product zone の解析結果からは、アルミニウムと TiB_2 のピークのみが検出された。

次に Pre-reaction zone, Reacting zone, End-product zone それぞれの SEM 組織写真を示す。**Fig. 5** は Fig. 3 中の記号 A に対応する Pre-reaction zone の微視組織である。原料粉末であるほう素、アルミニウム、チタンは明瞭に区別でき、Fig. 4 の XRD 結果とも合わせて判断すると、この部分では、元素間反応は生じていないことが明らかである。次に、Reacting zone は、3箇所について観察を行った。**Fig. 6** (a)~(c) は、それぞれ Fig. 3 中に記号 B, C, D で示される部分の組織である。最も加熱端から遠い組織 (Fig. 3 中 B), すなわち反応初期の状態を Fig. 6 (a) に示す。チタン、ほう素粉末を取り囲むように Al_3Ti が連続相として観察され、熔融したアルミニウム

Fig. 5 Microstructure of pre-reaction zone of Ti-B-Al specimen.

Fig. 6 Microstructures of reacting zone of CFQed Ti-B-Al preform. (a), (b) and (c) correspond with observed points indicated by “B”, “C” and “D” in Fig. 3.

がチタンと反応し金属間化合物を生成している様子が理解できる。次に、Reacting zone 中心部 (Fig. 3 中 C) の組織を示す Fig. 6 (b) では、200nm 程度以下の非常に微細な粒子 (写真中明部) が存在した。このような微細粒子は、主にほう素粉末近傍に観察された。さらに加熱端に近い部分 (Fig. 3 中 D) では、Fig. 6 (c) に示すようにチタン粉末は見られなくなり、 Al_3Ti と微細粒子が混在する組織がほう素粉末を取り囲むように存在する。この領域で観察された微細粒子は、XRD 解析結果から判断して、チタンとほう素との反応により生成した TiB_2 であると理解できる。最後に、End-product zone における組織の SEM 写真を **Fig. 7** に示す。Fig. 7 (a), (b) は、それぞれ、Fig. 3 中の記号 E, F に対応する場所での組織である。この領域では Al_3Ti は見られず、アルミニウムマトリックス中に TiB_2 粒子が分散しており、元素粉末間の反応は、ほぼ終了していることが示された。しかしながら、この領域では、加熱端に近づくにつれて、 TiB_2 粒子が粗大化していることから、反応が完了した後も、高温状態では TiB_2 粒子が成長することが明らかとなった。

以上の観察結果から TiB_2 の生成過程を模式図にまとめると **Fig. 8** のようになる。まず、元素粉末の圧粉混合体 (Fig. 8 (a)) を加熱して、アルミニウムの融点に達すると、熔融アルミニウムがチタン、ほう素粉末の表面を被覆し (Fig. 8

Fig. 7 Microstructures of end-product zone of CFQed Ti-B-Al preform. (a) and (b) correspond with observed points indicated by “E” and “F” in Fig. 3.

Fig. 9 Microstructures of overall heated specimens with different aluminum blending ratios. (a) Ti:B:Al (mole)=1:2:2.04 and (b) Ti:B:Al (mole)=1:2:4.71.

Fig. 8 Schematic diagram of TiB_2 particle formation process, showing (a) and (b) pre-reaction zone, (c)–(e) reaction zone, (f) end-product zone.

(b)), チタン粉末と溶融アルミニウムの反応により, Al-Ti 融液が形成される (Fig. 8 (c))。これは, 凝固後には Al_3Ti 相として観察される。次に, ほう素が Al-Ti 融液中に溶解し,

ほう素粉末近傍で微細な TiB_2 粒子として核生成する (Fig. 8 (d))。このとき, TiB_2 の生成熱により試料全体の温度が上昇するために, Ti-B 間の反応が短時間で終了するとともに (Fig. 8 (e)), TiB_2 粒子の成長も促進される (Fig. 8 (f))。このような生成過程を考慮すると, TiB_2 粒子微細化のためには, End-product zone における粒子成長を抑制することが重要であり, そのためには燃焼合成時の温度上昇を抑制することが有効であると予想される。また, TiB_2 生成量は, 原料粉末混合組成によって一定であるので, Reacting zone における TiB_2 核生成サイトの数が増加すれば, 最終的に分散する粒子の個数が増えて, 粒子径が小さくなることも予想できる。

3.2 TiB_2 粒子成長抑制による微細化の検討

3.1 では, TiB_2 粒子はほう素粉末近傍に生成し, それが成長する様子を示した。そこで, この粒子の成長を抑制し, 最終的に分散するセラミック粒子の微細化を達成することを目的として, プリフォーム中のアルミニウムの配合比率を変化させて試料作製を行った。Ti:B:Al モル混合比率を 1:2:2.04 (反応後のアルミニウム体積率: 50%) および 1:2:4.71 (同 70%) としてプリフォームを作製した。それぞれのプリフォームから作製した試料の断面写真を **Fig. 9** に示す。プリフォーム中のアルミニウム混合比率が増加することにより TiB_2 粒径が微細化している。次に, それぞれのプリフォームの加熱時の温度履歴を **Fig. 10** に示す。Fig. 10 から, プリフォーム中のアルミニウム混合比率が増加することにより, 反応時の最高到達温度が低下することが明らかである。これは, 定性的にはプリフォーム中のアルミニウムが TiB_2 生成の反応熱を吸収するからであり, 定量的には次のような断熱燃焼温度を用いて評価できる。断熱燃焼温度 (Adiabatic temperature: T_{ad}) は, 燃焼合成反応が生じるときに放出される反応熱が試料外に放散せず, すべて試料の温度上昇に費やされると仮定した最高到達温度である。Al-Ti-B 系において, アルミニウムの

Fig. 10 Temperature profiles of Ti-B-Al preforms during overall heating combustion process.

融点 (933K) で反応が開始し、最終生成物は TiB_2 のみであると仮定すると断熱燃焼温度は、以下に示す式により算出できる。

反応式

断熱燃焼温度計算式

$$\begin{aligned} \Delta H_f(\text{TiB}_2) + \int_{T_0}^{T_{\text{ad}}} C_p(\text{TiB}_2) dt \\ + x \left\{ \int_{T_0}^{933} C_p(\text{Al}) dt + \Delta H_m(\text{Al}) + \int_{933}^{T_{\text{ad}}} C_p(\text{Al}) dt \right\} \\ = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 T_{ad} : 断熱燃焼温度 (K), T_0 : 反応開始温度 (K), ΔH_f : 化合物生成の反応熱 (kJ/mol), ΔH_m : 融解潜熱 (kJ/mol), C_p : 定圧モル比熱 (kJ/mol·K) である。(3) 式から計算した断熱燃焼温度は、Fig. 11 に示すように、アルミニウム比率の増加とともに低下する。なお、熱電対で測定した実測値 (Fig. 11 中の黒丸) は、計算値より低かったが、これは、計算は試料内外での熱の出入りがない断熱状態を仮定していることと、熱電対を用いた実測が、燃焼合成のような極めて短時間で高温時のピークが終了するような現象を、精度よく追従しなかったことが原因である。いずれにせよ、計算からもアルミニウム配合比率の増加により、燃焼反応時の温度上昇を効果的に抑制できることが示された。このような理由から、プリフォーム中アルミニウム配合比率の増加により、燃焼温度が低下し、 TiB_2 の成長が抑制されたため微細化したと考えられる。

3.3 TiB_2 生成サイト数の増加による微細化の試み

3.3.1 ほう素粉末サイズの効果

もう一つの TiB_2 粒子微細化の方策として、粒子生成サイトの個数を増やし、その結果として最終的に分散する TiB_2 粒子を微細化することを検討した。 TiB_2 粒子はほう素粉末近傍で生成することから、粒径の小さいほう素粉末を使用すれば、表面積の増加により、 TiB_2 の生成サイト数が増加するであろうと予想した。そこで、45 μm 以下のほう素粉末をメッシュサイズ 20 μm のふるいにより粒径 20~45 μm と 20 μm 以下の

Fig. 11 Calculated adiabatic temperature of combustion reaction (■) and practically measured combustion temperature (●) as a function of volume fraction of aluminum in final product.

Fig. 12 Microstructures of overall heated specimens with different boron sizes. (a) boron diameter: 20~40 μm and (b) boron diameter: ~20 μm .

2 種類に分級し、それら粉末を用いたプリフォームから作製した試料の組織を観察した。燃焼合成反応後の試料断面写真を Fig. 12 に示す。画像解析装置により算出した TiB_2 粒子の面積相当円直径は、960 nm (ほう素粒径: 20~45 μm)、410 nm (同 20 μm 以下) であった。細かいほう素粉末を用いた方が、生成した TiB_2 の粒径は、より小さくなることが確認できた。

3.3.2 B/Ti 粉末混合比率の効果

次に、ほう素粉末表面積を増加することを目的として、原料粉末の B/Ti モル混合比率を 2.0 から 4.0 へ増加した。B/Ti 比率が 4.0 であるプリフォームから作製した試料の XRD 分析の結果からは、 TiB_2 の明確なピークが示され、B/Ti=2.0 である試料と同様に、生成粒子が TiB_2 であることに変化はなかった。Fig. 13 に B/Ti 比率が (a) 2.0 および (b) 4.0 である試

Fig. 13 Microstructures of overall heated specimens with different boron blending ratios. (a) Ti:B:Al (mole)=1:2:2.04 and (b) Ti:B:Al (mole)=1:4:2.04.

料の組織写真を示す。B/Ti 比率を 4.0 とすることにより、 TiB_2 の粒子径が非常に小さくなっていることが明らかである。画像解析により算出した TiB_2 粒子の平均面積相当円直径は、B/Ti=4.0 では 250nm であった。

4. 結 言

ナノメートルレベルの超微細 TiB_2 粒子の分散を目的として、Al-Ti-B 混合粉末プリフォームの燃焼合成反応を誘起した。Combustion Front Quenching (CFQ) 法により TiB_2 粒子生成過程を観察し、プリフォームの全体加熱により粉末混合組成、ほう素粉末粒径の影響を調査し、以下に示す結論を得た。

(1) CFQ 法による反応過程の観察では、Al-Ti-B 間の反応はアルミニウムとチタンの反応から開始し、チタン、ほう素粉末の周囲を Al-Ti 融液が取り囲む。次に、ほう素が Al-Ti

融液に溶解し、ほう素粉末の近傍で TiB_2 を生成する。この時の反応熱で、試料の温度は急激に上昇し、 TiB_2 粒子の成長が促進される。

(2) プリフォーム中のアルミニウム比率を増加することにより、燃焼合成時の最高到達温度を効果的に低下させることが可能である。また、それにより燃焼合成時の TiB_2 粒子の成長を抑制することが可能である。

(3) ほう素粉末を微細化することにより、粉末混合組成が同一なプリフォームからでも、 TiB_2 粒子を微細化することができる。

(4) プリフォーム中の B/Ti 混合比率を 4.0 とし化学量論組成比よりも大きくしても、反応生成粒子は TiB_2 であり、それ以外の化合物は形成されない。また、B/Ti=2.0 の試料と比較すると、 TiB_2 の粒径は微細化する。

参 考 文 献

- 1) 西田義則：複合材料活用辞典，(編集 日本複合材料学会)，日本複合材料学会，(2001)，521-524.
- 2) M. Kok: J. Mater. Proc. Tech., 161 (2005), 381-387.
- 3) S. Y. Oh, J. A. Cornie and K. C. Russell: Ceram. Eng. Sci. Proc., **8** (1987), 912-936.
- 4) M. Kobashi and T. Choh: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 1101-1107.
- 5) S. Gennari et al.: Acta Mater., **54** (2006), 2343-2351.
- 6) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya: Combustion Sci. Tech., **10** (1975), 195-201.
- 7) G. Xanthopoulou and G. Vekinis: Adv. Environmental Res., **5** (2001), 117-128.
- 8) W. Yoshida, M. Kobashi and N. Kanetake: Mater. Trans., **48** (2007), 2374-2377.
- 9) P. Shen, B. Zou, S. Jin and Q. Jiang: Mater. Sci. Eng. A, 454-455 (2007), 300-309.
- 10) I. H. Song, D. K. Kim, Y. D. Hahn and H. D. Kim: Mater. Lett., **58** (2004), 593-597.
- 11) D. Vallauri, V. A. Shcherbakov, A. V. Khitev and F. A. Deorsola: Acta Mater., **56** (2008), 1380-1389.
- 12) J. B. Holt, D. D. Kingman and G. M. Bianchini: Mater. Sci. Eng., **71** (1985), 321-327.
- 13) C. Lin, J. Zhang, J. Sun and X. Zhang: Ceram. Inter., **33** (2007), 1319-1324.
- 14) G. Xiao, Q. Fan, M. Gua and Z. Jin: Mater. Sci. Eng. A, 425 (2006), 318-325.
- 15) Q. Fan, H. Chai and Z. Jin: Intermetallics, **9** (2001), 609-619.