化学反応を利用したアルミニウム基複合材料の製造方法

小橋 眞*・高田 尚記*・鈴木 飛鳥*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 11 (2017), 571-575

© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Reactive processing of aluminum matrix composites

Makoto KOBASHI*, Naoki TAKATA* and Asuka SUZUKI*

Keywords: reactive infiltration; pressureless infiltration; combustion synthesis; in situ process; titanium carbide

1. はじめに

アルミニウムは比重が2.7と軽量であるが、力学特性の向上に対する要求は強く、特に高温強度・耐摩耗性などの改善が望まれる。そこで、セラミックス粒子が強化相として分散するアルミニウム基複合材料に関する多くの研究がなされ、軽量かつ破壊靱性・耐摩耗性に優れた材料が製造されている^{1)~3)}。また、磁性材料のような様々な機能性材料との複合化により、アルミニウムに様々な機能を付与する試みもされている^{4)~6)}。しかしながら、アルミニウム基複合材料の実用化に関して、工業的に収益をあげるほどの成功をおさめている例は一部である。この理由の一つとしては、生産プロセスが複雑であることが挙げられる。こうした背景から、著者らの研究グループでは、化学反応を利用した簡便な金属基複合材料製造法を検討してきた。本稿では、一般的なアルミニウム基複合材料プロセスの特徴を示すと同時に、本研究グループで検討している化学反応を利用したアルミニウム基複合材料作製プロセスについて解説する。

2. セラミックス粒子と金属の複合化方法

粒子強化複合材料の製造方法は、主に固相プロセスである粉末法と液相プロセスである溶湯法に大別される。どちらの方法で製造しても金属マトリックス中に強化相が均一に分散し、剥離などの欠陥のない界面を生成することが、優れた特性を発揮するためのポイントとなる。ここでは、液相を用いた複合化方法について述べる。

溶湯法は、溶融金属中に強化粒子を添加し、分散させる方法である。溶湯との濡れ性が悪い強化粒子を分散させることが困難であるが、鋳造法と同じように比較的複雑な部品形状にも対応できるとともに、量産にも向いている製造法である。代表的なプロセスとして溶湯攪拌法や加圧含浸法がある(図1)。はじめに溶湯攪拌法の模式図を図1(a)に示す。溶湯攪拌法は溶融金属を攪拌子で攪拌して渦を発生させ、その中に強化相となるセラミックス粒子を投入し、分散させる

方法である。鋳造が可能であるため複雑な形状の材料も製造でき、工業的に有利である。この方法ではセラミックス粒子と溶融金属の濡れ性が、複合化の可否を決定する重要な因子である。濡れ性を改善するには溶湯中に強化相と親和性が高い合金元素を添加する方法が有効であるが、この場合は界面反応が活発になり、界面反応層の生成などにより材料の機械的特性が著しく劣化する場合もある⁷⁾。このように、通常の溶湯攪拌法では、良好な濡れ性を確保するために適度な界面

図1 溶湯法による金属基複合材料製造方法の模式図
(a) 溶湯攪拌法, (b) 加圧含浸法

*名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町1) Department of Material Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University (1 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603) E-mail: kobashi.makoto@material.nagoya-u.ac.jp

受付日：平成29年6月26日 受理日：平成29年8月9日

反応は利用したいが、過度な反応で脆弱な相が多量に生成すると機械特性の劣化につながるのを避けなければならないという難しさを抱えている。例えば、アルミニウムにSiCを添加する場合は Al_4C_3 という脆弱相が生成することが知られている。このような観点から、反応生成物が強化相として働く固液系を選択すれば、良好な濡れ性と材料強度の両立が可能であり、化学反応を利用する意義が見いだせる。

他の方法として、パンチ荷重またはガス圧を用いて機械的に熔融金属を強化相プリフォームに圧入する加圧浸透法がある。加圧浸透法の模式図を図1(b)に示す。この方法では、強化材の成形体（プリフォーム）をあらかじめ作製し、プリフォームを予熱して金型内に設置する。そして、熔融金属を注いで加圧することにより、熔融金属をプリフォーム内に含浸させて複合材料を作製する。含浸に必要な圧力は、強化材となる繊維や粒子の形状や体積配合率、強化材と熔融金属との濡れ性、プリフォームの温度などで決まる。加圧含浸法においては、セラミックスと熔融金属との濡れ性が悪くても高い加圧を加えることで熔融金属の含浸が可能になるが⁸⁾、圧力が高すぎるとプリフォームの破壊が生じてしまう。このほかに間接的な加圧法として、ガス圧を熔融金属に伝える方法（gas pressure infiltration）^{9), 10)}や遠心力により熔融金属中に圧力を発生させる方法もある。これらのプロセスで熔融金属の含浸に圧力が必要であるのは、プリフォームが多孔体であることからDarcy則で示される圧力損失が生じることに加えて、強化相と熔融金属の濡れ性が良好ではないからである。さらに毛細管力が浸透を妨げる方向に作用するため、これに打ち勝つだけの圧力を加える必要がある。この場合も、濡れ性が良好な固液系を選択すれば、熔融金属は毛細管力により自発的にプリフォーム中に浸透するようになる。

3. 化学反応を利用した複合材料製造方法

3.1 濡れ性の良好な固液系を利用した無加圧浸透プロセス

前章で示した浸透法では固液間の濡れ性が重要な因子である。しかしながら、1273 K程度以下の温度域では、セラミックス基板上での熔融アルミニウムの接触角は90°以上となる濡れ性の悪い組み合わせが多く、自発的な無加圧浸透は困難である¹¹⁾。しかしながら、窒化ほう素（BN）は、1273 K以上で熔融アルミニウムと良好な濡れ性を示し、十分な保持時間（3.6ks～）の後に接触角が10°以下となることが報告されている¹²⁾。そこで、この良好な濡れ性を利用してBN粉末への熔融アルミニウムの無加圧浸透が期待できる。ここでは、BN粉末にチタン粉末を混合し、この混合粉末中に熔融アルミニウムを浸透させ、以下に示す*in situ*反応により窒化アルミニウム（AlN）とほう化チタン（TiB₂）を合成し、複合材料を作製する方法^{13), 14)}について説明する。

このプロセスの模式図を図2に示す。BN粉末およびほう化物生成原料としてのチタン粉末からなるプリフォーム（BNとチタンのモル混合比（BN/Ti）=2.0）の上部にアルミニウムインゴットを設置する。試料を加熱することにより、アルミニウムが融解し、固液間の良好な濡れ性により、プリフォームへ無加圧で浸透する。浸透後に、所定温度で一定時間保持することにより、上に示した式(1)により、AlNとTiB₂が

生成する。この際、浸透するアルミニウムの量を制御することで、セラミックス基複合材料（CMC）と金属基複合材料（MMC）を作り分けることが可能である。つまり、反応式通りに適量のアルミニウムが浸透する場合にはAlNがマトリックスとなるCMCになり、過剰のアルミニウムが浸透する場合にはアルミニウムをマトリックスとしてAlNとTiB₂が分散するMMCとなる。熔融アルミニウムの浸透量は、プリフォームの空隙率で制御する。図3は作製したAlN, TiB₂複合材料のマクロ断面を示す。欠陥となる未浸透部分は観察されず、粉末プリフォーム部分は緻密になることが確認できる。次に、図4に複合材料部分の微視組織を示す。反射電

図2 BN, Ti混合粉末層への熔融アルミニウムの良好な濡れ性を利用した複合材料製造プロセスの模式図

図3 BN, Ti混合粉末層への熔融アルミニウム浸透後の試料断面

図4 BN, Ti混合粉末層への熔融アルミニウム浸透後の試料微視組織

図5 作製した複合材料の浸透方向に沿った硬さ分布

子像中の粒子（明部）は TiB_2 である。暗灰部は AlN である。図5にこの複合材料の硬さ分布をサンプルの底部（サンプル作製時のるつぼ底部）からの距離で表す。図5から明らかに、浸透が停止する部分では複合材料の硬度が非常に高い。これは、溶融アルミニウムが混合粉末中を浸透するため、るつぼ底部において強化相となる AlN や TiB_2 の体積率が高くなったことによる。ここまで示したように、この方法は無加圧浸透および強化相の *in situ* 生成を特徴とし、以下のような利点を持つ。

- ・大型の加圧装置が不要
- ・強化相を高体積配合率で含む複合材料の作製が可能
- ・部分複合化が可能
- ・強化相とマトリックスの界面性状が良好

さらに、*in situ* 反応を利用して高体積配合率なセラミックス層や金属間化合物層を母相とすることも可能なことから、セラミックス複合材料や金属間化合物複合材料の製造プロセスとしても期待できる^{15), 16)}。

3.2 燃焼合成を利用した反応浸透法

3.2.1 燃焼反応による TiC/Al 複合材料の合成

本節では燃焼合成法と溶融金属の浸透を利用したプロセスについて説明する。燃焼合成法は、セラミックスや金属間化合物を構成する元素粉末あるいはその構成元素を含む化合物の粉末を混合し、加熱することで大きな発熱を伴いながら目的のセラミックスまたは金属間化合物を合成する方法であり¹⁷⁾、比較的低い温度で反応が開始し（例えば Al-Ti 系ではアルミニウムの融点）、いったん反応が開始すると強い発熱を伴い数秒程度の短時間で目的とする化合物の合成が終了することが特徴である。

はじめに、図6に Al-Ti-C 混合粉末の燃焼合成反応時の温度履歴を示す。これは元素粉末を所定量秤量し、乾式混合した後に冷間圧粉により、固化成形体（プリフォーム）を作製し、電気炉中で加熱した際のプリフォームの温度履歴を示している。また、図中の x は、次式のようにチタン（あるいは TiC ）に対するアルミニウムのモル混合比を示す。 x が小さいほど、複合材料中の TiC の体積率は大きく、反対に x が大きいほど、 TiC 体積率は小さい。

x の値にかかわらず、 Al-Ti-C 系においても、 Al-Ti 系と同様

図6 混合比が異なる Al-Ti-C 系プリフォームの加熱時の温度履歴（ x :Tiに対するAlのモル比） 図7 燃焼合成反応後の微視組織
(a) $x > 1.4$ のとき、(b) $x = 1.0$ のとき 図8 粉末混合比に伴う断熱燃焼温度と融解する TiAl の割合の変化

にアルミニウムの融点付近で発熱ピークが検出された。特に、 x が0.8~1.2（チタンと炭素がすべて TiC に変換したと仮定したときの複合材料中の TiC 体積率：50~62 vol%に相当）の場合は、発熱による温度上昇が著しく大きく、R熱電対（測定温度上限1673 K）では最高温度が計測できなかった。しかしながら、 $x < 0.7$ 、 $x > 1.4$ の場合は発熱による温度上昇は、200 K程度と相対的に小さかった。発熱が大きかった試料では、アルミニウムマトリックス中に TiC 粒子が分散する微視組織を呈していたが、発熱が小さかった試料では、アルミニウムマトリックス中に原料粉末として添加した炭素と Al-Ti 金属間化合物のみが観察された（図7）。このような微視組

図9 Al-Ti-C粉末からTiC/Al複合材料を合成する過程の模式図

図10 Al-Ti-C系における反応浸透法の概要

織に違いが見られるのは、Al-Ti-C系燃焼合成反応では以下に示す2段階の反応によりTiCが生成するためである。

第1段階 (at 933 K : アルミニウム融点)

第2段階 (at 1733 K : TiAl融点)

図11 反応浸透法により作製したTiC/Al複合材料の (a) マクロ断面と (b) 微視組織

図12 室温での圧縮応力-ひずみ曲線 (TiC/Al複合材料と純アルミニウムの比較)

第2段階の反応は、第1段階の反応熱で試料温度がTiAlの融点まで上昇し、チタンが液相となる場合に生じる。そこで、第1段階の反応による温度上昇を、TiAlの生成エンタルピーを用いて計算した。ここでは、燃焼合成反応が生じるときに放出される反応熱が系外に放散せず、すべて系の温度上昇に費やされると仮定して計算される最高到達温度 (断熱燃焼温度) を計算した。すなわち、本系では次の (5), (6) 式により計算される。

$x \leq 1$ のとき

$$x \cdot Q_{f, \text{AlTi}} = x \int_{T_0}^{T_{m, \text{AlTi}}} C_{p, \text{AlTi}} dt + x \cdot V_{d, \text{AlTi}} \cdot Q_{d, \text{AlTi}} + x \int_{T_{m, \text{AlTi}}}^{T_{ad}} C_{p, \text{Al}} dt + x \int_{T_{m, \text{AlTi}}}^{T_{ad}} C_{p, \text{Ti}} dt + (1-x) \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p, \text{Ti}} dt + \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p, \text{C}} dt \quad (5)$$

$x \geq 1$ のとき

$$Q_{f, \text{AlTi}} = \int_{T_0}^{T_{m, \text{AlTi}}} C_{p, \text{AlTi}} dt + V_{d, \text{AlTi}} \cdot Q_{d, \text{AlTi}} + \int_{T_{m, \text{AlTi}}}^{T_{ad}} C_{p, \text{Al}} dt + \int_{T_{m, \text{AlTi}}}^{T_{ad}} C_{p, \text{Ti}} dt + (x-1) \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p, \text{Al}} dt + \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p, \text{C}} dt \quad (6)$$

ここで、 T_{ad} : 断熱燃焼温度 (K), T_0 : 反応開始温度 (933 K),

$T_{m, \text{TiAl}}$: TiAl の融解温度 (1733 K), $Q_{f, \text{TiAl}}$: TiAl 生成時の反応熱 (75.3 kJ/mol TiAl), C_p : 定圧モル比熱 (kJ/(mol·K)), V_d : TiAl の融解割合, $Q_{d, \text{TiAl}}$: TiAl の融解潜熱 (90.4 kJ/mol) を示す。

これらの式を用いて、断熱燃焼温度を原料粉末のモル混合比 (x) で整理した結果を図 8 に示す。断熱燃焼温度が TiAl の融点に到達した場合は、融解した TiAl の割合も合わせて示している。断熱燃焼温度の計算から、 x の値が 0.74~1.67 (TiC の体積配合率: 40~64 vol%) のときに、第 1 段階の反応により試料の温度は TiAl の融点を超えることが確認できる。実際には試料外への熱損失があるため、試料の到達温度は断熱燃焼温度より低く、この系でも TiAl の融点に達する組成範囲は 0.74~1.67 より狭くなる。このことを考慮すると、実験にて TiC が生成した組成範囲 0.8~1.2 と、断熱燃焼温度の計算にて TiAl の融点に達する結果となった組成が近いことがわかる。

以上の結果をまとめると、Al-Ti-C 系燃焼合成反応過程は図 9 のようになる。

① 933 K にてアルミニウムが融解し、Ti-Al 系化合物の生成反応が生じる。

② 原料粉末中のアルミニウム量がチタンに対しモル比で 0.8~1.2 のとき、生成した TiAl の一部が自身の生成熱により融解する。

③ 熔融 TiAl 中のチタンとカーボンが反応して TiC を生成する。

④ TiC 生成に伴い放出される反応熱により、AlTi の融解が促進され、加速度的に反応が進行し、数秒で反応が終了する。

3.2.2 熔融アルミニウムの無加圧浸透

ここまで、燃焼合成法による TiC 分散アルミニウム複合材料の合成について述べたが、一般に、燃焼合成法で作製した材料は空隙を多く含む^{18), 19)}。燃焼合成体を複合材料として使用する場合は、こうした空隙を除去する必要がある。このため、燃焼合成法と浸透法を組み合わせた反応浸透法と呼ばれるプロセス開発に取り組んだ²⁰⁾。図 10 に Al-Ti-C 系における反応浸透法の概要を示す。まず、Al-Ti-C 混合粉末の上部にアルミニウムインゴットを設置して試料全体を加熱する。次に、加熱によりチタンと炭素粉末間で TiC を生成する燃焼合成反応が開始する。燃焼合成により気孔を含む TiC/Al 複合材料が合成するが、この気孔部分へアルミニウムが浸透する。これらの過程で、最終的にアルミニウムが空隙を埋めていく。浸透の可否には、固液間の濡れ性が大きく関与するが、燃焼合成では試料温度が非常に高温となるため、濡れ性は良好で、気孔のない材料を得ることができる。燃焼合成反応後の試料に熔融アルミニウムが浸透し、空隙を充填した後の試料断面を図 11 に示す。マクロ写真の下半分が複合材料部分で、上半分が浸透後も上部に残ったアルミニウム部である。

次に、作製した複合材料の力学特性を評価した結果を示す。ここでは室温および高温での圧縮試験を行った。粉末の

混合比は $x=1.0$ の試料である (燃焼合成体における TiC 体積率: 55 vol%, 空隙に熔融アルミニウムが浸透した後の TiC 体積率は 44 vol%)。図 12 に室温での圧縮試験の応力-ひずみ曲線を示す。なお、比較のため純アルミニウム (純度: 99.9%) についても同様に試験を行った。反応浸透プロセスにて作製した試料は、マトリックスである純アルミニウムに比べ圧縮に対する変形抵抗が格段に上昇していることがわかる。ただし、変形能は小さく 10% 程度の圧縮ひずみで試料は破壊したが、その破壊強度は約 600 MPa であり純アルミニウムをマトリックスとした材料としては極めて高い。これは TiC 粒子の体積配合率が 55 vol% と高いことに起因すると考えられる。

4. ま と め

本解説では、液相法による複合材料の製造プロセスに重要な因子となる固液間の濡れ性を改善するために界面反応を積極的に活用する方法について述べた。従来、複合材料の強化相となるセラミックス (例えば SiC など) と熔融アルミニウムの界面反応により生じる化合物は脆弱であり、強化相となりうる化合物を合成する組合せを用いれば、良好な濡れ性と良好な力学特性を両立することが可能になる。今回、アルミニウム基複合材料について述べたが、マグネシウム基複合材料や鉄および銅基複合材料への展開も可能であり、複合材料の製造プロセスが抱える課題に対するブレークスルーを与える技術として考えている。今後はチタンへの適用も検討していく。

参 考 文 献

- 1) K. H. Oh and K. S. Han: Compos. Sci. Technol., **67** (2007), 1719-1726.
- 2) U. K. Annigeri and G. B. Veeresh Kumar: Materials Today Proceedings, **4** (2017), 1140-1146.
- 3) Z. F. Zhang, L. C. Zhang and Y.-W. Mai: J. Mater. Sci., **30** (1995), 5999-6004.
- 4) 青木 翔, 久保田正広: 軽金属, **61** (2011), 389-395.
- 5) 青木 翔, 久保田正広: 軽金属, **60** (2010), 654-659.
- 6) 近藤琢年, クローズ ザヴィエ, 山崎俊明, 本望秀樹, 田中昭衛, 上村雄介, 長澤大介: 軽金属, **66** (2016), 130-135.
- 7) M. Kobashi and T. Choh: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 1101-1107.
- 8) Y. Nishida and G. Ohira: Acta Mater., **47** (1999), 841-852.
- 9) A. Demir and N. Altinkok: Compos. Sci. Technol., **64** (2004), 2067-2074.
- 10) E. Candan: Mater. Lett., **60** (2006), 1204-1208.
- 11) 長 隆郎: 金属, **66** (1996), 432-435.
- 12) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: Acta Metall. Mater., **41** (1993), 2963-2971.
- 13) 小橋 真, 大浦知樹, 長 隆郎: 軽金属, **45** (1995), 397-402.
- 14) 小橋 真, 斎木健蔵, 金武直幸: 日本金属学会誌, **75** (2011), 525-531.
- 15) 長 隆郎: 金属, **66** (1996), 822-825.
- 16) T. Choh, T. Mohri and M. Kobashi: J. Mater. Proc. Tech., **63** (1997), 379-383.
- 17) K. Morsi: J. Mater. Sci., **47** (2012), 68-92.
- 18) A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan and S. Hwang: Adv. Chem. Eng., **24** (1998), 81-209.
- 19) K. Morsi: Mater. Sci. Eng. A, **299** (2001), 1-15.
- 20) 尾村直紀, 小橋 真, 長 隆郎, 金武直幸: 日本金属学会誌, **66** (2002), 1317-1324.