燃焼合成と溶湯攪拌の組合せによる TiC 粒子強化アルミニウム複合材料の作製

尾村 直紀* 小橋 眞 金武 直幸

名古屋大学大学院工学研究科材料プロセス工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 6 (2004), pp. 367-371
© 2004 The Japan Institute of Metals

Fabrication of the TiC/Al Composite by the Combination Process of Combustion Reaction and Vortex Technique

Naoki Omura*, Makoto Kobashi and Naoyuki Kanetake

Department of Materials Processing Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

Titanium carbide (TiC) reinforced aluminum composites were fabricated by combining a combustion reaction and a vortex technique. First, the base composite, consisting of Al and fine TiC particles, was synthesized by combustion of a compacted Ti-C-Al powder blend. The TiC particles synthesized *in situ* were spherical, with diameters of 2–5 μm . Then the base composites were put in molten Al and stirred. The TiC particles in the base composite were easily incorporated and dispersed uniformly in the Al matrix by very brief stirring. In contrast, when commercial TiC powders were used, they were poorly incorporated and distributed by the same brief stirring. The 0.2% proof stress and ultimate tensile strength of the composites were significantly improved compared with the aluminum matrix, and increased with increasing TiC content. The mechanical properties of the aluminum composites fabricated using the base composite were roughly equal to those using commercial TiC powder.

(Received December 5, 2003; Accepted April 7, 2004)

Keywords: combustion reaction, vortex technique, *in situ* process, titanium carbide, metal matrix composite

1. 緒 言

アルミニウム中に微細なセラミクス粒子を分散した複合材料は、軽量でかつ高強度・高剛性・優れた耐摩耗性を併せ持つ材料である。そのため、このアルミニウム複合材料は自動車等の構造部材の軽量化に最適な材料として期待されている。一般にアルミニウム複合材料は粉末冶金法¹⁻³⁾や加圧含浸法⁴⁻⁶⁾、溶湯攪拌法^{7,8)}によって作製される。しかし、粉末冶金法や加圧含浸法は高温・高圧・長時間を必要とし、またそのため装置も大規模なものとなってしまう製造コストが高くなるといった問題点がある。一方、溶湯攪拌法は非常に簡便なプロセスであり、コスト的なメリットが大きい。しかし、溶湯との濡れの悪いセラミクス粒子や微細な粒子の混入・分散は困難であり、溶湯中に濡れ性改善元素を加えたり⁹⁾、粒子表面を溶湯との濡れの良好な物質でコーティングしたり¹⁰⁾するなどの濡れ性改善プロセスが必要とされている。

本研究では溶湯攪拌法の濡れ性改善プロセスとして、燃焼合成にて作製した複合母材料を溶湯に添加・攪拌するプロセスを提案し、粒子の混入・分散挙動の観察および作製した試料の機械的特性を測定し、本プロセスの有用性について検討した。

2. 実験 方 法

2.1 複合母材料の作製

原料粉末として純チタン粉末(純度 99.9%, 粒径 45 μm 以下)、カーボン粉末(純度 99.7%, 粒径約 5 μm)、および純アルミニウム粉末(純度 99.8%, 粒径 44 μm 以下: 65.6%)を用いた。原料粉末を Ti : C : Al = 1 : 0.95 : 1 (モル比)の割合で混合し、室温で 200 MPa の加圧力で圧粉体($\phi 15 \text{ mm} \times h 15 \text{ mm}$)を作製した。これを窒素雰囲気中に置換した高周波誘導炉内で加熱し、TiC 生成の燃焼合成反応を誘起して TiC/Al 複合母材料を作製した。作製した複合母材料の外観および組織写真を Fig. 1 に示す。燃焼合成により圧粉体は上下方向に膨張し、表面には大きな亀裂が観察される。燃焼合成後の試料には直径 2~5 μm 程度の球状の TiC 粒子が生成し、それらがアルミニウムマトリクス中に分散した組織となっている。なお、複合母材料中の TiC の体積配合率(V_f)は約 55%である。

2.2 粒子の分散・混入挙動

Fig. 2 に示すように、誘導炉内にて 1173 K に加熱保持したアルミニウム溶湯(純度 99.99%)中に、作製した複合母材料を TiC の V_f が 10% となるように添加し、所定時間手動にて攪拌を行い金型($\phi 40 \text{ mm}$)に鋳造した。比較検討のため

* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

め、市販の TiC 粉末粒子(純度 99%, 粒径 2~5 μm)を直接添加・攪拌して同様に試料の作製を行った。

作製した試料中の TiC 粒子の体積配合率(V_f)をアルキメデス法にて測定し、それを基に添加した粒子のうち溶湯中へ混入した粒子の割合を次式で定量的に評価した。

$$F_{in} = (W_{in}/W_{ad}) \times 100 \quad (1)$$

$$W_{in} = V_f \times V_C \times d_{TiC} \quad (2)$$

ここで、 F_{in} : 粒子混入割合(%), W_{in} : 溶湯中に混入した TiC 量(Mg), W_{ad} : 溶湯中に添加した TiC 量(Mg), V_f : 測定した TiC 体積配合率(%), V_C : 作製した試料全体の体積(m^3), d_{TiC} : TiC の密度(=4.93 Mg/ m^3)である。なお、TiC 体積配合率(V_f)は、铸造時の微細空孔を除去するため、铸造材を 773 K にて幅 10 mm, 厚さ 3 mm の板状(押し比 42)に押し出した後、アルキメデス法にて測定した比重から算出した。押し出しを行う際には旋盤・研磨にて铸造材表面の不均一領域の除去を行っている。また、铸造試料の組織観察・

分析は、光学顕微鏡(OM), X 線回折分析装置(XRD)を用いて行った。

2.3 特性評価

作製した試料の特性評価として、ビッカース硬さ試験、引張試験を行った。硬さ試験はマイクロビッカース硬度計を用い、押し出し方向に垂直な面にて圧子荷重 4.9 N にて行った。硬い強化粒子と軟らかいマトリクスからなる複合材料のような不均質材料の硬さ試験では、試験荷重(圧痕サイズ)が小さすぎる場合、その不均質組織の影響を受ける事がある。本研究では複合材料のマクロ的硬さ値を測定するため、強化粒子サイズ(2~5 μm)に対し圧痕の対角線長さが 100 μm 以上と十分大きくなるように試験荷重を選択し、また同一試料当たり 10 点測定を行いその平均値をもってその試料の硬さとした。引張試験は押し出し材から平行部長さ 20 mm, 幅 5 mm の試験片を切り出し、室温にてクロスヘッドスピード 5.0 mm/min 一定の条件で各試料 5 本ずつ行い、その平均値をもってその試料の値とした。なお、特性評価用試料作製の際の攪拌時間は、後述する粒子の混入・分散挙動観察結果を基に、比較的均一な粒子分散状態が得られることを考慮して、複合母材料、市販 TiC 粉末を用いた場合それぞれ 300 s, 1800 s とした。

3. 結果および考察

Fig. 3 に攪拌時間と粒子混入割合の関係を測定した結果を示す。複合母材料を添加した場合、数十秒の攪拌で複合母材料の形状が崩れてアルミニウム溶湯中に拡散し、Fig. 3 に示すように 300 s の攪拌の後には添加した TiC 粒子がほぼ 100% 溶湯中に混入した。一方、市販 TiC 粉末粒子を直接添加した場合、TiC 粉末はるつぽ側面や底に凝集し、300 s の攪拌では 50% 程度しか混入していない。攪拌時間を 600, 900 s と長くするに従い混入割合も増加するが、95% 以上の混入を得るためには 1800 s 以上の攪拌が必要であった。

Fig. 1 (a) Appearance and (b) Micro-structure by SEM, of the base composite synthesized by the combustion reaction.

Fig. 2 Schematic illustration of the vortex technique.

Fig. 3 Relation between stirring time and the incorporated particle fraction.

Fig. 4 に、金型铸造後の試料断面の光学顕微鏡写真と、アルキメデス法で測定した粒子体積率を示す。複合母材料を用いて作製した試料(Fig. 4(a))は、300 s の攪拌で所定の体積率(10%)の粒子が混入し、粒子数個程度の凝集は観察されるが、比較的均一に TiC 粒子が分散した組織となっている。しかしながら、市販 TiC 粉末を用いて作製した試料は、300 s の攪拌では混入した粒子体積率は半分程度であり、しかも至る所に 100 μm 以上の TiC 粒子が凝集した部分が見られ、分散状態は良好でないことが分かる(Fig. 4(b))。この試料では、1800 s の攪拌を行うことによりほぼ所定の体積率(10%)の粒子が混入し、複合母材料を用いた場合と同程度に TiC 粒子を均一分散させる事が可能であった(Fig. 4(c))。Fig. 5 に作製した試料の XRD 分析結果を示す。複合母材料、市販 TiC 粉末どちらの試料も、アルミニウムと TiC のピークのみであり、TiC 粒子とアルミニウム溶湯の反応による新たな生成相は見られない。組織観察および XRD 分析の結果より、今回の攪拌温度(1173 K)において TiC はアルミニウム溶湯中で安定であることがわかる。

複合母材料を用いた場合、300 s の攪拌で TiC 粒子がアルミニウム溶湯中に混入・均一分散することがわかった。一方市販 TiC 粉末を用いた場合、300 s の攪拌では添加した TiC の約 50%しかアルミニウム溶湯中に混入せず、しかも至る所に TiC 粒子の凝集が観察され粒子の分散状態も良好ではない。複合母材料を用いた場合と同等の混入・分散状態を得るためには 1800 s 以上の攪拌が必要である。このように、複合母材料を用いることにより市販 TiC 粉末を直接添加した場合に比べ、非常に短時間にて TiC 粒子がアルミニウム溶湯中に混入し均一分散が可能となる。この理由として、添加する TiC 粒子の表面状態の違いが考えられる。燃焼合成によって作製した複合母材料中の TiC 粒子は、アルミニウムマトリクス中にて *in situ* 生成し、大気に触れることなく

周囲をアルミニウムに覆われたまま凝固している。そのため、アルミニウム溶湯に投入された際の濡れ性が著しく改善され、非常に短時間にて混入・均一分散したのと考えられる。

Fig. 6 に、作製した試料のビッカース硬さ試験の結果を示す。いずれの TiC 粒子を用いた場合も、複合化により硬さは著しく上昇し、また強化材の V_f が増えるに従い硬さは単調に増加した。測定値のばらつきは全ての試料で約 5HV と同程度であり、TiC 粒子複合によるばらつきの増大は見られない。複合母材料を用いて作製した試料と市販 TiC 粉末を用いて作製した試料の硬さに大きな違いは見られないが、母材料試料の方が僅かに低い値を示し、その差は TiC 粒子の V_f が増加すると共に大きくなる傾向が見られ、 V_f 15%試料で 5~10 HV の差となる。

引張試験の結果を Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 に示す。0.2%耐

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the composites fabricated by the vortex technique utilizing (a) Base composite, (b) Commercial TiC.

Fig. 4 Optical micrographs of the composites fabricated by the vortex technique utilizing (a) Base composite: stirring time 300 s, (b) Commercial TiC: 300 s, (c) Commercial TiC: 1800 s.

Fig. 6 Vickers hardness of TiC/Al composites as a function of the TiC volume fraction.

Fig. 8 Ultimate tensile strength as a function of the TiC volume fraction.

Fig. 7 0.2% proof stress as a function of the TiC volume fraction.

Fig. 9 Elongation to fracture as a function of the TiC volume fraction.

力、引張強度ともに複合化することにより著しく上昇し、どちらの複合材料も僅か5%のTiC量でマトリクスである純アルミニウムの約2倍以上の値を示し、強化粒子複合化の効果は顕著である。一方、引張試験時の試料の全伸びは複合化することにより低下し、また強化材の増加に伴い低下するが、 V_f 15%で30%程度の伸びを維持している。複合母材料を用いた場合とTiC粉末を用いた場合を比較すると、ビッカース硬さと同様に引張強度、0.2%耐力はTiC粉末試料の方がやや高い値を示し、逆に伸びに関しては複合母材料試料の方が高い値を示した。

以上のことから、燃焼合成により作製した *in situ* 生成複合母材料を添加して作製した複合材料も、通常のTiC粉末を直接混入して作製した複合材料と同程度の機械的特性を有することがわかった。また同じ V_f で比較した場合、僅かに特性の差が見られるが、その原因としては、各試料の V_f の測定精度に加えて、TiC粒子の形状や粒度分布範囲の違いが考えられる。*in situ* 生成した複合母材料中のTiC粒子および市販TiC粉末のSEM写真をFig. 10に示す。燃焼合成によって作製した複合母材料中のTiC粒子は球状で粒子の大きさもある程度揃っている。それに対し、今回用いた市販TiC粉末は粉碎粉であるため角張った形状をしており、かな

Fig. 10 Scanning electron micrographs of the TiC particles.

り細かい粒子も混在している。材料中の転位密度は粒子周りに、特に粒子の角周辺で高くなる傾向があるといわれている¹¹⁾。また粒子サイズが小さければ、結果として同 V_f の時には粒子数が多くなり、結晶粒の微細化やオロワン応力の増大なども考えられる。一方、延性に関しては球状粒子のほうが良好な値を示すといった報告もある¹²⁾。このようなことから、TiC 粒子の形状や粒子径分布の違いが、今回観察された特性の違いの原因になっていると考えられる。

4. 結 言

本研究では、溶湯攪拌法の濡れ性改善による高生産性プロセスとして、燃焼合成にて作製した複合母材料を溶湯に添加・攪拌するプロセスを提案し、粒子の混入・分散挙動の観察および作製した試料の機械的特性評価を行った結果、次のことが明らかとなった。

(1) 燃焼合成にて TiC 粒子を *in situ* 生成した複合母材料を添加した場合、300 s の攪拌で添加した TiC 粒子はほぼ 100% アルミニウム溶湯中に混入した。一方市販 TiC 粉末を直接添加した場合、TiC 粉末はるつぽ側面や底部に凝集し 300 s の攪拌では 50% 程度しか混入せず、95% 以上の混入割

合を得るためには 1800 s 以上の攪拌が必要であった。

(2) 複合母材料を添加した場合、粒子数個程度の凝集は見られるものの、300 s の攪拌で TiC 粒子は比較的均一にアルミニウムマトリクス中に分散した。一方市販 TiC 粉末を用いた場合、300 s の攪拌では 100 μm を超える TiC 粒子の凝集が至る所に観察され、複合母材料を用いた場合と同程度に TiC 粒子を均一分散させるには 1800 s 以上の攪拌時間を必要とした。

(3) 複合母材料を用いて作製した試料は、市販 TiC 粉末を用いて作製した試料と同等の機械的特性を有していたが、硬さ、0.2% 耐力、引張強度において僅かに低い値を示し、逆に伸びでは高い値を示した。これは、燃焼合成にて *in situ* 生成した TiC と今回用いた市販 TiC の形状や粒子径分布の違いが原因であると考えられる。

文 献

- 1) L. Zu and S. Luo: J. Mater. Proc. Technol. **114** (2001) 189–193.
- 2) B. Torres, M. Lieblich, J. Ibanez and A. Garcia-Escorial: Scr. Mater. **47** (2002) 45–49.
- 3) J. M. Torralba, F. Velasco, C. E. Costa, I. Vergara and D. Caceres: Comp. A **33** (2002) 427–434.
- 4) Q. Zhang, G. Chen, G. Wu, Z. Xiu and B. Luan: Mater. Lett. **57** (2003) 1453–1458.
- 5) D. F. Lii, J. L. Huang and S. T. Chang: J. Euro. Ceram. Soc. **22** (2002) 253–261.
- 6) Z. Shi, J. M. Yang, J. C. Lee, D. Zhang, H. I. Lee and R. Wu: Mater. Sci. Eng. **A303** (2001) 46–53.
- 7) J. Hashim, L. Looney and M. S. J. Hashimi: J. Mater. Proc. Technol. **92–93** (1999) 1–7.
- 8) R. M. Wang, M. K. Surappa, C. H. Tao, C. Z. Li and M. G. Yan: Mater. Sci. Eng. **A254** (1998) 219–226.
- 9) M. Suwa, K. Komuro and K. Soeno: J. Japan Inst. Metals **40** (1976) 1074–1081.
- 10) T. Hikosaka, K. Miki and Y. Nishida: IMONO **60** (1988) 466–467.
- 11) T. W. Clyne and P. J. Withers: *An Introduction to Metal Matrix Composites*, (Cambridge Univ. Press, 1993) 370.
- 12) J. E. Spowart and D. B. Miracle: Mater. Sci. Eng. **A357** (2003) 111–123.