溶浸-燃焼合成法による Al/TiAl₃ 複合材料の作製

巖 泰永[†] 渡辺 龍三

東北大学工学部材料加工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 5 (1994), pp. 559-563

Production of Al/TiAl₃ Composite by *in-situ* Infiltration-Combustion Synthesis

Tae Young Um and Ryuzo Watanabe

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

Production of Al matrix/TiAl₃ dispersion composite materials by an *in-situ* infiltration-combustion synthesis has been proposed.

According to Semlak and Rhines' formula for infiltration, the present infiltration-combustion synthesis has been found to consist of two different stages; the initial infiltration and the subsequent enhanced infiltration accompanied by combustion synthesis. The microstructural observation has shown that the present synthesis process consists of the infiltration of Al melt into the green compact, the combustion synthesis reaction and the formation of the porous TiAl₃ skeleton, the second infiltration of Al melt into the porous TiAl₃ skeleton, which accompanies rearrangement shrinkage of the infiltrated region, and the re-infiltration of Al melt into the non-infiltrated green region. The initial infiltration and the secondary infiltration as analyzed by the Semlak-Rhines equation correspond with the infiltration of the Al melt into the Ti green and the later mixed infiltration process, respectively. The larger particle size of Ti powder (in the present case larger than 100 μm) has been found to discontinuously enhance the second infiltration rate, due to the larger pore space formation, i. e., the larger capillary channel size.

(Received December 14, 1993)

Keywords: infiltration, combustion synthesis, intermetallic compound, aluminum, TiAl₃, metal matrix composite

I. 緒 言

燃焼合成法は簡単な装置で短時間に目的とするセラミックスや金属間化合物を合成することができるため⁽¹⁾⁻⁽³⁾, 新材料創製の手法として大きな可能性を秘めている。しかし、燃焼合成法による合成物は通常多孔質単相体であり⁽⁴⁾, 材料としての利用を図る場合、その緻密化あるいは複合化が最大の関心事になっている。この多孔質の合成体を緻密化する方法としては合成後に HIP 処理する方法⁽⁵⁾, 反応と同時に加圧する水圧加圧法⁽⁶⁾, ガス加圧法⁽⁷⁾あるいは遠心力法⁽⁸⁾が提案されている。一方、最近加圧あるいは無加圧溶浸と反応合成を組合せたいわゆる *in-situ* 複合材料の作製に関する研究が活発になってきた⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。この方法は多様な金属基複合材料の製造法として大いに期待されるものである。

著者らは緻密質の複合材料を作製するための手段として溶浸法を導入し、金属間化合物粒分散金属基複合材料の溶浸同時燃焼合成法を提案している。すなわち、溶浸時に多孔質の圧粉体と液体金属間に燃焼合成反応が起こることを期待して、その反応で新たに形成した気孔にさらに液体金属が浸透し緻密な複合材料になることを企図している。また、圧粉体に溶浸させる方法としては圧粉体を溶湯に完全に浸漬する方法、加圧を付加す

る方法、重力を利用する方法あるいは接触による方法等があるが⁽¹²⁾, 本方法では毛細管力だけを利用して溶浸させる接触溶浸法を適用した。溶浸の基本式を参考にして合成反応に影響を及ぼす因子を調べ、それらの因子による反応の変化を観察し、反応メカニズムを解析するとともに微細組織の制御方法を調べることを目的とした。

II. 実験方法

Fig. 1 に実験手順を示す。まず、原料粉末として市販のアルミ Ti 粉末を用いた。この原料粉末は 50~130 μm の粒度分布を有する。また、この粉末を分級してそれぞれ平均粒径 50, 70, 100 および 130 μm の粉末を調製した。これらの粉末を 200 MPa の静水圧で圧縮成形し、直径約 5 mm, 高さ約 50 mm の圧粉体を作製した。溶浸剤としては純度 99.9% 以上の Al インゴットを使用した。まず、この Al をるつぼ中で融点以上に加熱し、その溶湯に Ti 圧粉体の一端を浸漬し溶浸反応を起こさせた。溶浸温度は 973, 998, 1023 および 1073 K, 溶浸雰囲気は 10⁻²~10⁻⁴ Pa の真空とした。この条件で各溶浸温度での溶浸高さの時間的変化を測定し、溶浸基本式による反応解析を行った。また、クロメル-アルメル熱電対を用いて試料の温度も同時に測定した。反応に伴う組織の変化過程を観察するために溶浸途中で試料を冷却し試料各部の組織を光学顕微鏡で観察した。完全に反応が終わった試料は X 線回折により生

[†] 東北大学大学院生

Fig. 1 Flow chart of the experimental procedure.

成相を調べるとともに EPMA によって濃度分析を行った。また、画像解析装置(アビオニクス社 EXCEL)により気孔率、分散相およびマトリックスの分率を調べた。

III. 結果および考察

1. 形成相と反応過程の観察

Fig. 2 に溶浸-燃焼合成によって作製した試料の断面写真と EPMA 分析結果を示す。多少角ばっているがおおむね等軸形状の粒子が分散した緻密な 2 相複合組織になっているのがわかる。EPMA 分析結果をみると、分散相は 37~38 mass% の Ti が含まれる TiAl_3 、一方、マトリックスはほとんど 100% の Al 組成になっており、Al マトリックス TiAl_3 粒分散複合材料であることがわかる。

Fig. 3 に溶浸反応途中で冷却採取した試料各部の組織を示す。溶浸方向は写真左上から右である。本図中の写真(a)は未反応部分すなわち Ti 圧粉体の組織、(b)は合成反応により膨張した部分の組織であり、X 線回折の結果からこの段階では TiAl_3 と若干の未反応の Ti が残っていることが確認された。(c)では(b)の多孔質部に Al がさらに溶浸し、未反応の Ti がすべて TiAl_3 になっており、形成した化合物は丸味を帯びた形を取る。さらに溶浸が進行して(d)のような典型的なサーメット型の緻密な複合組織になる。(d)の部分では一旦反応により膨張したものが体積収縮を起こしており、液相の浸透により液相焼結におけると同様に粒子再配列による緻密化が起こったものと推定される。Fig. 4 に以上の観察結果から考えられる合成過程を模式的に示す。まず最初に Ti 圧粉体中へ Al が溶浸する。次いで溶浸した Al と Ti が燃焼合成反応を起こし、この燃焼反応の影響で試料の温度上昇と体積膨張が生じ、より大きな空隙空間が形成される。この多孔質部に再び Al が溶浸し、合成された TiAl_3 スケルトンが崩壊して再配列し緻密な配列状態へと変化する。それと同時にさらに未反応部へと溶浸が進行する。後はこの反応を繰り返す。ただし、実際の反応では各段階の反応が重畳して起こっていると考えられるのでこの説明よりは多少複雑になると考えられる。

Fig. 2 A microstructure and EPMA line profiles of the synthesized compact.

2. 溶浸基本式による検討

Semlak と Rhines⁽¹³⁾ がまとめた接触溶浸に関する基本式を示すと式(1)のようになる。

$$h = \frac{2}{\pi} \left(\frac{R_c \gamma \cos \theta t}{2\eta} \right)^{1/2} \quad (1)$$

この式で h は溶湯上昇高さ、 R_c は毛細管の半径、 γ は液体の表面張力、 θ は液体と固体間の接触角、 t は溶浸時間、 η は粘性である。式(1)は溶浸速度係数 K を使って次のように表される。

$$h = K \sqrt{t} \quad (2)$$

$$K = \frac{2}{\pi} \left(\frac{R_c \gamma \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2}$$

すなわち溶浸時間の平方根と溶浸高さとの間には直線関係が成り立つ。また、この式を参考にして溶浸に影響を及ぼす因子を挙げると(1)溶浸時間、(2) γ , θ , η に関連する条件として溶浸温度および溶浸雰囲気、(3) R_c に関係する因子として原料粉末の粒度等がある。これらの条件に着目して溶浸-燃焼合成反応を検討した。

Fig. 5 に粒度分布が広い粉末についての溶浸時間の $1/2$ 乗と溶浸高さの関係を示す。両者の間に直線関係があり、式(2)が成り立つことがわかる。各直線の傾きは溶浸速度定数 K をあたえ、その値は温度が高くなるにつれて大きくなる傾向がみられる。これは主として溶湯の温度が上昇することによる溶湯の粘性 η の減少のためと考えられる。ここで、溶浸開始点($t=0$)において $h=0$ であることを考慮して溶浸基本式に適合するように図を書き直すと Fig. 6 のようになる。本溶浸過程は 2 本の直線で表される。一つは Ti 圧粉体中に Al 溶湯が侵入する段階に対応し、ここではまだ燃焼合成反応が起こっていないとみられる。もう一方の直線は燃焼合成と溶浸が同時に起

Fig. 3 The micrographs of the different sections of a sample infiltrated with Al.

こっている段階に対応する。燃焼合成反応により温度が上昇すると Al 溶湯の粘性が落ちる。また、反応に伴い温度上昇が起きて濡れ性が向上して接触角も減少し溶浸速度定数 K が大きくなる方に変化すると考えられる。973 K で溶浸を行った時、実際の試料の最高温度は熱電対による測定では断熱温度に近い 1413 K に達した。なお、Fig. 6 の第 2 段階における直線の温度依存性は小さいことからみて、他の溶浸温度についても断熱温度に近い温度になっていると推定される。溶浸速度の増加に寄与するもう一つの大きな要因は、Fig. 3(b) の組織写真からもわかるように燃焼合成反応により試料が膨張し空隙空間が大きくなる、すなわち、毛細管半径が大きくなることである。合成反応が重畳した過程における溶浸現象については温度や局部構造の変化が同時に起こっていると考えられるから、溶浸基本

式による溶浸速度定数の正確推定は今のところ難しい。Fig. 7 に示したように初期溶浸には温度依存性があるようにみえるので、これらの直線の傾きと温度の逆数との関係をプロットしてみるとほぼ直線に載ることがわかる。この場合、溶浸開始時は燃焼合成反応の影響は小さく溶浸だけで反応が進行するとみなされる。

Fig. 8 に Ti 粉末の初期粒径による溶浸高さの変化を示す。この場合の溶浸温度は 973 K である。粒径 70 μm の場合はこれまでの結果と同じ傾向を示したが、100 と 130 μm の場合はある時間になると溶浸高さが急激に増加する。溶浸高さが急激に増加した原因として考えられることは、合成中の気孔率の差すなわち、毛細管のサイズの差が考えられる。そこで溶浸反応により形成される多孔質部と未反応部の気孔率の差を算出し

Fig. 4 A proposed process of the present infiltration-combustion synthesis. (a): initial infiltration into a green compact, (b): combustion synthesis between Ti and Al, (c): second infiltration into a combustion-synthesized area, (d): infiltration advancement into a new area and rearrangement shrinkage of the secondary infiltrated region.

Fig. 5 Infiltration height as a function of time for liquid Al into a column of Ti powder compact.

Fig. 6 Infiltration height as a function of time for liquid Al into Ti green compacts.

Fig. 7 Rate constant of initial infiltration as a function of reciprocal temperature.

Fig. 8 Infiltration height as a function of time for liquid Al into Ti compacts with varying Ti particle size (infiltration temperature: 973 K).

Fig. 9 The change in porosity by SHS reaction during the infiltration plotted against Ti particle size.

初期粒径に対してプロットしてみると Fig. 9 のようになった。初期粒径が100と130 μm の場合、燃焼合成反応が起こると気孔率が約26%増加したのに対し、50および70 μm の場合はその増加の幅が10%程度と小さいことがわかる。初期粒径が大きい場合この気孔率の増加分だけ毛細管の半径、 R_c 、が増加し、溶浸速度が急激に増加したものと考えられる。

IV. 結 論

- (1) 溶浸-燃焼合成法により緻密な TiAl₃ 粒分散 Al 基複合材料が合成される。
- (2) 溶浸-燃焼合成法による複合材料の形成過程は溶浸、引

き続き起こる燃焼合成と空隙部の拡大および拡大した空隙への溶湯の2次溶浸というプロセスの繰り返しである。

(3) 溶浸時間と溶浸高さの関係から反応は初期溶浸段階と溶浸-燃焼合成反応の重畳段階とに分けられる。

(4) 溶浸速度は初期粒子径に依存し、粒子径が大きいほど燃焼合成反応時の膨張が大きく、より大きな空隙チャンネルが形成され溶浸は促進される。

文 献

- (1) A. G. Merzhanov: Archivum Combustions., **1**(1981), 22.
- (2) Z. A. Munir: Am. Ceram. Soc. Bull., **67**(1988), 342.
- (3) J. B. Holt, D. D. Kingman and G. M. Bianchini: Mater. Sci. Eng., **71**(1985), 321.
- (4) R. W. Rice and W. J. McDonough: J. Amer. Ceram. Soc., **68**(1985), c-122.
- (5) B. H. Rabin and R. N. Wright: Met. Trans., **23A**(1992), 35.
- (6) 佐多延博: 機能材料, **8**[2](1988), 47.
- (7) Y. Miyamoto: Amer. Ceram. Soc. Bull., **69**(1990), 686.
- (8) O. Odawara and J. Ikeuchi: J. Japan Inst. Metals, **45**(1981), 316.
- (9) M. K. Aghajanian, M. A. Rocazella, J. T. Burke and S. O. Keck: J. Mater. Sci., **26**(1991), 447.
- (10) D. C. Halvesrond, Z. A. Munir and B. Y. Lum: Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, VCH Publisher, (1990), 262.
- (11) H. Fukunaga, X. Wang and Y. Aramaki: J. Mater. Sci., **9**(1990), 23.
- (12) J. H. Ahn: Report, Korea Inst. Machinery and Metals, (1985), 72.
- (13) K. A. Semlak and F. N. Rhines: Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 325.