減圧鑄造-燃焼合成法(LCCS プロセス)による Al/Al₃Ti 複合材料の作製†

水内 潔* 武内 孝* 福角 真男*
杉岡 正美* 永井 宏**

*大阪市立工業研究所機械課

**大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 6 (1998), pp. 551-556

Production of Al/Al₃Ti Composites by Low Pressure Casting-Combustion Synthesis Process

Kiyoshi Mizuuchi*, Takashi Takeuchi*, Masao Fukusumi*,
Masami Sugioka* and Hiroshi Nagai**

*Department of Mechanical Engineering, Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka 536-8553

**Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Osaka University, Suita 565-0871

In order to get net-shape metal-matrix-composites, the LCCS process which is the combination of low pressure casting and combustion synthesis has been proposed. By this process, net-shape Al/Al₃Ti MMCs, which contain few cavities, have been produced. Microstructures and mechanical properties of the produced samples were examined. The effective infiltration of molten Al into the Al-Ti mixed powders was observed at the Al mixing ratios higher than 50 at%. On the other hand, the Al mixing ratios less than 50 at% prevents the infiltration of molten Al. The critical mixing ratio, at which the infiltration can complete, is calculated by using a simple formula as a function of the relative density of Al-Ti mixed powders. In the mixing ratio of Ti powder less than the critical mixing ratio, the volume fraction of Al₃Ti in the MMC increases with increasing Ti powder content.

(Received May 2, 1997; In Final Form January 9, 1998)

Keywords: low pressure casting, vacuum suction, combustion synthesis, metal matrix composite, aluminum, Al₃Ti, intermetallic compound

I. 緒 言

燃焼合成法(Combustion Synthesis)⁽¹⁾⁻⁽³⁾では、成分粉末の混合体の一端に着火し、その反応が一瞬にして混合粉末全体に伝播し化合物合成が行われる。特に、Al+TiやNi+Tiの組合せのように混合粉末同士が反応する際の発熱量が大きい場合、製造に要する時間、エネルギー共に少なく済み、粉末の混合体から一瞬にしてバルク材が得られるため、金属間化合物の製造方法として大きな注目を集めている。しかしながら燃焼合成法により得られる化合物は合成時に急激な膨張をして多孔質体⁽⁴⁾となるため、材料としての利用を図る場合その緻密化が重要である。こうした多孔質の金属間化合物を緻密化するために、HIP中で燃焼合成させる方法⁽⁵⁾、水圧加圧法⁽⁶⁾、ガス加圧法⁽⁷⁾、遠心力法等⁽⁸⁾が提案されている。これらの方法を用いれば緻密な金属間化合物は得られる

が、一方で、燃焼合成法により得られる金属間化合物は化学量論組成に近く極めて脆いため、製造時のクラックの発生を避けることは難しい。そこで最近では、燃焼合成法により作製された化合物をそのまま用いるのではなく、複合材料の強化相として利用する研究が活発になってきている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。厳および渡辺⁽¹²⁾は、溶浸燃焼合成法について報告しており、この方法では、燃焼合成時に生じた多孔質体の気孔中に毛細管力により溶湯を吸上げさせて複合材料を製造する。しかし、圧粉体の大きな膨張を伴うため、合成される化合物の形態制御が困難である。また、溶湯吸引の駆動力が毛細管力であるため、適用できる製品のサイズにも自ずと制限が生じてくる。

本研究では以上の問題点を解決するために、減圧鑄造法⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾と燃焼合成法を組合せた金属基複合材料の製造法(LCCS プロセス)を新しく提案し、ネットシェイプの金属基複合材料を短時間で製造することを試みた。今回、その製造条件が得られた複合材料の組織および機械的性質に及ぼす影響を調べたので報告する。

† 1997年9月日本金属学会秋期大会において発表

II. 原理および実験方法

LCCS プロセスによる複合材料製造の概略を Fig. 1 に示す。まず、外径 8 mm、内径 6 mm の SUS304 製ステンレスパイプを長さ 220 mm に切断し、パイプ中央部を長さ 10 mm に渡り密着するまで圧縮偏平した。次に、パイプの片側から少量の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系セラミックファイバーを挿入し、パイプ中央部のかしめた部分に密着させた。その状態からパイプを直角に立てて粉末を内部に充填した。用いた原料粉末は、Table 1 に示すような粒度分布を有する純 Al 粉末(粒度 150 mesh, 平均粒子径 $86.2\text{ }\mu\text{m}$, 純度 99.98%, 三和科学薬品製)および純 Ti 粉末(粒度 350 mesh, 平均粒子径 $43.7\text{ }\mu\text{m}$, 純度 99%, 三和科学薬品製)である。これらの粉末を種々の割合で攪拌混合した後、ステンレスパイプ内へセラミックファイバーを挿入した側から流し込み、タッピングにより充填した。粉末の配合比と、粉末のパイプ内への充填率の関係を Fig. 2 に示す。粉末の配合比は、原子比で Al:Ti=9:1 のものから 10% 刻みで Al:Ti=0:10 のものまで 10 種類用意したが、配合比の変化による充填率の大きな変化はなく、いずれの配合比においてもパイプ内の粉末充填率は 50% 程度であった。これは Table 1 に示したように、Al と Ti の粒度は異なるもののそれぞれが粒度に分布を有することと、元々の平均粒子径が 2 倍程度の差しかなく互いに約半分の分布がオーバーラップしていること等のために、粗い粒子の隙間に細かい粒子が均一に充填されてしまい、充填率の差をほとんど生じなかったものと思われる。Al 溶湯の吸引を有効にするためには粉末粒子の充填率は低い方が有利であると考えられるが、そのためには、Al, Ti 共に同一粒子径

で粒度分布のばらつきの少ない粉末を用いる必要があろう。

前述の方法により Al+Ti 混合粉末をパイプの片側に完全に満たした後(パイプ内において、粉末は、長さ 100 mm, 直径 $\phi 6\text{ mm}$ の円柱状に充填される。), 直径 $\phi 12\text{ mm}$, 厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを粉末が充填されている側のパイプ先端に乗せ、粉末が充填されていない側のパイプ先端は真空ポンプに連結する。この状態から真空ポンプを作動させることによりステンレスパイプ内は真空となり、減圧造形鋳型作製と同じ原理から Al および Ti の混合粉末はパイプ内に固定される。このようにしてパイプ内に固定された (Al+Ti) 混合粉末を大気中でパイプごと溶融 Al 中に浸漬すると、まずポリエチレンフィルムが焼失し、それと同時に溶融 Al とパイプ内に充填されている混合粉末が直接接触する。

Fig. 2 Relative density of the as-tapped Al-Ti mixed powder.

Fig. 1 Fabrication process of the test composites.

Table 1 Particle size distribution of the as-received Al and Ti powders.

Particle Diameter (μm)	150-125	125-106	106-90	90-75	75-63	63-53	53-45	45-25	25-	Total
Al (%)	0.8	7.3	23.8	38.3	24.3	4.5	0.8	0.2	—	100.0
Ti (%)	—	—	—	0.08	0.12	5.3	59.3	31.4	3.8	100.0

混合粉末中の Ti と溶融 Al の直接接触により燃焼合成反応が起こり、接触した部分に Al₃Ti 金属間化合物が形成される。ただし、燃焼合成反応により形成される金属間化合物は極めて多孔質である為、合成された Al₃Ti 金属間化合物中に多数の空隙チャンネルが同時に形成される。パイプ内は真空であるため、形成された空隙チャンネルを通して溶融 Al が吸上げられ、さらに上部の Ti 粉末と燃焼合成反応を引き起こす。この繰返しにより反応が上へ向って進行し、充填された混合粉末中の Ti がすべて消費されると反応は終了する。このように、燃焼合成された Al₃Ti 金属間化合物中の空隙チャンネル内に Al が充填されることにより Al/Al₃Ti 複合材料が製造できる。

なお本研究では、従来⁽¹²⁾よりも短時間で複合材料を製造するという観点から、溶融 Al の温度は 1193 K、浸漬時間は 15 s という比較的高温・短時間の合成条件を用いた。また、パイプ内の真空度は 0.1 Pa とした。以上のプロセスにより作製した Al/Al₃Ti 複合材料について、組織観察および機械的性質の評価を行った。なお組織観察は、日本電子製 JSM-5800LVC 走査型電子顕微鏡を用い加速電圧 20 kV で行った。また、機械的性質の評価のための引張試験に際しては、LCCS プロセスにより得られた複合材料から切削加工により直径 φ5 mm、長さ 20 mm の平行部を有する棒状試験片を作製し、インストロン型試験器を用いて歪速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。更に、硬さ試験はマイクロビッカース硬度計を用いて 2.94 N の荷重で行った。

III. 結果および考察

1. Al 溶湯の吸引高さとは粉末粒子配合比の関係

Fig. 3 に、粉末粒子の配合比と Al 溶湯吸引高さの関係を示す。ここで吸引高さとは、粉末の隙間に 15 s 間の浸漬時間で溶融 Al が到達するパイプ先端からの最大到達距離であ

Fig. 3 Change in the infiltration height with Al content in the Al-Ti mixed powder.

る。Ti 粉末が多い状態では Al 溶湯をほとんど吸引しないが、Al 粉末の配合比が 50 at% を越えると吸引高さは著しく増大した。

この吸引高さが配合比に依存する理由については次のように考えられる。Al および Ti の密度の比および原子量の比はそれぞれ 2.70 : 4.51, 26.98 : 47.90 である。例えば、Al および Ti が 1 : 1 の原子比の混合粉末において Al と Ti が占める体積の比は、 $26.98/2.70 : 47.90/4.51$ となりほぼ 1 : 1 になる。この混合粉末を空隙率 50% でパイプ内に充填し溶湯に浸漬した場合、空隙が Al 溶湯で満たされた瞬間の Al と Ti の体積比および原子比はいずれも約 3 : 1 となる。本プロセスにより形成される金属間化合物は後述するように Al₃Ti であるが、この混合粉末の場合、本来空隙チャンネルを通して吸引されるべき Al 溶湯を含めすべての Al が Al₃Ti の形成に消費され、結果として多量に形成された Al₃Ti が空隙チャンネルを塞ぐことになる。このことが Ti 粉末が多い配合比で吸引高さが極めて低かった原因であろう。

以上の考えに基づけば、(Al+Ti) 混合粉末において溶融 Al を吸引できる臨界配合比は次のように算出できる。Al₃Ti 金属間化合物は、Al 3 原子と Ti 1 原子の組合せであるから、Al₃Ti 中でそれぞれの原子が占める割合は、75 at% Al : 25 at% Ti となる。これを mass% に直せば 62.8% Al : 37.2% Ti となる。したがって、Al₃Ti 金属間化合物形成に必要なそれぞれの要素原料の体積比は、vol% で 73.8% Al : 26.2% Ti となる。本プロセスでは、後述するように使用する混合粉末中の Ti 粉末の配合比が増えるほど生成される Al₃Ti 金属間化合物の体積分率が増加し、逆に Al マトリックスの体積分率が減少する。混合粉末中の Al と吸上げられた溶融 Al がすべて Al₃Ti 生成に消費され、マトリックスとなるべき Al が 0% となる粉末配合比が臨界配合比で、残留 Ti 素粉末が存在せず、かつ、合金化において膨張収縮[†]がないと仮定すれば、臨界配合比において次式が成立する。

$$V_{\text{Ti}} \cdot D_f / \{V_{\text{Ti}} \cdot D_f + V_{\text{Al}} \cdot D_f + (1 - D_f)\} = 0.262 \quad (1)$$

ただし

V_{Al} : 混合粉末中での Al 粉末の臨界配合比(体積分率)

V_{Ti} : 混合粉末中での Ti 粉末の臨界配合比(体積分率)

D_f : 混合粉末の充填率

ここで、 $V_{\text{Al}} + V_{\text{Ti}} = 1$ であるから、式(1)は

$$V_{\text{Ti}} \cdot D_f = 0.262 \quad (2)$$

と簡略化でき、 D_f が決まれば臨界配合比が決まる。式(2)を用いて、本プロセスにおいて空隙率が 50% の場合の Al と Ti の臨界配合比を原子比で算出すると、Al : Ti = 49.1 : 50.9

[†] 実際には燃焼合成反応によって多孔質の Al₃Ti が生成するため大きな膨張を伴うが、ここでいう膨張収縮は、その空隙部分を差し引いた Al₃Ti 自体の合金化に伴う体積変化を示している。体積変化がなければ Al₃Ti の密度は $3.17 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となるはずであるが、実際には Al₃Ti の理論密度は $3.36 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。したがって合金化に伴い 5.7% 程度の収縮が生じ余分の空隙が発生するため、臨界配合比はその分だけ高 Ti 側にシフトすると考えられる。但し、Al₃Ti に含まれる格子欠陥の量によりこのシフト量は若干変化するものと思われる。

となり、これ以上 Ti が多くなると、溶湯の入口であるパイプ先端部分における Al_3Ti 形成反応が終了した時点において吸引は直ちに停止するため溶融 Al をほとんど吸引できないと考えられる。Fig. 3 における Ti 粉末の配合比が 50 at% 以上となると吸引高さが著しく低下するという結果は、このことを明確に示しているが、Ti 粉末が臨界配合比よりも多い場合の吸引高さについては、溶湯の上昇速度および反応速度のみならず、Ti の残留も影響すると考えられる。後述するように作製された複合材料中に残留 Ti 素粉末が観察されたことから、これは混合粉末中の Ti の配合比を低下させたのと同じ効果をもたらし、溶湯の吸引高さを増加する方向に作用するであろう。なお、ここで求めた溶融 Al を吸引することのできる臨界配合比は本実験条件によるもので、溶湯温度を上昇させた場合、もしくは充填された粉末を予熱した場合などでは、溶融 Al と充填粉末の濡れ性は向上し、吸引高さは更に上昇するものと思われる。しかしながら、臨界配合比よりも Ti が多い混合粉末を用いた場合、Al の絶対量が不足する(すなわち、充填された粉末の空隙部分に溶融 Al が完

全に吸引されてもまだ Al_3Ti 形成に必要な Al 量に達しない)わけであるから、複合材料中に Al_3Ti よりも Ti 含有量の高い別の金属間化合物が形成されない限り、吸引高さは著しく制限されるものと考えられる。

2. 反応組織と生成物

配合比で Al:Ti=5:5 から Al:Ti=9:1 の 5 種類の混合粉末を用いて作製した Al/ Al_3Ti 複合材の X 線回折結果を Fig. 4 に示す。いずれの混合比の粉末の場合も、Al, Ti および Al_3Ti の 3 種類の回折ピークのみが認められ、 Al_3Ti 以外の Al-Ti 系金属間化合物の形成は X 線回折結果からは確認されなかった。 Al_3Ti 金属間化合物の Al に対する回折強度比は Ti 粉末の配合比の増大と共に増加するが、これは混合粉末中の Ti 含有率の増加がそのまま Al_3Ti 生成量の増加をもたらしたものであると思われる。Al:Ti=5:5 の配合比の場合、Ti の回折強度が他の配合比の場合と比較して強くなっているが、これは前述のように、Al:Ti=5:5 というのは本プロセスにおいて複合材料を製造できる臨界配合比に近い

Fig. 4 X-ray diffraction profiles taken from Al/ Al_3Ti composites produced by the LCCS process.

ため、反応に必要な溶湯が十分上昇供給されず、複合材料中の残留 Ti 粉末の量が多くなったためと考えられる。

配合比で Al:Ti=5:5 から Al:Ti=9:1 までの 5 種類の混合粉末を用いて Al/Al₃Ti 複合材料を作製し、それらの走査電子顕微鏡による組織観察結果を Fig. 5 に示す。灰色の Al₃Ti 金属間化合物(矢印 1 参照)の体積分率は Ti 粉末の配合比の増大とともに増加し、X 線回折結果との良い対応が見られた。このことより、Ti 粉末と Al 粉末の配合比を変えることにより、強化相として作用する Al₃Ti 金属間化合物の生成量を制御できることが明らかとなった。図中の白色の部分は Ti の未反応残留部分(矢印 2 参照)であるが、これは使用した Ti 粉末が粒度分布を有する為、その中に含まれている粗大な粒子が完全に反応しきれずに残留したものと考えられる。Ti 粉末の配合比が 60% 以上の混合粉末を用いた場合、組織的には Al:Ti=50:50 の混合粉末を用いた場合 (Fig. 5(a)) と大きな差は認められなかったが、Ti の残留量は混合粉末中の Ti の配合比の増加と共に増大した。また、Ti 含有量 60 at% 以上の混合粉末を用いて作製した複合材料は、極めて脆くパイプから採り出す際に容易に破壊した。これは前述のように、溶融 Al が吸引されにくく、マトリックスとなるべき Al が強化相である Al₃Ti 金属間化合物を十分に保持出来ていないためと考えられる。

3. 機械的性質

複合材料のビッカース硬さ試験結果を Fig. 6 に示す。混合粉末中の Ti 配合比が 60 at% までの範囲では、混合粉末

中の Ti 含有量が増加するにしたがって、硬さは増加した。これは、複合材料中の Al₃Ti の含有量の増加によるものと考えられる。混合粉末中の Ti 含有量が 60 at% を越えると硬さは低下するが、これは前述のように、混合粉末中の Ti 含有量が臨界配合比を越えているため、本来マトリックスとなるべき Al がほとんど Al₃Ti の生成に消費され、その結果マトリックスの体積分率の極端な低下と、空隙の増加により、強化相に対するマトリックスの保持力の大幅な低下をもたらしたものと思われる。

Fig. 6 Change in the Vickers hardness with Ti content in the Al-Ti mixed powder.

Fig. 5 Microstructure of Al/Al₃Ti composites produced by the LCCS process.

Fig. 7 Change in the tensile strength and elongation of Al/ Al_3Ti composites with Ti content in the Al-Ti mixed powder.

Fig. 7に混合粉末の配合比の変化に伴う Al/ Al_3Ti 複合材料の引張強度と破断歪の変化を示した。混合粉末中の Ti 粉末含有量の増加に伴って引張強度は向上し、混合粉末中の Ti 粉末含有量が40および50 at%の場合、400 MPaを越える引張強度が得られた。しかしながら、逆に破断歪は Ti 粉末含有量の増大とともに著しく低下した。これらのことは Fig. 5の組織観察結果からも明らかなように、混合粉末中の Ti 粉末含有量の増大とともに、複合材料中に強化相として形成される Al_3Ti 金属間化合物の量も増加するためと思われる。強度と延性を合せもつ複合材料の作製のためには、1つにはマトリックスを純 Al から Al 合金等に変更することによるマトリックスの強化、そしてもう1つは Al_3Ti 強化相の D0_{22} 型結晶構造を L1_2 型に変化させること⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾等による強化相自体の延性の改善の両面から検討する必要があるだろう。

IV. 結 論

減圧铸造・燃焼合成法(LCCS プロセス)による金属基複合材料の製造法を新しく提案し、得られた複合材料の組織に及ぼすその製造条件の影響を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 本プロセスにより、キャビティをほとんど含まない

緻密な Al/ Al_3Ti 金属基複合材料が、ニアネットシェイプで製造可能になる。

(2) 複合材料中への Al の吸引は、混合粉末中の Al の配合比が50 at%程度以下ではほとんど起こらないが、逆に、Al の配合比が50 at%を越えると吸引高さは上昇し健全な複合材料が得られる。

(3) 本プロセスで複合材料を製造可能な混合粉末の臨界配合比は、粉末の充填率の関数として簡便に計算できる。

(4) 混合粉末中の Ti 粉末含有量が臨界配合比以下の範囲内では、混合粉末中の Ti 含有量の増大と共に強化相である Al_3Ti の体積分率が増大し、それにとまなり硬さおよび引張強度の向上も認められる。

本研究の一部は大阪市立工業研究所素材型産業技術支援事業によって行われた。

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. Halversrond, 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) 岐 泰永, 渡辺龍三: *日本金属学会誌*, **58**(1994), 559.
- (13) 久保公雄, 大中逸雄, 福迫達一, 水内 潔: *鋳物*, **53**(1981), 627.
- (14) 久保公雄, 大中逸雄, 福迫達一, 水内 潔: *鋳物*, **55**(1983), 362.
- (15) K. Kubo, K. Mizuuchi, I. Ohnaka and T. Fukusako: *Proc. 50th Inter. Foundry Congress.*, **6**(1983), 1.
- (16) H. R. P. Inoue, C. V. Cooper, L. H. Favrow, Y. Hamada and C. M. Wayman: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **213**(1991), 493.
- (17) H. R. P. Inoue, M. Kitamura, C. M. Wayman and H. Chen: *Philos. Mag. Letters*, **63**(1991), 345.
- (18) K. Mizuuchi, Y. Okanda, M. Kitamura, C. V. Cooper, A. F. Giamei and H. R. P. Inoue: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **288**(1993), 1191.