研究論文

燃焼合成反応を利用した Fe/TiB₂ 複合材料の合成とポーラス化伊藤 峻¹, 高田 尚記², 小橋 眞^{2*}¹名古屋大学大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.²名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻材料工学分野, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.Synthesis of Porous Fe/TiB₂ Composites by Means of Combustion Synthesis ReactionShun ITO¹, Naoki TAKATA² and Makoto KOBASHI^{2*}¹Dept. Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.²Dept. Materials Processing Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

Received February 6, 2017; Revised March 20, 2017; Accepted March 23, 2017

ABSTRACT

Porous metals show some unique properties, which bulk metals cannot exhibit. Especially, iron-based porous metals are expected to be applied to structural components because of their high strength, high rigidity, low material cost and so on. In this research, we synthesized porous Fe/TiB₂ composites by Fe-Ti-B combustion reaction. Iron, titanium and boron powders were blended to synthesize 30 to 60vol%TiB₂ particles in Fe matrix after the combustion synthesis reaction. Four kinds of iron powders (powder size: < 53 μm, < 150 μm, 600 μm and 850-1000 μm) were used. The blended powder was heated to induce the combustion synthesis reaction. When < 53 μm and < 150 μm iron powders were used, irregular shaped and open pores were formed. On the other hand, when 600 μm and 850-1000 μm iron powders were used, spherical pores whose sizes and shapes were similar to those of iron powders were formed.

KEY WORDS

porous metal, combustion synthesis, Fe/TiB₂ composite, powder metallurgy, iron powder

1 緒 言

ポーラス金属は、材料内部に多量の気孔を有していることから高い比強度・比剛性を有するとともに、衝撃吸収性や制振性などの優れた機能をもつことで知られている¹⁾。中でもポーラスアルミニウムは、防音材、衝撃吸収材、中空部材の充填材（剛性補強材）などへの適用が期待され、一部ではすでに工業利用されている²⁻⁴⁾。ここで、ポーラス金属の素材をアルミニウムから鉄に置換できれば、剛性補強効果やエネルギー吸収量⁵⁾の向上などが期待できる。しかしながら、ポーラス鉄は、ポーラスアルミニウムに比べて研究例が少ない。ポーラス金属の代表的な製造プロセスの一つとして発泡助剤を用いる発泡法²⁾がある。発泡法には、溶融金属中に発泡助剤を添加する溶湯発泡法と、金属粉末と発泡助剤を混合・固化したプリカーサを加熱するプリカーサ発泡法があるが、鉄の比重が大きく、高融点であり、さらに溶融時に粘度が低い等の理由により、いずれの方法も均質なポーラス鉄を作製す

ることが困難である。また、あらかじめ中空鉄球を製造しておき、それを焼結または接着剤などにより固化（結合）させるMHS（Metal Hollow Sphere）法⁶⁾は、高気孔率のポーラス鉄を作製できるが、引張応力に対する強度が低い。

著者らの研究グループは、燃焼合成法を用いたポーラス金属の製造プロセス開発に取り組んできた⁷⁾。燃焼合成法は、化学反応によりセラミックや金属間化合物を合成し得る元素、あるいは、その元素を含む化合物の粉末を混合・加熱することで、大きな発熱を伴いながら目的の化合物を合成するという材料合成法である。この方法では、非常に激しい反応が誘起されるため、原料粉末に吸着・固溶しているガス成分が反応時にガス化するなどの理由により、一般的に合成した材料の内部には多数の気孔が存在する。本研究では、この気孔を積極的に利用して鉄系ポーラス材料の作製を試みた。具体的には、Fe-Ti-B系の燃焼合成反応を用いた。この系では、混合粉末の加熱により、(1)式に示す反応が誘起される⁸⁾。

* Corresponding author, E-mail: kobashi@numse.nagoya-u.ac.jp

この反応により合成される TiB₂ は微細な粒子として Fe 母相中に分散し、粒子分散型の複合材料が形成する。TiB₂ は単体として 550 GPa という高いヤング率を有するとともに、Fe 母相中において熱力学的に非常に安定であることから、鋼の高剛性化に適した強化相であり、TiB₂ を複合化することでヤング率が大幅に向上することが報告されている⁹⁻¹⁰⁾。このように、付加価値として反応生成物によるヤング率等の機械的特性の向上が期待できる。そこで本研究では、燃焼合成法を用いてポーラス鉄を作製し、ポーラス構造の制御手法を検討した。特に、Fe-Ti-B 系燃焼合成反応において、原料の Fe 粉末粒径および TiB₂ 体積率を変化させ、ポーラス構造制御を試みた結果を報告する。

2 実験方法

2.1 Fe/TiB₂ 複合材料の燃焼合成

原料粉末として Fe 粉末（粒径/純度：< 53 μm /99.9%，< 150 μm /99.9%，約 600 μm /95%，850-1000 μm /95%），Ti 粉末（粒径/純度：< 45 μm /99.9%），B 粉末（粒径/純度：< 45 μm /99%）を用いた（いずれも高純度科学研究所）。Fig. 1 に原料粉末（Fe）の SEM 像を示す。粒径 < 53 μm ，< 150 μm は粉碎電解粉であり角張った形状をしている。粒径 600 μm ，850-1000 μm は製法が開示されていないため不明であるが、表面が滑らかな球状である。燃焼合成により Ti と B がすべて TiB₂ になると仮定し、モル比で Ti:B = 1:2、かつ、反応後の複合材料中の TiB₂ 体積配合率が 30，40，50，60% となるように各粉末を秤量した後、30 分間乾式にて混合した。これらの混合粉末を内径 17 mm のアルミナ製タンマン管に自然充填し、Fig. 2 に示す高周波誘導加熱装置を用いて試料を作製した。なお、混合粉末の空隙率は、粒径 < 53 μm ，< 150 μm の Fe 粉末を用いた試料でそれぞれ約 0.6，約 0.5 であり、粒径が約 600 μm ，850-1000 μm の Fe 粒を用いた試料で約 0.35 であった。昇温速度は 500°C～燃焼合成反応開始温度までの平均昇温速度が 0.5°C/s となるように加熱装置の出力を調整した。炉内は、ロータリーポンプを用い一旦減圧（10 Pa）した後、アルゴンガス（純度：99.998%）を大気圧まで充填した。また、試料上部から挿入した W/Re5-26 熱電対で試料温度を測定し、燃焼合成時の温度変化を測定した。燃焼合成が完了し

Fig. 2 Schematic illustration of the experimental apparatus.

Fig. 3 Schematic illustration of heating apparatus for combustion front quenching method (CFQM).

た時点で加熱を停止し、その後は室温まで炉冷した。得られた試料について、アルキメデス法による密度測定、SEM による組織観察および X 線回折による生成物の同定を行った。

2.2 TiB₂ 生成および気孔形成過程の観察

気孔の形成過程を解明するために用いた手法の概要を Fig. 3 に示す。これは燃焼合成反応の自己伝播性を利用して、一端加熱により誘起した燃焼反応を Fe 粉末を成形して作製したヒートシンクによって冷却し、燃焼波の伝搬を停止させる CFQM (Combustion Front Quenching Method)¹¹⁾ を応用して、同一試料内に未反応部から反応完了部までを連続的に生成する方法である。あらかじめ作製した Fe，Ti，B の混合粉末および着火剤からなる圧粉体と、冷却用の Fe 粉末を直径 30 mm の金型内に設置し、隙間にスペーサーとしてアルミナ粉末を敷き詰めて 200 MPa で圧粉した。圧粉後の試料サイズは Fig. 3 に示す通りである。この試料を黒鉛の上部に設置し、黒鉛のみを高周波加熱することで先ず着火剤 (Ignitor) を反応させ、着火剤の反応熱により Fe-Ti-B 混合粉末 (Sample) の自己伝播反応を誘起した。着火剤は Al-Ti-B₄C 系の混合粉末を用いており、Al の融点である 660°C 付近で反応が開始し、高い反応熱が生じる。また、① Fe 粒径：< 53 μm ，TiB₂ 体積率：50% と、② Fe 粒径：850-1000 μm ，TiB₂ 体積率：40% の 2 つの条件で実験を行い、それぞれの試料の微視組織を SEM により観察した。

3 結果および考察

3.1 Fe/TiB₂ の燃焼合成

Fig. 4 に、Fe(< 53 μm)-50vol%TiB₂ における燃焼合成反応

Fig. 1 SEM images of starting Fe powders: (a) < 53 μm ，(b) < 150 μm ，(c) 600 μm and (d) 850-1000 μm .

Fig. 4 Temperature profile of Fe-Ti-B system using $< 53 \mu\text{m}$ Fe powder with 50vol%TiB₂.

Fig. 5 SEM images of Fe/TiB₂ composite, (a) low magnification showing TiB₂ dispersion and (b) high magnification showing TiB₂ configuration. (Fe $< 53 \mu\text{m}$, Fe-50vol%TiB₂)

Fig. 6 XRD pattern of Fe/TiB₂ composite. (Fe-50vol%TiB₂)

時の試料の温度履歴を示す。1100°C付近で急激な温度上昇が確認され（着火温度： T_{ig} ），1700°C付近まで温度が到達し（ピーク温度： T_{peak} ），燃焼合成反応が誘起されたことがわかる。同試料の微視組織をFig. 5に示しており，明部と暗部はそれぞれFe母相とTiB₂粒子である。生成したTiB₂粒子は粒径がおおむね1 μm 以下であり，試料中に均一に分散していた。Fig. 6に同試料のX線回折の結果を示す。FeとTiB₂の回折ピークのみ認められ，原料粉末のTiおよびBの回折ピークが存在しないことから未反応部はなく，Fe/TiB₂複合材料が完全に合成されたことがわかる。

次に，粒径 $< 53 \mu\text{m}$ のFe粉末を用いて作製した試料のうち，TiB₂体積率が50%および60%の試料の外観をFig. 7に示す。TiB₂体積率50%の試料は，原形（試料作製時のタンマン管の内壁形状）を保持しているが，体積率60%の試料

Fig. 7 Macroscopic appearance of (a) Fe-50vol%TiB₂ composite and (b) Fe-60vol%TiB₂ composite.

Table 1 Conditions of thermal explosion.

Diameter of Fe powder (μm)	Volume fraction of TiB ₂ (%)			
	30	40	50	60
< 53	○	○	○	×
< 150	○	○	○	×
600	○	○	×	×
850-1000	○	×	×	×

○ : Stable reaction
 × : Thermal explosion

では反応時に試料が熱爆発（Thermal explosion）を起こし，原形を留めていなかった。今回作製した試料のうち，熱爆発を起こした試料の一覧をTable 1に示す。いずれのFe粒径でもTiB₂体積率が60%の試料は熱爆発を起こしており，Fe粒径が大きい試料ではさらに低TiB₂体積率でも熱爆発を起こした。この熱爆発は，TiB₂合成時の発熱により試料温度がFeの沸点に到達し，試料中のFeが気化することで起こると考えられる。そこで，熱爆発が生じる閾値（下限界）を明らかにするために断熱燃焼温度を計算した。断熱燃焼温度とは，燃焼合成時の生成エンタルピーがすべて反応系の温度上昇のみに費やされたと仮定した場合の計算上の最高到達温度である。実際には系外への熱損失があり断熱燃焼温度まで到達しないが，断熱燃焼温度は反応が生じている燃焼波面の温度として用いることが可能である¹²⁾。Fe-Ti-B系における断熱燃焼温度をFig. 8に示す。TiB₂体積率がおおよそ55%で断熱燃焼温度がFeの沸点に到達するようになり，これ以上のTiB₂体積率を有する試料では，燃焼合成時に試料中のFeが気化することで熱爆発を起こすと考えられる。Table 1に示したように，TiB₂体積率が60%の試料ではいずれのFe粒径においても熱爆発を起こしており，断熱燃焼温度から考えた熱爆発を引き起こす領域と一致している。一方，粒径が約600 μm および850-1000 μm のFe粒を用いた場合はTiB₂体積率が50%以下の試料においても熱爆発を起こしており，それらは断熱燃焼温度による説明ができない。ここで各試料において実測した燃焼合成時の最高到達温度（ T_{peak} ）をFig. 9に示す。なお，熱電対により測定可能な温度は2315°Cまでであり，上限温度に到達している試料は実際にはさらに高温まで昇温している。Fig. 9より，いずれのTiB₂体積率下においてもFe粒径が増加するほど反応時の最高到達温度が上昇していることがわかる。本来，一定のTiB₂体積率下では，

Fig. 8 Adiabatic temperature of combustion synthesized samples as a function of TiB₂ volume fraction.

Fig. 9 Comparison of peak temperature of combustion synthesized samples with various volume fractions of TiB₂ and Fe sizes.

使用する Fe の粒径によらず反応時の総発熱量は一定の値となるはずである。すなわち、使用する Fe 粉末の粒径によって、反応時の発熱量ではなく試料内部の温度分布が変化していると考えられる。

そこで、燃焼合成時の試料内部の温度変化をボクセル有限要素解析 (VOXELCON 2015 (株) くいと) により解析した。特に、Fe 粒径を変えた場合について反応時の試料内部の温度変化 (鉄粉の表面および中心) を計算した。Fig. 10 に解析に用いたモデルを示す。立方八面体形状の Fe 粉末の

Fig. 10 Simulation model for heat conduction analysis.

周囲に発熱部となる TiB₂ 相が存在するモデルである。なお、Fe/TiB₂ 界面の熱抵抗は考慮していない。Fe モデルにおいて向かい合う面の間隔を Fe の粒径とみなし、Fe 粒径が 50 μm および 1000 μm の 2 種類のモデルを作成した。TiB₂ 体積率はいずれも 50% とした。TiB₂ モデルのみに瞬時 (1.0×10^{-4} s) に TiB₂ の生成熱量 (323 kJ/mol TiB₂) を与え、Fe 粒内の温度変化を計算した。なお、初期温度は着火温度である 1086°C とし、全面断熱下で解析を行った。解析時に Fe モデル中で最も高温となった部分 (同図 A 点) と Fe モデルの中心部分 (同図 B 点) における局所的な温度変化を Fig. 11 に示す。Fe 粒径が 50 μm の場合 (Fig. 11 (a))、熱量の付与と同時に極短時間で Fe モデル全体がほぼ均一に昇温し、熱量付与後は Fe モデル内の温度が 2653°C で一定となった。この温度は、Fe-50vol%TiB₂ 系燃焼合成反応の断熱燃焼温度である。一方、Fe 粒径が 1000 μm の場合 (Fig. 11 (b))、A 点の最高温度は 3548°C となった。すなわち、Fe 粒径が増加したことで、Fe 粉末の表層部分の最高温度が大幅に上昇したことがわかる。これは反応時に吸熱部となる Fe 粉末の粒径が増加したことで、発熱部から Fe 粉末の中心までの伝熱距離が増加したためである。その結果、Fig. 11 (b) に示すように、Fe 粉末の内部が昇温する前に反応が完了し、発熱部である TiB₂ 相が局所的に高温となり、TiB₂ 相に接する Fe 粉末の表層部分が高温化したと考えられる。以上より、Fe 粒径が増加することで Fe 粉末の表層部分が局所的に Fe の沸点に到達し、断熱燃

Fig. 11 Temperature profiles of Fe particles at surface (point A) and center (point B). (Fe particle sizes: (a) Fe = 50 μm, (b) Fe = 1000 μm)

Fig. 12 Microscopic cross sections of samples.

焼温度から導出した熱爆発の下限界以下であっても熱爆発を起こすことがわかった。

次に、作製した試料の気孔形態（ポーラス構造）を Fig. 12 に示す。図中の明部が Fe/TiB₂ 複合材料であり、暗部は空隙である。粒径が < 53 μm, < 150 μm の Fe 粉末を使用した場合、相対的に低 TiB₂ 体積率側では網目状の空隙が形成されており、高 TiB₂ 体積率側では数百～数千 μm 程度の閉気孔が形成されていた。一方、粒径が約 600 μm および 850-1000 μm の Fe 粒を使用した場合、使用した Fe 粒と同程度の大きさをもつ球状の空隙が多数観察された。なお、Fe(600 μm)-50vol%TiB₂、および Fe(850-1000 μm)-40%volTiB₂ の試料は熱爆発を起こしているが、ポーラス構造を保持していた領域のみを示している。このように、使用する Fe 粉末の粒径によってポーラス構造が大きく異なることがわかった。さらに、今回の結果より、粒径が大きい Fe 粒を使用すれば、気孔の大きさや形状は Fe 粒の大きさや外形状を転写することが明らかになった。これは、Fe 粒の形状を利用して気孔形態を任意に制御できるので、Fe 系ポーラス材料の新たな製造プロセスとして確立できることを示している。そこで、次節ではそれぞれの空隙の形成過程を明らかにすることで空隙の形成メカニズムの解明を試みた。

3.2 TiB₂ 生成および空隙形成過程の観察

Fig. 13 に、Fe 粒径が < 53 μm の試料における反応後の複合材料部分の断面組織を示す。黒鉛側から伝播してきた燃焼波が試料の中央付近で消失し、反応部と未反応部との境界（以下、反応境界部）が円弧状に形成されていた。燃焼波の伝播方向とは逆向きに、Fig. 13 (a)～(d) の 4 か所の微視組織を Fig. 14 に示す。未反応部 (a) では原料粉末である Fe, Ti, B 粉末の残存が確認された。反応境界部 (b) では Ti 粉末が Fe-

Fig. 13 Microscopic cross section of sample made by CFQM.

Fe₂B の共晶組織に覆われており、残存する B 粉末はほとんど確認されなかった。反応境界部から反応部側へ 1 mm 程度の位置 (c) では、燃焼合成により生成した微細な TiB₂ が数十 μm 程度の範囲に密集していた。これは、反応熱により融解した Ti 中に B が急速に拡散することで Ti 粉末の位置を起点として TiB₂ が生成したためである。また、(c) 付近では数十 μm 程度の空隙が観察された。反応境界部から 4 mm 程度の位置 (d) では、生成した TiB₂ が比較的均一に分散しており、多くの空隙は 100 μm を超える大きさに粗大化していた。以上より、混合粉末を加熱すると共晶融解により生じた液相中で TiB₂ の合成が開始し、反応が進行するにつれて数十 μm 程度の空隙が崩壊・連結を繰り返すことで複雑な網目状の空隙が形成することがわかった。

同様に、Fe 粒径が 850-1000 μm の試料における (a)～(d) の組織を Fig. 15 に示す。未反応部 (a) では原料粉末が未反応のまま残存していた。反応境界部 (b) では Fe 粒の周囲に TiB₂

Fig. 14 Formation process of porous structure with $< 53 \mu\text{m}$ Fe powder under low magnification and high magnification. (a)~(d) indicate observation points in Fig. 13.

Fig. 15 Formation process of porous structure with $850\text{--}1000 \mu\text{m}$ Fe grain under low magnification and high magnification. (a)~(d) indicate observation points in Fig. 13.

が網目状に連結した状態で生成しており（連通孔の形成）、さらに反応部側に位置する(c)では網目状TiB₂内に反応熱で融解したFeが浸透している様子が確認された¹³⁾。(d)の位置ではFe粒の存在した部分が空隙化しており、その周囲には溶融Feが浸透したことでほぼ緻密なFe/TiB₂相が形成されていた。すなわち、Fe粒の周囲に互いに連結した状態で生成したTiB₂が試料内部で骨格の役割を果たすため、使用したFe粒の形状をそのまま転写した球状の空隙が形成される。

これらの結果より、使用するFe粉末の粒径を増加させることで、使用するFe粒の形状を転写した空隙を得られることがわかった。また、粒径が $850\text{--}1000 \mu\text{m}$ のFe粒を用いて作製した試料の気孔率は30~40%程度であり、鉄系ポーラス材料の作製方法として確立するためには、今後、気孔率を制御する手法についても検討する必要がある。

4 結 言

Fe, Ti, B粉末間の燃焼合成を利用してFe/TiB₂複合材料の合成およびポーラス化に及ぼすFe粒径とセラミック体積率の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) TiB₂体積率が30~60%では、使用するFe粉末の粒径によらず燃焼合成反応が誘起され、Fe/TiB₂複合材料が合成された。
- (2) TiB₂体積率が60%の試料では、断熱燃焼温度がFeの沸点に到達しており、燃焼反応時に試料中のFeが気化したことで熱爆発を起こした。また、粒径が約 $600 \mu\text{m}$ 以上のFe粒を用いた場合、反応時に不均一な温度分布が形成されることでFe粒の表面が局所的にFeの沸点以上に昇温するため、断熱燃焼温度がFeの沸点以下の試料においても熱爆発を起こした。
- (3) 使用するFe粉末の粒径が $< 53 \mu\text{m}$ 、 $< 150 \mu\text{m}$ の場合、試料全体に網目状の空隙が形成した。一方、粒径が約 $600 \mu\text{m}$ 、 $850\text{--}1000 \mu\text{m}$ のFe粒を使用した場合には、原料として用いたFe粒と同程度の大きさをもつ球状の空隙が形成した。
- (4) Fe粒径が約 $600 \mu\text{m}$ 、 $850\text{--}1000 \mu\text{m}$ の場合は、Fe粒の周囲にTiB₂が網目状に連結した状態で合成され、試料内部でこのTiB₂網が骨格の役割を果たすことでFe粒の形状を転写した球状の空隙が形成することがわかった。

文 献

- 1) L.-P. Lefebvre, J. Banhart, D. C. Dunand: Advanced Engineering Materials, **10** (2008) 775-787.
- 2) J. Banhart: Progress in Materials Science, **46** (2001) 559-632.
- 3) N. Kanetake, et al.: Porasukinzoku no riyougizyutsu no kanousei ni kansuru tyosakenkyu houkokusyo, (2006) 1-59.
- 4) T. Miyoshi: J. JFS, **74** (2002) 835-839.
- 5) A. Rabiei, L. J. Vendra: Materials letters, **63** (2009) 533-536.
- 6) JIS H 7902 (2008).
- 7) M. Kobashi: J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **64** (2017) 61-67.
- 8) Y. Wang, et al.: Materials Science and Engineering A, **422** (2006) 339-345.
- 9) K. Tanaka: TETSU-TO-HAGANE, **84** (1998) 46-51.
- 10) K. Tanaka, T. Saito: R&D review of Toyota CRDL, **35** (2000) 21-26.
- 11) G. Xiao, et al.: Materials Science and Engineering A, **425** (2006) 318-325.
- 12) A. Varma, J.-P. Lebrat: Chemical Engineering Science, **47** (1992) 2179-2194.
- 13) T. Ohmi, N. Hayashi, M. Iguchi: Materials Transactions, **49** (2008) 2723-2727.