

氏 名	Um 巖	Tae 泰	Young 永
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )		
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻		
学 位 論 文 題 目	燃焼合成によるアルミナイド金属間化合物系複合 材料の作製		
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 渡辺 龍三	東北大学教授 新山 英輔	
	東北大学教授 花田 修治		

## 論 文 内 容 要 旨

燃焼合成は、高融点無機物や金属間化合物を構成する元素間の化学反応が発熱反応であることを積極的に利用して材料を合成する方法で、そのプロセスが簡単であるという特長から、新材料、例えば、金属間化合物やセラミックスまたは傾斜機能材料を作製する手法として大きな可能性を秘めている。本研究では燃焼合成反応の制御のために合成過程の観察とそれに基づいた反応モデルの設定および燃焼合成反応の解析を行い、さらに材料の実用化のために燃焼合成体の緻密化あるいは複合化のための条件を明らかにしている。まず、アルミナイド金属間化合物を合成系として燃焼合成の基礎実験を行った。この基礎実験では諸合成条件における反応過程を詳しく観察し、その観察結果と細線モデル実験から定めた速度パラメータを用いて反応機構を解析した。次いで HIP による多孔質合成体の固化および溶浸法による金属基複合材料の作製プロセスを検討した。

### 第 1 章 序 論

本章では燃焼合成法の理論および燃焼合成が新材料の作製法として用いられる利点を述べるとともに、問題点を抽出して燃焼合成反応の観察および反応解析の必要性と燃焼合成法の応用を説明し、本研究の目的を述べている。

## 第2章 アルミナイド金属間化合物の燃焼合成

本章ではアルミナイド金属間化合物の燃焼合成反応に影響を及ぼす因子について述べている。各合成系における反応開始温度と最高温度を測定し、その結果と反応途中の組織観察により燃焼合成過程および燃焼合成反応に影響を及ぼす因子を明らかにしている。Fig. 1にTi-Al系の圧粉体を全燃焼合成させたときの試料の温度曲線を示す。このような温度測定の結果、Fe-Al系とCu-Al系では共晶点で、Ti-Al系ではAlの融点で燃焼合成反応が開始し、その反応熱により試料の温度がほ

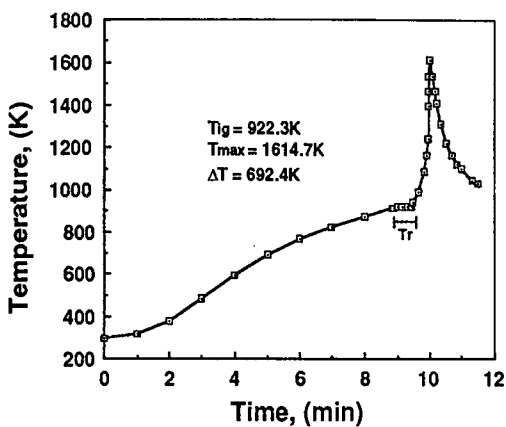


Fig. 1 Temperature profile of Ti/Al powder premix during thermal explosion synthesis.

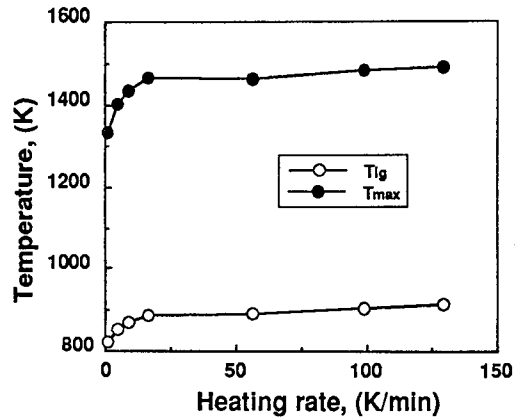


Fig. 2 Dependence of the reaction initiation temperature and maximum temperature on heating for Fe-Al green compacts.

ぼ断熱温度にまで上昇することがわかった。Fig. 2にFe-Al系における昇温速度による燃焼合成温度の変化を観察した結果を示したが、昇温速度が小さい場合、燃焼合成反応が開始する前に固相拡散が進行し、昇温曲線に影響を及ぼすことがわかった。しかし、合成後の形成相は昇温速度と関係なく最初の粉末混合比率によって決まることがわかった。ミリング時間による反応の変化を観察

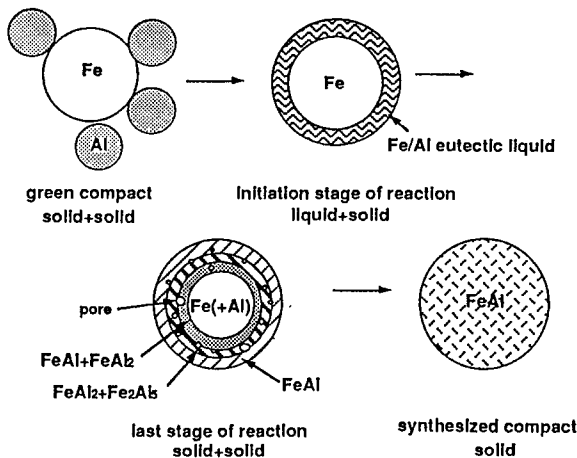


Fig. 3 Combustion synthesis process of Fe-Al system.

した結果、微細混合は全燃焼合成の進行を速くするとともに伝播燃焼合成速度を大きくする効果があることがわかった。また、原料粉末の粒径が小さいほど均一に燃焼合成が起こり、形成相が単相になる可能性が高くなるとともに反応速度も大きくなることがわかった。Fig. 3 に Fe-Al 系の燃焼合成過程を観察した結果に基づいて提案した反応モデルを示す。この図のようにアルミナド金属間化合物の燃焼合成は共晶融液 (Fe-Al, Cu-Al 系) あるいは Al 融液 (Ti-Al 系) の形成がきっかけになって開始し、融液が固体粒子を取り囲み球殻反応により中間相を形成しながら最終的に目的相になることがわかった。

### 第 3 章 燃焼合成反応機構の解析

本章では燃焼合成反応の解析の必要性和速度式による解析の可能性を述べている。燃焼合成速度式を導出し、細線実験で得られた拡散係数と反応速度定数を代入することによって定性的ではあるが、燃焼合成反応を解析することができた。反応解析は反応過程の観察により球殻モデルを採用した。

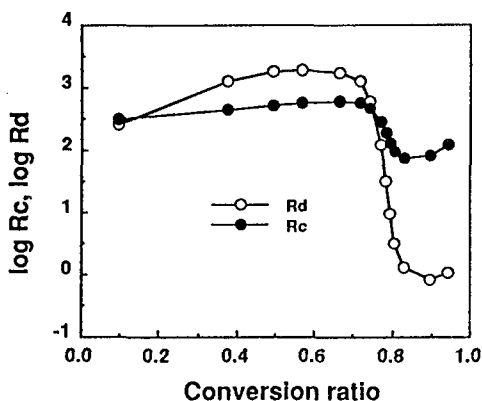


Fig. 4 Reaction resistance,  $R_c$ , and diffusion resistance,  $R_d$ , as a function of conversion ratio in Cu-Al system.

(1) 反応中に形成される中間相を全部目的相と考える, (2) 反応開始時点で形成される融液を全ての系において Al 融液と考える, (3) 反応中個々の粒子内温度は均一である等の仮定のもとで行った。反応モデルによって燃焼合成反応は拡散と界面反応の 2 つより成り, 各段階の物質収支を考えて平板モデル, 球殻モデルおよび円筒モデルに対する燃焼合成速度式を導出した。その速度式は反応の駆動力, 化学反応に対する抵抗と拡散に対する抵抗の 3 つの項で表されることがわかった。細線モデル実験により Cu-Al 系と Ti-Al 系の拡散係数と反応速度定数を決定することができた。得られた値は従来の報告値と比較すると極めて

大きいことが明らかになったが、これは主として反応による試料の温度上昇を考慮していないためであり、今後、その改良が望まれる。

速度式によって Cu-Al 系の実際の燃焼合成反応を解析した結果 (Fig. 4 参照), 反応を開始してから反応生成率 0.75 までは拡散が、それ以後は界面での化学反応が律速段階になることがわかった。燃焼合成反応の解析結果から原料粉末の粒径は反応速度を左右する重要な因子であり、粒径が小さいほど化合物への転換速度と温度上昇速度は大きくなることがわかった。

### 第 4 章 Ti-Al 燃焼合成複合体の HIP 緻密化

本章では燃焼合成体の緻密化方法について検討し、HIP 処理による緻密化の有効性を考察した。燃焼合成直後では約 40% の相対密度の試料が HIP 処理後には 99% 以上の相対密度に緻密化され、

HIP 処理は緻密化の良い方法であることがわかった。条件を変えて HIP 処理を行った結果、Ti-Al 系における HIP 処理条件は緻密化の面と複合組織形成の面で 150MPa, 1573K が適当であることがわかった。

## 第 5 章 溶浸-燃焼合成法による金属間化合物分散複合材料の作製

本章では燃焼合成法と溶浸法を組み合わせたアルミナイド金属間化合物分散複合材料作製の新しい方法について述べている。本溶浸合成実験で得られた結果を溶浸基本式と比較してこの場合の合成反応を考察し、速度定数の決定を行った。Fig. 5 の組織写真からわかるように溶浸-燃焼合成法により緻密な  $\text{TiAl}_3$  粒分散 Al 基複合材料が合成された。この時、複合材料の形成過程は溶浸-燃焼合成-溶浸過程の繰り返しであることがわかった (Fig. 6 参照)。Fig. 7 に溶浸時間と溶浸高さの関係を示した。この結果を溶浸基本式に基づいて解析した結果、反応は初期溶浸段階と溶浸-燃焼合成の重畳段階に分けられることがわかった。溶浸速度は初期粒子径に依存し、粒径が大きいほど燃焼合成時の膨張が大きく、気孔サイズの増加により溶浸が促進されることがわかった。作製した Al/ $\text{TiAl}_3$  複合材料のヤング率は 123GPa であり引張り強度は 179MPa で純 Al の約 4 倍であった。

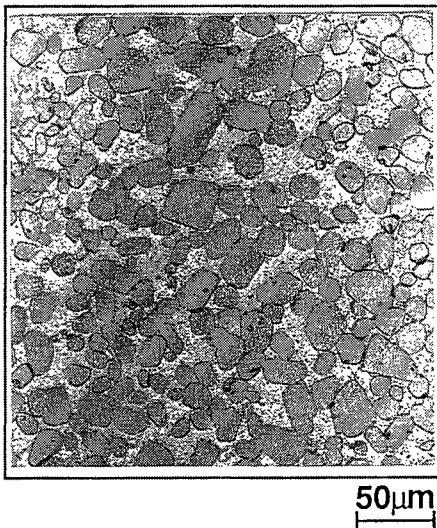


Fig. 5 The micrograph of  $\text{TiAl}_3$  /Al in-situ composite prepared by the infiltration of liquid Al into Ti green compact.

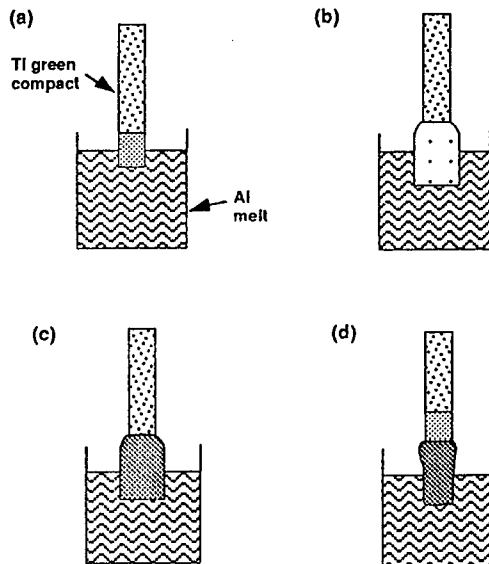


Fig. 6 A proposed process of the present infiltration-combustion synthesis. (a): initial infiltration into green compact, (b): combustion synthesis between Ti and Al, (c): second infiltration into combustion-synthesized area, (d): infiltration advancement into new area and rearrangement shrinkage of the secondary infiltrated region.

## 第6章 総括

本章では以上述べた各章をまとめて、本研究を総括した。

以上アルミナド金属間化合物の燃焼合成反応の観察および反応速度の解析により、燃焼合成反応と組織の制御に対する指針が得られ、溶浸-燃焼合成法という新しいプロセスの提案も含め、燃焼合成による各種複合材料の作製に道を拓いた。

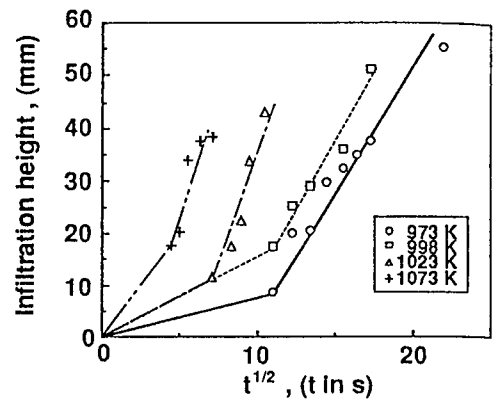


Fig. 7 Infiltration height as a function of time for liquid Al into Ti green compacts.

## 審査結果の要旨

燃焼合成は各種セラミックスや金属間化合物の合成法として注目を集めているが、複合材料の作製法としても大きな可能性を秘めている。

本論文は燃焼合成法によるアルミナイド金属間化合物系複合材料の合成プロセス条件および複合組織の特長を明らかにすることを目的として行った研究の経緯をまとめたものであり、全編6章よりなる。

第1章は序論であり研究背景、燃焼合成法の概略、材料作製上の問題点および本研究の目的について述べている。

第2章はアルミナイド金属間化合物である Fe-Al, Ti-Al および Cu-Al 系化合物の燃焼合成反応について述べている。まず、各合成系における燃焼合成反応温度の実測に基づき反応素過程を特定し、次いで昇温速度や粉末粒径、圧粉密度、混合時間および混合比などの各種実験条件による合成反応の変化を明らかにしている。

第3章ではマイクロモデルに基づく燃焼合成反応メカニズムの解明について述べている。まず、平板、球殻および円筒モデルに対する燃焼合成反応の速度式を導出し、次いで Cu-Al 系と Ti-Al 系について、拡散係数と反応速度定数を細線モデル実験により決定する方法を述べている。導出した速度式と細線モデル実験により決定した速度パラメータを用いて混合圧粉体における燃焼合成反応の解析を行い、反応機構を考察している。

第4章では全混合組成について作製した Ti-Al 系燃焼合成体の HIP 緻密化および複合組織の形成について述べている。完全緻密化のための HIP 処理条件、複合組織形成のための HIP 処理効果および組織と機械的性質との関係について検討している。

第5章では溶浸-燃焼合成法による金属間化合物分散 Al 基複合材料の作製について述べている。まず、溶浸と燃焼合成を同時に行う新しいプロセスの提案とその特徴および方法について述べ、また、溶浸基本式による反応過程の解析および作製した複合材料の組織および機械的性質について述べている。

第6章は総括である。

以上要するに本論文はアルミナイド金属間化合物の燃焼合成過程および燃焼合成機構を明らかにすることにより、本化合物系複合材料合成のための指針を与えたものであり、材料加工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。