

粒子の化学的安定性からみた粒子分散 強化型複合材料

解説

長 隆 郎*

Particulate Reinforced Composite from View-point of Chemical Stability of Particle

Takao CHOH

1. はじめに

複合材料は複数種の素材を混合・結合し、それらが本来持っていた優れた特性を兼ねそなえるか、あるいはそれまででない特性を創造することを理想とする。複合材料といえば鉄筋コンクリート、被覆材、クラッドなどマクロなものもあるが、細い繊維を有機系マトリックスに配列した FRP など幅広く用いられている。そのような FRP 製造過程においても、強化繊維と有機物マトリックス間の結合強度をあげるために強化繊維の表面処理あるいはマトリックスの改質が計られている¹⁾。しかしながら、この FRP は高温強度など高温での特性に弱点を持っている。この耐熱性に関しては金属基複合材料(MMC)が有利なことは周知のとおりであるが、MMC は FRP 以上に界面に係わる難しい問題を抱えている。現在この界面問題を十分解決しないまま、コストを犠牲にし、またプロセスを工夫して複合材料が作られている。たとえば粒子分散系について見れば、マトリックス金属を半凝固高粘度状態で攪拌しながら粒子を添加・分散するコンポキャスト法あるいはコストは高いが粒子の均一分散性および粒子配合率制御の容易さにおいて優れる粉末冶金法である。いずれにしても、MMC に関する問題としては、前述の界面問題と複雑なプロセスに起因する高いコストにあるが、これら二つの問題は互いに関係し、界面問題が解決しないために複雑なプロセスとなっている。この点から、著者らはすでにプロセスとして最も簡便な溶湯攪拌法に注目し、マトリックスの改質と強化材の特性を考慮に入れ、粒子分散挙動、分散過程、粒子均一分散性などを測定してプロセスの確立化を計ってきた^{2)~7)}。

本稿では、粒子分散強化型アルミニウム複合材料製造

に際して重要となるセラミックス/熔融金属間の濡れ性あるいは粒子分散時における界面反応をとりあげ解説してみたい。

2. 良好な濡れ性を得るための条件

すでに、表界面エネルギーの観点からセラミックス/熔融金属間の濡れ性あるいは界面現象について解説した⁸⁾。一般に濡れ性の評価としては静滴法が広く用いられ、そこでの固液間接触角 θ は(1)式の YOUNG の式

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

によって三つの界面エネルギーから決められる。ただし、 γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} はそれぞれ固気、固液、気液間の界面エネルギーを表す。ただし、この気相は液相蒸気を含む。ここで、 θ の値が 90° 以下ならば良好な濡れ性といわれているが、実際にはその値を示すまで、三つの界面状態の変化に応じて θ の値も時間変化を示すことが多い。すなわち、 θ の値の時間依存は^{9)~15)} ①固相成分の液相への溶解、②固液界面への液相成分の吸着、拡散さらには界面反応層の形成、③気液界面への液相あるいは気相成分の吸着、④気相への液相成分の蒸発、⑤固気界面への液相蒸気の吸着などに起因して生じ、これらが平衡状態に近づくにつれて、 θ はほぼ一定になる。多くの文献値はこのように平衡状態で得られた値である。いずれにしても、①~⑤の影響を受けた θ の値をもって初期物質間での濡れ性を正しく評価できない。しかしながら、初期物質間での純粋界面での θ を知ることも重要であるが、工業的には①~⑤の因子によって θ の値が 0° に近づく現象が見られるとしたら、それはまた評価すべきことと考えられる。それは複合材料製造において強化材/マトリックス間での濡れ性向上を目的とする強化材表面改質あるいはマトリックス改質へのヒントを与える

平成 2 年 1 月 30 日受付 (Received Jan. 30, 1990) (依頼解説)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

Key words : wettability ; ceramics-metal reaction ; surface active element ; particle dispersion ; aluminum composite ; interfacial phenomena ; silicide.

からである。

一方、(1)式からは、①~⑤の因子の影響とは関係なく、 $\theta > 90^\circ : \gamma_{SV} < \gamma_{SL}$, $\theta = 90^\circ : \gamma_{SV} = \gamma_{SL}$, $\theta < 90^\circ : \gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ の関係が得られ、良好な濡れ性は $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ の条件下で生ずる。したがって、特別な表面改質によらない限り固体表面エネルギー γ_{SV} を大きくできない場合には、添加元素の力、すなわちマトリックス改質によって γ_{SL} を低下することが良好な濡れ性を得る条件になる。もちろん、これまでなされてきた強化材表面改質法、すなわち Cu, Ni などの金属被覆^{16)~19)}, Ti-B²⁰⁾, TiC²¹⁾, SiC²²⁾²³⁾, Cr 炭化物被覆²⁴⁾ のうち、金属被覆は金属の固体表面エネルギー γ_{SV} が大きいこと、固体金属/液体金属間界面エネルギー γ_{SL} が小さいことの二面から得策である。しかしながら、プロセス面からはマトリックス改質法が有利である。マトリックス改質法では添加元素による熔融金属表面エネルギー γ_{LV} の低下もさることながら、添加元素は強化材表面部分を分解して活性面を露出し、液相成分の強化材表面への吸着あるいは結合を促進し、固液界面エネルギー γ_{SL} を低下させる効果を発揮する。このとき、強化材自身のマトリックスへの溶解、強化材表面での界面反応は強化材劣化につながるため、反応を制御しなければならない。ここに強化材の化学的安定性あるいは反応制御の問題が一つの因子として登場する。

3. セラミックス/熔融金属間界面現象

3.1 酸化物/熔融金属間界面現象

前章では固液界面エネルギー γ_{SL} の低下が重要なことを述べたので、次にマトリックス改質によるセラミックスの濡れ性向上あるいは γ_{SL} の低下に関する研究をとりあげてみる。

銅中の酸素は表面活性であり、表面張力を著しく低下させる^{25)~28)}。この酸素は CHAKLADER ら²⁹⁾ が求めた Fig. 1 に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の固液界面にも吸着し、界面エネルギー γ_{SL} を著しく低下させる。また、この

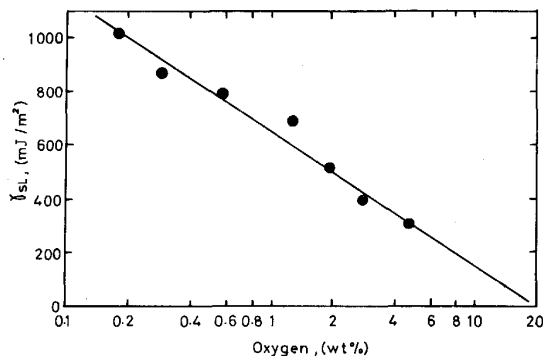


Fig. 1. Effect of oxygen on the interfacial energy between Al_2O_3 and liquid copper at 1230°C (By A. C. D. CHAKLADER *et al.*).

とき初期には Cu_2O 、最終的には CuAlO_2 を界面に形成し、 Al_2O_3 と Cu は結合している。この現象は溶鉄/耐火物間における良好な濡れ性あるいは強い結合が高酸素で現れることと一致する。

さらに ALLEN ら³⁰⁾ によれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 間の γ_{SL} は 0.01~1% Ti の範囲において著しく低下し、界面には TiO に近い化合物が存在することが推定されている。

また、KURKJIAN ら³¹⁾ は Fig. 2 に示すように $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 間の界面エネルギー γ_{SL} に及ぼす添加元素、Sn, Ti, In, Cr の影響を測定した。それによれば、 γ_{SL} に対する Sn, In の効果は小さいが、0.01% Ti あるいは 1% Cr の添加により γ_{SL} は著しく低下している。しかも、Ti に関する直線部分の勾配は GIBBS の吸着式

$$\Gamma = -(1/RT) \cdot (\partial\gamma/\partial \ln a_{\text{Ti}}) \dots \dots \dots (2)$$

から得られる界面過剰濃度 Γ が TiO の (111) 面原子密度に相当する勾配をとり、Ti の固液界面への著しい吸着が考えられる。また Cr についても同様に界面への濃縮を予想させる大きな勾配を示し、Cr 酸化物の存在が推定される。

一方、NICHOLAS ら³²⁾ は 1150°C において $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Ti-X}$ 合金間の接触角を測定し、Fig. 3 のような (a) $\theta=90^\circ$ および (b) $\theta=25^\circ$ となる第 3 成分 X = Sn, In, Au, Al, Ag, Ga, Ni に関する等角度濃度線を示した。それによれば、 $\theta=90^\circ$ の場合には Ti 濃度低減に大部分の元素が効果を発揮するが、Ga はほとんど影響がなく、Ni は逆に悪い働きをしている。また $\theta=25^\circ$ の場合には In, Sn の効果が著しい。

なお、浸漬被覆法によれば Al_2O_3 の Al に対する濡れ性は Ca, Ce, La の添加により向上することが明らかである³³⁾。また、このとき固液界面では Ca を含む反応層を観察できたが、Ce あるいは La は安定な酸化物を形成できるにもかかわらず、そのような反応層を観測でき

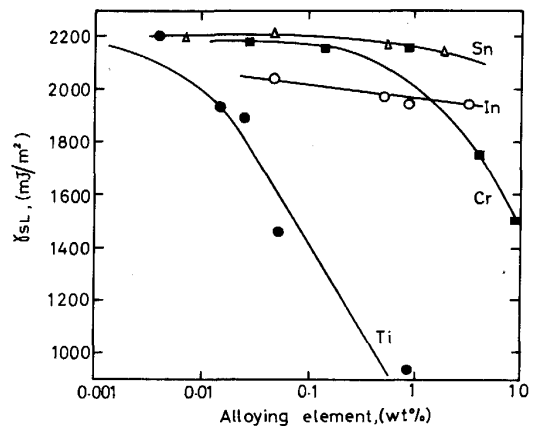


Fig. 2. Effect of alloying elements on the interfacial energy between Al_2O_3 and liquid nickel at 1475°C (By C. R. KURKJIAN *et al.*).

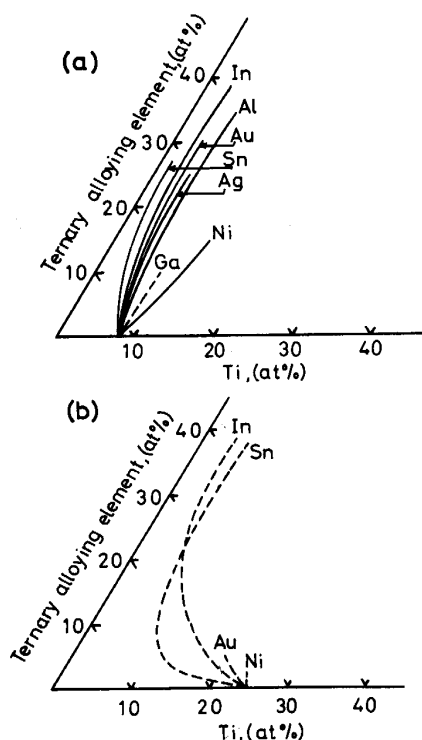


Fig. 3. Effect of the third elements on 90°C (a) and 25°C isoclines (b) between Al₂O₃ substrate and Cu-Ti alloy sessile drop at 1150°C (By M. G. NICHOLAS *et al.*).

なかった³⁴⁾。なお、これら Ca, Ce, La はいずれも溶鉄中では酸素の活量係数を著しく低下させる成分であることが注目される。

3.2 炭素、炭化物/熔融金属系での界面現象

一般に炭化物の固体表面エネルギー γ_s (気相は液相蒸気を含まない) は酸化物より大きい。いま、MC型炭化物の γ_s の値を 298 K における標準生成自由エネルギー ΔG° に対してプロットすると、Fig. 4 に示すように、安定な炭化物の γ_s は比較的低い³⁵⁾³⁶⁾。ただし、LIVEY ら³⁵⁾ はデータの引用数が少ないために安定な炭化物の γ_s は大きいという逆の結論を示している。

一方、Fig. 5 には、MORTIMER ら³⁷⁾ によって報告された各種炭化物と溶銅および溶融銅合金間の静滴接触角 θ を炭化物標準生成自由エネルギーに対して図示した。ただし、この銅合金中の添加元素はそれぞれの炭化物に対応して、炭化物構成金属を 1 at% 添加している。それによれば、 γ_s が小さい安定な炭化物 HfC, ZrC, TiC は銅に対して大きな接触角をとるが、Cr₃C₂, WC のような比較的安定性に劣る炭化物は低い値となり、良好な濡れ性を示している。またこのような関係は RAMQVIST³⁸⁾ も求めている。つまり、上記二つの結果は、 $\theta < 90^\circ$ の条件、 $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ を満足するように、大きな γ_{SV} を示す炭化物では、小さな θ の値となっている。

次に、固液間結合による γ_{SL} の低下に関する経時変

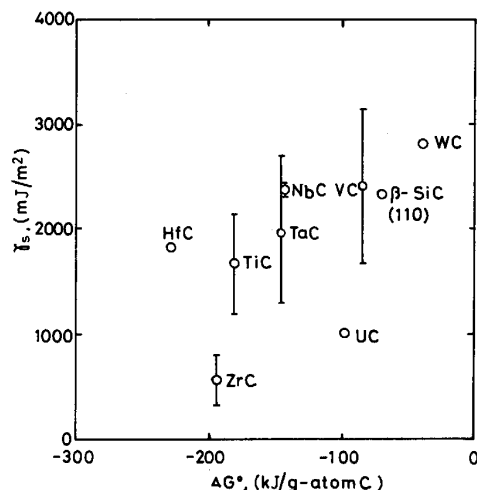


Fig. 4. Relationship between solid surface energy of carbide and standard free energy of carbide formation.

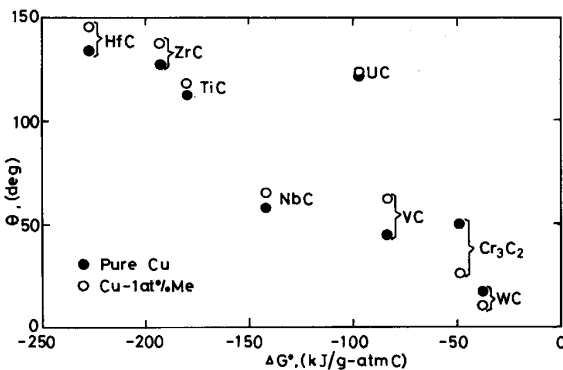


Fig. 5. Relationship between contact angles of copper or copper alloy on the carbide substrate and standard free energy of carbide formation.

化をも反映する浸漬被覆法による SiC、黒鉛/溶融アルミニウム間界面挙動について述べる³⁹⁾⁴⁰⁾。一般に SiC あるいは黒鉛を溶融した Al あるいは Al 合金中に浸漬すると、ある時間経過後 (これを誘導期 τ と定義する) から急激に金属が付着し始め、全面被覆へと向かう。また、この過程は

$$\ln [1/(1-\alpha)] = k_0 (t-\tau)^2 \dots\dots\dots (3)$$

によって整理することができた。ただし、 α : 金属被覆率、 k_0 : 速度定数、 t : 時間とする。ここで、測定結果に (3) 式を適用すると、得られた k_0 はアルミニウム中炭素に関して推定した相互作用活量母係数 $\epsilon_{C(Al)}^i$ の低下、つまりアルミニウム中の炭素溶解度の上昇により大きくなり、また、誘導期 τ は短縮され、濡れ性が向上することが明らかとなった。またこの関係は黒鉛/Al 間でも同様に成立した。さらに、 k_0 に対する温度の影響から求めた活性化エネルギーは、いずれも合金系による差異が小さいうえに、SiC/Al 系の Fig. 6、黒鉛/Al 系の Fig. 7 に示すように、それぞれ Si-C 結合エネルギー 327

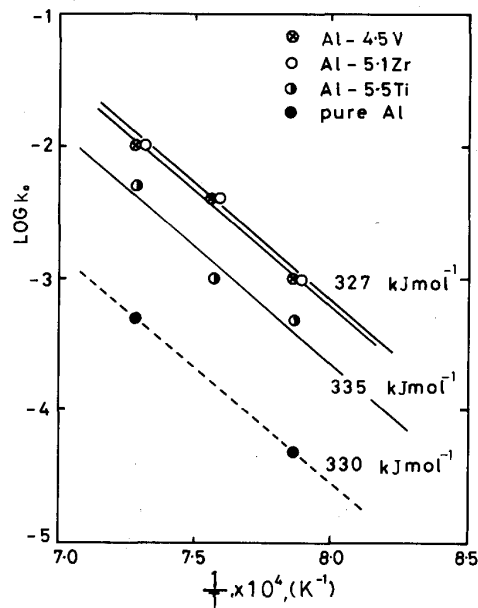


Fig. 6. Activation energy for wetting between SiC substrate and aluminum or aluminum alloys.

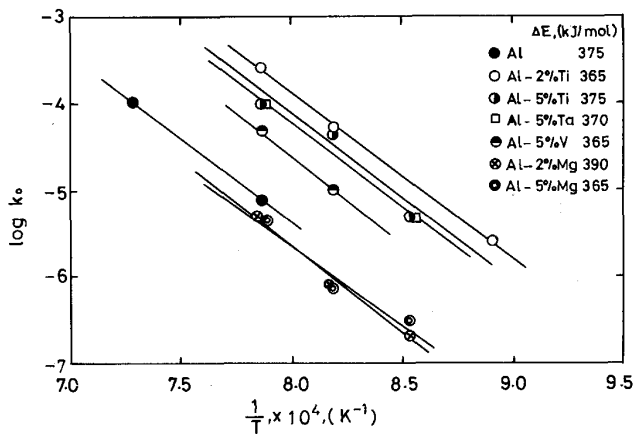
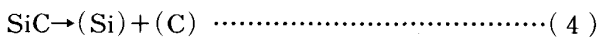


Fig. 7. Activation energy for wetting between graphite substrate and aluminum or aluminum alloys.

$\text{kJ/mol}^{42)}$ あるいは C-C 単結合エネルギー $348 \text{ kJ/mol}^{43)}$ にかなり近い値となっている。以上の結果から、SiC、黒鉛の濡れ過程はそれらの分解過程に支配されていると推定した。したがって、SiC を例にとると、熔融アルミニウム中の炭素溶解度の上昇は SiC の分解反応、



つまり、(4)式の右方向への進行を促進させ、SiC 表面での活性な新生面露出を顕著にする。換言すれば、この分解反応は SiC 表面での合金元素あるいは Al の吸着、結合に適した活性 Site の形成に寄与し、またそれら原子が SiC 表面に吸着、結合すれば γ_{SL} は低下して、結局濡れ性向上へと進むことになる。

以上のモデルを $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 合金系に当てはめると、

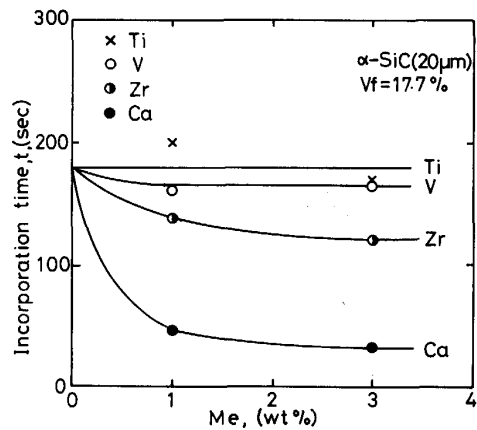


Fig. 8. Effect of alloying elements on the incorporation time of α -SiC particles into liquid aluminum at 900°C .

溶鉄中酸素の活量係数を低下させる元素、すなわち相互作用活量助係数 e_0^i を低下させる Ca, Ce, La はアルミニウム中においても酸素溶解度を上昇させて Al_2O_3 の分解溶解反応を促進し、活性面露出、特定成分の Al_2O_3 への吸着・結合による γ_{SL} の低下という過程を経て濡れ性を向上させることになる。

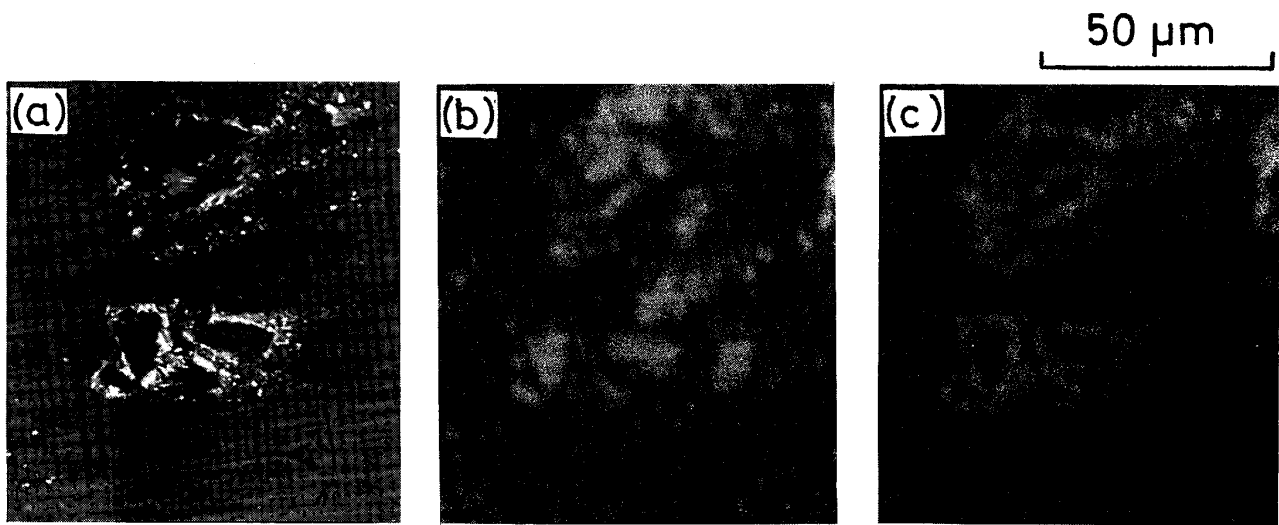
4. 炭化物粒子分散強化型アルミニウム 複合材料における界面現象

第3章で述べた結果を参考にして粒子分散強化型複合材料を製造し、界面現象を解析した^{2)~7)}。製造方法は、まず 60 g の Al あるいは Al 合金を MgO のつぼ中、アルゴン雰囲気下にて溶解し、予熱した一定量の炭化物粒子を溶湯上に全量を一度に添加し、 Al_2O_3 棒にて手動攪拌する簡単な溶湯攪拌法を用いた。この研究では、添加粒子が溶湯表面あるいはつぼ底近辺になくなることを肉眼あるいは手の感触で確認した時点を目入時間とし、これを尺度にして合金元素の影響を求めた。なお、この方法による粒子混入時間は $\pm 10\%$ の誤差範囲にほぼ留めることができた。

4.1 SiC/Al 系

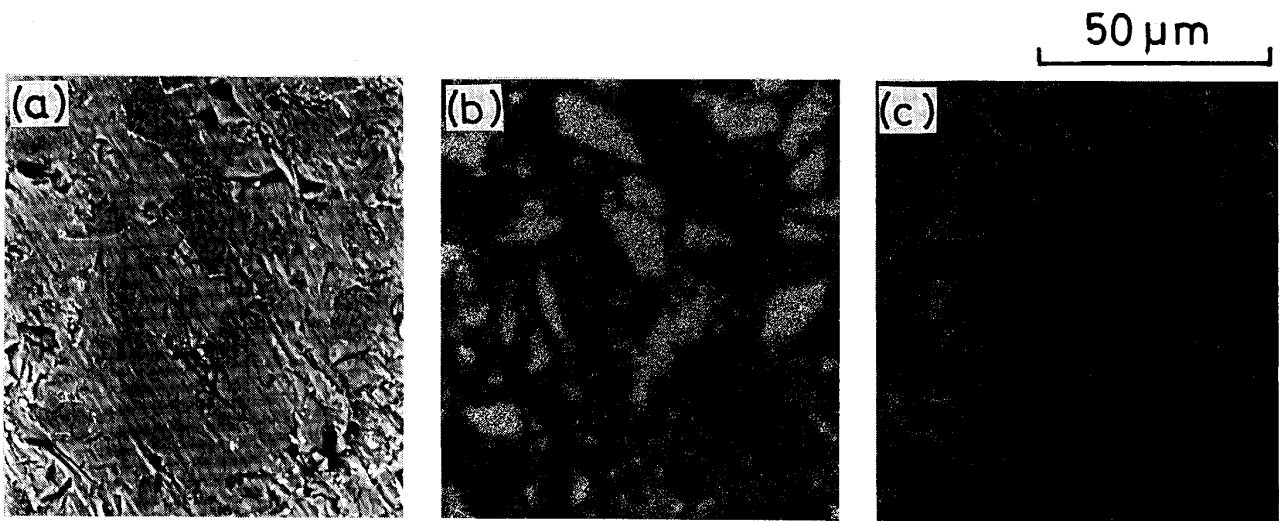
まず、高融点金属をも含む Al 合金への α -SiC 粒子 (粒子配合率 $V_f = 17.7\%$) の分散挙動を測定するために、高温の 1173 K において粒子混入時間を求めた²⁾³⁾。その結果、Fig. 8 に示すように、高温においては α -SiC 自身が Al 溶湯中に混入しやすいために、Ti, V はほとんど効果を示さず、Zr により混入時間がやや短縮された。しかしながら、Ca は混入時間を著しく短くした。この Ca に関する結果は濡れ性測定において考察したアルミニウム中の炭素溶解度の観点からは説明できない。それは Ca が炭素溶解度をむしろ低下させると考えられることによる。

一方、粒子分散後の試料について EPMA 観察を行っ



(a) SEM (b) Silicon image (c) Zirconium image

Photo. 1. α -SiC particles dispersed in Al-3%Zr alloy.



(a) SEM (b) Silicon image (c) Titanium image

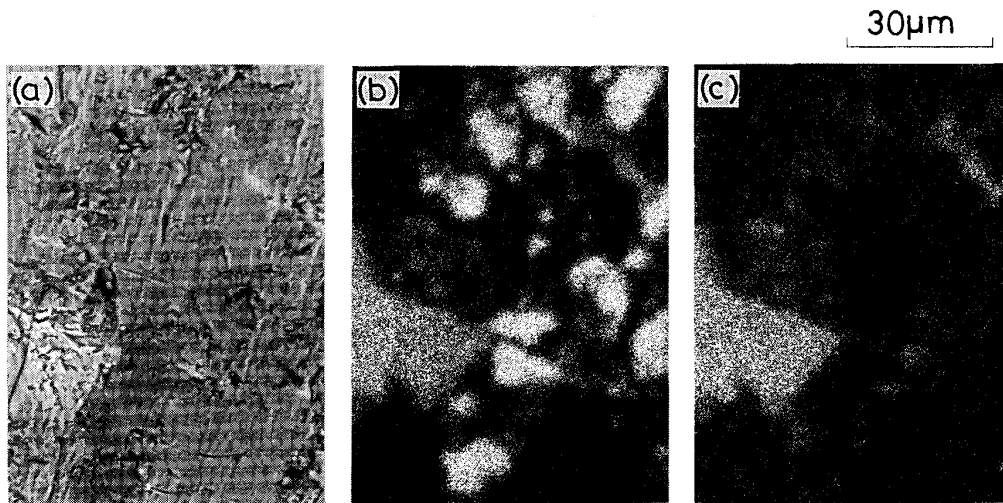
Photo. 2. α -SiC particles dispersed in Al-3%Ti alloy.

た結果, Photo. 1 の Zr イメージ像 (c) あるいは Photo. 2 の Ti イメージ像 (c) に示すように, Ti あるいは Zr は SiC 粒子を取り囲む形で濃縮層を形成している. これは, 先に行った浸漬被覆法による濡れ性実験と同様であり, Zr あるいは Ti は SiC 表面の分解溶解に寄与するのみならず, その後の吸着・結合によって γ_{SL} の低下にも効果を発揮しているようである. しかしながら, Al-Ca 系合金をマトリックスとする場合には, Photo. 3(b), (c) の Si および Ca イメージ像から明らかかなように, Ca 濃縮層が粒子の存在位置とは無関係に Si イメージ像と重なりあって存在している. この濃縮層は Ca-silicide であり, Ca は(4)式の分解 (Si) と反応して(4)式の右方向への速度を大きくし, 濡れ性を向上させ粒子混入速度を大きくすると考えられる. ただし, この場合には, Al の表面張力が Ca により著しく

低下することから, Ca の固液界面への吸着が γ_{SL} の低下に寄与することになると思われる⁴⁴⁾.

また, SiC 混入時間に及ぼす Pb, Bi, Mg, Li の影響を測定した結果を Fig. 9 に示す. 図より Pb および Bi はわずか 0.5% の低濃度においても SiC 粒子の混入を著しく妨害し, 1% では SiC 粒子混入が困難になった⁵⁾. 他方, Mg および Li は SiC 粒子混入時間を著しく短縮している.

ところで, Pb, Bi, Mg, Li は Ca と同様にいずれも Al 中では表面活性元素である⁴⁴⁾. このうち Pb, Bi, Mg について(2)式の GIBBS の吸着式に基づいて表面過剰濃度 Γ を求めると, Fig. 10 に示すように, Pb, Bi の値は低濃度で著しく大きくなり, Pb を例にとると, 融点における固体鉛の (110) 面原子密度に近づくことが明らかである. つまり表面はほとんど Pb あるいは



(a) COMPO (b) Silicon image (c) Calcium image

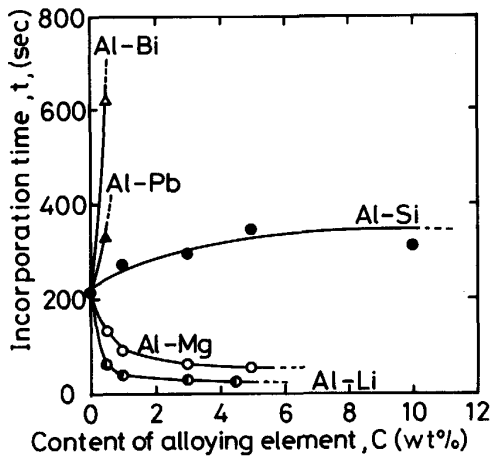
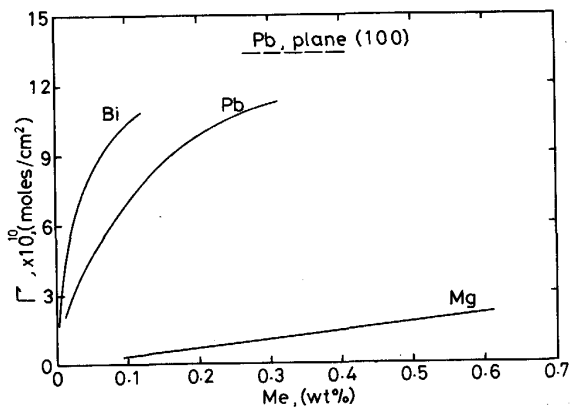
Photo. 3. α -SiC particles dispersed in Al-3%Ca alloy.Fig. 9. Effect of alloying elements on the incorporation time of α -SiC particles into liquid aluminum at 750°C.

Fig. 10. Excess surface concentrations of magnesium, lead bismuth in liquid aluminum, calculated using the data by G. LANG at 700°C.

Bi 原子で被覆されている。したがって、他の多くの系がそうであるように、Pb, Bi は固液界面に吸着し、SiC と溶湯との結合を妨害して、むしろ γ_{SL} を大きくしていることが推定される。しかしながら、このような Pb あるいは Bi ではあるが、TiC/Al 系あるいは ZrC/Al 系では、逆にそれら粒子の混入時間を短縮する働きすら示し、対応する粒子種によって親和力が異なるために、粒子分散に対する効果も相違する点が注目される。

一方、Mg を含む系においては Photo. 4 に示すように、Mg イメージ像 (c) が Si イメージ像 (b) と粒子以外の部分で重なっている。これは Mg-silicide であり、Al-Ca 系と同様に粒子の存在位置とは無関係に独立に析出している。なお、この場合にも、表面活性な Mg が固液界面に吸着し、 γ_{SL} を低下していると思われる。

このほか Al-Li 系においても、粒子混入時間が純アルミニウムよりも著しく短いにもかかわらず、金属間化合物が見られた。しかも、それは純アルミニウムへの SiC 分散では認められない析出物である。そこで、Al-3%Li 系での析出物について EPMA の波長分散法で分析した結果、43% Al, 46% Si, 合計 89% となり、一方マトリックスは 97% Al であり、マトリックスでの残量が配合量とおりの 3% Li と一致するので、析出物は Al-Si-Li 系であり、約 11% の Li 含有量が推定できた。

いずれにしても、表面活性な 4 元素はいずれも固液界面に吸着すると考えられるが、Pb, Bi は SiC あるいはこれから分解生成した (Si), (C) に対する親和力が小さいために、また Mg, Li は親和力が反対に大きいため粒子混入時間、および γ_{SL} に関しては全く逆に作用することになる。なお、SiC 粒子混入時間に対する Si 添加は、Si が (4) 式の分解反応を抑制する形になる



(a) SEM (b) Silicon image (c) Magnesium image
 Photo. 4. α -SiC particles dispersed in Al-5%Mg alloy.

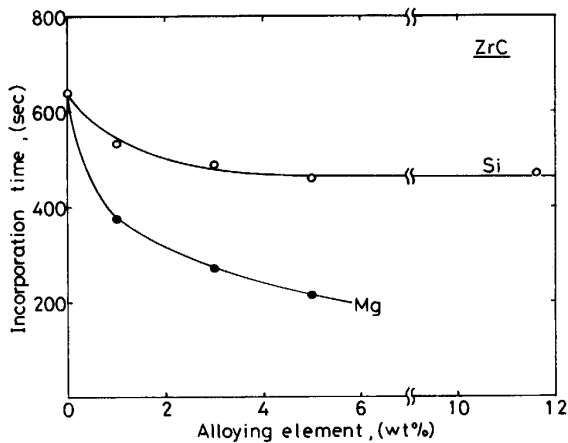


Fig. 11. Effects of silicon and magnesium on the incorporation time of ZrC particles into liquid aluminum at 750°C.

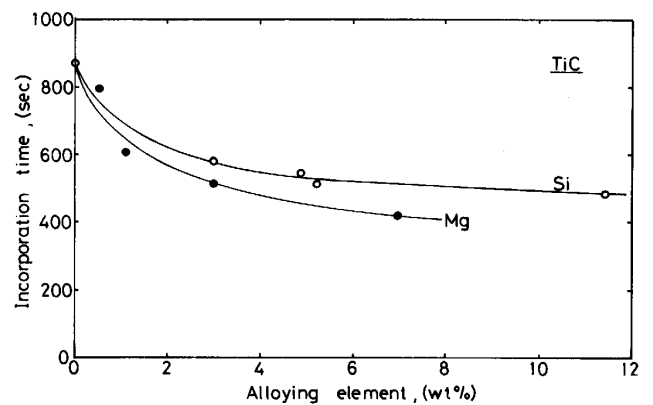
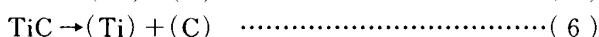
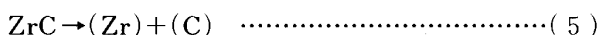


Fig. 12. Effects of silicon and magnesium on the incorporation time of TiC particles into liquid aluminum at 750°C.

ので、結果的に混入時間を長くする。

4.2 ZrC および TiC 粒子/Al 系

ZrC あるいは TiC 粒子のアルミニウム溶湯への混入時間は Fig. 11 あるいは Fig. 12 に示すように、Si あるいは Mg の添加により短くなる。ここで ZrC/Al-Si 系および TiC/Al-Si 系試料について EPMA の COMPO 像を見ると、Photo. 5(a), (b) に示すように、灰色の金属間化合物①(後に Zr あるいは Ti の Silicide と判明。)が強化粒子の存在とは独立に析出し、場合によっては白色の粒子②がむしろ析出物に取り込まれている。いずれにしても、アルミニウム溶湯への Si 添加に関しては、SiC 粒子の場合と逆の効果を生じている。すなわち、ZrC および TiC 分散過程では分解反応は



であり、この速度は生じた (Zr) あるいは (Ti) と添

加 Si 間の結合、あるいは Silicide 形式によって加速され、結果的には粒子混入速度が短縮される。このとき γ_{SL} の低下は Al-Zr 間あるいは Al-Ti 間結合に負うところが大きいと思われる。

一方、Photo. 6(a), (b) はそれぞれ ZrC/Al-Mg および TiC/Al-Mg 系の COMPO 像である。いずれも灰色の金属間化合物①が白色の ZrC あるいは TiC 粒子②とは独立に、しかも大きな粒子として存在している。またこの化合物について Mg イメージ像をとったところ、この化合物は Mg を含まず、Al-Zr あるいは Al-Ti 系化合物であることが明らかとなった。すなわち、Mg 自らは金属間化合物に入らないが、粒子表面に吸着して γ_{SL} を低下し、固液間の濡れ性を向上させて粒子分解反応を促進し、結果的に化合物形成を助長する働きをしている。

4.3 固液間反応からみた粒子の化学的安定性

粒子の化学的安定性は粒子が置かれる条件によって大

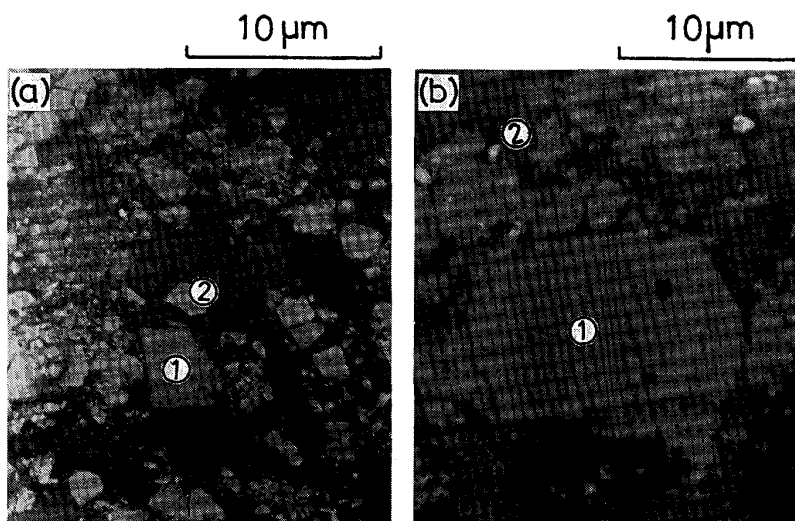


Photo. 5. COMPO photograph showing (a) gray intermetallic compounds ① and white ZrC particles ② in Al-11.6%Si alloy, and (b) gray intermetallic compounds ① and white TiC particles ② in Al-5.2%Si alloy.

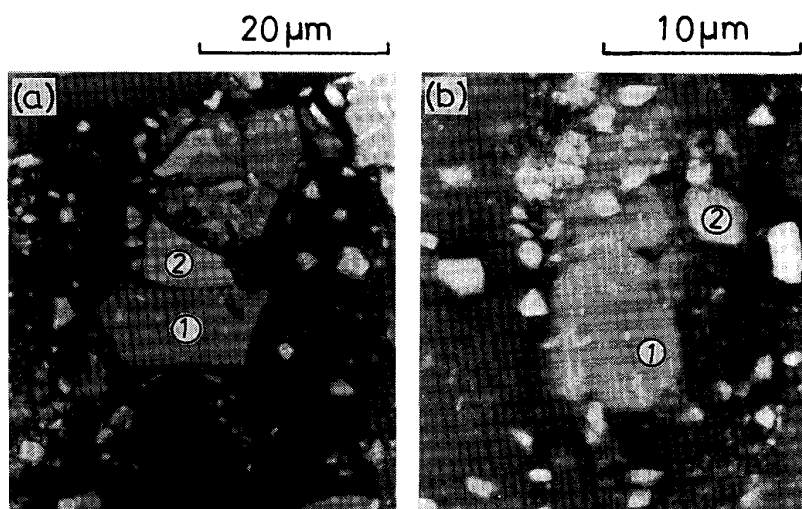


Photo. 6. COMPO photograph showing (a) gray intermetallic compounds ① and white ZrC particles ② in Al-3%Mg alloy, and (b) gray intermetallic compounds ① and white TiC particles ② in Al-5%Mg alloy.

大きく影響を受ける。単純に炭化物標準生成自由エネルギー ΔG° の観点からは、TiC, ZrC は SiC, Al_4C_3 に比較して安定である。また、これら TiC, ZrC を Al 溶湯中に分散しても、ある程度分解すれば Al_4C_3 の形成もなく、例えば TiC に関して言えば、観念的概略図 Fig. 13(a) に示すように、(6) 式の平衡関係に応じて分解停止になるはずである。しかしながら、実際に検出していないので少量と思われるが、解離 Ti は Ti-Al 系化合物を形成して、Ti の消費ひいては TiC 分解が継続して進行していることが考えられる。

一方、SiC の標準生成自由エネルギーは Al_4C_3 に近いために、SiC から解離した炭素は Al と反応して Al_4C_3 を形成しやすく、観念図としては Fig. 13(b) が考えられる。つまり Al 中の Si 濃度が低いときには、 Al_4C_3 形成によって SiC の分解反応は停止しないことになる。一方、(4) 式の左方向への反応が系外で生じないならば Si 濃度を上昇し、ある濃度に達すると、SiC 分解は停止すると見込まれる。このように純 Al に関し

ては TiC あるいは ZrC 粒子分散が SiC よりも優れていると考えられる。しかしながら、溶湯中に合金元素を添加すると、このような挙動は必ずしも成立するとは限らない。

いま、各元素の複数種の Silicide のうち標準生成自由エネルギーが最も負に大きなものを 1 種類選び図示すると、Fig. 14 に示すように、Nb, Zr, Ti, V, Ta, Ca などが Silicide を形成しやすい。また、この図中に $Si + C = SiC$ の関係を破線で挿入した場合、この破線より下に位置する元素は $SiC + mMe = Me_mSi + C$ の直接反応を通して Me_mSi なる Silicide を容易に形成できることが明らかである。この点からすると、高温では Mg は $SiC + 2Mg = Mg_2Si + C$ による Silicide 形成は難しいと考えられる。しかしながら、実際には(4)式の分解反応が Al 溶湯中で急激に生ずるために、分解 Si と Mg とは容易に結合し、Silicide を形成する。

また、TiC と Si あるいは SiC と Ti 間反応による Ti-silicide に関する標準生成自由エネルギーをみると、

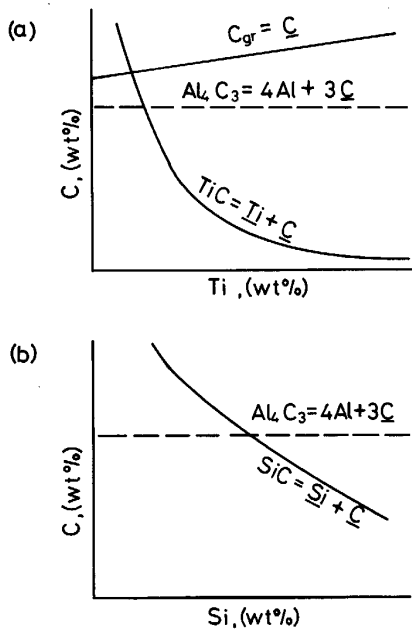


Fig. 13. Ideal relationships between carbon and titanium contents equilibrated with TiC (a), and between carbon and silicon contents equilibrated with SiC (b) in liquid aluminum.

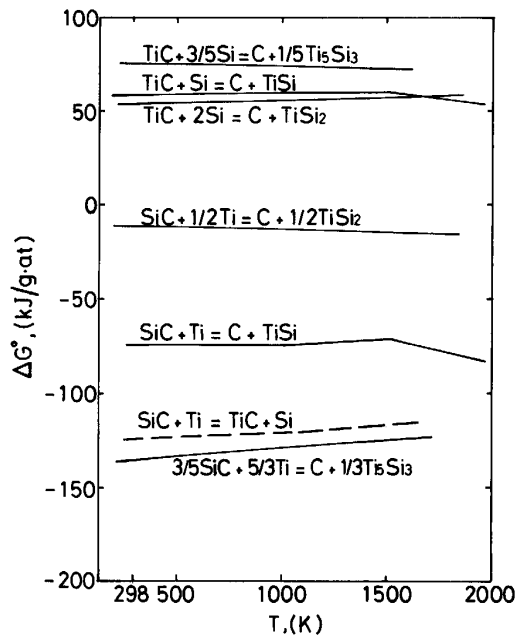


Fig. 15. Standard free energy of titanium silicide formation.

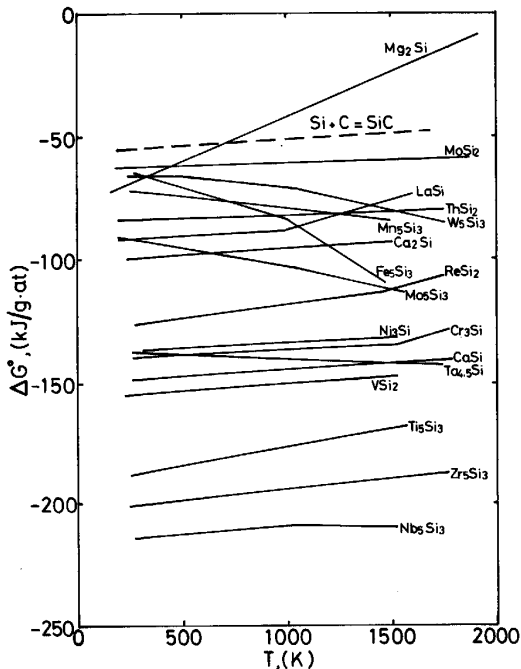


Fig. 14. Standard free energy of silicide formation.

Fig. 15 に示すように TiC と Si 間反応は難しく思われるが、この場合にも Al 溶湯中での(6)式の分解反応が容易に生じ、Silicide 形成がなされている。

一方、SiC と Ti 間反応では Ti_5Si_3 が炭化物の TiC

よりも形成されやすいが、Photo. 2 に見られるように、Ti は SiC 粒子を取り囲んでいるので、TiC 形成の可能性も推定できる。したがって、SiC/Ti 系複合材料界面と同様に、 Ti_5Si_3 と TiC の共晶組織が形成されると思われる⁴⁵⁾。なお、ZrC と SiC あるいは SiC と Zr 間においても同様な関係が成立している。ただし、いずれの場合にも、特徴的なことは、 ΔG° が負のときは反応生成物は粒子を取り囲み、正の場合には Al 溶湯中の ZrC あるいは TiC がまず分解し、粒子存在位置には無関係に化合物が析出していることである。

4.4 粒子の均一分散性

粒子が液相中で均一に分散するかどうかは、粒子/マトリックス界面エネルギー γ_{SL} の値がいかにか低下しているかに関係する。したがって、この γ_{SL} の値が十分低下していない場合には、粒子は互いに安定化しようと凝集してクラスターを形成する。例えば、鋼の Al 脱酸時に形成されるアルミナはクラスターとなるが、これは、Fig. 1 の Al_2O_3/Cu 系からみて明らかなように、脱酸による低酸素のために Al_2O_3 /溶鋼界面エネルギー γ_{SL} が高いことによる典型的な例である。

一方、Al 溶湯中における SiC の分散挙動を見ると、SiC は ZrC, TiC に比較してクラスター状になりやすい傾向を示す。これは、SiC/溶融アルミニウム間の濡れ性が悪く、その間での γ_{SL} が十分低下していないことの現れと考えられる。この点、ZrC あるいは TiC は Al 溶湯中では良好な均一分散性を示し、クラスター状になりにくい。これは Fig. 5 の炭化物/溶銅系と異なり、 γ_{SL} が十分低下し、良好な濡れ性を示すことによる。

また、このように良好な均一分散性を示す組合せ系が

存在することは重要なことである。なぜなら、粒子が溶湯中でクラスター状にならないということは製造した複合材料の粘度が低いことを表し、簡便な溶湯攪拌法によって複合材料を製造後、単純な鋳造によって成形できるという経済性が極めて高いプロセスを開発できるからである。

5. お わ り に

セラミックス/溶融金属間の界面現象の把握は複合材料製造に限らず、多くのプロセスで重要な因子である。本解説でとりあげた粒子分散強化型複合材料について言えば、結局粒子の均一分散性は界面での濡れ性の良否によって決定される。さらにその中でも、固液界面エネルギー γ_{SL} の値は、粒子混入という事象には良好な濡れ性の条件、 $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ を満足することで一応こと足りるが、均一分散性にとっては γ_{SL} が十分小さいことが必要になる。一方、この γ_{SL} の値は、強化材/マトリックスの組合せによってある程度決定され、ここに添加元素の効果が加わることになる。

いずれにしても、溶湯攪拌法によるプロセス簡素化の基本事項から、添加元素の効果をとりあげると、その添加元素は粒子表面層を液相に溶解して濡れ性を向上し、粒子を液相内に移行させるのみでは十分でなく、粒子の均一分散のために粒子表面に吸着して γ_{SL} を低下させる成分であることが重要である。

なお最後に、本解説テーマを扱うに当たって、鉄冶金に関する基本的知見が非常に有効であったことを付記し、また本解説が何かの参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 複合材料と界面 (久保輝一郎, 小石真純, 角田光雄監修) (1986), p. 137, p. 217 [総合技術出版]
- 2) 長 隆郎, 海老原次郎, 沖 猛雄: 軽金属, **38** (1988), p. 600
- 3) T. CHOH: Proc. Korea-Japan Metal Sympo. Composite Mater. (1988年11月), p. 169
- 4) 長 隆郎, 海老原次郎, 沖 猛雄: 軽金属, **39** (1989), p. 356
- 5) 小橋 真, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 76
- 6) 小橋 真, 長 隆郎: 軽金属学会第77回講演概要 (1989), p. 15
- 7) 原田雅基, 長 隆郎: 軽金属学会第77回講演概要 (1989), p. 17
- 8) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会会報, **28** (1989), p. 285
- 9) D. A. MORTIMER and M. NICHOLAS: J. Mater. Sci., **5** (1970), p. 149
- 10) C. MARUMO and J. A. PASK: J. Mater. Sci., **12** (1977), p. 223
- 11) J. A. CHAMPION, B. J. KEENE and J. M. SILLWOOD: J. Mater. Sci., **4** (1969), p. 39
- 12) W. KÖHLER: Aluminium, **51** (1975), p. 443
- 13) J. J. BRENNAN and J. A. PASK: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), p. 569
- 14) C. R. MANNING, Jr. and T. B. GURGANUS: J. Am. Ceram. Soc., **52** (1969), p. 115
- 15) 森 信幸, 空野博明, 北原 晃, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 1132
- 16) D. M. GODDARD: J. Mater. Sci., **13** (1978), p. 1841
- 17) 森田幹郎, 馬場英一: 日本金属学会誌, **37** (1973), p. 315
- 18) 小原嗣朗, 武藤範雄: 第7回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1977), p. 78
- 19) 見村邦彦, 奥野 攻, 三浦維四: 日本金属学会誌, **38** (1974), p. 757
- 20) F. M. AMATEAU: J. Compo. Mat., **10** (1976), p. 279
- 21) 小原嗣朗, 武藤範雄, 今西良文: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 589
- 22) 正藤和雄: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 131
- 23) 小原嗣朗, 武藤範雄: 第9回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1979), p. 59
- 24) A. MIYASE and K. PIEKARSKI: J. Mater. Sci., **16** (1981), p. 251
- 25) 門間改三, 須藤 一: 日本金属学会誌, **24** (1960), p. 377
- 26) 森田善一郎, 笠間昭夫: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 787
- 27) T. E. OBRIEN and C. D. CHAKLADER: J. Am. Ceram. Soc., **57** (1974), p. 329
- 28) B. GALLOIS and C. H. P. LUPIS: Metall. Trans. B, **12** (1981), p. 549
- 29) A. C. D. CHAKLADER, A. M. ARMSTRONG and S. K. MISRA: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), p. 630
- 30) B. C. ALLEN and W. D. KINGERY: Trans. AIME, **215** (1959), p. 30
- 31) C. R. KURKJIAN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., **60** (1956), p. 961
- 32) M. G. NICHOLAS, T. M. VALENTINE and M. J. WAITE: J. Mater. Sci., **15** (1980), p. 2197
- 33) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会誌, **51** (1987), p. 1209
- 34) I. BARIN and O. KNACK: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 218, p. 395 [Springer-Verlag]
- 35) D. T. LIVEY and P. MURRAY: J. Am. Ceram. Soc., **39** (1956), p. 363
- 36) S. H. OVERBURY, P. A. BERTRAND and G. A. SOMORJAI: Chem. Rev., **75** (1975), p. 547
- 37) D. A. MORTIMER and M. NICHOLAS: J. Mater. Sci., **8** (1973), p. 640
- 38) L. RAMQVIST: Jernkont. Ann., **153** (1969), p. 159
- 39) T. CHOH and T. OKI: Mater. Sci. Tech., **3** (1987), p. 378
- 40) T. CHOH, R. KAMMEL and T. OKI: Z. Metallkde, **78** (1987), p. 286
- 41) H. SCHENCK and M. G. FROBERG: In the Chipman Conference, ed. by J. F. ELLIOTT and T. R. MEADOWCROFT (1965), p. 95 [Cambridge Mass. M. I. T. Press]
- 42) A. KELLY: Strong Solids (1966), p. 201 [Oxford University Press]
- 43) L. Pauling, 小泉正夫訳: 化学結合論 (1960), p. 80 [共立出版]
- 44) G. LANG: Aluminium, **50** (1974), p. 731
- 45) P. MARTINEAU, R. PAILLER, M. LAHAYE and R. NASLAIN: J. Mater. Sci., **19** (1984), p. 2749