

# 博士論文（要約）

## 固液反応を利用した 金属間化合物形成機構の解明

木庭 正貴

材料や構造体の高強度化や高機能化を目的として、様々な分野において用途に応じた材料の複合化が試みられている。特に、異種金属同士を接合・複合化することによって高機能化を図る研究は数多く存在し、その実用化と問題点について検討がなされてきた。このような異種金属同士の複合化において、特に問題になるのが金属間化合物の存在である。一般に金属間化合物は脆性であり、異種金属同士の界面に形成されることで、材料特性の劣化に繋がると考えられている。このような金属間化合物は、厚くなることで界面強度が著しく低下することが報告されている。そのため、様々な研究で金属間化合物の成長の抑制や比較的靱性の高い組成のものを優先的に形成させることなどが試みられている。

我々の研究室では、液相を利用して異種金属同士の接合を図る反応型 TLP(Transient Liquid Phase)接合法を考案し、液相中に微量溶解した Al を鋼と反応させることで、母材間に微細かつ均一な Fe-Al 系金属間化合物を形成可能であることを示した。これにより鋼/Mg 合金という極めて接合の難しい母材同士の複合化に成功し、高い接合強度を達成することができたが、その接合過程における化合物の形成メカニズムについての検討は不十分であり、微細かつ均一な化合物の形成に要求される条件の明確化が課題である。

そこで本研究では、鋼/液相界面での Fe-Al 系金属間化合物形成機構を明らかにするため、Fe と不活性である Mg を Ag、Zn と共晶反応させることでできる低融点合金を溶媒として使用し、液相中の Al 濃度をコントロールすることを考えた。このような低 Al 活量の化合物形成過程について検討を行うことによって、化合物形成プロセスの明確化を図ると共に、化合物の核生成や成長速度といった化合物形成の kinetics を明らかにすることを本研究の目的とした。

第二章では、液相組成や温度といった条件が化合物形成に与える影響について検討を行うと共に、固液界面における化合物形成プロセスの明確化を目指した。その結果、液相中の Al 濃度や保持温度によって、形成される化合物相の最終組織が制御できることが示唆され、液相中の Al 濃度が低く、浸漬温度が高い程 Fe-rich な化合物である FeAl(及び Fe<sub>3</sub>Al)が、液相中の Al 濃度が高く、浸漬温度が低い程 Al-rich な化合物である Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> が優先形成されることがわかった。また、その形成過程において、初期段階では単相の化合物相が界面を被覆するように核生成・成長していき、途中から初期化合物相と鋼界面から鋼方向に微細な化合物相が核生成・成長していくという組織形態の変化が観察された。この時、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 化合物相の成長速度はより高温で形成される FeAl 化合物相のそれよりも非常に速いことがわかれると共に、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 化合物相の成長速度は上記の組織形態の変化を境に成長速度が加速していることが明らかになった。この成長速度の変化は、鋼からの Fe 溶出による液相中の Al 活量の低下に起因していると考えられ、Fe 溶出が存在する反応初期において、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 化合物相の形成には、前駆相として FeAl が形成している可能性が示唆された。

第三章では、特に初期段階における化合物形成過程に注目することで、固液界面における化合物の生成機構を明らかにすることを目的とし、液相中の Al 濃度や、第三元素の影響について検討を行った。その結果、反応初期における化合物の核生成プロセスには以下の 3

つのパターンが考えられることがわかった。

Al 濃度が低く、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  形成の駆動力が十分でない場合には、安定相として FeAl が核生成する。(1mol%Al~2mol%Al)

一定以上の Al 濃度では、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  が安定相として形成されるが、鋼基盤に直接核生成することができず、初期相として前駆相 FeAl を形成、遷移することによって  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  が形成される。(2mol%Al~9mol%Al)

より高い Al 濃度においては、FeAl を介することなく、直接  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  が鋼上に核生成できるようになる。(10mol%Al~)

さらに、第三元素として Mn を添加することによって、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  化合物相の成長を抑制しながら、FeAl の形成のみを促進可能であることがわかった。そのため、極めて微量の Mn 添加であっても、前駆相である FeAl の形成が促進されることにより、固液界面における化合物相形成の潜伏期間を大幅に短くすると共に、化合物の界面均一性を向上可能であることが示唆された。

第四章では、成長速度の異なる二つのプロセスの内、後期段階における化合物形成過程について注目し、その律速過程と化合物成長挙動を明らかにすることを目的とし、検討を行った。後期段階における化合物形成は、Al の拡散にのみ律速しているわけではなく、Al と鋼の反応との複合律速を示すことを確認した。特に 500 以下の低温下においては、化合物の成長速度は反応律速を示すことが明らかとなった。また、その相関から化合物の反応成長の活性化エネルギーを導出し、高温下では拡散律速、低温下では反応律速を示すことを確認した。さらに、今回溶媒として使用した溶液の内、Mg-Zn 共晶溶液を使用した場合においては、Mg-Zn 共晶溶液から分離した Zn が化合物間の粒界に微小液相として偏在し、Al の高速拡散パスとして機能していることが示唆された。また、この液相パスは Mg-Ag 共晶溶液を使用した場合においては確認されておらず、これに起因して形成する化合物組織が大きく異なることが明らかになった。

本研究で行ってきた固液界面における Fe-Al 系金属間化合物の形成機構に関する検討から、これまで検討の少なかった化合物の核生成挙動に加え、サブ $\mu\text{m}$  から数 $\mu\text{m}$  オーダーでの化合物の成長プロセス及びその律速過程、組成の異なる化合物の生成条件境界などが明らかになった。これらの知見は、実用レベルでの微細かつ均一な化合物の形成を行う上で非常に重要であり、金属間化合物の形成を利用、あるいは抑制を目的とした研究に大きく寄与することが期待される。