特 集 号

解 説

軽量金属間化合物の反応焼結

渋江 和久*

Reactive sintering of light intermetallics

Kazuhisa SHIBUE*

1. はじめに

航空機や自動車分野において、それらの機器の軽量化・高性能化が一層進められるにつれて、これらの分野で使用される材料への要求特性も厳しくなっている。多くの場合、構造材料への要求性能はいかなる使用環境においても“より軽くより強く”である。このような要求に対して、たとえば、TiAl 金属間化合物は軽量で高温強度に優れており、構造用軽量材料として注目され、その基礎研究のみならず実用化研究も活発になされてきており^{1),2)}、航空機や自動車分野への適用が期待されている。

TiAl 等の金属間化合物の製造においても、従来の金属材料と同様に粉末冶金は重要なプロセスの一つである。粉末冶金は原料粉末の種類により二つに分類される。一つは、合金粉末を用いるプロセスであり、他方は元素粉末を用いるものである。後者の技術では、金属間化合物の生成自由エネルギーが負の場合、しばしば反応を伴い、反応焼結と呼ばれる。この場合、他の製造法でみられない特性が得られたり、形状付与性が容易であること等が報告されており³⁾、反応焼結法に関する研究・開発も活発になりつつある。そこで、本報では、軽量金属間化合物の反応焼結について、実用化が最も近いとされている TiAl を中心に解説する。

2. 燃 焼 合 成

発熱反応を利用した化合物の合成は、燃焼合成法 (Combustion Synthesis) として知られている。本法はセラミックスの安価な製造法として研究開発されてきた⁴⁾。燃焼合成されるセラミックスの熱力学特性を表 1 に示す。生成熱 ($\Delta H_{298\text{K}}^\circ$) は数十から数百 kJ/mol であり、断熱状態に到達しうる最高温度 (断熱温度; T_{ad}) は数千度となる⁵⁾。断熱温度が生成物の融点 T_m 以上と

表 1 燃焼合成される化合物の熱力学的諸特性⁵⁾

生成物	$-\Delta H_{298\text{K}}^\circ$ (kJ/mol)	T_m (K)	T_{ad} (K)	熱 量 (kJ/kg)
TiB ₂	293	3193	3193	4215
TiC	185	3343	3343	3089
SiC	69	2973	1775	1720
NbC	138	3753	2920	1314
Si ₃ N ₄	748	2100*	4670	8874
AlN	320	2600*	2900	11855
TiN	336	3220	5100	7016
NbN	235	2480	3480	2528
MoSi ₂	117	2300	1779	770
TiAl	75	1733	1557	1000
TiNi	67	1513	1420	628

*昇華分解

なる場合、生成物は溶解あるいは昇華分解することがある。このような多量の発熱を生じる系においては、その混合体の一部において反応が生じると反応熱により次々と反応が伝播していくことから、燃焼合成法は自己伝播高温合成法 (Self-Propagating High-Temperature Synthesis; SHS) とも呼ばれている。この合成反応を用いれば、構成元素の混合体から溶解工程を経ずにその化合物を生成できる。

一般に、金属間化合物の生成自由エネルギーは負であり、上記のセラミックスと同様に反応合成が可能とみられる。図 1 にアルミナイドの密度と生成熱とを示す。生成熱は前述のセラミックスと比べてひと桁小さい。TiAl はこの中で最も大きい生成熱 (−61 kJ/mol) を有し、その比熱を 800 J/(kg·K) とすれば、 $T_{\text{ad}}=1500\text{ K}$ となる。しかし、図 1 にみられるように他のアルミナイドは生成熱が TiAl より小さいことから、断熱温度が低いものと考えられる。これらの場合、合成前に素材を予熱

* 住友軽金属工業(株)技術研究所 (名古屋市)。Sumitomo Light Metal Inds., Ltd. Technical Research Labs. (Nagoya-shi, Aichi).

受理日: 平成 6 年 8 月 3 日

図1 アルミナイドの生成熱と密度

しておかないと、燃焼合成法の特徴である“反応の自己伝播”が困難となる。実際、TiAlにおいても、局所の加熱のみでは反応は伝播しないことがある（反応が鎮静する）。

3. 反応焼結

3.1 反応焼結とは

反応焼結（reaction sintering）は「2種類以上の成分粉末を焼結過程に反応させる焼結（焼結雰囲気と粉末を反応させる焼結を含む）」と定義される焼結技術であり⁶⁾、しばしば発熱を伴うことが知られている。燃焼合成法が、化合物の合成に主眼がおかれているのに対して、反応焼結では、化合物の合成よりバルク化技術を意識したものである。しかし、現状では、これらの区別は厳密にはなされていない。

図2にGermanによる反応焼結の模式図を示す⁷⁾。加熱とともに異種粉末の接触部において相互拡散が生じ、反応相が生成する。その後、さらに昇温されると、混合粉末を構成する元素が相互拡散し、液相が形成される温度（たとえば共晶温度）に至り、液相の出現とともに反応が急激に進行する。この液相は一時的な生成相であり、反応がさらに進むことにより最終生成相である化合物相が形成される。この場合、均一な反応相を形成するために、液相を発生させる必要がある。しかしながら、液相が発生するために、反応焼結では、一般に、ポアの形成とswellingが問題となる。これらは、特に、拡散速度が異なったり、生成熱が大きいときに著しく生じる。swellingが発生すると、寸法が変化したり、ミクロ組織が不均一になったりすることがある。このため、反応焼結では、反応を制御しswellingを抑制することが重要である。

また、拡散の立場から言えば⁸⁾、反応を伴う拡散は反応拡散であり、結晶構造の異なる二相が接している異相

図2 反応焼結の機構（模式図）⁷⁾ 図3 無加圧下での反応焼結におけるTi-Al中のポア量と焼結温度の関係¹⁵⁾

界面が拡散対のどちらかの端に向かって移動する場合には、どちらかの一方の相が成長し、他の相が食われることになり、相変態現象が存在する。また、拡散対の両側に存在する一次固溶体以外に中間相が生成する場合には、中間相形成のための核形成の問題があり、これらを含めて反応拡散と呼ばれている。この場合、Kirkendall効果に基づき、ポアが発生することがある。これは、Germanの示す反応焼結における液相の出現によらずとも、ポアが形成されることを示唆する。つまり、液相の存在の有無にかかわらず、反応焼結ではポアは発生する。しかし、反応焼結は難加工材の製造技術として注目されており、ポアの発生と戦いながら種々の試みがなされてきている。

軽量金属間化合物の反応焼結は、TiAl^{13),9),10)}、AlNi¹¹⁾、Ti₅Si₃¹²⁾、MoSi₂¹³⁾、NiTi¹⁴⁾等で研究・開発されている。

3.2 ポアの抑制

3.1で述べたように、反応焼結ではポアの抑制は重要な課題の一つである。図3に無加圧下での反応焼結におけるTi-Al中のポア量と焼結温度との関係を示す¹⁵⁾。反応焼結において発生するポアを抑制するには、外圧を加えポアを押しつぶすことが考えられる。外圧の負荷方法としては、ホットプレスやHIP (Hot Isostatic Pressing) あるいは擬HIP¹⁰⁾等がある。このうち、HIP法では不活性雰囲気中で等方圧を容易に負荷できる。この場合、被処理物を封缶すれば、最も容易にポアを押しつぶすことができるが、複雑な形状に対応するためには封缶は煩雑

図4 真空中およびHIP中での反応焼結TiAlのポアの面積率¹⁶⁾

になるとともにコストの上昇を招く。そこで、非封缶でポアを抑制することが重要となる。ポアの発生は反応前の混合組織と密接に関係しており¹⁶⁾、混合組織が粗大な場合、反応で発生するポアも粗大でかつ外部に通じたオープンポアとなるために、HIPのガス圧ではポアを押しつぶすことができない。このためには、微細な混合組織を得ることが重要となる。これには、原料粉末を微細にすることや押出加工等の塑性加工を加えることが有効である。しかし、前者は酸素等の不純物元素量が増加する。一方、後者においては、チタンとアルミニウムの変形抵抗の差を小さくすることにより、組織はより微細となる。このためには、純アルミニウムではなくアルミニウム合金を用いることが有効である。図4に押出混合材とホットプレス混合材について、真空中あるいはHIP中（圧力の影響）で反応焼結した後のポアの面積率を示す¹⁶⁾。TiとAl-Mn合金の押出混合材をHIPしたものポアは最も少なく1%以下となっている。

3.3 形状付与

金属間化合物は難加工材料であり、これは実用化の阻害要因の一つである。最近の研究によれば、精密鑄造¹⁷⁾、恒温鍛造¹⁸⁾、恒温圧延¹⁹⁾や超塑性加工²⁰⁾等により複雑形状への成形や板材の成形が検討されている。しかし、金属間化合物の成形用の特殊な加工装置、狭い加工条件等が必要とされる。このような難加工材の形状付与技術として、反応焼結は注目される。図5に著者らが開発を進めている非封缶HIPを用いた反応焼結法を模式的に示す。本工程はアルミニウム合金の粉末押出法と類似している。急冷凝固アルミニウム粉末冶金では、その粉末の固化成形技術として粉末押出法が開発されている²¹⁾。こ

図5 非封缶HIPを用いた反応焼結法

図6 TiとAl-Mn合金の押出混合材のマイクロ組織
(a) 押出平行方向, (b) 押出垂直方向

の場合、耐熱性、耐摩耗性、高強度を得るために高濃度な合金系が開発され、それらに含まれるSi粒子あるいは化合物粒子の含有量は数十%にも達し、これらの合金は難加工アルミニウム合金である。しかしながら、粉末押出技術の開発により従来からのアルミニウム合金の加工装置を利用して形状付与が可能となっている。この技術をTi-Alの反応焼結に適用すれば、つまり、AlとTiの混合粉末をアルミニウム合金の粉末押出しと同様の塑性加工技術により形状付与できる。もちろん、所定の特性を得るためには、形状付与後、反応焼結しTiAlを合成する必要がある。図5の反応焼結法では、チタン粉末とアルミニウム粉末を出発原料とし、これらを混合（冷間圧縮）-脱気-熱間押出し工程により固化成形する。これらの工程は反応温度以下で実施されることにより、得られた押出材はあくまでもチタンとアルミニウムの混合材である。図6に押出混合材のマイクロ組織を示す。チタンおよびアルミニウムが押出方向に伸長した組織となっている。加工度が大きくなるにつれて、この組織は微細になる。また、TEMによる詳細な観察によれば、チタンとアルミニウムの界面にはわずかに反応層がみられる（図7）²²⁾。押出混合材の引張特性の温度依存性を図8に示す。常温においても十数%の破断伸びがあり、温度の

図7 TiとAl-Mn合金の押出混合材のTEM組織
(a) 明視野像, (b) Al_6Mn からの回折パターン, (c) 界面付近からの回折パターン

図8 押出混合材の引張特性の温度依存性
(最終組成: Ti-47.3 at%Al-1.7 at%Mn)

上昇とともに伸びは向上する。しかし、500°C付近で伸びが低下する。これはチタンとアルミニウムの反応が試験温度に保持中に進行していることに対応する。このように押出混合材は十分な延性を有することから、これらに鍛造等の塑性加工を加えることが可能である。図9に種々の形状の本法による試作例を示す。

3.4 組織制御

金属間化合物の機械的性質は金属材料と同様に組織の影響を受ける。このため、金属組織を制御することは、本材の実用化において重要であり、近年、この分野の研究が活発になっている。反応焼結においても、引張特性の改良を目的とした組織制御が試みられている。

図10にチタンとAl-7 mass%Mn合金の押出混合材を大気中で反応させ、直ちに水冷したものの断面写真を示す²²⁾。チタンのコア部が観察され、これは未反応部に対応する。しかし、アルミニウムのコア部は観察されず、アルミニウムはほぼ反応（あるいは拡散）している。このように反応が不十分な状態にあることは、その後の熱

図9 反応焼結法によるTiAlの試作例

図10 反応焼結直後の断面のEPMA観察結果
(Ti-47.3 at%Al-1.7 at%Mn)
(a) SE image, (b) Al- K_α , (c) Ti- K_α , (d) Mn- K_α

処理により組織を制御できることを示唆している（もし、自己伝播反応のみで平衡状態に達してしまうと、組織制御へ介入できない）。図11にTi-47.3 at%Al-1.7 at%Mnについて（本材をTi-Al二元系とみなす）、Ti-Al状態図の種々の領域において熱処理を施した後の組織を示す。 α 単相領域では、(a)に見られるように完全ラメラ組織を呈している。また、 $\alpha+\gamma$ の二相領域の場合、ラメラ粒（ $\alpha_2+\gamma$ ）と γ 粒duplex組織となる(b)。これらの組織は溶製材で得られるものと同様である。さらに、共析変態温度以下では、 α_2 粒と γ 粒の混合したdual組織となる(c)。

また、TiAlにおいても、組織を微細化することにより常温引張特性の向上を図ることが示唆されている²³⁾。反応焼結法においては組織の微細化はたとえば以下の手法により可能である。一つは、反応前の組織を微細にし、反応後の組織を微細にする方法である²⁴⁾。図12に反応前後の組織を示す。この場合、加工度（押出比）を高くすることにより、組織は微細になっている。他の方法

図11 熱処理温度と組織の関係

図12 反応前後のマイクロ組織と反応前の押出比の関係 (Ti-47.3 at%Al-1.7 at%Mn)

(a) 無添加 (b) 2%添加 100 μm
図13 反応焼結 TiAlMn の組織と TiB₂ 添加

は TiB₂ 等を添加することにより、反応あるいはその後の熱処理における結晶粒の成長を抑制するものである²⁵⁾。図13に TiB₂ 添加材と無添加材の組織を示す。前者では微細な完全ラメラ組織である。図14に反応焼結および溶製法 TiAl の常温引張特性を比較して示す。完全ラメラ組織である A, B, C および Y を比較すると、結晶粒径の減少とともに引張特性は向上しており、反応焼結材 (Y) が最も優れている。

また、Dual 組織は加工性が優れることが知られており²⁶⁾、溶製法では加工熱処理によりこの二相組織が得られている。一方、反応焼結では共析温度以下の熱処理のみで Dual 組織を得ることができる。田口らは²⁷⁾、擬 HIP 法を用いた反応焼結法で、加工性の高い Dual 組織を作製し、本組織の加工性およびその後の熱処理材の特性を調査した。その結果、反応焼結法は耐熱性を損なうことなく加工性を改善できるプロセスであることを明らかにした。

3.5 酸化特性

反応焼結法に基づく特性の向上例として TiAl の耐酸化性があげられる。TiAl は耐熱材料として期待されているものの、800°C を越えると著しく酸化するため、高温材料として利用するには、TiAl の耐酸化性の向上あるいは表面処理の開発が要求されている。図15に反応焼結および溶製法で得られた TiAl と SUH35 および Ni 合金の高温酸化特性を示す²⁸⁾。反応焼結材は溶製法のものに比較して著しく耐酸化性に優れており、Ni 合金よりもやや劣る程度である。図16に反応焼結および溶製 TiAl 材の酸化試験後の断面の組織を示す。反応焼結材では酸化皮膜は主に Al₂O₃ であり、この皮膜は緻密で、保護皮膜として働くものと考えられる。最近の研究では、反応焼結材において緻密な Al₂O₃ 皮膜が形成されるのは素材中に含まれている微量塩素が関係していることが明らかとなっている²⁹⁾。原料チタンには不純物元素として NaCl や MgCl₂ 等の塩化物が含まれている。しかし、溶製法においては、これらの塩化物は熔融時に気化し、材料中にはほとんど残存しない。このため、溶製法では TiAl 中に微量塩素を添加することは困難である。一方、反応焼結法では熔融過程を経ないため容易に材料中に塩素 (塩化物) を残存できる。このことから、微量塩素による耐酸化性の向上は反応焼結法独特の技術である。

3.6 複合化

金属間化合物においても、金属材料やセラミックスと同様に複合化による材料特性の改良が行われている。3.4の組織制御で述べた TiB₂ 添加によるラメラ組織の微細化ならびに強度向上もその一例である。

他の例として MoSi₂/SiC がある。MoSi₂ は高融点

図14 反応焼結および溶製法 TiAl の常温引張特性

	Designation	No.	Microstructure Type/ G.S.(μm)
Reactive sintered	Ti-43.4Al-1.6Mn	X	Duplex/ 70
	Ti-43.4Al-1.6Mn + 2wt%TiB ₂	Y	FL/ 50
	Ti-45Al-1.6Mn	Z	Duplex/ 80
Forged	Ti-47Al-1Cr-1V-2.5Nb (Y.W.Kim(1991)) ²⁴⁾	A	FL/ 1050
		B	FL/ 600
		C	FL/ 300
		D	NL/ 10-140
		E	Duplex/ 30
		F	Duplex/ 25
		G	NG/ 5-100

G.S.: grain size

FL: fully-lamellar NL: nearly-lamellar NG: near-gamma

Heat Treatment Conditions

A:	1370°C/2h/CC→900°C/8h/AC
B:	1360°C/1h/CC→900°C/24h/AC
C:	1350°C/1h/CC→1000°C/5h/AC
D:	1330°C/5h/CC→900°C/6h/AC
E:	1280°C/3h/CC→900°C/4h/AC
F:	1280°C/2h/CC→900°C/6h/AC
G:	1000°C/24h/AC

図15 TiAl, SUH35およびNi合金の高温酸化による質量変化

(2030°C), 低密度 (6.25 g/cm³) かつ酸化特性に優れている。しかし、破壊靱性が低く高温強度が不十分であると言われている³⁰⁾。破壊靱性については、SiC ウィスカと複合化することにより向上することが報告されている³¹⁾。そこで、D. E. Alman ら³²⁾は MoSi₂/SiC 複合材を Reactive Co-Synthesis を用いて作製した。彼らは、Mo, Si, C の元素粉末を用いて MoSi₂ と SiC の同時の反応合成を試み、MoSi₂/SiC の複合材を得ている。このように反応焼結は金属間化合物基複合材料の有望な製造プロセスの一つである。

4. おわりに

軽金属間化合物の反応焼結について、TiAl を中心に概説した。反応焼結 TiAl の耐酸化性のように、本プロセスに基づく優れた特性がみだされておられ、今後、ますます反応焼結技術が発展し、金属間化合物の実用に資することを期待する。なお、反応焼結と密接な関係のあるメカニカルアロイングについては割愛させていただいたが、この方面の研究・開発も活発になされてお注

目されよう。

参考文献

- 1) C. M. Austin and T. J. Kelly: Proc. of the First International Symposium on Structural Intermetallics, (1993), 143.
- 2) W. E. Dowling, Jr., J. E. Allison, L. R. Swank and A. M. Sherman: SAE paper 930620 (1993).
- 3) 渋江和久: 住友軽金属技報, 33 (1992), 98.
- 4) 宮本欽生, 小泉光恵: NIKKEI NEW MATERIALS, 1986年3月17日号.
- 5) 宮本欽生, 山田 修, 小田原修: 日本金属学会会報, 32 (1993), 845.
- 6) JIS ハンドブック非鉄, 日本規格協会, 763.
- 7) German: J. of Metals, 38 (1986), No. 8, 26.
- 8) 大西正己: 拡散の基礎と応用, 日本金属学会, (1984), 36.
- 9) 渋江和久, 金 睦淳, 熊谷正樹, 古山 努: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 9.
- 10) 新宮秀夫, 石原慶一: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 670.
- 11) W. G. Smarsly and M. Dahms: Proc. International Symposium on Intermetallic Compounds, JIM, (1991), 947.
- 12) S. B. Bhaduri, R. Radhakrishnan and Z. B. Qian: Scripta Met. et Mater., 29 (1993), 1089.
- 13) D. M. Sims, A. Bose and R. M. German: Progress in Powder Metallurgy, 43 (1987), 575.
- 14) 太田口稔, 海江田義也, 小黑信高, 志手秀司, 尾家 正: 日本金属学会誌, 54 (1990), 214.
- 15) G-X. Wang and M. Dahms: Met. Trans. 24A (1993), 1517.
- 16) 渋江和久: 住友軽金属技報, 32 (1991), 95.
- 17) 松田謙治, 錦織貞郎, 中川幸也: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 57.
- 18) 前田尚志, 岡田 稔: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 64.
- 19) 藤網宣之, 宮本淳之, 芦田喜郎, 森田章靖, 服部重夫: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 72.
- 20) 都築隆之: 第1回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集 (1990), 37.

図16 Ti-47.3 at%Al-1.7 at%Mn の高温酸化試験 (950°C × 24 h) 後の断面状況

- 21) たとえば, 渋谷和久: 軽金属, **39** (1989), 850.
- 22) K. Shibue, M. S. Kim and M. Kumagai: Proc. International Symposium on Intermetallic Compounds, JIM, (1991), 833.
- 23) Y-W. Kim: Proc. of the Seven Session Symposium on "Microstructure/Property Relationships in Titanium Alloys and Titanium Aluminides", TMS, (1990), 91.
- 24) 渋谷和久, 古山 努, 金 睦淳, 熊谷正樹: 粉体および粉末冶金, **41** (1994), 146.
- 25) 金 睦淳: 日本金属学会誌, **58** (1994), 819.
- 26) M. S. Kim, K. Shibue and M. Kumagai: Proc. International Symposium on Intermetallic Compounds, JIM, (1991), 959.
- 27) 田口功平, 綾田倫彦, 石原慶一, 新宮秀夫: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 72.
- 28) 熊谷正樹, 渋谷和久, 金 睦淳: 日本金属学会講演概要, 第109回大会 (1991), 323.
- 29) 熊谷正樹, 渋谷和久, 金 睦淳: 日本金属学会誌, **57** (1993), 721.
- 30) D. H. Carter and G. H. Hurley: J. Am. Ceram. Soc., **74**, C70 (1987).
- 31) R. M. Aiken, Jr: Ceram. Eng. Sci. Proc., **12** (1992), 1643.
- 32) D. E. Alman and N. S. Stoloff: Scripta Met. et Mater., **28** (1993), 1525.