研究論文

二段階燃焼合成法による TiAl–Ni₃Al 系金属間化合物の生成相と微視組織竹内 慎二¹, 平林 洋太郎², 日比野 敦²¹ 富山県立大学大学院工学研究科機械システム工学専攻, 〒 939-0398 射水市黒河 5180.² 富山県立大学工学部機械システム工学科, 〒 939-0398 射水市黒河 5180.Synthesized Phases and Microstructure of TiAl–Ni₃Al Composite Intermetallic Compounds by Two-Step Combustion SynthesisShinji TAKEUCHI¹, Yotaro HIRABAYASHI² and Atsushi HIBINO²¹Dept. of Mechanical System Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural Univ.,
5180 Kurokawa, Imizu 939-0398 Japan.² Dept. of Mechanical Engineering, Inst. of Technology, Toyama Prefectural Univ., 5180 Kurokawa, Imizu 939-0398 Japan.

Received October 25, 2013

ABSTRACT

In order to develop highly efficient intermetallic compound material, synthesis process of a multi-component system needs to be established. In this paper, two-step combustion synthesis process of Ti–Ni–Al ternary intermetallic compound was investigated. In the first step combustion synthesis, elemental Ti and Al powders were mixed, and a compact made from the Ti/Al mixed powder was reacted by combustion synthesis. The synthesized product was crushed by a mortar and a ball milling machine, and fine TiAl powder was prepared. In the second step combustion synthesis, the TiAl powder and elemental Ti, Ni and Al powders were mixed, and a compact made from the (TiAl) + (Ti+Ni+Al) mixed powder was reacted by combustion synthesis. For the products obtained, density measurement, microstructure observation, X-ray analysis, Vickers hardness test, and SEM–EDX analysis were performed.

By using the two-step combustion synthesis process, products of about 85–90 % density were able to be synthesized. The synthesized product was consisted of matrix phase and dispersed phase. The synthesized phases were ternary intermetallic compound such as Ti₂NiAl₃(τ_3), TiNi₂Al(τ_4), TiNiAl₂(τ_2), and the phases corresponded well with Ti–Ni–Al ternary phase diagram. It was confirmed that Ti–Ni–Al ternary intermetallic compound was able to be synthesized by the two-step combustion synthesis process.

KEY WORDS

combustion synthesis, reaction sintering, self propagating high temperature synthesis, Titanium–Nickel–Aluminum

1 緒 言

よく知られるように、金属間化合物は、既存の合金系材料には見られない特徴ある性質を示すことから、高温構造材¹⁻⁴⁾や形状記憶合金⁵⁾、水素吸蔵合金⁶⁾、磁性材料⁷⁾、超伝導材料⁸⁾、生体材料⁹⁾等、様々な応用が期待されている。しかし、金属間化合物を材料プロセスの観点から見ると、厄介な材料である。高融点で組成幅が狭く、構成元素の融点差や比重差、成分の揮発損失により溶製時に偏析を生じ易い。構成元素に活性元素も含まれ、坩堝、鋳型との反応やコンタミも問題となる。難加工性であり、形状附与のうえでも課題が残され、金属間化合物実用化のうえでは、その材料プロセスが重要である。

近年、金属間化合物の製造法として粉末冶金法が注目され、中でも燃焼合成法が検討されている¹⁰⁾。この方法の採用で化

合物が容易に合成でき、ニアネット部材が得られると期待される。著者らも、燃焼合成法により TiAl や Ni₃Al 金属間化合物の燃焼合成を試みた¹¹⁻¹⁴⁾。その結果、要素粉末から化合物が簡便に合成でき、その特性は溶製材にも匹敵することも分かった。しかし、金属間化合物の特性をより発揮させ、今後の発展を目指すためには、二元系化合物に留まらず、第三元素の添加^{15,16)}や、組織の複合化¹⁷⁾、三元系化合物^{2,7,9)}など、燃焼合成の多成分系への拡張が望まれる。

単に、要素粉末を出発物質として多成分系の燃焼合成を行うと、反応熱の過不足に伴って、合成体が融解したり、反応不良が生じ、限られた組成範囲でしか燃焼合成が出来ない場合もある¹⁸⁾。そこで、著者らは二段階燃焼合成法による Ti–Ni–Al 系金属間化合物の製造を試みている。二段階燃焼合成法とは、一段階目の燃焼合成で、まず TiAl や Ni₃Al 等の化合物粉

末を合成し, 二段階目では, 一段階目で得た化合物粉末にさらに要素粉末を加え, 目的化合物を得ようというものである。燃焼合成を二段階に分けることで, 燃焼合成の反応熱の過不足が制御でき, さらに, 一段階目の化合物合成と粉碎が行われることで, 燃焼合成で生じがちな中間化合物相の影響も軽減でき, 相や組織も安定化すると期待される。既報では, Ti-Ni-Al 三元系の $\text{TiNi}_2\text{Al}(\tau_4)$ 近傍で二段階燃焼合成法を試みた¹⁹⁾。一段階目の燃焼合成で TiAl 粉末を作製し, 二段階目では一段階目で得た TiAl 粉末に, (Ti+Ni+Al) 要素粉末を添加して燃焼合成させた。その結果, 結晶粒径約 $20\mu\text{m}$ をもち, ほぼ目的組成の $\text{TiNi}_2\text{Al}(\tau_4)$ 化合物が合成できた。本研究では, 二段階燃焼合成法によって多元系化合物を合成した場合の相や組織を調べる目的から, 従来よりも組成範囲を広げ, TiAl-Ni₃Al 線上の広い範囲において燃焼合成実験を試みた。

2 実験方法

2.1 一段階目 (TiAl 化合物粉末の作製)

二段階燃焼合成法の主要なプロセスは, 既報と同じである¹⁹⁾。原料粉末として, 平均粒径 $18\sim 19\mu\text{m}$ の Ti 粉末 (東邦チタニウム製), 平均粒径 $31\mu\text{m}$ の Ni 粉末 (福田金属箔工業製), 平均粒径 $1\mu\text{m}$ の Al 粉末 (東洋アルミニウム製) を使用した。まず, Ti と Al の粉末を乳鉢で調合し, 金型を用い成形圧力 100MPa で圧粉して, 円盤状 (直径 $\phi=25\text{mm}$, 高さ $h=7\text{mm}$) の TiAl 混合粉末圧粉体を作製した。その際の混合比率は, 原子比率で Ti:Al=1:1 とした。Fig.1 に, 真空電気炉の概要図を示す。圧粉体を試料台に乗せて石英管に入れ, 電気炉にセットした。石英管の内部を真空度 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 程度まで排気した後, 炉を室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し, 700°C で 60 分間保持

して, 圧粉体に全体燃焼モードの燃焼合成反応を起こさせた。その際に, 圧粉体の残留空気を除去するため, 加熱途中で 340°C , 15 分間の脱気工程を設けた。得られた合成体を, 乳鉢およびボールミルを用いて粉碎し, 平均粒径 $33\mu\text{m}$ の TiAl 化合物粉末を作製した。

2.2 二段階目 (TiAl-Ni₃Al 系金属間化合物の作製)

一段階目で作製した TiAl 粉末に, さらに (Ti+Ni+Al) 要素粉末を混合し, (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末を作製した。その際の組成は, Fig.2 の Ti-Ni-Al 三元系状態図の (b)~(f) 点とした。既報のように (Ti+Ni+Al) 要素粉末を燃焼合成させると, 曲線の内側では反応熱の過剰により合成体の融解を生じ, 曲線の外側では反応熱の不足により, 緻密化不良や合成不良を招き, 合成体は Fig.2 の曲線上でしか得られなかった¹⁸⁾。しかし前報のように, 二段階燃焼合成を Fig.2 の (e) 点で試みると¹⁹⁾ 健全な合成体が得られる。一段階目で得た (TiAl) 化合物粉末に, さらに (Ti+Ni+Al) 要素粉末を添加し, かつ (TiAl) 粉

Fig.1 Schematic drawing of vacuum furnace for combustion synthesis.

Fig.2 Ternary composition diagram of Ti-Ni-Al system.

Table 1 Composition ratio of (b)~(f) points and mixing ratio of Ti, Ni, Al and TiAl powders.

	(I) Composition ratio (Atomic Fraction)			(II) Mixing ratio of powders (Atomic Fraction)			
	Ti	Ni	Al	Ti	Ni	Al	TiAl
(b)	0.409	0.136	0.455	$0.409 \cdot (1 - f_b)$	0.136	$0.455 - 0.409 \cdot f_b$	$0.409 \cdot f_b$
(c)	0.346	0.231	0.423	$0.346 \cdot (1 - f_c)$	0.231	$0.423 - 0.346 \cdot f_c$	$0.346 \cdot f_c$
(d)	0.300	0.300	0.400	$0.300 \cdot (1 - f_d)$	0.300	$0.400 - 0.300 \cdot f_d$	$0.300 \cdot f_d$
(e)	0.214	0.429	0.357	$0.214 \cdot (1 - f_e)$	0.429	$0.357 - 0.214 \cdot f_e$	$0.214 \cdot f_e$
(f)	0.098	0.603	0.299	$0.098 \cdot (1 - f_f)$	0.603	$0.299 - 0.098 \cdot f_f$	$0.098 \cdot f_f$

末と (Ti+Ni+Al) 粉末の混合比率を制御することで合成体の相対密度は 94% に達し、合成体の化合物相は $\text{TiNi}_2\text{Al}(\tau_4)$ と $\text{TiNiAl}_2(\tau_2)$ から成る。この二段階燃焼合成法の適用性を調べるうえでは、(e) 点に加え Ti-Ni-Al 系の幅広い組成で合成体を作製し、生成相や組織について調べる必要がある。そこで本報では、Fig. 2 の TiAl-Ni₃Al 線上の (b)~(f) 点において (TiAl) + (Ti+Ni+Al) 混合粉末を作製し、二段階目の燃焼合成の混合粉末とした。(b)~(f) 点の具体的組成は、TiAl-Ni₃Al 線上の (b) 点: $\text{Ni}/(\text{Ti}+\text{Ni})=0.25$, (c) 点: $\text{Ni}/(\text{Ti}+\text{Ni})=0.40$, (d) 点: $\text{Ni}/(\text{Ti}+\text{Ni})=0.50$, (e) 点: $\text{Ni}/(\text{Ti}+\text{Ni})=0.67$, (f) 点: $\text{Ni}/(\text{Ti}+\text{Ni})=0.86$ とし、Ti-Ni-Al 状態図²⁰⁾の相の領域と対応させた。

燃焼合成の反応熱量は、(TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末が含む (TiAl) 粉末の混合比率で制御した。Table 1 に、(b)~(f) 点の原子比率と、燃焼合成のための (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末の混合比率を示す。例えば、Fig. 2 の (d) 点の合成体を、要素粉末から作製する場合では、Ti, Ni, Al 粉末の原子比は Table 1 (I) のように、 $X_{\text{Ti}}=0.300$, $X_{\text{Ni}}=0.300$, $X_{\text{Al}}=0.400$ となる。しかし、(d) 点を (Ti+Ni+Al) 要素粉末から燃焼合成させると、反応熱が過剰で合成体が融解する¹⁸⁾。そこで、(Ti+Ni+Al) 要素粉末が含む Ti, Al 粉末の一部を、(TiAl) 粉末で置き換えた。Table 1 (II) に、その混合比率を示す。(Ti+Ni+Al) の要素粉末のうち、(TiAl) 粉末に置き換える割合を f_d とする。すると Ti 粉末の量は $0.300 \cdot (1 - f_d)$, Ni 粉末の量は 0.300, Al 粉末の量は $0.400 - 0.300 \cdot f_d$ となり、(TiAl) 粉末は $0.300 \cdot f_d$ となる。この (TiAl) 粉末の混合比率 f_d を調整して、合成体が溶け落ちず、かつ緻密化するよう制御した。

上記の様に、(TiAl) 粉末と (Ti+Ni+Al) 要素粉末から (b)~(f) 点の混合粉末を調合した後、金型を用いて圧密し (成形圧力 100 MPa)、円柱状の圧粉体 (直径 $\phi=16$ mm, 高さ $h=16$ mm)

を作製した。この圧粉体を真空電気炉に入れ、内部を 5×10^{-4} Pa 程度まで排気した後、炉を室温から 10 °C/min で昇温し、60 分間保持して合成体を得た。なお圧粉体が含む残留空気を除去するため、一段階目と同様に、昇温途中で 340 °C, 15 分間の脱気工程を設けた。得られた合成体について、密度測定、組織観察、ビッカース硬度試験、X 線分析および SEM-EDX 分析を調べた。

3 実験結果および考察

Fig. 3 に、一段階目の燃焼合成の Ti/Al 混合粉末圧粉体、TiAl 合成体、その合成体を粉砕した粉末の外観を示す。既報のように、一段階目の燃焼合成によって、TiAl 合成体が得られた。また、この TiAl 合成体を乳鉢で粉砕すると、平均粒径 33 μm の微細な TiAl 粉末が得られた¹⁹⁾。この粉末について X 線分析を行うと、この粉末は TiAl, Ti₃Al 化合物であることが分かった。そこで、この (TiAl) 粉末に、(Ti+Ni+Al) の要素粉末を混ぜて燃焼合成を行い、Fig. 2 の (b)~(f) 点 TiAl-Ni₃Al 系金属間化合物を作製した。

Fig. 4 に、(d) 点で (TiAl) 粉末の混合比率 f_d を調整し、燃焼

Fig. 3 Appearance of green compact and synthesized product, and SEM micrograph of TiAl powder (Particle size; 33 μm).

Fig. 4 Appearance of synthesized products: (d).

合成させた結果を示す。 $f_d=0.75$ では合成体が溶けて形状が崩れ、逆に $f_d=0.85$ では反応熱が足りず、焼結収縮が不足した。実験を繰り返し、(TiAl)粉末の混合比率 f_d を制御した結果、 $f_d=0.80$ で相対密度92%の合成体が得られた。なお、ここでの相対密度は、要素粉末の密度と組成から計算される値を基準とした。従って、正確な相対密度ではなく、目安としての表示値である。

同様に、(b)～(f)点について、(TiAl)粉末の混合比率 f_b, f_c, f_d, f_e, f_f を調整し、焼結合成を行った。Fig. 5に、(b)～(f)点の合成体の相対密度を示す。(TiAl)+(Ti+Ni+Al)粉末の(TiAl)の混合比率 f を減らすと、合成体の密度は向上し、さらに(TiAl)粉末の混合比率 f を減らすと反応熱が過剰となり、合成体が溶けて、密度が低下した。(b)～(f)点でおおよそ、相対密度80～95%の合成体が得られ、(TiAl)粉末の混合比率 f を制御することで合成体が作製できることが分かった。こうした焼結合成の緻密化は、反応熱量や焼結合成温度、ならびに合成過程で発生する液相量と関連がある^{11,21)}。焼結合成の高温状態で圧粉体に微量な液相が発生し、いわば半溶融状態の液相焼結が生じ、合成体は緻密化すると考えられる。Fig. 5では(b)点、(c)点での合成体の最高密度がおおよそ80%とやや低い。これは焼結合成の際に、合成体が溶け落ちぬ様、(TiAl)粉末の混合比率 f を制御した結果、液相量が減り、合成体の形状は維持された。しかし、同時に反応熱量も減り、焼結合成温度が下がり(焼結温度が下がり)、緻密化が遅れたためと考えられる。(d)点、(e)点、(f)点では、密度は90%以上に達した。これは反応熱量と焼結合成温度、液相量のバランスがとれ、密度が向上したと考えられる。従って、二段階焼結合成法を用いれば、Ti-Ni-Al系金属間化合物の合成は可能といえる。しかし、合成体が確実に緻密化しない場合もあるので、今後の改良を要する。Fig. 5のような緻密化挙動は、焼結合成の反応熱量や合成温度、発生液相量が分かれば、予測が可能であり、対策が立て易い。TiAlやNi₃Al等の二元系では、熱力学データからこれらが解析できるようになってきた^{11,21)}。しかし、Ti-Ni-Al系の様な三元系では熱力学データが不足し、状態

図の情報も不足し、解析できるには至っていない。今後、三元系の熱力学データによる緻密化挙動の解析に関心が持たれた。

Fig. 6に、(b)～(f)点の合成体のX線分析結果を示す。いずれの合成体においても、Ti, Ni, Alのピークが消え、代わってTi₂NiAl₃(τ_3)、TiNi₂Al(τ_4)、TiNiAl₂(τ_2)などのピークが見られる。すなわち、二段階焼結合成法によってTi-Ni-Al系金属間化合物が合成できることが分かる。X線分析のピークから、合成体の相同定したところ、(b)点ではTiAl(γ)相+Ti₂NiAl₃(τ_3)相+Ti₃Al(α_2)相、(c)点ではTi₃Al(α_2)相+Ti₂NiAl₃(τ_3)相、(d)点ではTi₂NiAl₃(τ_3)相+TiNi₂Al(τ_4)相+TiNiAl₂(τ_2)相、(e)点ではTiNi₂Al(τ_4)相、(f)点ではNi₃Al相+NiAl相が検出された。

Fig. 7に、(b)～(f)点の合成体のSEM像を示す。(b)点は、粒界に液相が浸透した液相焼結組織、(c)～(d)点では母相と分散相からなる複合組織が合成された。また、(e)～(f)点では再び粒界に液相が浸透した液相焼結組織であった。なお、結晶粒径を組織写真から求めると、(b)～(f)点ともに10～20 μm であった。

Table 2に、(b)～(f)点のSEM-EDX分析結果を示す。また、Fig. 8にはTi-Ni-Al系三元系状態図²⁰⁾を示す。平衡状態図では、(b)点はTiAl(γ) + Ti₃Al(α_2) + Ti₂NiAl₃(τ_3)、(c)点はTi₂NiAl₃(τ_3)、(d)点はTi₂NiAl₃(τ_3) + TiNi₂Al(τ_4) + TiNiAl₂(τ_2)、(e)点はTiNi₂Al(τ_4) + TiNiAl₂(τ_2)、(f)点はNiAl + Ni₃Alとされている。SEM-EDX分析の結果では、(b)、(c)点および(e)、(f)点の分析値は、平衡状態図とほぼ一致した。しかし(d)点では、平衡状態図に示されるTiNiAl₂(τ_2)相+Ti₂NiAl₃(τ_3)相+TiNi₂Al(τ_4)相の他に、Ti₃Ni₂Al₃(τ_1)相も検出された。すなわち、(d)点では、合成体に非平衡相が生じたことになる。これは(d)点では、Ti-Ni-Al三元系のほぼ中心であり、合金系の混合熱としてよく知られるように、焼結合成の発熱量は大きいと考えられる。しかし、二段階焼結合成の際に、(TiAl)の混合比率 f を制御し、発熱量を下げ、液相量を制御したため、焼結合成温度が下がり、反応不十分になったためと考えられる。Fig. 5のように、(d)点の合成体を得る上では、 f_d が大きく、原料粉末に占めるTiAlの割合が多い。このため、焼結緻密化に必要な液相量は確保されているが、反応熱量が減った結果、非平衡相が生じたためと考えられる。従って、二段階焼結合成によりTi-Ni-Al系化合物が合成できるが、三元系の中心付近では相が得にくい場合もあり、こうした例では、焼鈍など熱処理も必要である。加えて(d)点において、平衡相の合成体を得難いのは、状態図的に考えて(d)点がTi₂NiAl₃(τ_3)やTiNi₂Al(τ_4)に挟まれる2つの化合物の山の谷間に位置することもある。さらに、Ti-Ni-Al三元系の中心近くの組成であることも関係すると考えられる。三元系の中心や、状態図のうでで化合物と化合物の谷間に相当する組成では、MAプロセスや急凝固プロセスでも非平衡相が生じ易い²²⁻²⁴⁾。従って、(d)点付近で平衡相をもつ合成体を得難いのは、こうしたことも原因と考えられる。逆に考えれば、焼結合成法により非平衡系の材料を得る場合では、(d)点のような三元系の中心や、化合物と化合物の谷間の組成が適すると考えられ、そう

Fig. 5 Relative density of synthesized products.

Fig. 6 Results of X-ray diffraction analysis.

した材料プロセスにも関心がもたれた。

X線分析およびSEM-EDX分析について整理すると、TiAl-Ni₃Al線上での生成相はFig. 9のようにまとめられた。ここで、白抜きプロットが主構成相もしくは母相、灰色の塗りつぶしプロットが副構成相もしくは分散相や液相である。図のように(b)点、(c)点、(e)点、(f)点では、Ti-Ni-Al系状態図に従う相が生成した。しかし、(d)点では、非平衡相も生じたため、化合物相の種類が増えた。

Fig. 10に、(a)～(g)点の合成体のビッカース硬度試験結果を示す。(b)～(f)点の合成体の硬度は、(a)点TiAlの硬度300

や、(g)点Ni₃Alの硬度200と比べはるかに高く、600～1100であった。特に、Ti₂NiAl₃(τ₃)相が硬く、1100であった。また組織と硬さの関係を詳しく調べると、Ti₂NiAl₃(τ₃)相が最も硬く、次にTiNi₂Al(τ₄)相、TiNiAl₂(τ₂)の順となることが分かった。

Fig. 11に、(a)点、(d)点、(e)点、(g)点合成体の圧縮試験結果を示す。(a)点TiAlや(g)点Ni₃Al、また既報の(e)点に比べ¹⁹⁾、Ti₅Ni₂Al₁₃(τ₁)相、TiNiAl₂(τ₂)相、Ti₂NiAl₃(τ₃)相、TiNi₂Al(τ₄)相が生成した(d)点の強度は低下した。これは、材料作込みの習熟度によることも考えられるが、それよりもTable 2やFig. 9

Fig. 7 SEM images of synthesized products.

Table 2 Result of SEM-EDX analysis of synthesized products.

(b)Ni/(Ti+Ni)=0.25				(c)Ni/(Ti+Ni)=0.40		
	B ₁	B ₂	B ₃		C ₁	C ₂
X _{Ti}	0.442	0.743	0.335	X _{Ti}	0.342	0.492
X _{Ni}	0.005	0.005	0.165	X _{Ni}	0.255	0.171
X _{Al}	0.553	0.252	0.5	X _{Al}	0.403	0.337
Phase	TiAl(α)	Ti ₃ Al(α_2)	Ti ₂ NiAl ₃ (τ_3)	Phase	Ti ₂ NiAl ₃ (τ_3)	Ti ₂ NiAl ₃ (τ_3) + Ti ₃ Al(α_2)

(d)Ni/(Ti+Ni)=0.50				
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
X _{Ti}	0.322	0.24	0.227	0.229
X _{Ni}	0.263	0.468	0.295	0.064
X _{Al}	0.415	0.292	0.478	0.707
Phase	Ti ₂ NiAl ₃ (τ_3)	TiNi ₂ Al(τ_4)	TiNiAl ₂ (τ_2)	Ti ₅ Ni ₂ Al ₁₃ (τ_1)

(e)Ni/(Ti+Ni)=0.67			(f)Ni/(Ti+Ni)=0.86		
	E ₁	E ₂		F ₁	F ₂
X _{Ti}	0.196	0.238	X _{Ti}	0.072	0.131
X _{Ni}	0.481	0.335	X _{Ni}	0.592	0.731
X _{Al}	0.323	0.427	X _{Al}	0.336	0.138
Phase	TiNi ₂ Al(τ_4)	TiNiAl ₂ (τ_2)	Phase	NiAl	Ni ₃ Al

Fig. 8 Ternary phase diagram of Ti-Ni-Al (900 °C).

Fig. 9 Generated phased of (b) ~ (f) points on TiAl-Ni₃Al line.

のように (d) 点では、脆弱な非平衡相が生じたことが考えられる。

Fig. 12 に、(d) 点の合成体の破断面とその分析結果を示す。破面には、無数に劈開が見られ、この劈開面について SEM-EDX 分析を行ったところ、Ti₂NiAl₃(τ₃) 相と TiNi₂Al(τ₄) 相であることが分かった。破面では明瞭に観察できなかったが、(d) 点では Ti₅Ni₂Al₁₃(τ₁) 相と TiNiAl₂(τ₂) 相も生成している。

これらの相も強度に影響していると考えられ、生成相や微視組織についても吟味の必要がある。

以上のように、二段階燃焼合成を用いれば、Ti-Ni-Al 系のような三元系化合物は合成可能であり、合成される相や組織は、Ti-Ni-Al 系の中心付近を除き、ほぼ状態図と対応することが分かった。

Fig. 10 Vickers hardness of synthesized products.

Fig. 11 Stress strain curves of synthesized products.

4 結 言

本研究では、二段階燃焼合成法を用い、TiAl-Ni₃Al線上でTi-Ni-Al系金属間化合物の作製を試みた。また、合成体の微視組織や相を調べ、平衡状態図との対応について調べた。

- (1) 二段階燃焼合成法により、相対密度80~95%の合成体が見られることが分かった。
- (2) (b)点: Ni/(Ti+Ni)=0.25では、液相焼結組織となり、(c)~(d)点: Ni/(Ti+Ni)=0.4~0.5では、母相と分散相からなる複合組織が合成された。さらに(e)~(f)点: Ni/(Ti+Ni)=0.67~0.86では、再び液相焼結組織となった。
- (3) (b)点: Ni/(Ti+Ni)=0.25, (c)点: Ni/(Ti+Ni)=0.40, (e)点: Ni/(Ti+Ni)=0.67, (f)点: Ni/(Ti+Ni)=0.86では、合成体の相は平衡状態図に示される相とほぼ一致した。しかし、Ti-Ni-Al系の中心付近の(d)点: Ni/(Ti+Ni)=0.50では、非平衡相が生じた。これは二段階燃焼合成の際に、(TiAl)の混合比率を制御し、発熱量を減らしたためと思われる。逆に、燃焼合成法により非平衡相の材料を得るには、(d)点: Ni/(Ti+Ni)=0.50のような組成が適する。
- (4) 作製した合成体の硬度は600~1100であった。より詳細に見ると、TiNiAl₂(τ₂)相は900, Ti₂NiAl₃(τ₃)相は1100,

A		B	
X _{Ti}	40.09	X _{Ti}	22.44
X _{Ni}	35.9	X _{Ni}	45.11
X _{Al}	24.01	X _{Al}	32.45
Phase	Ti ₂ NiAl ₃ (τ ₃)	Phase	TiNi ₂ Al(τ ₄)

Fig. 12 Fracture surfaces of synthesized products.

TiNi₂Al(τ₄)相は800であり、(b)~(f)いずれの点もTiAl相やNi₃Al相より高くなった。特に(d)点: Ni/(Ti+Ni)=0.50や(e)点: Ni/(Ti+Ni)=0.67において、硬度は高くなったが、強度は低下した。これは、(d)点: Ni/(Ti+Ni)=0.50で非平衡相が生じたことも関係があると考えられる。従って、三元系化合物を二段階燃焼合成法で作製する場合は、組成や組織、相について考慮する必要がある。

- (5) 二段階燃焼合成法によって、Ti-Ni-Al系のような三元系化合物は合成可能であり、合成相や組織は、Ti-Ni-Al系の中心付近を除き、ほぼ平衡状態図と対応することが分かった。しかし、生成相によっては材料の特性に影響する場合も見られ、今後生成相や微視組織についても吟味する必要がある。

文 献

- 1) K. Aoki, O. Izumi: "On the Ductility of the Intermetallic Compound Ni₃Al", J. Japan Inst. Metals, 41(1977)170-175.
- 2) K. Ito, T. Hayashi, T. Murakami, H. Numakura: "Mechanical and Functional Properties of Mo-Si-B Ternary Alloys for Ultra-high Temperature Applications", Materia Japan, 44(2005)131-137.
- 3) M. Yamaguchi: "Intermetallic Compounds -High-Temperature Materials for the 21st Century-", Materia Japan, 35(1996)1054-1117.
- 4) T. Tetsui: "Characteristics of TiAl as a High-Temperature Structural Material and Practical Application Efforts Centered on Turbochargers for passenger Vehicles", J. Japan Inst. Metals, 64(2000)971-976.
- 5) W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley: "Effect of Low-

- Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi", J. Appl. Phys., **34**(1963)1475.
- 6) J. J. Reilly, R. H. Wiswall: "Formation and Properties of Iron Titanium Hydride", Inorg. Chem., **13**(1974)218-222.
 - 7) Y. Kaneko, F. Kuniyoshi: "High Performance NdFeB Sintered Magnets and Their Applications", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006)573-578.
 - 8) K. Tachikawa, M. Yamaguchi, H. Sasaki, T. Ando, T. Takeuchi: "Structure and Performance of Nb₃Sn Superconducting Wires Prepared from Sn-Based Alloy Sheets", J. Japan Inst. Metals, **74**(2010)460-460.
 - 9) K. Yoshimi, H. Hosoda, T. Nakano: "Novel Research Fields Derived from the study on Intermetallic Compounds, -From Green Innovation to Life Innovation-", Materia Japan, **51**(2012)168-178.
 - 10) Y. Kaieda, M. Otaguchi, N. Oguro, T. Oie, T. Hirayama: "Development of New Production Process of TiNi and TiAl Intermetallic Compounds Using Combustion Synthesis", Bulletin of the Japan Institute of Metals, **30**(1991)554-556.
 - 11) A. Hibino, M. Kiuchi: "Pressureless Combustion Synthesis of Dense TiAl Intermetallic Compounds by Ni/Al powder Addition", Materials Transactions JIM, **40**(1999)92-99.
 - 12) A. Hibino, S. Matsuoka: "Combustion Synthesis of Dense TiAl Intermetallic Compound by Co/Al Sintering Addition", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)69-76
 - 13) A. Hibino: "Pressure Less Combustion Synthesis of Ni₃Al Intermetallic Compound", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **42**(1995)1264-1269.
 - 14) A. Hibino, M. Kiuchi: "Pressure Less Combustion Synthesis of B Added Ni₃Al Intermetallic Compound", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **42**(1995)1270-1276.
 - 15) K. Aoki, O. Izumi: "Improvement in Room Temperature Ductility of the Intermetallic Compound Ni₃Al by Ternary Element Addition", J. Japan Inst. Metals, **43**(1979)358-359.
 - 16) S. -C. Huang, E. L. Hall: "The Effects of Cr Additions to Binary TiAl-Base Alloys", Metallurgical Transactions A, **22**(1991)2619-2627.
 - 17) Y. Doi, K. Matsuki, H. Akimoto, T. Aida, S. Ochiai: "Grain Refinement and High Strain Rate Superplasticity in (γ' + β) Two Phase Nickel Aluminides Reinforced with TiC Particles", J. Japan Inst. Metals, **65**(2001)449-457.
 - 18) A. Hibino, Y. Sumiyoshi, K. Hayashi: "Fabrication of Ti-Ni-Al Intermetallic Compounds by Combustion Synthesis Process and their Mechanical Properties", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58**(2011)625-632.
 - 19) A. Hibino, O. Komaki: "Fabrication of Ti-Ni-Al Intermetallic Compounds by Two-Step Combustion Synthesis Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **60**(2013) in press.
 - 20) V. Raghavan: "Al-Ni-Ti (Aluminum-Nickel-Titanium)", Journal of Phase Equilibria and Diffusion, **26**(2005)268-272.
 - 21) A. Hibino: "Analysis of Combustion Temperature, Compound Formation Ratio and Liquid Phase Quantities in Combustion Synthesis of Ni₃Al Intermetallic Compound", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996)1208-1214.
 - 22) H. Oginuma, A. Ohguchi, S. Ohno, E. Yuasa, Y. Oki: "Crystal Phase Formed in Mechanical Alloying of Mg-Al-Zn Powder Mixtures Using Magnesium Alloy Machined Chips", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**(2005)416-422.
 - 23) H. Kimura: "Non-Equilibrium Reaction Milling and Nanomechanochemistry in Ceramics", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **56**(2009)712-713.
 - 24) M. Yoshimura, M. Kaneko, S. Sōmiya: "Preparation of amorphous materials by rapid quenching of melts in the system ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃", J. Mater. Sci. Let., **9**(1985)1082-1084.