研究論文

二段階燃焼合成法による TiAl 基, Ni₃Al 基複合金属間化合物の相・組織と機械的性質平林 洋太郎¹, 竹内 慎二², 日比野 敦³¹ 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,
[現: (株) ヨロズ, 〒 222-8560 横浜市港北区樽町 3-7-60].² 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,
[現: (株) 今仙電機製作所, 〒 484-8507 犬山市字柿畑 1].³ 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, Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Base and Ni₃Al Base Composite Intermetallic Compounds by Two-Step Combustion SynthesisYotaro HIRABAYASHI¹, Shinji TAKEUCHI² and Atsushi HIBINO³¹ Dept. of Mechanical Engineering, Inst. of Technology, Toyama Prefectural Univ., 5180 Kurokawa, Imizu 939-0398, Japan,
[Present Address: YOROZU CORPORATION, 3-7-60 Tarumachi, Kohoku, Yokohama 222-8560, Japan].² Dept. of Mechanical System Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural Univ., 5180 Kurokawa,
Imizu 939-0398, Japan, [Present Address: Imasen Electric Industrial Co., Ltd., 1 Kakihata, Inuyama 484-8507, Japan].³ Dept. of Mechanical Engineering, Inst. of Technology, Toyama Prefectural Univ., 5180 Kurokawa, Imizu 939-0398, Japan.

Received March 10, 2014

ABSTRACT

TiAl base and Ni₃Al base composite intermetallic compounds were investigated by Two-step combustion synthesis process. In TiAl-Ni₃Al composite compound by the combustion synthesis, the products contain Ti₂NiAl₃ (τ_3) and TiNi₂Al (τ_4) phases, and spoil the mechanical properties of the composite compound material. Therefore, Two-step combustion synthesis of TiAl base and Ni₃Al base composite compounds were examined in compositions near the TiAl and Ni₃Al of the Ti-Ni-Al system.

Elemental (Ti+Al) premixed compact was made to react by thermal explosion reaction as first step combustion synthesis. The synthesized TiAl product was grinded, and mixed with elemental Ti, Ni and Al powders again. The (TiAl+Ti+Ni+Al) mixed compact was made to react by thermal explosion reaction as second step combustion synthesis. For the products obtained, density, phase, microstructure, Vickers hardness, and compression strength were measured.

By using Two-step combustion synthesis, TiAl base and Ni₃Al base composite compounds could be fabricated. The TiAl base composite intermetallic compounds were so hard and so weak, to use for mechanical material. However Ni₃Al base composite compounds contained a few Ti component exhibited superior ductility. Therefore, it was found that the addition of Ti component into Ni₃Al is effective for improving the mechanical properties of Ni₃Al compound.

KEY WORDS

combustion synthesis, reaction sintering, self-propagating high temperature synthesis, composite intermetallic compound, Titanium-Nickel-Aluminum

1 緒 言

周知のように, 金属間化合物は既存の合金系材料に見られない特異な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。中でも TiAl や Ni₃Al は, 高温強度が室温下の強度よりも数倍高まる特異な性質から, 高温用構造材としての用途が考えられている。しかし, 依然として実用化しないのは, TiAl や Ni₃Al の性質が脆く硬く, 材

料としての延性や靱性が不足するためである。かつ, これら化合物を実使用する上で必要不可欠な, 製造方法や形状附与の方法が見当たらないためである。金属間化合物を実用化し, 普及を促進するためには, 金属間化合物の機械的性質を改善し, かつ金属間化合物の材料プロセスを構築する必要がある。

上記背景から, 著者らは二段階燃焼合成法による TiAl-Ni₃Al 系複合金属間化合物の製造を試みている^{10,11)}。二段階燃焼合成法とは, まず一段階目の燃焼合成で, TiAl, Ni₃Al, NiTi

といった主要化合物を合成し、粉碎して化合物粉末を得る。次いでこの化合物粉末に、さらに必要な (Ti+Ni+Al) 要素粉末を混ぜて二段階目の燃焼合成を行い、目的化合物を得ようというものである。燃焼合成反応を二段階に分けることで、化合物の合成と粉碎が繰返されて組織の微細化や均質化が図れ、かつ要素粉末を燃焼合成させた場合で生じがちな、反応熱の過不足を軽減でき、燃焼合成の熱的制御も容易になると期待される。既報では、TiAl や Ni_3Al の延性や靱性改善を目的として、TiAl- Ni_3Al 複合金属間化合物の燃焼合成を試みた¹⁰⁻¹²⁾。(Ti+Ni+Al) 要素粉末からの単段の燃焼合成では反応熱の過不足から、限られた組成範囲でしか健全な合成体が得られなかった¹²⁾。これに対し、二段階燃焼合成法を採用することにより、実験室レベルでは Ti-Ni-Al 三元系組成図の TiAl- Ni_3Al 線上での試料の燃焼合成が可能となった^{10,11)}。しかし、合成体には Ti_2NiAl_3 (τ_3) や TiNi_2Al (τ_4) といった脆く硬い相が生じ、十分な機械的性質の合成体が得られなかった。そこで本研究では、これら Ti_2NiAl_3 (τ_3)、 TiNi_2Al (τ_4) 等の脆弱な相の生成を避けて、TiAl- Ni_3Al 系金属間化合物を得る目的から、Ti-Ni-Al 三元系組成図の TiAl 近傍、 Ni_3Al 近傍での燃焼合成を試みた。

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^{10,11)}。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 100 MPa で圧密して、円盤状 (直径 $\phi = 25 \text{ mm}$, 高さ $h =$

7 mm) の TiAl 混合粉末圧粉体を作製した。その際の混合比率は、原子比で $\text{Ti}:\text{Al} = 1:1$ 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- Ni_3Al 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。Fig. 2(a) に、Ti-Ni-Al 三元組成図を示す。二段階目の燃焼合成におい

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

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

て目的とする組成は, Ti_2NiAl_3 (τ_3) や, TiNi_2Al (τ_4) といった脆く硬い化合物を避ける目的から, Fig. 2 (a) の三元系組成図の (a)~(b) 間, (f)~(g) 間とした. Fig. 2 (b) に, Fig. 2 (a) のTiAl 近傍の (a)~(b) 間, Ni_3Al 近傍の (f)~(g) 間について, Al 分率を縦軸にとり, 直交軸で表した Ti-Ni-Al 三元系組成図を示す. TiAl 近傍 (a)~(b) 間の (o), (p), (q) 点, Ni_3Al 近傍の (f)~(g) 間の (r), (s), (t) 点について二段階目の燃焼合成を行った. 既報と同様に, 一段階目の燃焼合成で作製した TiAl 粉末に, さらに (Ti+Ni+Al) 要素粉末を混合し, 二段階目の燃焼合成のための (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末を作製した. その際に, (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, Ti 粉末および Al 粉末を減らし, 代わりに TiAl 粉末を加えて, 燃焼合成の反応熱量を調整した. この混合粉末を金型で圧密し (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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し, 60 分間保持して合成体を得た. なお圧粉体を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, X 線分析, SEM-EDX 分析, ビッカース硬度試験, および圧縮試験を行った.

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, ならびに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 合成体を得られた. また, この TiAl 合成体を乳鉢で粉砕すると, 平均粒径 $33\ \mu\text{m}$ の微細な TiAl 粉末が得られた¹⁰⁾. この粉末について X 線分析を行うと, この粉末は TiAl, Ti_3Al 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 (b) の (o), (p), (q) 点ならびに (r), (s), (t) 点の燃焼合成を行った.

Fig. 4 に, (o) 点において, 二段階目の燃焼合成を行った結果を示す. (Ti+Al) 要素粉末は燃焼合成の際に反応熱を放出するので, (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末では (Ti+Al) 粉末が多いほど, 二段階目の燃焼合成の反応熱量が多い. 逆に, (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末に含まれる (Ti+Al) 粉末を減らし, (TiAl) 粉末を増やせば反応熱量は減ることになる. そこで (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, (Ti+Al) 粉末と (TiAl) 化合物粉末量の割合を変化させつつ, 二段階目の燃焼合成を行った. 図の様に, (Ti+Al) 粉末を減らし, (TiAl) 粉末が多いと熱量が不足し, 焼結収縮が不足した. 逆に, (Ti+Al) 粉末を増やし, (TiAl) 粉末を減らした場合では, 反応熱が過剰となり, 合成体が融解し始め, 圧粉体の残留空気も関係して, 側面には亀裂が入った. (Ti+Al) 粉末と (TiAl) 粉末の量を制御しながら燃焼合成を繰り返した結果, (o) 点を構成するのに必要な (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, 原子比で (Ti+Al) 粉末を約 90~

Fig. 3 Appearance of green compact and synthesized product, and macro view of TiAl powder (Particle size: $33\ \mu\text{m}$).

Fig. 2 (b) Ternary composition diagram of Ti-Ni-Al system around TiAl and Ni_3Al compounds, (I) TiAl side, (II) Ni_3Al side.

Point (o), Ni/(Ti+Ni) = 0.08

Fig. 4 Change of synthesized products of point (o) with controlling of (TiAl)/(Ti+Al) ratio.

Fig. 5 Change of relative density of point (o) with controlling of (TiAl)/(Ti+Al) ratio.

92.5%, (TiAl) 粉末を 10~7.5% (ただし (Ti+Al) 粉末と (TiAl) 粉末の和は 100%) とすれば焼結収縮が観察され, 健全な合成体が得られることが分かった。

Fig. 5 に, Fig. 4 の試料の相対密度を示す。(o) 点を構成するのに必要な (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, (Ti+Al) 粉末と (TiAl) 粉末量を制御することで密度が高まることが分かる。この図から, 原子比で (Ti+Al) 粉末を約 90%, (TiAl) 粉末を 10% とすれば, 密度が最も高まることがわかった。

Fig. 6 に, 同様にして (p), (q) 点で二段階目の燃焼合成を行った結果を示す。いずれも密度が 90% 以上となり, 緻密な合成体が得られた。また, 組織は, 10~20 μm 程度の結晶粒の複合組織から成ることが分かった。

TiAl 近傍の (o), (p), (q) 点と同様にして, Ni_3Al 近傍 (f)~(g) 間の (f), (r), (s), (t) 点について, 二段階目の燃焼合成を試みた。(t) 点は, 上記と同様の方法で合成体が作製できた。しかし, (f), (r), (s) 点では合成体が溶岩状に融解した。Fig. 7 に, 二段階目の燃焼合成を (f) 点で行った結果を示す。(f) 点を構成するのに必要な (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち (Ti+Al) 粉末

Fig. 6 Relative densities of synthesized products for points (a), (o), (p), (q) and (b).

と (TiAl) 粉末量を変化させながら, 二段階目の燃焼合成を行った。しかし, (f) 点を構成するのに必要な (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, 全ての (Ti+Al) 粉末を (TiAl) 粉末に置き換えても, 合成体が溶岩状に溶け, 二段階目の燃焼合成が出来ないことが分かった。

そこで, 二段階目の燃焼合成を行う際に, (f), (r), (s) 点を構成するのに必要な (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, Al 粉末量を減らし, 二段階目の燃焼合成を試みた。(f), (r), (s) 点を構成するのに必要な Ti, Ni, Al のモル数を, 例えば $xn_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:zn_{\text{Al}}$ とする。(TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末のうち, f の割合で (Ti+Al) 粉末を (TiAl) 粉末に置き換えた場合では, Ti, Ni, Al, TiAl のモル数は, $x(1-f)n_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:(z-xf)n_{\text{Al}}:xfn_{\text{TiAl}}$ となる。Fig. 6 のように, (f), (r), (s) 点の (TiAl)+(Ti+Ni+Al) 混合粉末

Point (f), Ni/(Ti+Ni) = 0.86

Fig. 7 Change of synthesized products of point (f) with controlling of (TiAl)/(Ti+Al) ratio.

Point (r), Ni/(Ti+Ni) = 0.92

Fig. 8 Change of synthesized products of point (r) with controlling of Al ratio.

の全ての(Ti+Al)粉末を(TiAl)粉末を置き換えた場合($f=1$)でも合成体が溶岩状に融解するので, さらにAl量を減らして燃焼合成させた. 即ち,

$$n_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:1.000(z-x)n_{\text{Al}}:xn_{\text{TiAl}} \quad (f=1)$$

$$n_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:0.950(z-x)n_{\text{Al}}:xn_{\text{TiAl}} \quad (f=1)$$

$$n_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:0.925(z-x)n_{\text{Al}}:xn_{\text{TiAl}} \quad (f=1)$$

$$n_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:0.900(z-x)n_{\text{Al}}:xn_{\text{TiAl}} \quad (f=1)$$

$$n_{\text{Ti}}:yn_{\text{Ni}}:0.850(z-x)n_{\text{Al}}:xn_{\text{TiAl}} \quad (f=1)$$

として二段階目の燃焼合成を試みた. Fig. 8に, その結果を示す. Al量を減らすにつれ, 合成体が溶岩状になるのが防げることが分かる.

Fig. 9に, これら合成体の密度を示す. Al粉末量を制御することで, 密度を高められることが分かる. (r), (s)点についても同様に Al粉末量を制御した結果, Fig. 10のように, 密度85~92%程度のほぼ緻密な合成体を得られた. (f), (r), (s)点では, Al量を減らして燃焼合成させているので, Fig. 2(a)のTi-Ni-Al系三元系組成図では, TiAl-Ni₃Al線から若干, 下方に組成をシフトしたことになる. 一方で, (t)点は, 特にAl量を調整せずに, 健全な合成体を得られた.

Fig. 11に, TiAl近傍の(o), (q)点, およびNi₃Al近傍の(r), (t)点の合成体のX線分析結果を示す. いずれも原料粉末の

Fig. 9 Change of relative density of point (r) with controlling of Al ratio.

ピークが消え, 代わって化合物のピークが現れることが分かる. すなわち燃焼合成により化合物が合成されることが分かる. X線回折の結果, TiAl近傍の(o), (q)点では, TiAl相+

Fig. 10 Relative densities of synthesized products of points (f), (r), (s), (t) and (g).

$\text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}_2\text{NiAl}_3$ (τ_3)相が, また Ni_3Al 近傍の (r), (s) 点では Ni_3Al 相 + NiAl 相から成り, (t) 点は, Ni_3Al 単相から成ることが分かった.

Fig. 12 SEM-EDX analyses of synthesized products of points (o), (p), (r) and (t).

Fig. 12 に, TiAl 近傍の (o), (p) 点, Ni_3Al 近傍の (r), (t) 点の SEM-EDX 分析による相同定の結果を示す. TiAl 近傍 (o), (p) 点は, 粒径約 10~15 μm の液相焼結組織からなる. EDX 分析

Fig. 11 X-ray analyses of synthesized products of points (o), (q), (r) and (t).

から, これらはTiAl相+Ti₃Al相+Ti₂NiAl₃ (τ_3)相と分かった. 一方, Ni₃Al側の(r), (s)点では, Ni₃Al相+NiAl相からなる複合組織, (t)点はNi₃Al単相から成ることが分かった. これら相は, X線分析, SEM-EDX分析ともに, Ti-Ni-Al系状態図¹³⁾とほぼ対応した.

Fig. 13に, TiAl近傍の(a)~(b)間の(o), (p), (q)点, ならびにNi₃Al近傍の(f)~(g)間の(r), (s), (t)点のマイクロビッカース硬度を示す. 負荷条件は50 g, 30 sとした. TiAl近傍では, Ni/(Ti+Ni)比が増えるにつれ, 硬度は増した. Ni/(Ti+Ni)比が増えるにつれ硬度が増すことから, 合成体の機械的性質が硬く脆くなることが推測できる. Ni₃Al近傍では, (f)~(g)間の(r), (s), (t)点でも同様に, Ni/(Ti+Ni)比が減るにつれ, 硬度は増した. しかし(t)点は, (g)点とおおよそ同程度の硬度であり, その機械的性質は硬く脆くならないことが示唆された.

Fig. 14に, TiAl近傍の(a), (o), (p)点, ならびにNi₃Al近傍の(s), (t), (g)点の圧縮試験の結果を示す. (a)点の圧縮強度試験結果は, 以前, 著者らが測定した結果である¹⁴⁾. TiAl近傍の(a), (o), (p)点の比較では, (a)点が最も強度, 延性に優れていた. (o), (p)点は, 合成体が脆く硬く, 強度が著しく低い. 従って, TiAlにNiを多量に添加した場合, 合成体の機械的性質に対し, 悪影響があることが分かる.

一方, Ni₃Al近傍の(s), (t), (g)点の比較では, (g)点より(s), (t)点の方が圧壊ひずみに優れていた. (g)点では, 圧壊ひずみは13%~19%であった. なお圧壊ひずみ13%の曲線は, 以前の著者らのデーターの再掲¹⁵⁾であり, 19%の曲線が今回, 再測定したデーターである. これに対して, (s)点では圧壊ひずみが22%, (t)点では圧壊ひずみが23~26%を示し, Ni₃AlにTiを添加することで, 延性が改善できることが分かった. ただし, この結果は僅か数個の試料から得た結果であり, 試料の出来, 不出来によっても左右されがちである. 従って, 本結果については今後も検討を必要とする.

Fig. 15に, 圧縮試験後の合成体の外観を示す. TiAl近傍の(o), (p)点では, 合成体が脆く硬く, 殆ど変形を生じないまま試料に縦亀裂が生じた. 圧縮試験では, 試験片の円周方向の引張応力を生じることから, (o), (p)点の試料が脆く, 引張応力に弱いことが分かる. X線分析やSEM-EDX分析では, (o), (p)点ではTiAl相, Ti₃Al相に加え, Ti₂NiAl₃ (τ_3)相の生成が確認された. (a)点では圧縮試験において, (o), (p)点のような亀裂は生じないので¹⁴⁾, TiAlへ多量のNiを添加したことに伴うTi₂NiAl₃ (τ_3)相が, (o), (p)点の脆さの原因と考えられる.

一方, Ni₃Al近傍では, (g)点は圧縮試験により脆く圧壊した. これに対して, Tiを含む(s), (t)点では, (g)点のような全体の圧壊が避けられ, 側面の微小亀裂に留まっている. 圧縮試験片の外観からもNi₃AlへのTi添加が有効なことが分かった(なお, このFig. 15の試験片では, 圧壊状態がマクロ写真で明瞭に判別できるよう, 圧壊後も余分に加圧している).

Fig. 14 Stress-strain curves of synthesized products (Compression test).

Fig. 13 Vickers hardness of synthesized products, (I) TiAl side, (II) Ni₃Al side.

Point (o), Ni/(Ti+Ni)=0.08

Fracture strain, $\varepsilon_f = 1.9\%$

Point (t), Ni/(Ti+Ni)=0.98

Fracture strain, $\varepsilon_f = 26\%$

Point (p), Ni/(Ti+Ni)=0.10

Fracture strain, $\varepsilon_f = 1.2\%$

Point (g), Ni/(Ti+Ni)=1.00

Fracture strain, $\varepsilon_f = 16\%$

Fig. 15 Macro view of synthesized products after compression test.

Ni₃Al への Ti 添加が有効な理由は、例えば合成体の O₂, N₂, H₂O 量が考えられる。燃焼合成では出発物質として微粉末を用いるので、粉末の表面積が大きく、湿気や吸着ガスを含み易い。また圧粉体には気孔があり、空気も含んでいる。これらガスは、大半は燃焼合成時に圧粉体から放出されるが^{14,15}、燃焼合成では秒単位で合成体を急速緻密化させるため、条件次第では合成体にガスが残留し、かつガスと粉末が反応することが考えられる。Ti を添加することで、

あるいは、Ti と H₂O の水熱反応によって¹⁶、

これら反応の結果、Ni₃Al に固溶する O, N 量が減少し、その結果、Ni₃Al の延性が向上したことが考えられる。

また文献によれば、Ni₃Al の脆さの原因は粒界脆性であり、この粒界脆性は環境中の水分で引き起こされると報告されている¹⁷。この報告から考えれば、Ni₃Al への Ti 添加は、上記 (3) 式のように、Ni₃Al 粒界の H₂O 量を低減し、粒界脆性を改善するうえで、役立ったとも考えられる。こうした Ni₃Al の固溶ガスや、粒界に作用する H₂O の影響を明らかにするうえで、今後、燃焼合成体について、O₂, N₂, H₂O 量を精密分析することが望まれる。

一方、Ti 添加に伴って、Ni₃Al の結晶そのものの延性が向上したことも考えられる。Ni₃Al へ Ti を添加した場合、Ti 原子は Al 原子と置換すると言われる¹⁸。これは Ti-Ni-Al 三元系状態図において、Ni₃Al の固溶範囲が Al 減少かつ Ti 増加方

向へ広がることと一致する¹³。Ni₃Al では遷移金属の添加によって、Al 原子と置換して共有結合性を下げ、機械的性質が改善されるとの報告があるので¹⁹、Ti を添加することで Ni₃Al 結晶そのものの延性が改善されたことも考えられる。金属間化合物の工業的な加工技術面から見ても、Ni₃Al の加工性は劣り、塑性加工のためには特殊な方法を必要とする²⁰。これに対して、NiTi は塑性加工性を有し、線引加工や圧延加工によって、ワイヤー材やシート材が得られている。Ni₃Al 結晶において、Al 原子の一部が Ti に置き換わったことで、Ni₃Al 結晶そのものの延性が向上したことが考えられる。ただし、Ni₃Al と NiTi では結晶系が全く異なり (Ni₃Al: 面心立方系, NiTi: 体心立方系)、かつ金属間化合物の塑性変形では、結晶格子のすべり面が関係するため、Ni₃Al への Ti 添加の効果については、今後さらに検討する必要がある。

Ni₃Al の延性改善策としては、B 添加が世界的に有名である¹。周知のように Ni₃Al に B を添加すると、Ni₃Al の粒界の脆さが改善され、延性が劇的に向上する。以前、著者が行った B 添加 Ni₃Al の燃焼合成においても、明らかに合成体の延性が向上した²¹。今後、Ti 添加の Ni₃Al についても、B 添加の効果を調べる必要がある。

4 ま と め

本研究では、TiAl-Ni₃Al 複合金属間化合物を燃焼合成させた場合に生じがちな Ti₂NiAl₃ (τ_3) 相や TiNi₂Al (τ_4) 相を避ける目的から、Ti-Ni-Al 三元系組成図の TiAl 近傍、Ni₃Al 近傍での二段階燃焼合成を試みた。

- (1) 二段階燃焼合成法により、Ti-Ni-Al 三元系組成図の TiAl 近傍および、Ni₃Al 近傍の化合物を作製できた。
- (2) TiAl 近傍の合成体は、TiAl 相 + Ti₃Al 相 + Ti₂NiAl₃ (τ_3) 相からなり、圧縮試験からこの合成体は脆く硬く、構造用材料として適さぬことが分かった。組織観察、相分析から、Ti₂NiAl₃ (τ_3) 相が機械的性質を悪化させる原因と考えられた。
- (3) Ni₃Al 近傍の合成体は、Ni₃Al 相 + NiAl 相、あるいは Ni₃Al 単相からなり、圧縮試験から、Ni₃Al への微量の Ti 添加は、延性改善のうえで効果的なことが分かった。Ni₃Al への Ti 添加によって、合成体の O₂, N₂, H₂O 量を低減し、また Ni₃Al 結晶の Al 原子と Ti 原子が置換して、合成体の延性を向上させたと考えられる。
- (4) Ni₃Al の延性改善策としては、B の添加が良く知られており、今後、Ti 添加の Ni₃Al についても、B 添加の効果を調べる必要がある。

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) 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)441-450.
 - 11) S. Takeuchi, Y. Hirabayashi, A. Hibino: "Synthesized Phases and Microstructure of TiAl-Ni₃Al Composite Intermetallic Compounds by Two-Step Combustion Synthesis", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **61**(2014)73-81.
 - 12) 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.
 - 13) V. Raghavan: "Al-Ni-Ti (Aluminum-Nickel-Titanium)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **26**(2005)268-272.
 - 14) A. Hibino, M. Kiuchi: "Pressureless Combustion Synthesis of Dense TiAl Intermetallic Compounds by Ni/Al powder Addition", *Materials Transactions JIM*, **40**(1999)92-99.
 - 15) A. Hibino: "Pressure Less Combustion Synthesis of Ni₃Al Intermetallic Compound", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **42**(1995)1264-1269.
 - 16) M. Yoshimura, H. Ohira, S. Somiya: "Hydrothermal Oxidation of Titanium Metal", *The Ceramic Society of Japan*, **93**(1985)357-363.
 - 17) E. P. George, C. T. Liu, D. P. Pope: "Environmental Embrittlement: The Major Cause of Room-Temperature Brittleness in Polycrystalline Ni₃Al", *Scripta Metallurgica et Materialia*, **27**(1992)365-370.
 - 18) R. D. Rawlings, A. E. Staton-Bevan: "The Alloying Behaviour and Mechanical Properties of Polycrystalline Ni₃Al (γ' phase) with Ternary Additions", *J. of Materials Science*, **10**(1975)505-514.
 - 19) T. Takasugi, O. Izumi, N. Masahashi: "Electronic and Structural Studies of Grain Boundary Strength and Fracture in L1₂ Ordered Alloys-II. On The Effect of Third Elements in Ni₃Al Alloy", *Acta Metallurgica*, **33**(1985)1259-1269.
 - 20) T. Hirano: "Improvement of room temperature ductility of stoichiometric Ni₃Al by unidirectional solidification", *Acta Metallurgica et Materialia*, **38**(1990)2667-2671.
 - 21) A. Hibino, M. Kiuchi: "Pressure Less Combustion Synthesis of B Added Ni₃Al Intermetallic Compound", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **42**(1995)1270-1276.