研 究

放電プラズマ燃焼合成法により作製した Ti-Al 金属間化合物系複合材料の
形成過程とその組織嚴 泰永^{☆1}, 朴 容浩^{☆1}, 橋本 等^{☆1}, 鷺見 新一^{☆1}, 渡辺 龍三^{☆2}^{☆1} 東北工業技術研究所金属素材部, 〒983 仙台市宮城野区苦竹4-2-1.^{☆2} 東北大学工学部, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.The Formation Mechanism and the Microstructure of Ti-Al Intermetallic Compound
System Composite Materials Fabricated by Spark
Plasma-combustion Synthesis MethodTae Young Um^{☆1}, Yong Ho Park^{☆1}, Hitoshi Hashimoto^{☆1}
Shinichi Sumi^{☆1} and Ryuzo Watanabe^{☆2}^{☆1} Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1 Nigatake Miyagino-ku, Sendai 983. ^{☆2} Faculty of
Engineering, Tohoku University, Aramaki-aza-aoba Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received November 27, 1995

SYNOPSIS

The aims of this study were to observe the microstructure and the formed phases of Ti-Al intermetallic compound system composites made by spark plasma-combustion synthesis and to investigate the phase formation mechanism.

During the spark plasma sintering of the Ti:Al=1:1 powders, combustion synthesis was indicated by the abruptly shrinkage in sample volume at Al melting point. The microstructure and the formed phase of spark plasma-combustion synthesized composites varied according to Ti particle size. For example, TiAl₃ phases were formed when 100μm Ti powders were used, and TiAl, Ti₂Al and Ti₃Al phases were formed when 10μm Ti powders were used (the sintering temperature was 973K). The formation mechanism of compounds using spark plasma sintering has two processes; combustion synthesis at Al melting point and diffusion in the high temperature region.

KEY WORDS

spark plasma-combustion synthesis, Ti-Al intermetallic compound

1 緒 言

粉末冶金法は、溶解法に比べて高融点材料の合成が容易であり、成分偏析も少なく、また加工（形状付与）も容易であることから、航空機や宇宙往還機に使用が期待されている新しい高温耐熱材料、すなわち金属間化合物材料、セラミックス材料および傾斜機能材料などの合成法として期待され、研究が行われている。最近、粉末冶金法の中で、短時間で目的の材料を合成したり焼結したりすることが可能な技術として、放電プラズマ焼結法¹⁻³⁾と燃焼合成法⁴⁻⁶⁾が注目を集めている。

放電プラズマ焼結法は、ダイ・パンチ型内で圧縮した粉末に直接直流パルスを通電し、瞬時に発生する放電プラズマを利用することで、短時間の焼結を可能にする材料加工法である⁷⁾。また、燃焼合成法は高融点無機化合物や金属間化合物を構成する元素間の反応が発熱反応であることを積極的に利用して短時間で材料を合成するプロセスである⁸⁾。通常、燃焼合成法で合成した材料は多孔質であるため、HIP等を用いて緻密化しなければならないが、放電プラズマ焼結法と燃焼合成法を組み合わせることによって、燃焼合成反応による材料の合成と同時に焼結に

よる緻密化が短時間に可能になるものと期待される。そこで、著者らは放電プラズマ焼結装置内で燃焼合成反応と焼結緻密化を同時に起こさせる「放電プラズマ燃焼合成法」を提案した⁹⁾。

本研究では、高温耐熱材料として期待されている Ti-Al 系金属間化合物材料を放電プラズマ燃焼合成法により作製し、作製した材料の組織と形成相を詳細に観察し、本方法による金属間化合物材料の形成過程を明らかにしたので報告する。

2 試料および実験方法

原料粉末として、平均粒径 $10\mu\text{m}$ および $100\mu\text{m}$ の 2 種類のサイズの Ti 粉末 (純度 99.9%) と平均粒径 $100\mu\text{m}$ の Al 粉末 (純度 99.9%) を用いた。これらを Ti:Al=1:1 (モル比) に配合し、ヘキサン中で 3 時間ボールミル混合を行い、乾燥して混合粉とした。Fig.1 に、使用した放電プラズマ焼結装置の主要部分の概略を示す。粉末を充てんしたモールドを上下の電極間で圧縮しながら、直流パルスを通電し、焼結緻密化させるようになっている。本実験で用いたモールドは、内径 20mm の円筒形黒鉛モールドで、モールドに混合粉 5.6g を充てんし、本装置により通電加熱した。加熱中の温度は、図に示したように混合粉末から 5mm の距離までモールドに穴を開け、そこに挿入した K-タイプシース熱電対により測定した。

Fig. 1 Schematic drawing of mold part in spark plasma sintering equipment.

Fig. 2 Z-axis displacement profiles of Ti:Al =1:1 samples with Ti particle size during spark plasma sintering.

ただし、温度が 1273K 以上になる場合には、黒鉛モールドと熱電対のシース材が反応する可能性があるため、赤外放射温度計を用いてモールド表面の温度を測定した。混合粉末からモールド表面までの距離は 15mm である。雰囲気は真空 (真空度 10^{-3}Pa) とした。まず、昇温速度 0.17K/s で温度 973K または 1273K まで昇温し、 0.6ks ~ 1.8ks 保持した後、冷却して試料を作製した。圧力は $11\sim 49\text{MPa}$ とした。次に、化合物の形成過程を調べるため、 0.5K/s で昇温させ、 $473\sim 1173\text{K}$ の範囲の数点の温度で、昇温を中止して取り出した試料も準備した。これらの試料について、光学顕微鏡と SEM による組織観察、X線回折による形成相の同定、EPMA 分析を行った。

3 実験結果および考察

3.1 放電プラズマ焼結中の燃焼合成反応

Fig.2 に、平均粒径 10 と $100\mu\text{m}$ の Ti 粉末を使用した 2 種類の Ti:Al=1:1 混合粉を放電プラズマ焼結した場合の温度と Z 軸 (加圧軸) の変位の関係を示す。ここで、Z 軸の変位は試料の収縮量とパンチなどの熱膨張量を含んでいるが、試料の収縮量におおよそ対応している。どちらの混合粉末を使用した場合も、Z 軸の変位すなわち試料の収縮量は温度の上昇に伴って緩やかに増加し、 $10\mu\text{m}$ の Ti 粉末を使用した混合粉末では 814K で、また $100\mu\text{m}$ の Ti では 887K で急激に収縮することがわかる。急激な収縮が完了した後、試料は膨張に転じる。一般に、Ti-Al 系の燃焼合成反応の開始温度は Al の融点 (933K) であり、反応熱により試料の温度が急上昇すると共に、

Fig. 3 Optical photographs of plasma-combustion synthesized Ti-Al intermetallic compounds (Ti powder size : 100 μ m, Heating rate : 0.17K/s, Pressure : (a) 30MPa, (b)(c) 49MPa).

常圧で燃焼合成させた場合には試料の体積が膨張することが報告されている¹⁰⁾。これから、10 μ m のTi 粉末を使用した混合粉末では814K で、また100 μ m のTi では887K で、放電プラズマ焼結中に燃焼合成反応が生じ、加圧により急激に試料が収縮したものと考えられる。反応開始温度がAl の融点に比べて低いのは、試料粉末の局所的な温度と測定点（モールド）における温度に差があるためと考えられ、試料粉末内部の温度は局所的にはAl 融点の933K に達しているものと考えられる。また、Ti 粉末の粒径によって反応開始温度に差がある原因は、粒径による混合粉の熱伝導率の差またはTi 粒子とAl 粒子の接触面積の差に基づくものと考えられるが、更なる検討が必要である。一方、上述したように、通常の燃焼合成では、反応開始後反応熱により試料の温度が急上昇するが、本実験では温度の急上昇は観察されなかった。ただし、試料の急激な収縮開始と同時に、焼結電流・電圧の一時的な低下が観察されたことから、放電プラズマ焼結装置の温度制御性能と冷却性能が高いため、熱伝導等による熱損失が大きく、試料の発熱が温度の上昇としては検出できなかったものと思われる。

3.2 試料の組織と形成相

Fig.3 に平均粒径100 μ m のTi 粉末を使用した混合粉を (a) 973K まで昇温させ、0.6ks 保持した試料 (圧力30MPa)、(b) 1273K まで昇温させ、0.9ks 保持した試料 (圧力49MPa) および (c) 1273K で1.8ks 保持した試料 (圧力49MPa) の断面組織の光学顕微鏡

写真をまとめて示す。また、Fig.4 にはそれぞれの試料のX線回折パターンを示す。試料の組織は温度が高いほど、また保持時間が長いほど均一になる傾向が見られる。また、X線回折パターンから、973K まで昇温した試料の形成相はTi とTiAl₃のみであるのに対して、1273K まで昇温した試料ではTiAl₃の他にTiAl、Ti₂Al、Ti₃Al が形成されている。一般に、Ti : Al=1 : 1 の混合粉末を燃焼合成させると、TiAl、Ti₃Al など多くの化合物が形成されるが、本実験において973K まで昇温させた試料では、形成された化合

Fig. 4 X-ray diffraction profiles of plasma-combustion synthesized Ti-Al intermetallic compounds (Ti powder size : 100 μ m).

Fig. 5 SEM photograph of plasma-combustion synthesized Ti-Al intermetallic compound (Ti powder size : 100 μm , Heating rate : 0.17K/s, Pressure : 30MPa).

物はTiAl₃のみであり、特異な現象と思われる。Fig.5には、973Kまで昇温させた試料の断面組織のSEM像を示す。写真から、試料は2相組織を示し、島状の相（比較的明るい部分）とこれを取り囲む相（暗い部分）から成っている。EPMAによる分析の結果、島状の部分は未反応のTiであり、これを取り囲む部分には30～35wt.%のTiが検出されたことから、TiAl₃と考えられる。これは、Ti粒子の周囲で融解したAlがTi粒子と反応してTiAl₃を形成した時点で、プラズマ焼結装置の冷却能力が高く、反応熱が奪われたため、AlのTi粒子内への拡散が抑制されたものと考えられる。通常の燃焼合成では、反応が一挙に進行するため、様々な相が形成され、相の制御は困難であるが、本方法で燃焼合成を行うことにより、形成相を制御できる可能性がある。

Fig.6には、平均粒径10 μm のTi粉末を使用した

Fig. 6 Optical photographs of plasma-combustion synthesized Ti-Al intermetallic compounds (Ti powder size : 10 μm , Heating rate : 0.17K/min, Pressure : 49MPa).

混合粉末を圧力49MPa、昇温速度0.17K/sで昇温させ、(a) 973Kで0.6ksおよび(b) 1273Kで0.9ks保持した試料の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。また、Fig.7には、それぞれ試料のX線回折パターンを示す。まず、Fig.6 (a) の組織をFig.3 (a) に示した100 μm のTiを用いた場合の組織と比較すると、微細なTi粉末を使用することによって組織も微細化することがわかる。また、Fig.7 (a) とFig.4 (a) のX線回折パターンを比較すると、温度973Kでも微細なTi粉末を使用することによって種々の化合物が形成されることがわかる。これは、微細なTi粉末を用いた場合は溶融したAlとTi粒子の界面の面積が大きく、反応が進行し易いため、Alの拡散が進んだものと考えられる。次に、Fig.7 (a) と (b) の形成相の比較から、温度の上昇によって未反応Tiが消滅して、Al-richな化合物TiAl₃も減少している。したがって、温度の上昇によってAlの拡散が進行したものと考えられる。

以上のように、放電プラズマ燃焼合成法では、焼結温度、保持時間、原料粉末粒径によって、形成相と組織を制御できる可能性があることがわかった。

3.3 放電プラズマ燃焼合成法による化合物の形成過程

Fig.8には、化合物の形成過程を調べるため、100 μm のTi粉末を用いた混合粉を放電プラズマ焼結装置で昇温速度0.5K/sで昇温させ、(a) 473K、(b) 873K、(c) 903Kおよび(d) 1173Kで、昇温を中止して取

Fig. 7 X-ray diffraction profiles of plasma-combustion synthesized Ti-Al intermetallic compounds :Synthesized temperature (a)973K, (b)1273K (Ti powder size : 10 μm).

Fig. 8 Change in microstructures of Ti-Al intermetallic compounds with plasma sintering temperatures (100 μm Ti powders, Pressure : 49MPa, Sintering temperature : (a)473K, (b)873K, (c)903K, (d)1173K).

り出した試料の断面組織の光学顕微鏡写真をまとめて示す。まず, (a) 473K では原料のTi とAl 粒子が未反応のまま残っているが, (b) 873K では熔融したAl 中にTi 粒子が分散した組織になり, (c) 903K ではTi 粒子表面付近にTi とAl の反応相 (X線回折パターンからTiAl₃) が形成され, (d) 1173K ではAl の拡散が進行して反応相 (TiAl₃, TiAl, Ti₂Al, Ti₃Al)

が拡大し, 未反応Ti が小さくなっている。以上の結果に基づいて, 化合物の形成過程をFig.9 に模式的に示す。放電プラズマ燃焼合成法においても, 燃焼合成反応はAl の融解をきっかけに開始し, Ti 粒子表面付近でTiAl₃ が形成され, 温度の上昇に伴ってAl の拡散が進行し, TiAl, Ti₂Al, Ti₃Al など形成される。100 μm のTi 粉末を用いた場合は, TiAl₃ が形

Fig. 9 Schematic drawing of process of Ti-Al composites formation by plasma-combustion synthesis.

成された時点で熱損失により反応が停止し、Ti と TiAl_3 の2相組織になるが、温度をさらに上昇させると、Al の拡散により TiAl 、 Ti_2Al 、 Ti_3Al が形成される。 $10\mu\text{m}$ のTi 粉末を使用した場合は、Ti 粒子と溶融Al の界面面積が大きいので、反応が進行し易く、 TiAl_3 、 TiAl 、 Ti_2Al 、 Ti_3Al が形成されるが、熱損失により未反応のTi がわずかに残る。温度をさらに上昇させると、Al の拡散が進行して未反応Ti の消滅と TiAl_3 の減少が生じるものと考えられる。

4 ま と め

Ti-Al 系金属間化合物材料を放電プラズマ燃焼合成法により作製し、作製した材料の組織と形成相を詳細に観察し、本方法による金属間化合物材料の形成過程を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) Ti : Al = 1 : 1 (モル比) 混合粉を放電プラズマ燃焼すると、Al 融点近傍で燃焼合成反応が起り、Ti-Al 系金属間化合物材料が合成される。

(2) 燃焼温度、保持時間および原料粉末粒径によって、合成される Ti-Al 系金属間化合物材料の形成相と組織が変化する。

(3) 放電プラズマ燃焼合成法では、制御が困難

な燃焼合成反応を制御できる可能性があり、反応後に形成相と組織を固相拡散を利用してさらに制御できる。

文 献

- 1) 大森守, 平井敏雄: ニューセラミックス, **7** (1994), 27.
- 2) 鷺見新一, 水谷芳樹, 橋本等: ニューセラミックス, **7** (1994), 39.
- 3) 石崎幸三, 南口誠: ニューセラミックス, **7** (1994), 47.
- 4) Z. A. Munir: Am. Ceram. Soc. Bull., **67** (1988), 342.
- 5) H. C. Yi and J. J. Moore: J. Mater. Sci., **25** (1990), 1159.
- 6) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya: Combust. Sci. Techn., **10** (1975), 195.
- 7) 鶴田正雄: ニューセラミックス, **7** (1994), 63.
- 8) 牧野敦: 第28回燃焼シンポジウム, (1990), 251.
- 9) 巖泰永, 朴容浩, 橋本等, 鷺見新一, 渡辺龍三: 日本金属学会講演概要 (第115回), (1994), 350.
- 10) 日比野敦, 渡辺龍三: 日本金属学会 **55** (1991), 106.