高融点金属アルミナイドの 衝撃反応合成プロセッシング

相澤 龍彦*

1. はじめに

M-Al/Si/Re/B に代表される金属間化合物は、高融点金属 M(=Ti, Ni, Nb, ...) をベースとしているため、通常の溶解・鋳造法あるいは粉末冶金法では、均一な組織構造、十分な力学特性を有する材料を製造することが問題である。Ti-Al 系においても、SHS 法・燃焼合成法など、新しい材料プロセッシングの開発研究が行われており、金属間化合物を多方面から考察、検討するためにも、従来法と大きく異なる材料プロセッシングが、不可欠となってきた。

超高圧を物質あるいは材料に負荷すると、それらの物理的あるいは化学的特性が大きく変化することは、Graham による衝撃過程の化学反応に関する解説⁽¹⁾⁽²⁾でも指摘されている。最近の国際会議⁽³⁾での内容も含めて、材料プロセッシングに関連する超高圧物理・化学の特徴を列挙してみると、以下のようにまとめられる。

(1) 超高圧・超高温環境の同時実現：最大圧力ピークは 100~500 GPa, 最高温度は 1000~6000 K。

(2) バルクの物質・材料における化学反応：100 GPa オーダーでの圧縮エネルギーはほぼ原子・分子の結合エネルギーに相当する。

(3) 圧力および温度の急峻な空間勾配：例えば、衝撃波通過前後の圧力、温度勾配。

(4) 完全孤立系での物質・材料合成：衝撃反応の持続時間はたかだか数 μs であり、高速な変態・転移・反応のみが実現。したがって、新しい材料プロセッシングを構築する場合、超高圧の利用はきわめて興味深い。

一般に、超高圧を新物質・新材料の合成に利用しようとした場合、静的加圧法と衝撃加圧法の 2 つがある。前者は、実現する圧力、温度を比較的広い範囲で、ほぼ独立に変化さ

せることができるが、後者では、圧力と温度とは一体で変化する。静的圧力はアンビルを介して負荷され、加熱はレーザービームを絞ることによって実現するため、サンプル量はきわめて微量となるが、回収/未回収の別なく、オンプロセスで新物質の探索を実行できる。後者は、衝撃速度と試料状態を直接制御するため、同一の反応合成メカニズムによって、実生産規模までの収率を達成できるが、回収のための実験セル・システムの最適設計が必要となる。

両者を決定的に異にしているのは、衝撃効果の有無、すなわち、 μs オーダーでの激しい圧力・温度過渡による履歴効果である。前述したように、極短時間での反応合成では、平衡論あるいは速度論の対象となる拡散、変態、系外へのエネルギー散逸などは無視できるため、本質的に対象材料の内部エネルギー変化への圧力・温度過渡の影響ならびに高速な転移・反応のみを考えればよい。図 1 に、材料プロセッシングに関連して、衝撃効果の概要をまとめて示す。

本研究で論じるのは、この衝撃効果を利用した新材料プロ

図1 材料プロセッシングにおける衝撃効果の概要。

* 1994年度日本金属学会功績賞受賞者・東京大学助教授；工学部金属工学科(〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

Shock Reactive Synthesis and Processing for Refractory Metal Aluminides; Tatsuhiko Aizawa (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: refractory metal aluminides, shock pressure, shock wave, shock consolidation, shock-induced reactions, shock reactive synthesis, hugoniot

1994年8月30日受理

センシングの開発であり、混合した元素粉末の成形体から、衝撃波伝播による圧力・温度過渡を利用して、目標とする金属間化合物を直接反応合成、固化成形する方法論⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾である。研究者は、これを衝撃反応合成プロセッシング(SRS: Shock Reactive Synthesis)と命名し、以下では、主としてTi-Al系金属間化合物を対象として、本材料プロセッシングの物理化学的背景・研究開発に設計、使用している実験系・衝撃反応合成プロセッシング特性・反応メカニズムについて示すとともに、研究者が現在志向している本プロセッシングの新展開について述べる。

2. 衝撃反応合成プロセッシング

ここでは、衝撃反応合成プロセッシングの物理化学的背景として、簡単に、衝撃波構造・衝撃固化・衝撃誘起反応についてまとめる。

(1) 衝撃波構造

爆轟・放電・高圧ガス放出などによって発生した衝撃波が固体中を平面的にかつ定常的に伝播する場合、図2のように、衝撃波の通過により急激な圧縮変形が生じるために高圧状態が誘起される。実際、質量・運動量・エネルギー保存則より、衝撃通過に伴う物理量(圧力、密度、衝撃速度、粒子速度、内部エネルギー)に関する状態方程式が得られ、通常、粒子速度と衝撃速度に関する経験式などを利用して、ユゴニオと呼ばれる、その固体の圧縮曲線(P-V線図)が得られる。さらに熱力学式を利用することによって、P-T線図を推定することも可能である。いま、Mie-Grueneisenの状態式⁽¹⁰⁾を用いて、高融点金属アルミナイドを生成するベース金属の圧力-温度関係を計算すると、図3のようになる。固体Alと比較して、高融点金属では、圧力上昇に伴って達成される温度履歴がより低くなることが理解されよう。

後述するように、1段式火薬銃による衝撃反応合成の場合、比較的平面性にすぐれた衝撃波を利用するため、このユゴニオ特性に基づいた衝撃波解析を行うことで、異種材料(固体サンプルと飛翔体)における衝撃波構造も記述することができ、衝撃速度を実測すれば、サンプル内部を伝播する衝撃波のピーク圧力を算出できる。

衝撃波構造が軸対称あるいは3次元構造となった場合に

図2 平面定常衝撃波の模式図。

図3 高融点金属とAlの圧力-温度線図。

図4 軸対称衝撃波構造における3重点形成。

も、衝撃現象の基本はユゴニオであるが、音波の反射・収束と同様に、複数の衝撃波の干渉が生じる。本研究で用いる軸対称実験装置の場合、図4に示すように、サンプル内部に、サンプル上部から伝播する衝撃波、主爆薬の爆轟による半径方向収縮波と、その反射波とが干渉して3重点が形成され、

図5 軸対称衝撃波の伝播解析例.

その内部領域はきわめて高い圧力過渡応答を受けることが予想される．実際，前述の1次元解析を拡張して軸対称解析システムを作成し，サンプル内部の圧力・温度過渡応答を調べると，図5のように，サンプル上部よりすこし下がった位置を頂点にした紡錘状の高圧領域(Mach-Stem)が再現される．この領域の形状あるいは衝撃破面の形態に関しては，固体中の衝撃波伝播特性・爆轟速度などが大きく影響していることが明らかとなっている．

(2) 衝撃硬化

緻密なバルク材料を衝撃圧縮する場合と，ポロシティを多く含む材料(粉体成形体)を圧縮する場合とでは，到達圧力，温度とも大きく異なる．図6に，バルク材料とポーラス材料におけるP-V曲線の差異を示す．特徴的な点は，ポーラス材料における大きな体積仕事であり，これが，高温の原因となる．衝撃硬化では，ダイヤモンド等特殊な硬質材料などを除けば，ほぼ50 GPa以下の衝撃圧で，TiAl粉末などの金属間化合物粉末の固化成形を行える⁽¹¹⁾．

Ti-Al系において，Ti50 : Al50の混合状態で，ポロシティの圧力に伴う変化が $p-\alpha$ モデル⁽¹⁰⁾に従うとして解析した，P-T線図を図7に示す．緻密な混合体では，達成される温度は1000 K程度であるが，ポロシティを増加させると急減に温度，圧力ともに上昇することがわかる．したがって，本プロセスのように，所定の組成比に元素粉末を混合した後に圧粉成形した試料を出発サンプルとする場合には，最

図6 バルク材料とポーラス材料とのP-V線図の比較.

図7 Ti-Al混合系のP-T線図へのポロシティの影響.

適なポロシティを選択することが，爆轟速度の最適化と同様に重要であることがわかる．

(3) 衝撃反応合成

M-Al系では，初期の混合粉末成形体試料から，衝撃圧下中に衝撃誘起反応が生じ，初期組成比に応じて， $xM+yAl \rightarrow M_xAl_y$ により，金属間化合物を生成する．Ni-Al系に関して，Horieら⁽¹²⁾あるいはThadahniら⁽¹³⁾が報告しているように，一段式火薬銃による平面衝撃構造での衝撃誘起反応は，図8に示されるように⁽¹²⁾，反応生成相の分布と衝撃解析によって得られる温度分布との相関性が高く，衝撃時の温度過渡が生成反応を律速しているようにみえる．しかし，後述で詳細に検討するように，種々の組成のNi-Al生成物が，マクロにもミクロにも混在していること，Ni相へのAl相の侵入が観察されるなど，衝撃反応合成のメカニズムは，「一定の温度で特定の化学反応が進行する」といった単純なプロセスではないこともわかってきた．

衝撃誘起反応に伴い発生する反応熱は，ユゴニオそれ自体にも影響を与えるものと考えられる．Ti-Al系の場合に，傾斜鏡法を用いて，TiAl合金粉末成形体と，Ti-Al混合粉末成形体とのユゴニオを実測し，解析結果とも比較してみた．

図8 Ni-Al系での衝撃時の温度過渡と生成反応との関係。

図9 Ti-Al系のユゴニオへの反応の影響。

図9に示すように、現状のデータでは、その影響はあまり大きくないことがわかる。

3. 実験方法、実験装置

ここでは、衝撃波の伝播構造の視点から、現在の研究に使用している2つの実験方法、装置について述べる。なお、試料作成法、作成手順に関しては省略する。

(1) 平面衝撃波実験

平面衝撃波実験は、図10に示すように、ガス銃あるいは火薬銃により、所定の速度で飛翔体を試料に衝突させて、平面衝撃波のみを入射、反応合成、回収を行う実験方法である。セル構造を最適化すれば、(1) 50 GPa程度の超高圧までの回収実験、(2) セル埋め込み型のヒーター方式で1000 K程度までの加熱下での衝撃反応・回収実験、(3) SEM・EDX・EPMAなどの定量分析による組織、構造解析などが可能となるため、後述する軸対称衝撃波実験と併用することで、メカニズム解明など、衝撃物理・化学を考察する上で重要なアプローチとなる。

図10 1段式火薬銃による衝撃反応合成実験。

図11 1段式火薬銃による衝撃反応合成実験用セル。

さらにマンガニンゲージによる衝撃圧測定、ストリークカメラによる弾塑性解析など、衝撃下での動的変形・衝撃波伝播の定量評価にも適している。

本研究では、図11に示すような実験セルを設計し、1段式火薬銃による回収実験を行った。なお、本論文では検討しないが、ユゴニオはサンプル試料の初期温度にも依存しており、実験ではその点も考慮し、所定の初期温度(現状は1000

K 以下)に保持後、衝撃実験できるように、加熱セルを設計した。

(2) 軸対称衝撃波実験

軸対称衝撃波実験は、図12に示すように、爆薬レンズにより平面衝撃波を円柱試料上面から入射するとともに、試料セル廻りに配置した主爆薬を点火させ、半径方向収縮衝撃波を同時に入射することにより、試料内部に紡錘状の高圧部(Mach-Stem)を達成し、反応合成・回収する実験方法である。前者と異なり、反応合成による回収実験を主目的とする。主爆薬の爆轟速度および試料のポロシティが主要なプロセスパラメータとなる。

本研究では、同図に示す実験装置を設計し、主爆薬の爆轟速度をイオンギャップ法で測定し、上記のパラメータを種々に変化させた実験を行った。爆薬レンズは、平面性に優れた平面衝撃波を印加するために、使用している。回収セルの構造を図13に示す。回収を容易にするために、カプセル容器は2重とし、上下にモーメントムトラップを配置した。また試料はプラグで封印されている。

図12 軸対称衝撃波構造を利用した衝撃反応合成実験。

図13 軸対称衝撃反応合成実験用の回収セル。

4. 材料プロセッシング特性

ここでは、爆轟速度・ポロシティを変化させたときの反応・未反応状態を規定するマクロな材料プロセッシング特性と、X線分析・EPMAなども含めた組織解析に基づくミクロな材料プロセッシング特性について述べる。

(1) マクロな材料プロセッシング特性

軸対称衝撃波実験において、主爆薬の爆轟速度を3.8 km/sから8.0 km/sまでに変化させるとともに、試料となる混合元素粉末の成形体のポロシティを10~50%の範囲で変化させて、この2つのプロセスパラメータによる衝撃反応合成プロセスの変化を調べた。回収可能であった試料に関しては、断面の顕微鏡観察を行い、反応の有無を調べた。結果を図14に示す。同図において、左下部分は未反応領域であり、右上部分は採用した試料セルの剛性では回収が不可能であった領域である。同図より明らかなように、(低ポロシティ)+(低爆轟速度)では、圧力/温度過渡ともに反応を生じさせるまでにいたらず、試料は衝撃固化はするが、未反応である。一方、(高ポロシティ)+(高爆轟速度)では、圧力/温度過渡ともに過大であり、反応は生じるが回収は不可能となる。

この図14の中央部分が、試料が反応し、かつ回収できる領域であり、比較的広い範囲でプロセッシングできることがわかる。衝撃波伝播ならびに反応を考慮すると、この衝撃反応合成状態図は、図15のように説明することができる。

衝撃波伝播により、Al粒子は熔融するが、到達衝撃圧が低く、Ti粒子が液状化しないレベルでは、反応はきわめて局所に限られ、全体としての反応はない。両元素粉末が液状化することによって、反応は開始すると考えられるが、衝撃圧がAlの蒸発を伴うレベルに達すると、セルの剛性に打ち

図14 Ti-Al系での衝撃反応合成状態図。

図15 理論解析による衝撃反応合成状態図.

勝って反応生成物の流出が生じる。したがって、同図における反応開始限界は、各材料粉末系の反応固有の限界線と考えられるが、回収限界はセル構造の最適化などのプロセス要因によって変化する。特に、両限界線近傍の反応状態については、その詳細を後述する。

(2) ミクロな材料プロセッシング特性

反応・回収サンプル断面は、図16の顕微鏡写真にあるように、中心部分に紡錘状の反応領域が観察される。これは図4, 5のMach-Stemに対応しており、高圧過渡状態にあった

元素混合粉末が衝撃誘起反応により反応相を生成したことを示している。実際、EPMAによりMach-Stem境界の内外を詳細に調べてみると、図17のように、境界の外は未反応状態であるのに対して、境界内部は完全反応であり、TiAlが均一生成されていた。この反応境界層の厚さは100 μm以下であり、初期粒径を考えると、数個の粉体粒子できわめて大きな圧力勾配を担っていることがわかる。

衝撃反応合成法の特徴は、衝撃効果による組織制御にある。そこで反応生成組織をアーク溶解試料およびアトマイズ粉末試料のそれと比較してみよう。図18に示されるように、衝撃反応合成試料は、バルク材料であるにも拘らず、アトマイズ粉末のデンドライト組織と同等の2次アーム間隔をもつ組織であることがわかる。これは、(衝撃後の希薄波到達による急冷効果)+(高圧領域周辺の未反応領域への急速抜熱による残留温度の急冷)によると考えられる。実際、プロセス条件によっては、きわめて微細なデンドライト組織あるいは非デンドライト組織が観察される。

次に、プロセス条件によって反応生成相がどのように変化するかを見ておこう。生成相の非平衡度を決定する因子は、ピーク圧力・衝撃波通過時間・圧力の空間勾配・希薄波到達後の急冷効果・残留温度の急冷効果などであるが、本実験の場合、ピーク圧力は20~60 GPa程度、セル通過時間は数μsであり、Ti-Al系で反応生成途中では高圧相は考えられないため、反応生成メカニズム以外に衝撃効果は作用しな

図16 反応回収試料の断面.

図17 Mach-Stem 内外での反応-未反応組織の推移.

い、非平衡効果としてはむしろ前述の冷却過程にある。実際、図14上で反応回収領域の左下から斜め上に向かって、プロセス条件を変えて回収実験を行うと、図19に示すように、反応限界線近傍ではTiAlの平衡相(γ +微小の α_2)が得られるが、冷却効果が大になるにつれて α_2 量が増加し、回収限界線近傍では α_2 単相が得られる。

一方、後述するように、反応合成メカニズムには圧力過渡が大きく関与する。

5. 衝撃反応合成メカニズム

衝撃反応合成状態図より、反応が開始するためには、Al粒が溶融するとともに、Ti粒も衝撃状態で液体のように大きな塑性流動を生じ、超高速で両者が混合、均質化、反応する必要がある。現在、研究者は図20のようなメカニズムを想定している。これによれば、反応開始限界近傍の衝撃条件では、溶融Alと液状化Tiとの間に流動初期過程がみられる

図18 反応合成された TiAl の組織比較.

図19 反応合成された TiAl の α_2/γ 比の可制御性.

はずである。そこで、ポロシティを一定とした Ti-Al 成形体ディスクのサンドイッチ構造からなるサンプルを作成し、反応開始条件近傍での実験を行った。

図21は、反応開始条件直下の実験結果であるが、マクロには変形を生じているが、カプセル下部の局所的なところ、ほとんど未反応状態であり、混合粉末成形体に対して作成した反応合成状態図は、同一ポロシティであればサンドイッチ構造試料に対しても、有効であることがわかる。カプセル下部をより詳細に観察すると、図21(b)のように、Al-Ti 界面では、Al 相が Ti 相に侵入し、一部反応を開始していることがわかる。また Ti-Al 界面では、破碎した Ti (径: 1 μm 以下) が Al 相中に分散、反応している。これは、Ti-Al 界面での衝撃波反射による Spallation 破壊が生じ、その破片が Al 中にトラップされたものである。以上より、反応開始には、図20に示すように、Ti 粒・Al 粒両者の流動開始・混合が不可欠であることが実験に示された。特に、興味深い点は、熔融

図20 高融点金属アルミナイドの衝撃反応合成メカニズム.

Al が流動しない Ti 相中へ深く侵入し、不安定流動を開始している点であり、固体凝縮系における高速流動パターンを示している。

熔融-凝固プロセスでは、ベース金属と Al とを気化させずに均一熔融、均一反応させ、適切な抜熱速度で冷却、凝固させることが重要である。衝撃反応合成プロセスでは、比較的広い反応可能領域内にプロセス条件を設定すれば、 μs オーダの継続時間で、熔融 Al とベース金属とが、超高速で機械的に均一混合および反応をするため、そのメカニズムを保ったままで、(1)プロセス条件制御・残留熱の抜熱速度制御などによる非平衡度のコントロール、(2)初期試料の組織構造制御による衝撃誘起反応経路のコントロール、(3)実験系から生産系へスケールアップが、可能である。

6. 新 展 開

衝撃波構造と衝撃圧下での材料変形流動・均質化・反応過

図21 Ti/Al 粉末成形体サンドイッチ構造(Ti-Al-Ti...)サンプルを用いた実験.

図22 MA プリカーサを用いた平面衝撃反応合成実験 (Ni-Al 系の場合).

程との間には密接な関係があるが、上記で示したポストショックでの組織観察・元素分析などでは、過渡段階での材料状態を知ることは難しい。現在、(1) X 線フラッシュ法による Mach-Stem 境界・密度分布の時間変化の *In-situ* 測定と 2 次元/軸対称衝撃波シミュレーションとの比較、検討⁽¹⁴⁾、(2) 計装化した 1 段式火薬銃による圧力過渡・温度過渡のオンプロセス計測、(3) Fe-Cu 系など未反応系試料を用いた変形流動・均質化過程の実験的シミュレーションなど、実験および理論の両面から、衝撃反応合成の過渡状態を把握する試みを行っている。

本研究の実用性に関する議論を行う前に、実験系をスケールアップした場合に、先に示した実験室規模の実験データから作成した衝撃反応合成状態図が、同様に成立するかを調

べ、形状寸法に関係なく、ほぼ同様の衝撃波構造・反応メカニズムでプロセシングされているかを検討しておく必要がある。現在、直径約 10 cm、高さ 50 cm のセルによる合成実験(ポロシティ: 30%, エマルジョン爆薬使用: 爆轟速度 5100 m/s)を行い、反応合成状態図から予想されたように、「回収・完全反応」であることを確認している⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。今後、ショット数を重ねて、スケールアップ、実用回収のためのプロセス条件を明確にしていく考えである。

本研究では、出発材料として混合粉末の成形体を用いて衝撃反応合成を行ったが、上述の反応メカニズムに関する考察から推して、微細混合・均質化された試料を出発材料とすると、比較的遅い衝撃波速度による合成であっても反応が開始することが想定される。実際、Ni-Al 系において、研究者が別途開発している高速メカニカルアロイング装置により、混合粉末から MA プリカーサ(MA サイクル数: 160)を作成し、衝撃実験を行うと、図22に示すように、100 m/s 程度、衝撃速度が低下し、上の予測が実証できた⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

このことは、MA あるいは繰返し圧延などにより、微細化・構造化を施した試料を衝撃反応合成すると、少なくとも合成条件を緩和でき、かつ高密度反応合成を実現する可能性を示唆している。本衝撃反応合成法を本格的な非平衡材料プロセシングに育成する意味でも、この萌芽を大切にしたい。

本研究は、工業技術院・物質工学研究所(田中グループ)、東北大学金属材料研究所・庄野研究室との協同研究がベースとなっている。ここに深く感謝する。

文 献

- (1) R. A. Graham: *Shock Waves in condensed matter*, North-Holland, (1988), 11-18.
- (2) R. A. Graham: *Solids under high-pressure shock compression*, Springer-Verlag, (1992).
- (3) M. Kamo, H. Kanda, Y. Matsui and Y. Sekine Eds.: *Advanced Materials '94* (Proc. NIRIM Int. Symp. Advanced Materials '94), NIRIM, (1994).
- (4) T. Aizawa et al.: *Explosive powder forming of Ti-Al intermetallic compound*, *Shock Waves*, (1992), 1313.
- (5) T. Aizawa et al.: *Proc. Second SAMPE Symp.*, (1991), 359.
- (6) T. Aizawa: *Advanced Materials* (Proc. Third SAMPE Symposium), 1(1993), 1013.
- (7) 加藤, 相澤外 4 名: *工業火薬*, 54(1993), 213.
- (8) T. Aizawa, et al.: *J. Intermetallics*, (1994) (to be published).
- (9) T. Aizawa, et al.: *J. Faculty of Engineering, University of Tokyo*, (1994) (in press).
- (10) 田中: *工業火薬協会誌*, (1976), 222.
- (11) K. Hokamoto, et al.: *Proc. 45th National Joint Conf. Technology of Plasticity*, (1994: 10), 475-478.
- (12) Y. Horie: *Shock Waves in Materials Science*, (1993), 67.
- (13) I. Song and N. N. Thadani: *Proc. Shock Waves in Condensed Matter*, (1989).
- (14) 加藤, 相澤龍彦: 未発表(一部, 加藤: 東京大学修士論文(1994)在中).
- (15) S. Kamenosono et al.: *Proc. PM'94 Vol. 2*(1994), 1263.
- (16) 相澤龍彦外 3 名: *日本塑性加工学会秋季講演会論文集*, (1994).
- (17) 浅川外 3 名: *日本塑性加工学会春季講演会論文集*, (1994), 383.
- (18) 相澤龍彦外 3 名: *日本機械学会第72回全国大会講演論文集*, Vol. 2(1994), 128.