

Fig. 1 Schematic illustration of SHS/explosive shock compaction assembly

としての応用が期待された。この特徴的な反応形態を持つSHS法を用いることで、異なる組成を持った混合粉末を積層し、組成を滑らかに変化させたFGMにおいても、各層間で連続的に合成反応を生じさせることが可能である。それゆえ、従来の焼結法を用いては困難であったFGMの作製はかなり容易になることが期待される。そこで本研究では、上述のTi-Al-C系複合材料の結果を基に、融点差が2倍以上あるTiCセラミックスからTi-Al系金属間化合物まで組成を滑らかに傾斜させ、軽量で、高強度、耐摩耗性および耐熱性に優れたFGMの作製を、SHSの反応熱を利用した高温下で衝撃圧縮するSHS/ESC法を用いて試みた。

2. 実験方法

本実験で使用した原料粉末はアルミニウム(AC-2500:東洋アルミニウム製, 約 $17\mu\text{m}$, 99.87%), チタン(住友シチックス製, 平均粒径: 約 $45\mu\text{m}$, 純度99.4%以上)およびグラファイト(Aldrich Chemical製, $1\sim 2\mu\text{m}$, 99%)の三種類の粉末である。これらの粉末がSHS反応後に、化学量論組成を持つTiCとTiAlとして生成するものと仮定し、TiCに対してTiAlの含有率が0~100mol%の間で10mol%ずつ組成が異なるように粉末を秤量して、11種類の組成を用意した。秤量した粉末はエタノール中で約1時間の湿式混合を行った。十分乾燥させた後、各種混合粉末はFig. 1に示す爆発衝撃固化装置⁸⁻¹⁰⁾の粉末充填容器(直径20mm, 深さ40mm)内で、最上部がTiC単体に、そして最下部がTiAl単体となるよう、下部に向かって10mol%ずつTiAlの含有量を増しながら11層をタッピング充填(充填密度: 約50%)した。各層ごとの厚さは両端のTiCおよびTiAl単体を約10mmに、TiC-10mol%TiAl~TiC-90mol%TiAlの各組成においてはそれぞれ約2mmとして積層した。充填した混合粉末

の上部にコイル状のタングステンヒーター(ニラコ製, 線径: 0.4mm)を埋設し、これに通電することによりSHS反応を開始させ、多孔質体を合成した。粉末充填容器の内側には、粉末と軟鋼製容器が直接接触しないように、また、燃焼合成時に生じる高い熱量をできるだけ長時間維持させるために、厚さ約1mmの断熱シート(日本バルカー工業製)を内張りした。爆薬には硝酸エステルを主成分とする爆薬速度約6900m/sの可塑性爆薬SEP(旭化成工業製)を用い、直径50mm, 薬高20~30mmの円柱状に成形し、頂角を約56度とする水槽の上部に配置した。爆薬はその上部に配置した電気雷管により起爆した。この時の本実験装置における水中衝撃波の衝撃圧力は最高約7GPaと見積もられた⁸⁾。SHS反応により生じた多孔質の生成物は、それが反応時の高い温度を維持している間に水中衝撃波による高圧力で固化した。なお、衝撃実験は熊本大学工学部衝撃エネルギー実験所にて行った。また、予備実験として上述のように11層積層させた粉末を用いて、SHS反応時の燃焼波速度の測定も行った。測定方法は前報⁸⁻¹⁰⁾と同様である。本実験により得られた試料はX線回折実験(リガク製: RAD-1B, 線源: Cu K α), 微細組織観察, 硬度試験そして耐熱衝撃試験により評価した。また、試料の一部は900℃で2時間, 真空中(10^{-5} Torr以下)で熱処理を行い, 上記の各試験を行った。走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子製: JSM-6100, JSM-6301F)による微細組織観察用の試料には、衝撃成形体を低速切断機を用いて衝撃波の進行方向と平行に切断し、荒研磨後、ダイヤモンドペーストで研磨して鏡面に仕上げたものを用いた。また、破壊表面の観察も併せて行った。さらに、エネルギー分散型X線分析装置(EDS, 日本電子製: JED-2001)により各種結晶粒内の組成分析を行った。硬度試験は研磨後の試料表面上でマイクロピッカース硬度計(島津製作所製: NT-M001)を用いて、TiC側からTiAl側まで衝撃波の進行方向と平行に約0.5mmの一定間隔で試験を行った。硬度試験時の条件は荷重を4.9N, 負荷時間を15秒とした。耐熱衝撃試験用の試片は衝撃成形体を低速切断機を用いて直方体(約 $15\times 10\times 5\text{mm}^3$)に切り出し、鏡面研磨したものを用いた。この試片の表面状態を光学顕微鏡により予め観察しておき、同試片を大気中で300℃または700℃に保った電気炉中で5分間保持後、約30cm下に設置した水槽内(約25℃)に落下させ(冷却速度: 最大約1350℃/sec), この操作を20回繰り返した。試片は熱衝撃による層間剥離や亀裂の進展具合が観察しやすいように、試料内部に亀裂が導入された比較的破壊されやすいものを選んで用いた。このため、本試験用に作製し

た試料の爆薬量は最適衝撃圧縮条件より過剰な量とした。また、試験後の試片は乾燥後、光学顕微鏡による観察と硬度試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 燃焼波速度

衝撃固化実験を行う前に予備実験として、本系FGMがSHS反応により生成する際の燃焼波の速度を測定した。本実験方式ではFGMの燃焼波の速度変化を連続的に測定することができないため、反応開始から燃焼波がTiAl側に到達するまでの平均速度を求めた。その結果、TiC最上部からTiAl最下部までの距離が35mmの時、燃焼波は約8秒で到達したことから、平均速度は約4.4mm/secであることが算出された。ところで、原料系を構成する成分や混合割合が異なると燃焼波速度も変化する。別に実施したTi-Al-C系複合材料の作製に関する結果によると¹¹⁾、TiC側からTiAl側にかけて燃焼波の速度は徐々に遅くなることが知られた。よって本系FGMにおいても、初期の高速反応(Ti+C→TiC)から順に低速の反応(Ti+Al→TiAl)へと移行しながらFGMを形成するものと思われる。一方、SHS反応中に原料粉末内に含有されていた低融点の不純物成分等が、発熱反応により生じる高い断熱燃焼温度(T_{ad})下で酸化し、試料の粒子間の結合を妨げる可能性があるため、衝撃圧力の負荷の前に不純物ガスを十分放出させ、かつ、SHS反応による高温を有効に利用する条件を考慮する必要がある。本実験で扱うTiCやTiAlの T_{ad} はそれぞれ3070℃と1284℃であり¹²⁾、かなりの高温まで達する。本研究では上記の燃焼波の速度の測定結果と T_{ad} の値から考え、SHS反応開始から爆薬を起爆するまでの時間を約20~30秒として実験を行った。

3.2 試料外観

Fig. 2にSHS反応後の試料(右側)とSHS反応後に衝撃固化して得られた試料(左側)の外観を示す。両試料とも上部がTiC側、下部がTiAl側である。衝撃固化した試料は圧力を負荷していないものに比べ高さがおよそ1/3程度にまで圧縮され、不純物ガスによる気孔のほとんどが消失し、良好に緻密化されていることがわかる。

3.3 X線回折

SHS/ESC法により作製したFGMのX線回折チャートをFig. 3(a)に示す。X線回折用の試料は衝撃波の進行方向と平行に切り出し、1回の回折実験で試料の全組成領域の情報が得られるように試料を固定した。Fig. 3(a)の結果より、未反応物は検出されず主相としてTiC、TiAl、そしてTiCとTiAlが高温において反応して生成した $Ti_4Al_2C_2$ ¹³⁾が確認された。また、これら

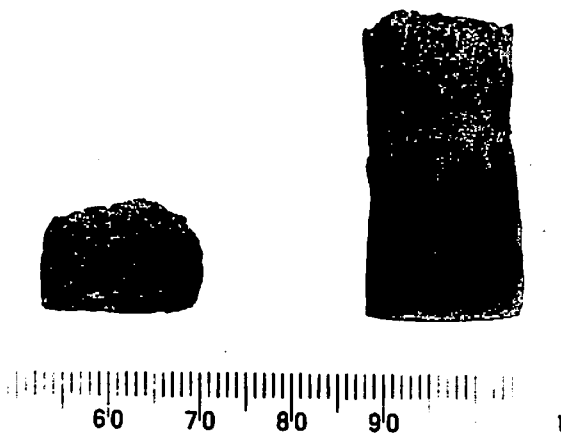


Fig. 2 Photograph of FGM sample shock-compacted after SHS reaction (left), and as-synthesized FGM sample (right)

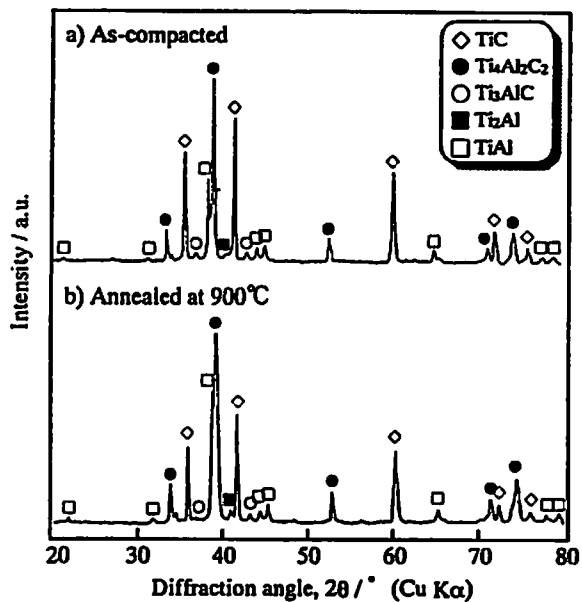


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of TiC/ $Ti_4Al_2C_2$ /TiAl system FGM obtained by SHS/ESC technique

の相他に Ti_2Al および Ti_3AlC の極めて小さな回折ピークも確認された。一般にチタン固溶体や Ti_2Al および Ti_3Al などのチタン過剰のTi-Al系金属間化合物は、SHS反応終期の冷却過程で生成することが知られている¹⁴⁾。このことから、本実験において観察された Ti_2Al の生成は、SHS反応過程で溶融したアルミニウムがチタンと反応してTi-Al系金属間化合物相を生成するものの、反応時間が数秒と非常に短かったため、両金属の拡散速度の差による濃度分布が生じたことに起因しているものと思われる。また、 Ti_3AlC の生成過

程は明確ではないが、 $Ti_4Al_2C_2$ 相の生成過程の結果と考えあわせると、SHS反応によって生成した Ti_2Al と TiC が、両物質の生成直後に自らの発熱反応により生じた高温を熱源とし、両者によるさらなる反応を起こして Ti_3AlC 相を形成したものと推察される。なお、同試料を熱処理したところ、その試料の回折結果から (Fig. 3 (b)), TiC および $Ti_4Al_2C_2$ の回折ピークに変化は認められず、 $TiAl$ のピークのみが成長しているのが知られた。

3.4 微細組織観察

衝撃固化したFGMを衝撃波の進行方向と平行に切断し、研磨した表面のSEM写真をFig. 4に示す。(a)は TiC 単体、(b)~(e)は各々 TiC -20, 40, 60, 80mol% $TiAl$ の各組成の近傍領域、そして(f)は $TiAl$ 単体の領域に相当する。 TiC 単体では粒径約 $7\mu m$ 以下の TiC 相が観察された。 TiC -20mol% $TiAl$ 組成の近傍領域 (Fig. 4 (b))では TiC の結晶粒の粒径は約 $5\mu m$ 以下と微細になっている。また、 TiC 結晶粒の間には直径約 $1\mu m$ 、長さ約 $3\mu m$ 程度の微細な針状組織が形成されているのが観察された。この針状組織は先に述べたX線回折実験の結果および前報の複合材における結果¹³⁾より、六方晶系の $Ti_4Al_2C_2$ であることがわかる。Fig. 4 (b)と TiC -40mol% $TiAl$ (Fig. 4 (c))組成近傍の組織と比較してみると、この針状結晶 $Ti_4Al_2C_2$ はアルミニウムの添加量が増加するに伴い、直径約 $3\mu m$ 、長さ約 $10\mu m$ 程度にまで成長している。また、針状結晶が複雑に入り組んだ組織が観察されることから、この層は高靱性を発現すると思われる、この結晶が本系FGMの中間層として存在していることから、性質の異なる両材料間の有効な緩衝材になっているものと思われる。さらに、 $TiAl$ の割合が多い TiC -60mol% $TiAl$ 組成近傍 (Fig. 4 (d))では、 $Ti_4Al_2C_2$ の針状組織の量は逆に減少し、粒径約 $3\mu m$ 以下の球状の $TiAl$ 相が形成されているのが観察された。また、 TiC -80mol% $TiAl$ 組成近傍 (Fig. 4 (e))および $TiAl$ 単体 (Fig. 4 (f))で観察される粒径約 $30\mu m$ 程度の島状の組織は Ti - Al 系金属間化合物相 ($TiAl$, Ti_2Al , Ti_3Al)¹³⁾であった。また、Fig. 4 (e)における島状組織の中心付近に観察される針状組織は、その形状およびEDSによる組成分析の結果から $Ti_4Al_2C_2$ であると推察された。また、Fig. 4 (f)の島状組織の中心付近に観察される白色球状組織は、EDSの結果から未反応のチタンであることがわかった。これは $TiAl$ の生成熱 ($-\Delta H_{298}^0$ 75.3 kJ/mol) が TiC (185 kJ/mol) に比べ半分以下と小さく¹⁵⁾、さらに原料粉末中の不純物の酸化熱により反応熱が奪われるため、 $TiAl$ 単体近傍での反応が完全に進行しなかったものと考えられる。しかしながら、上述のX線回折の

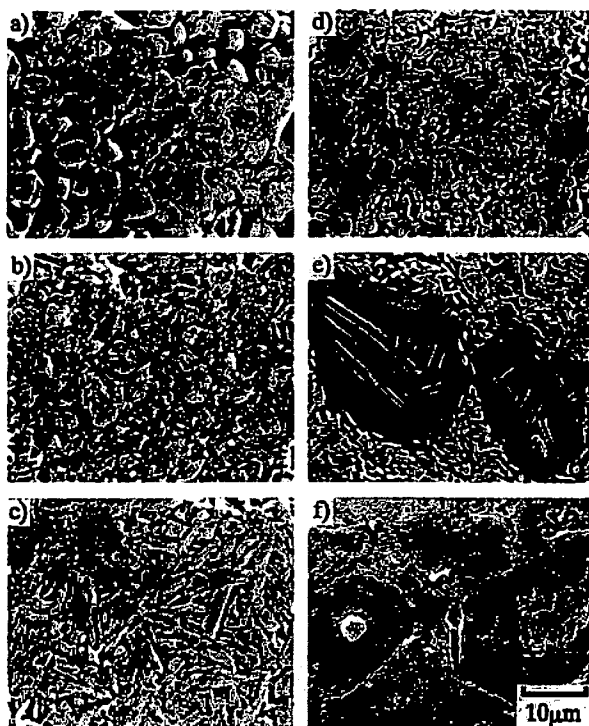


Fig. 4 Scanning electron micrographs of surfaces near the regions with the composition of a) monolithic TiC , b) TiC -20mol% $TiAl$, c) 40mol% $TiAl$, d) 60mol% $TiAl$, e) 80mol% $TiAl$ and f) monolithic $TiAl$

結果 (Fig. 3 (a))では未反応物は検出されなかったことから、この未反応チタンは極微量であることが示唆される。なお、同試料の熱処理後に表面を観察したところ、未反応チタンは完全に消失しており、 Ti - Al 系金属間化合物相中に拡散していったものと思われる。

次に、衝撃固化したFGMの破断面のSEM写真をFig. 5に示す。写真の(a)~(f)の記号は上記の表面観察 (Fig. 4)の結果と同様な順序で付してあり、(a)は TiC 単体、(b)~(e)は TiC -20, 40, 60, 80mol% $TiAl$ の各組成の近傍領域、そして(f)は $TiAl$ 単体の領域に相当する。これらの破断面の多くは粒界破壊を示していたものの、Fig. 5 (d)から (f)に見られるように粒径約 $30\mu m$ 以下の Ti - Al 系金属間化合物相においては、結晶粒内でへき開破壊している箇所も観察され、結晶粒子間の結合力は強固であることがわかる。また、SHS反応時に生じていたと思われる気孔などは観察されず、衝撃圧の負荷により良好に緻密化が行われていることを示している。さらには、層間に亀裂や剥離などは観察されず、各層間の結合力も十分強いものと思われる。

3.5 硬度試験

マイクロピッカース硬度試験の結果をFig. 6に示す。通常、衝撃波の通過に伴い、転位のような格子欠

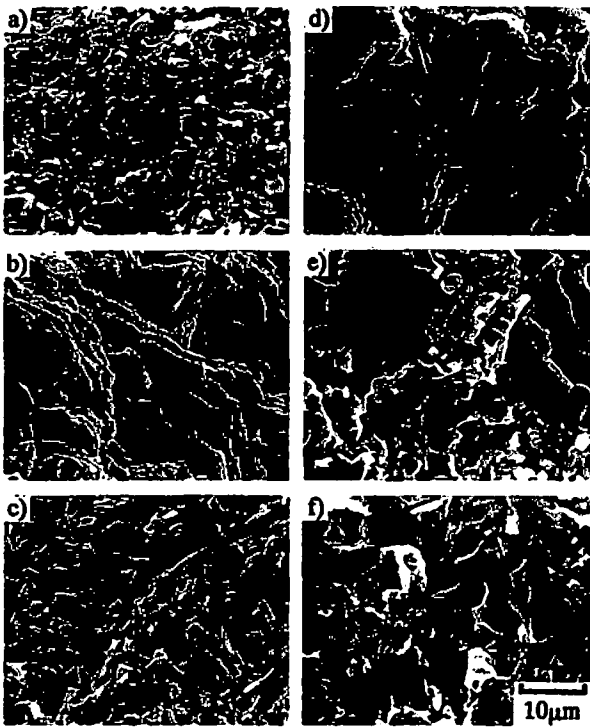


Fig. 5 Scanning electron micrographs of fracture surfaces near the regions with the composition of a) monolithic TiC, b) TiC-20 mol%TiAl, c) 40 mol%TiAl, d) 60 mol%TiAl, e) 80 mol%TiAl and f) monolithic TiAl

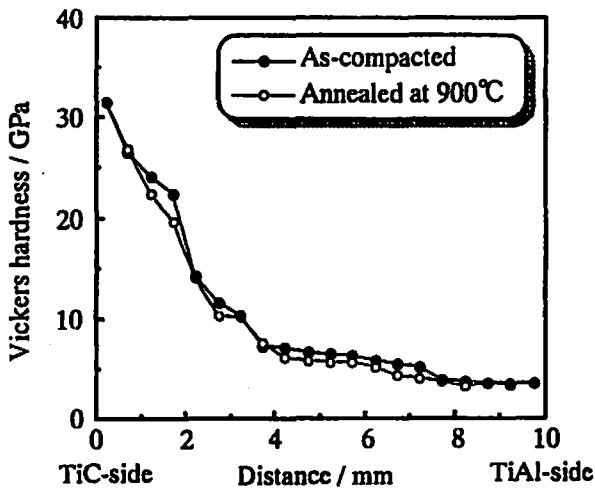


Fig. 6 Variation in micro vickers hardness of shock-compacted TiC/Ti₄Al₂C₂/TiAl system FGM

陥が結晶中に大量に導入され加工硬化が生じ、それが硬度値の上昇として観察されることが多い¹⁶⁾。しかしながら、本研究で得られた衝撃固化材は熱処理後に測定した硬度値とほとんど差がなかった。これは衝撃波が通過する際に、一旦導入された加工ひずみが合成反

a) 300°C



Before



After

b) 700°C



Before



After



Fig. 7 Outer views of shock-compacted FGMs after thermal shock test performed at a) 300°C and b) 700°C

応時の高い熱量により開放されたためと思われる。言い換えると、本プロセスによれば衝撃固化直後にアニーリング処理を同時に行っているのと同じ効果を持つということであり、合成、成形を経てアニーリングまでを極短時間の1回の工程で行えるということを示唆している。ところで、TiC単体領域での硬度値はホットプレス法により作製された市販のTiCセラミックスに匹敵する値の約32GPaを示した。TiC側から中間組成であるTiC-50 mol%TiAl組成近傍にかけて硬度値は急激に低下し、中間組成近傍で約7GPaの値を示した。そして、中間組成の領域からTiAl側までは若干低下しながら推移し、TiAl単体近傍で最も低い約5GPaの値を示した。この値は友重らによる、プラズマ回転電極法により作られたTiAl合金粉末を、冷間で衝撃圧縮して得たバルク材の値、4.5GPa、とほぼ同じであった¹⁶⁾。また、中間組成近傍における硬度値の傾きの変化は、前報の結果より、中間組成の主相であるTi₄Al₂C₂相がTi-Al系金属間化合物相と同程度の硬度値を持つことに起因する¹³⁾。

3.6 耐熱衝撃試験

耐熱衝撃試験前後の試片の外観をFig. 7に示す。上段が300°C、下段が700°Cで試験した試片で、左側の試片は試験前、右側は20回繰り返して試験を行った後

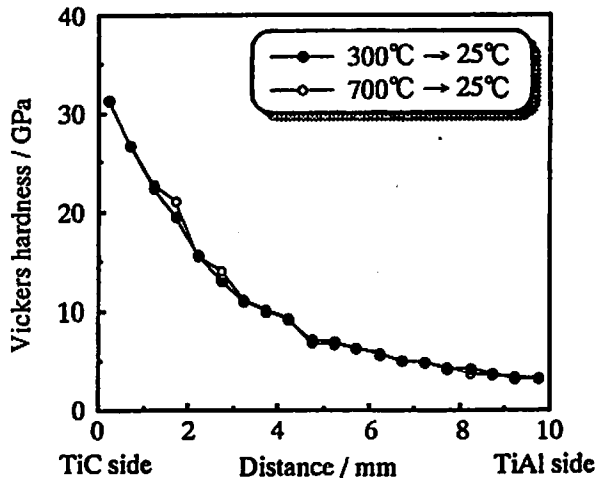


Fig.8 Variation in micro vickers hardness in shock-compacted TiC/Ti₄Al₂C₂/TiAl system FGM after thermal shock tests

の試片である。300℃から25℃の水中への試験では20回の試験後、試片に変化は全く認められなかった。次に、700℃からの試験では、試片は試験を繰り返すたびに試片全域において、表面が徐々に酸化されていくのが観察されただけであり、各試片とも剥離や亀裂の進行は確認されず、熱衝撃による熱応力を材料内で緩和できていることがわかった。また、試験後の試片について硬度試験も行った。その結果をFig. 8に示す。各試片ともFig. 6に示す試験前の硬度値とほぼ同じ傾向を示しており、熱衝撃試験中に生じた熱応力をFGM材料内部で十分に緩和できていることがわかる。ここで、TiCとTiAlの両端材料の熱膨張係数はそれぞれ $7.95 \times 10^{-6}/K$ 、 $11.43 \times 10^{-6}/K$ であり¹⁷⁾、この膨張差に起因したひずみの多くは、中間層に見られる複雑に入り組んだ針状組織のTi₄Al₂C₂相により緩和されているものと考えられる。以上より、本研究で最多の試験回数である20回までの熱衝撃に対して耐久性があることが明らかになった。

4. 結 論

従来法での作製が困難であるFGMをSHSを用いることで良好に、かつ極短時間で合成を行い、その反応直後の高温を利用し、衝撃波による超高圧を熱間で負荷するSHS/BSC法により、TiC/Ti₄Al₂C₂/TiAl系FGMの作製を試み、緻密な成形体を得た。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

(1) X線回折実験および組織観察の結果から、TiC側では主相にTiC相、そして一部Ti₄Al₂C₂相が確認された。中間組成近傍の主相はTi₄Al₂C₂相であり、他にTiC相とTiAl相が確認された。TiAl側では主に三種類のTi-Al系金属間化合物相が確認さ

れた。

- (2) TiC単体近傍の硬度値は市販材のTiCに匹敵する値(約32GPa)を示し、TiAl単体近傍では約5GPaの値を示した。中間組成近傍の主相であるTi₄Al₂C₂相は、本実験で得られたTi-Al系金属間化合物相と同程度の値を示した。
- (3) 本プロセスは衝撃固化直後に、SHS反応熱によるアニーリング効果を持ち、加工ひずみ除去のための熱処理を改めて行う必要がないことがわかった。
- (4) 耐熱衝撃試験の結果、急激な温度変化に伴う熱応力を材料内で十分に緩和できたことから、中間層のTi₄Al₂C₂相が異なる熱的特性を持つ両端材料間の熱応力緩衝材として働き、FGMとして十分機能することが明らかになった。

以上のことより、本法はFGM作製に有効であることが確認された。

謝 辞

本実験の遂行に当たり、アルミニウム原料粉末(AC-2500)を東洋アルミニウム株式会社より御提供頂いた。爆発衝撃実験に関して熊本大学衝撃エネルギー実験所・石谷幸保助手にご協力頂いた。また、燃焼合成実験では熊本工業大学大学院生・野口正広君の協力を得ました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 新野正之, 機能材料, 7, 31-43(1987)
- 2) 新野正之, 石橋賢論, 日本複合材料学会誌, 16, 14-21(1990)
- 3) M. Sasaki and T. Hirai, J. Ceram. Soc. Japan, 99, 1002-1013(1991)
- 4) 川崎亮, 渡辺龍三, まてりあ, 36, 55-61(1997)
- 5) 亘理文夫, セラミックス, 29, 191-193(1994)
- 6) 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 松吉弘喜, 日本金属学会誌, 61, 311-318(1997)
- 7) 北口三郎, セラミックス, 29, 182-184(1994)
- 8) R. Tomoshige, Y. Kakoki, A. Chiba, K. Imamura and T. Matsushita, Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena, Ed. by L. E. Murr, K. P. Staudhammer and M. A. Meyers, Elsevier Science B. V., 67-74(1995)
- 9) 友重竜一, 鹿子木陽二郎, 千葉昂, 今村喜八郎, 松下徹, J. Ceram. Soc. Japan, 103, 634-638(1995)
- 10) 友重竜一, 大隈薫正, 片桐正崇, 松下徹, 今村喜八郎, 千葉昂, 火薬学会誌, 57, 231-237(1996)
- 11) 田中秀和, 友重竜一, 今村喜八郎, 千葉昂, 加藤昭夫, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 676-681

- (1998)
- 12) 燃焼合成研究会編, 「燃焼合成の化学」, P. 34
(1992) ティー・アイ・シー
- 13) 友重竜一, 松下徹, J. Ceram. Soc. Japan, 104,
94-100(1996)
- 14) 日比野敦, 日本金属学会誌, 61, 128-134(1997)
- 15) 日本金属学会編, 「金属データブック」, P. 86-95
- (1993) 丸善
- 16) 友重竜一, 千葉昂, 西田稔, 今村喜八郎, 小玉正
雄, 松下徹, 火薬学会誌, 55, 166-173(1994)
- 17) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー,
「データブック高融点化合物便覧」, P. 208-217
(1977) 日・ソ通信社

~~~~~

### Fabrication of functionally gradient materials in the TiC/ Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>/TiAl system by self-propagating high-temperature synthesis/explosive shock compaction technique

by Hidekazu TANAKA\*, Ryuichi TOMOSHIGE\*, Akio KATO\*  
Kihachiro IMAMURA\*\* and Akira CHIBA\*\*

Fabrication of functionally gradient materials (FGM) in the TiC/Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>/TiAl system has been attempted by a hot shock-compaction method which combines a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with underwater-shock compaction technique. Titanium, aluminum and graphite powders were used as raw materials. Eleven kinds of powder mixtures were prepared, and tapped into a powder charging container for explosive shock-compaction experiments. The SHS reaction of the powder mixtures was initiated by using tungsten heating coil before detonating the explosive. This process was completed for about 20~30 seconds. The obtained specimens were evaluated by XRD experiments, microstructural observations, micro vickers hardness and thermal shock tests. As a result, three kinds of ceramics (TiC, Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>AlC) and two kinds of intermetallic compounds (TiAl and Ti<sub>2</sub>Al) were mainly detected in the shock-compacted specimen by XRD experiments. The micro vickers hardness of the FGM after thermal shock tests indicated the same traced as that of the as-compacted and annealed specimens. Scanning electron microscopy revealed that the FGM bonded strongly throughout, and that there was no cracks resulted from thermal stress or passage of the shock wave in the FGM. This ternary-phase system may enable to reduce the thermal stress resultant from the thermal expansion between TiC and titanium aluminides. Therefore, the FGM TiC/Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>/TiAl system obtained in the present study is regarded as a novel material with excellent heat resistance.

(\*Department of Applied Chemistry, Kumamoto Institute of Technology,  
4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi, 860-0082

\*\*Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Fac-  
ulty of Engineering, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami,  
Kumamoto-shi, 860-8555)