

科学技術庁  
金属材料技術研究所

「金属間化合物」特集

脆いTiAl金属間化合物が3倍に伸びる／構成元素間の反応熱でTiAl、TiNiを合成／アルミナイド、シリサイド単結晶の弾性定数

## チタン・アルミ金属間化合物で大きな高温伸び —— 微細粒超塑性と動的超塑性を確認 ——

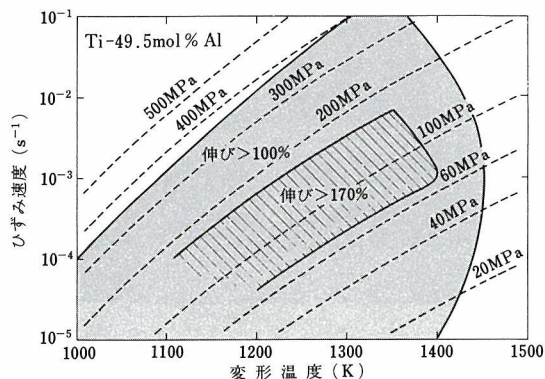
チタンとアルミニウムの原子比がほぼ1:1のTiAl金属間化合物は、温度1000K(約730℃)における耐力が400MPa以上で、比重は3.8と小さい。更に、1000Kの高温でも酸化されにくいなどの優れた特性を持っている。当研究所は、軽量耐熱構造材料として期待されるTiAl金属間化合物の研究を総合的に進めており、既に常温で3%の延性を示す材料の開発に成功(金材技研ニュース, 1989年, No. 3参照)するなどの成果を挙げている。

金属間化合物は、一般に脆くて塑性加工が困難なことが実用化の障害になっている。当研究所では、チタンをわずかに過剰に含むTi-49.5mol% Al金属間化合物が、高温で超塑性を示すことを見出した。この発見は、薄板や薄板をハニカム構造などに成形する技術の鍵になると思われる。

上記組成の金属間化合物の溶解材は層状組織であって、ほとんど伸びない。しかし、この金属間化合物を約1300~1400Kの範囲の一定温度で鍛造し、TiAlとTi<sub>3</sub>Alの微細な粒子が混ざり合った組織に変えたものは、高温で大きく伸びる。図はこの恒温鍛造法で組織を調整した材料の、引張試験で求めた高温加工性マップの例である。100%以上の伸びが得られる変形温度とひずみ速度の条件は、実線の内側の薄く網掛けした領域である。更に、斜線を施した領域の条件では、170%以上の伸びが得られる。“微細粒超塑性”が確認されたこ

とにより、このような結晶組織条件を持つ薄板が得られるようになれば、これをハニカム構造等に成形するのは容易であると考えられる。

一方、温度を1200~1350Kの範囲で繰返し上下させながらこの材料を図の斜線領域内の一定ひずみ速度で変形させると、200%以上の伸びが得られる。これは、温度の変動により変形メカニズムが双晶変形から通常のすべり変形に入れ替わって、結晶組織の微細化が触発されたためと考えられる。ここで確認された“動的超塑性”は材料の結晶粒径に依存しないことから、恒温鍛造で組織調整をしないで、溶解材を直接超塑性加工することが可能になるものと期待される。



組織調整したTiAl金属間化合物の変形能(実線)と変形応力(点線)

# 金属間化合物の新製造法—燃焼合成が実用化へ

— チタン・アルミ、チタン・ニッケルで —

金属間化合物は、種々の用途への利用が期待されていながら、実際には普及がはかばかしていない。その理由の一つは、素材の製造が困難なことにある。例えば、軽量耐熱構造材料として期待されているTiAl金属間化合物を構成するチタンとアルミニウムでは、融点の差が約1000℃（チタンは1675℃、アルミニウムは660℃）もある。また、形状記憶合金であるTiNi金属間化合物のチタンとニッケルでは、比重が2倍（チタンは4.5、ニッケルは8.9）も異なっている。更に、金属間化合物を構成する元素の中には、熔融状態であるつぼとの反応性が強いものも多い。そこで、これらの困難を克服して、健全で均質な金属間化合物の素材を製造する技術の確立が急がれている。

## ◇ 燃焼合成法 ◇

燃焼合成法は、化合物の構成元素間の反応熱を利用して、非酸化物系の化合物を合成する新しい素材製造技術である。化合物を構成する元素の粉末を十分に混合してつぼに入れ、混合物の一部を加熱して反応を開始させる。チタンとアルミニウム、チタンとニッケルで金属間化合物が生成す

るときの反応熱は、前者が75kJ/mol、後者が63kJ/molであるから、いったん反応が開始するとこの反応熱で隣の混合物が次々と加熱され、外から加熱しなくても反応が自己伝播して、混合物全体が均質な化合物になる。

当研究所は、この燃焼合成法の有用性に着目して、主として金属間化合物の製造に利用する技術の開発を進めてきた。そして、TiAl金属間化合物とTiNi金属間化合物を燃焼合成する製造技術が、当研究所と共同研究を実施した民間企業において、このたび実用化の段階に達した。

## ◇ チタン・アルミニウム金属間化合物 ◇

TiAl金属間化合物の合成には、高純度のチタン粉末とアルミニウム粉末を使用した。粒径40 $\mu$ m以下のそれぞれの粉末を目的の組成となるように混合してつぼに入れ、当研究所が開発した燃焼合成装置の中で反応させた。原料のチタンとアルミニウムは固相状態のまま金属間化合物に合成されるのでつぼとの反応がなく、また合成後の酸素含有量が原料粉末よりも低下するなど、不純物の極めて少ない良質な金属間化合物の素材が得ら

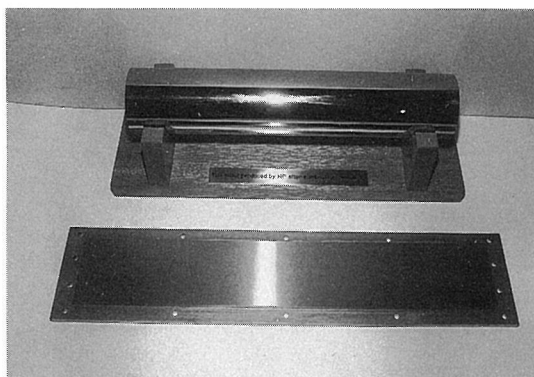


写真1 燃焼合成法とHIPで製造したTiAl金属間化合物のインゴット（写真奥）と燃焼合成後真空焼結した板（写真手前）

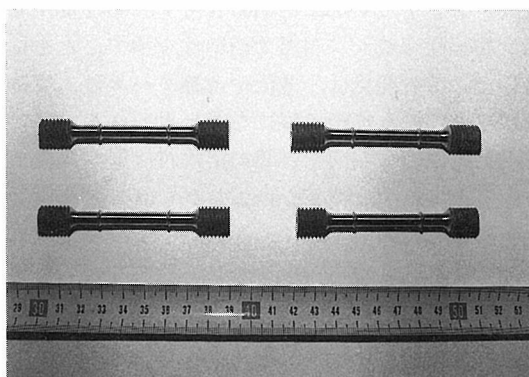


写真2 燃焼合成法で製造したTiAl金属間化合物粉末と炭化ケイ素ホイスカーとの複合材料の試験片

れた。この素材は、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の極めて微細な金属間化合物粒子が軽く焼結された多孔質体であるので、容易に微粉末にすることができる。したがって、粉末の状態での複合材料の製造や溶射の原料にしたり、遠心力を利用する回転電極法の電極に成形して、球状粉末の製造に使用したりすることができる。

一方、この粉末をカプセルに真空封入し、HIP（熱間等方圧プレス）により $1200^{\circ}\text{C}$ 、 $1000$ 気圧で3時間焼結すると、相対密度が $100\%$ に達する。

**写真1**は、このようにして作ったTiAl金属間化合物のインゴット（直径 $80\text{mm}$ 、長さ $400\text{mm}$ ）と、燃焼合成後に真空焼結した板（厚さ $6\text{mm}$ 、幅 $85\text{mm}$ 、長さ $500\text{mm}$ ）である。また**写真2**は、燃焼合成で製造したTiAl金属間化合物の粉末に炭化ケイ素のホイスカーを混合し、HIP処理して作った複合材料の試験片である。燃焼合成とHIP処理を組み合わせると、このように最終製品に近い形状の物品が得られるので、困難な加工の工程を大幅に減らすことができる。

燃焼合成法によるTiAl金属間化合物は既に試験生産されて出荷されており、これによりTiAl金属間化合物の用途開拓の研究が加速されるものと期待される。

### ◇チタン・ニッケル金属間化合物◇

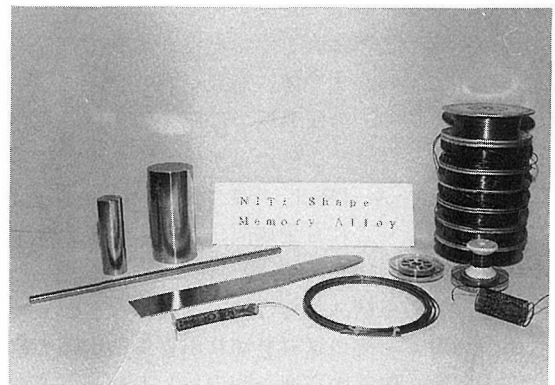
形状記憶合金とは、ある温度（形状記憶温度）より低い温度で変形させても、これより高い温度にすると元の形状を回復する機能を持った材料である。この性質を示す材料は多数知られているが、現在実用になっているのはTiNi金属間化合物のみであるといっても過言ではない。ところが、このTiNi金属間化合物の形状記憶温度は、ニッケルの含有量が $0.1\%$ 変化しただけでも、 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ も変化する。最初に述べたような理由から、溶解法で組成をこのように厳密に制御するには困難が多いので、正確な形状記憶温度を持つ材料を再現性よく製造する技術の開発が待たれていた。

この難問題を解決する一つの方法が燃焼合成法で、TiAl金属間化合物の場合と同じように、チタンとニッケルの粉末を正確な重量比で混合し、金属間化合物に燃焼合成する。得られた素材は相対

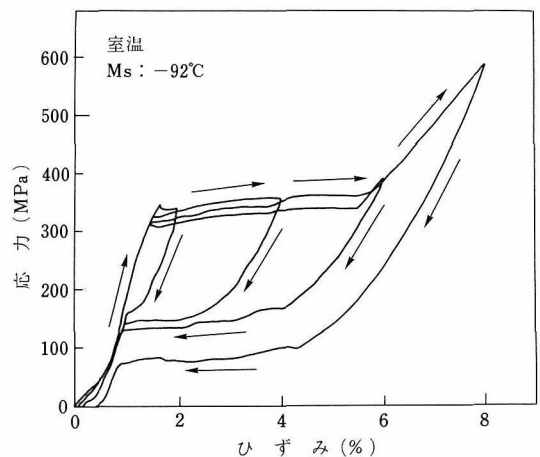
密度が $50\sim 60\%$ の多孔質体であるが、これを粉末にしてから $930^{\circ}\text{C}$ 、 $1000$ 気圧で3時間HIP処理すると、相対密度が $100\%$ になる。HIP処理後に塑性加工すれば、組成が正確に制御された線材や板材が得られる。

**写真3**は、この方法で実際に製造したTiNi金属間化合物形状記憶合金のインゴット、薄板、パイプ、線材（直径 $30\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ ）、およびコイルである。**図**は、この方法で作った線材の応力-ひずみ曲線図で、優秀な超弾性性能を持っている。

科学技術庁の注目発明に選定（金材技研ニュース、1990年、No.6参照）されたこの製造法で既に工業的生産が開始されており、その製品は大手下着メーカーによって採用されて、市販商品に使用されている。



**写真3** 燃焼合成法で製造したTiNi金属間化合物の形状記憶合金



燃焼合成法で製造したTiNi金属間化合物線材の応力-ひずみ線図

# 力学的挙動の解明に向けて弾性定数を測定

— 原子レベルのシミュレーションにも重要 —

アルミニウムあるいはシリコンの金属間化合物は軽くて高温強度が大きいので、軽量耐熱構造材料として注目されている。そこで、当研究所では金属間化合物 $\text{MAl}_3$ および $\text{MSi}_2$  (Mは遷移金属元素)の単結晶を作製して、弾性率などの基本的な力学特性を調べている。

単結晶の弾性率は、一般に21個の弾性定数(スティフネス定数)  $c_{ij}$  を要素とする行列で表されるが、正方晶構造を持つ上記の金属間化合物では、結晶の対称性から6個の独立な定数  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  が存在している。これらの弾性定数は、材料の強度、変形、破壊などの力学的挙動を理解し、予想する上で重要である。しかし、前記の金属間化合物では大きな単結晶が作製できなかったために、これまで弾性定数が測定されていなかった。そこで、当研究所では昭和62年度に試作したハロゲンランプを熱源とする単結晶作製装置(金材技研ニュース, 1988年, No.9 参照)を使用して、帯域溶融法によりこれら金属間化合物の良質な大型単結晶(直径約10mm, 長さ80~100mm)を作製した。そして、この単結晶から $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ などの単純な4つの方位を持つ試料を切り出して、室温で超音波の縦波と横波の音速を測定し、これから弾性定数を計算した。表1は、金属間化合物単結晶の

表1  $\text{MAl}_3$ ,  $\text{MSi}_2$ 単結晶の弾性定数(単位:  $10^2\text{GPa}$ )

	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{13}$
$\text{TiAl}_3$	2.177	2.175	0.920	1.165	0.577	0.455
$\text{ZrAl}_3$	2.088	2.083	0.872	1.022	0.705	0.491
$\text{MoSi}_2$	4.170	5.145	2.042	1.936	1.042	0.838
$\text{WSi}_2$	4.428	5.523	2.116	2.175	1.217	0.810

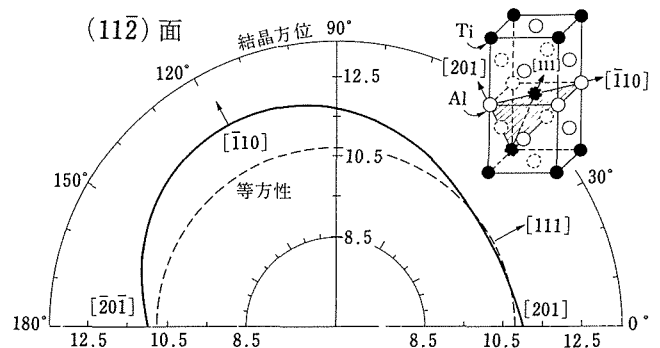
表2  $\text{MAl}_3$ ,  $\text{MSi}_2$ 多結晶の弾性率(\*単位:  $10^2\text{GPa}$ )

	ヤング率*	剛性率*	ポアソン比
$\text{TiAl}_3$	2.157	0.930	0.160
$\text{ZrAl}_3$	2.018	0.851	0.185
$\text{MoSi}_2$	4.397	1.911	0.151
$\text{WSi}_2$	4.679	2.036	0.149

弾性率の測定例である。

これらの弾性定数から、種々の方位の単結晶のヤング率, 剛性率, ポアソン比を求めることができる。例えば,  $\text{TiAl}_3$ のすべり面(11 $\bar{2}$ )上のコンプライアンス $s_{66}$ (剛性率の逆数)の結晶方位依存性は、図のようにになる。チタン原子とアルミニウム原子が-Ti-Al-Ti-Al-のように交互に並んでいる(1 $\bar{1}0$ )方向は、他の方向に比べてコンプライアンスが大きい、すなわち剛性率が小さい。ヤング率やポアソン比の方位依存性も調べてみると、(1 $\bar{1}0$ )方向の原子列は他の方向の原子列に比べて、弾性的に変形しにくいことがわかる。一方、単結晶の弾性定数から等方性多結晶材料の弾性率を、表2のように求めることができる。

ビッカース圧痕のき裂の長さから破壊靱性値を計算する場合や、単結晶のへき開破壊の破壊靱性値から表面エネルギーを計算したり、原子間のポテンシャルを決定して原子レベルでのシミュレーションを行ったりする場合にも、弾性定数のデータが必要である。このように弾性定数は重要な材料特性であるので、当研究所では各種の金属間化合物の大型単結晶を系統的に作製して、それらの弾性定数を測定している。そして、得られた弾性定数を用いて、金属間化合物の塑性変形や破壊などの力学的挙動の解明や、転位の弾性的性質の解析などの研究を進めている。



$\text{TiAl}_3$ のコンプライアンス ( $s_{66}$ )の結晶方位依存性  
半径方向: コンプライアンス( $10^{-3}\text{GPa}^{-1}$ )  
円周方向: 結晶方位

## 平成2年度金属材料技術研究所研究発表会の御案内

金属材料技術研究所では、研究活動をより広く御理解していただくために、毎年研究発表会を開催しております。新しい材料が生まれると、その再現性、応用研究のために新しい評価法が必要になってきます。材料評価の分野は、新材料の設計、創製とともに、材料の研究にとっては、欠かせない研究の分野であります。本年度は「材料評価法の新しい展開」を主題として、材料の新しい評価に関する研究を中心に下記題目について発表いたします。皆様方の御来聴を頂きたく、重ねて御案内申し上げます。  
(聴講自由、講演要旨は前号に掲載)

日時：平成2年11月8日(木) 13:15～17:00 (概要集は当日配布いたします)

場所：金属材料技術研究所 大会議室 東京都目黒区中目黒2-3-12 電話 03-719-2271(代)

(東急東横線・地下鉄日比谷線 中目黒駅下車徒歩10分, JR山手線 恵比寿駅下車徒歩15分)  
(東急バス (渋谷⇄大井町④系統) 東京共済病院前下車徒歩3分)

### ❖ プ ロ グ ラ ム ❖

13:15 ~ 13:25 あいさつ 所長 新居 和嘉

#### ＝ 材料評価法の新しい展開 ＝

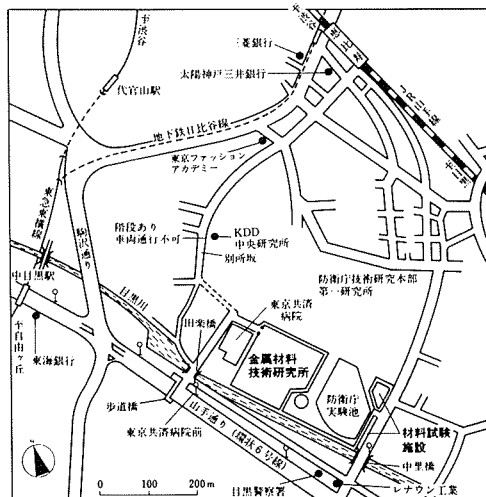
13:25 ~ 15:25 (座長：計測解析研究部長 齋藤 鉄哉)

1. 高感度分析評価技術 特別研究官 大河内春乃
2. X線による高精度状態分析法 材料設計研究部主任研究官 大野 勝美
3. レーザ超音波技術と非接触材料評価への応用 損傷機構研究部主任研究官 山脇 寿

15:25 ~ 15:40 休 憩

15:40 ~ 17:00 (座長：環境性能研究部長 田中 千秋)

4. 原子レベルにおける材料損傷評価 環境性能研究部第1研究室長 松岡 三郎
5. 電子顕微鏡による材料のその場分析・評価 ―原子を「見ながら」並びかえることは可能か?― 計測解析研究部第1研究室長 古屋 一夫



## 11月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
International Tribology Conference (名古屋：白鳥センチュリープラザ)	11. 1	1. 大気中における陽極酸化皮膜のトライボエミッション	福田 豊 (環境) ほか
日本材料学会第20回疲労シンポジウム (東京：CSK情報教育センター)	11.15～11.17	1. ランダム荷重下における溶接継手の疲労き裂伝ば	太田昭彦 (環境) ほか
低温工学会 (米沢：山形大)	11.23～11.25	1. 極低温疲れ試験計画と将来性 (極低温疲れに関する研究第1報)	石川圭介 (1G) ほか

### ◆特許速報◆

#### ●出願

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
高強度SiC・炭素繊維複合材とその製造方法	2. 7. 27	02-198001	荒木 弘, 野田哲二, 阿部富士夫
拡散接合法	2. 8. 1	02-202413	大橋 修, 菅 誠一郎

#### ●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
熱発電材料	2. 8. 20	1572722	西田勲夫, 増本 剛
P型熱発電材料	2. 8. 20	1572729	西田勲夫, 増本 剛, 磯田幸宏, 大越恒雄

### ◆短 信◆

#### ●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
松下 明行	基礎物性研究部	2. 8. 14～2. 8. 24	イギリス	第19回低温国際物理会議
小玉 俊明	環境性能研究部	2. 8. 26～2. 9. 1	マレーシア	第3回日本・アセアン科学技術プロジェクト責任者会議
小口 信行	表面界面制御研究部	2. 8. 26～2. 9. 2	アメリカ	第6回分子線エピタキシー国際会議
新野 仁	第2研究グループ	2. 8. 26～2. 9. 6	アメリカ	ほう素, ほう化物及び関連化合物に関する国際シンポジウム等
天野 宗幸	機能特性研究部	2. 9. 1～2. 9. 9	カナダ	金属と水素系, 基礎と応用に関する国際シンポジウム

通巻 第382号  
 発行所 科学技術庁金属材料技術研究所  
 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12  
 TEL (03)719-2271, FAX (03)792-3337

平成2年10月発行  
 編集兼発行人 真 鍋 烈  
 印 刷 株式会社 三 興 印 刷