

Fig. 2 An experimental cell for the recovery testing

Table 1 Calculated detonation velocities of the explosives

Explosives (wt%)	Calculated detonation velocity (m/s)
HN/HH (63.4/36.6)	8000
HN/HH (55/45)	7800
NM	6300
NM/CCl ₄ (50/50)	5500
EM	4600
ANFO	4100

HN : Hydrazinium nitrate
 HH : Hydrazinium hydrate
 NM : Nitromethane
 CCl₄ : Carbontetrachloride
 ANFO : Ammonium nitrate-fuel oil

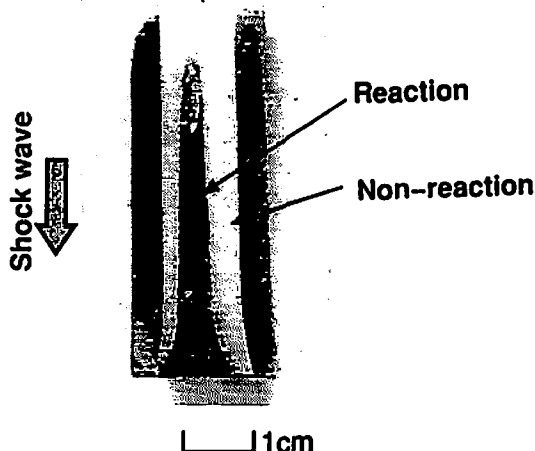


Fig. 3 A typical cross-sectional view of a recovered cell (NM/CCl₄, porosity=31%): the convex black (metallic) zone observed in the center is a reaction area and the white surrounding zone is a non-reaction area

より、反応合成特性を制御できる、などの可能性が挙げられる。

特に本稿ではTiAl合成実験を重ねて、爆速と試料の初期空孔率をパラメーターとして反応合成にどのような影響を与えているかについて、生成したTiAlをX線回折・組織観察等を行い興味のある知見を得たので報告する。

2. 実験方法

本研究ではTi及びAl素粉末混合体を円柱状に成形し(直径13mm,長さ57mmあるいは直径18mm,長さ70mm)試料セルに詰めた。

実験装置の構造の概略図はFig. 1に示す。装置上部の6号電気雷管により爆轟を開始させ、爆薬レンズにより下向きの平面爆轟波を生成する。伝爆薬を通じて主爆薬に点火し、セルに衝撃波を伝播させつつ下端

まで爆轟が進む。

Fig. 2に回収用セルの概略図を示した。SUS304製で二重構造になっており、回収試料の保護の役割を果たす内側の部分、爆発/回収時にモーメントムトラップの役割を果たし内側のセルの破壊を防ぐ外側の部分からなっている。

粉末試料はTi粉末, Al粉末(共に純度99.7%~, 粒径~45 μ m)を目的の組成(mol比1:1)に秤量した後, ボールミルで24時間混合した。試料の空隙率(porosity)〔定義: (理論上の密度)- (実際の密度) / (理論上の密度)〕が50%の場合は, タッピング(tapping)により試料をセルに詰め, 35%以下の場合には, CIP(Cold Isostatic Pressing)装置を用いて予備成形をして密度を高めてからセルに詰めた。また衝撃波速度の影響をみるために爆速の異なる五種の爆薬【硝酸ヒドrazin/抱水ヒドrazin (以下HN/HHと

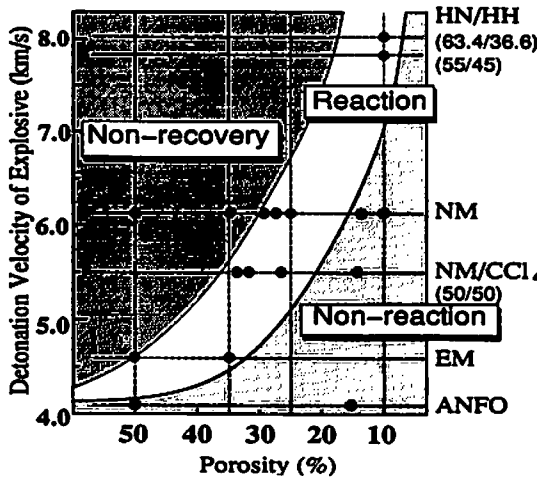


Fig. 4 The shock reactive synthesis diagram

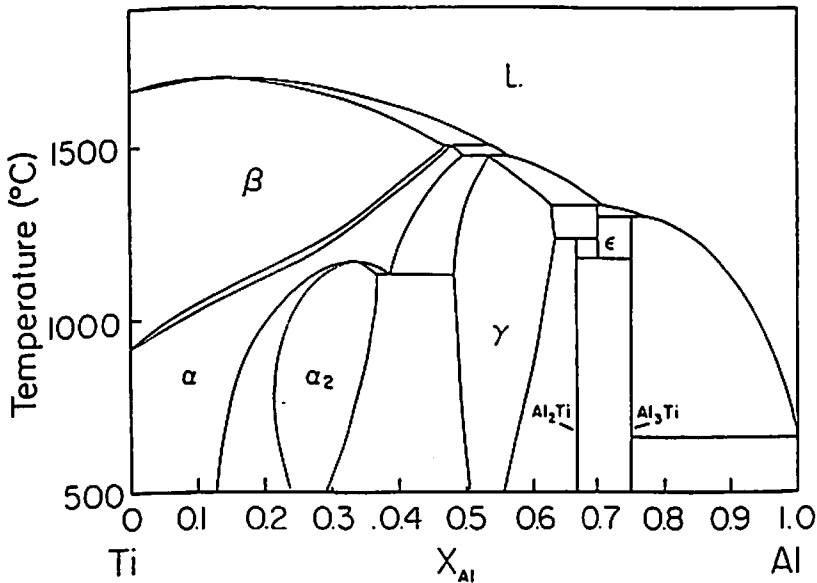


Fig. 5 The Ti-Al phase diagram

略記)の(重量比63.4:36.6)と(同比55:45)、ニトロメタン(以下NMと略記)、ニトロメタン/四塩化炭素(以下NM/CCl₄と略記)(同比50/50)、含水爆薬(以下EMと略記)、硝安油剤爆薬(以下ANFOと略記)を用いた。表1に各爆薬の爆轟速度を示した。⁴⁾(但しEM、ANFOに関しては充填密度により大きく変化するため、文献値とは異なっている。)

3. 実験結果および考察

回収されたセルを長軸方向に切断した。反応を起こした時の写真をFig. 3に示す。X線回折で確かめたところ中央に黒く縦長三角形に見えるのが反応を起こした場所で、それ以外の所ではTiとAlが圧密化されて

いるだけで反応を起こしていなかった。

試料圧粉体と回収セルとの衝撃波速度の差により衝撃波が円錐状に収束し、中心にマッハ軸(Mach-Stem)と呼ばれる高圧・高温領域を発生し、これによりTi+Al→TiAlの反応が進んでいると考えられる。回収された試料の中心軸の状態を縦軸に爆轟速度、横軸に試料の空隙率としてFig. 4にまとめた。

未回収域(Non-recovery領域)は、セルの一部が破壊し中心軸内部の試料の回収が不可能である。しかしセルの剛性等の改良により、その領域を狭めることは可能である。

反応域(Reaction領域)は回収・反応ともに成功し

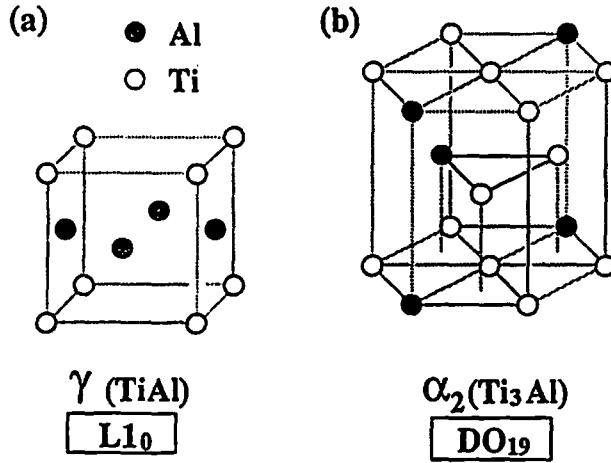


Fig. 6 Two crystal structures for TiAl(γ) and Ti₃Al(α_2) : (a) L1₀ for γ (b) DO₁₉ for α_2

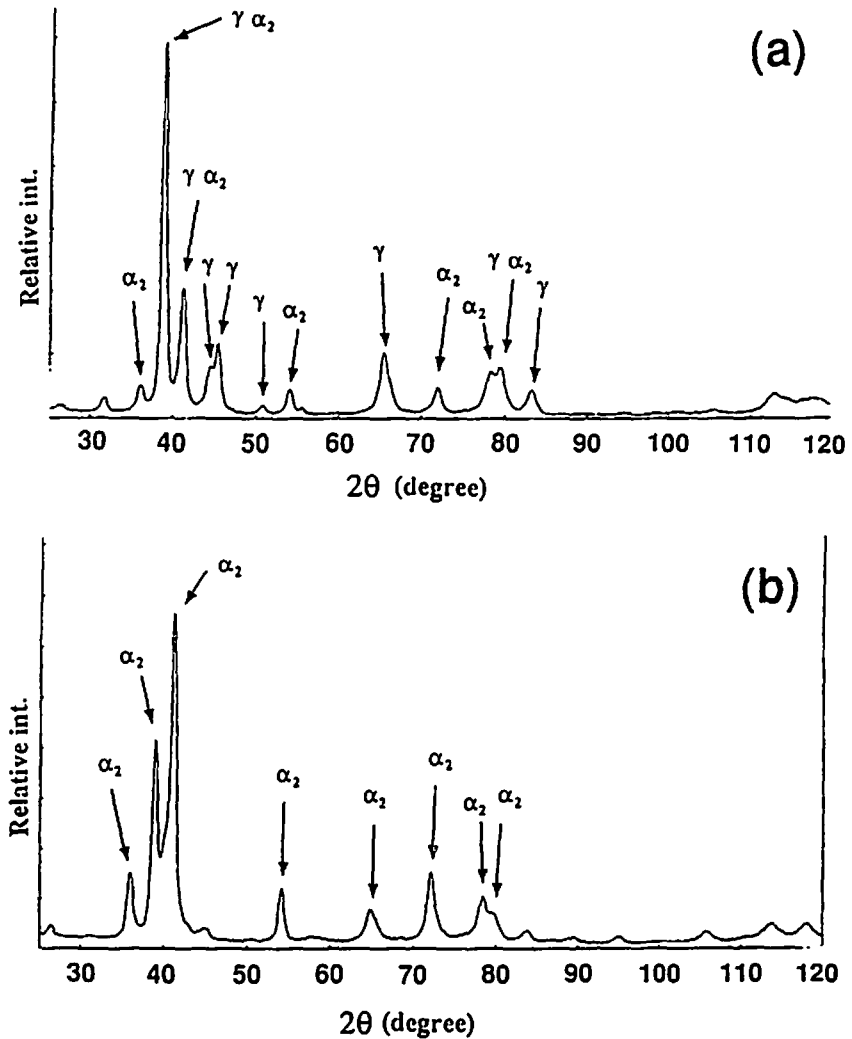


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of TiAl intermetallics synthesized in two different case: (a) EM, porosity = 35% (b) EM, porosity = 50%

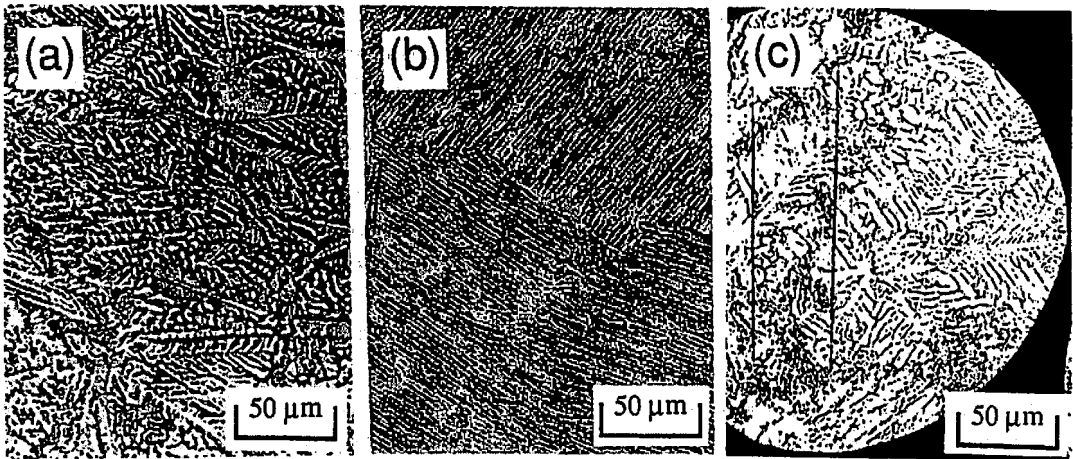


Fig. 8 Microscopic observation of three specimens: (a)Dendritic, rapidly quenched structure obtained by the reactive synthesis (b)typical lamella structure commonly observed for gradually cooled structures of TiAl, and (c)Dendritic structure for the atomized TiAl by the PREP method

た。
未反応域 (Non-reaction領域) はセルの回収は成功したもの、中心軸付近でも反応は進行していない。つまり試料の回収は可能だが、反応条件を満たしていない領域である。

この領域では、圧力は反応域とあまり変わらないが、到達温度は低くなっている。したがって反応・未反応の決定は温度が重要な要素になっていることがわかる。よって未回収域と反応域との境界はセルの剛性で決定し、反応域と未反応域との境界は到達温度で決定すると考えられる。これにより、成形指針として低空隙率-高爆速、高空隙率-低爆速の組合せが良いことがわかる。

次に、反応した試料の結晶構造をX線回折によって調べた。Fig. 5のTi-Al二元状態図⁵⁾をみてわかるように平衡状態でのTi:Al=1:1は γ 相(結晶構造はL1₀型Fig. 6⁶⁾)と極少量の α_2 相(DO₁₉型Fig. 6)である。使用爆薬は含水爆薬、試料の空隙率35%の条件では、平衡状態と同じ γ 相と極少量の α_2 相である。(Fig. 7 (a))次にTiとAlの組成比を1:1から1:3, 3:1にしたところ、それぞれ平衡状態図にあった相が生成した。したがってこの条件では組成にかかわらず平衡状態のものが得られると考えられる。

反応領域において低空隙率[未反応域に近い]領域では平衡相と同じ γ 相と極少量の α_2 相である。しかし空隙率が高くなるのに伴い、 α_2 相の比率が増加し未回収領域の近傍では α_2 単相になる。(Fig. 7 (b))すなわちTiとAlの組成比が1:1であるにも関わらずDO₁₉型の結晶構造になっていることがわかる。

この α_2 相の増加の傾向は、反応時における高温/高

圧遷移による効果に加え、希薄波通過後の急冷効果も大きな影響を与えていると考え、光学顕微鏡による組織観察を行なった。

Fig. 8 (a)にみられるように組織は微細な dendritic 組織である。これはFig. 8 (b)のアーク溶解で作成したTiAlとは明らかに違っている。また dendritic 組織のセカンドアーム間隔と過冷度/冷却速度には一定の関係があり、冷却速度が大きい程、間隔が小さくなる⁷⁾ことが分かっている。したがって衝撃圧縮による温度上昇(3000K程度と推定)により反応/融解し、希薄波通過後の残留温度がマッハ軸の内外で著しく差があるために、マッハ軸内部で急冷がおこなわれている事がわかる。Fig. 8 (c)のプラズマ回転電極法(以下PREPと略記)で作成したTiAl粒(10⁵ [K/s]程度の冷却)のアーム間隔とはほぼ変わらないことから、冷却速度は~10⁵ [K/s]であると分かる。

4. まとめ

Ti-Al系の金属間化合物の爆発合成には、マッハ軸の領域において反応が進行し、試料の初期の空隙率・爆轟速度が反応に重大な影響を与える。その場合セルの回収・未回収はセルの剛性で、反応・未反応は到達温度で決まる。

試料の初期空隙率が高くなるにつれ α_2 相の比率が高くなるのは、上昇温度が高くなるために残留温度も高くなり、相対的に冷却速度が速くなることによるものである。その時の冷却速度は dendritic 組織のアーム間隔から、~10⁵ [K/s]程度と分かる。

組織的に見ても急冷組織になっており、従来では粉末でしか得られなかった急冷組織がバルクとして得られる方法としても有効である。

今後は1. メカニカルアロイング粉末（一部反応が進んだ粉末）を用いて、初期反応度を与える影響、2. セルの大型化により、得られた試料の引張試験等の機械的性質、などを調べていく予定である。

文 献

- 1) I. Song, Shock-induced chemical reactions and synthesis of Nickel Aluminides compounds, (1991), Ph. D. Thesis of Department of Material and Metallurgical Engineering New Mexico Institute of Mining and Technology
- 2) N. N. Thadhani, Shock-induced chemical synthesis of intermetallic compounds "Shock Compression of Condensed Matter (S. C. Schmidt, J. N. Johnson, L. W. Davison ed.)", P. 503, (1989), Elsevier Science Publishers B. V.
- 3) Y. Horie, D. E. P. Hoy, I. Simonsen, R. A. Graham, B. Morisn, Shockwave synthesis of titanium aluminides "Shock Waves in Condensed Matter (Y. M. Gupta ed.)", P. 749-754, (1986), Plenum Press
- 4) 田中 克己, 「爆薬の爆轟特性解析」, P. 77, P. 132, P. 206, (1983), 化学技術研究所
- 5) J. C. Microhurda, J. H. Perezko Phase equilibria in Ti-Al alloys. "Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys (Y-W. Kim, R. R. Boyer ed.)", P. 27, (1991), TMS
- 6) 山口 正治, 馬越 佑吉, 「金属間化合物」, P. 7-13, (1984), 日刊工業新聞社
- 7) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田 至弘, 日本金属学会誌, 32, 1301 (1968)

Shock-induced reactive synthesis of Ti-Al intermetallics

by Toshiro KATO*, Tatsuhiko AIZAWA*, Souhei KAMENOSONO*
Katsumi TANAKA**, Yoshio NAKAYAMA** and Junji KIHARA*

Shock-induced reactive synthesis was applied to yield the solid Ti-Al intermetallic compounds. Through a series of recovery test by a cylindrical cell, the effect of the initial porosity of mixed element powders and the detonation velocity of explosives were investigated. In the listed results of the shock reactive synthesis diagram, an optimum range of processing conditions for the completely reacted bulk intermetallics was found. The points commonly observed in the whole recovered materials are;

(1) the increase of reactivity, and (2) dendritic, rapidly quenched structure. The obtained experimental results significantly support the superiority of this shock reactive synthesis over other powder metallurgy approaches for intermetallics processings.

(*Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

**National Institute of Materials and Chemical Research,
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan)