MM/SPS プロセスにより作製した純チタンおよび Ti-48 mol%Al 合金の複合調和組織材料の機械的性質^{*1}

藤原 弘¹ 川畑 健志^{1,*2} 宮本 博之¹ 飴山 恵²

¹同志社大学理工学部機械システム工学科

²立命館大学理工学部機械工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 11 (2013), pp. 522–526

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Mechanical Properties of Harmonic Structured Composite with Pure Titanium and Ti-48 mol%Al Alloy by MM/SPS Process

Hiroshi Fujiwara¹, Takeshi Kawabata^{1,*2}, Hiroyuki Miyamoto¹ and Kei Ameyama²

¹Department of Mechanical and Systems Engineering, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0394

²Department of Mechanical Engineering, College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577

Ti-Al alloy demonstrates high strength in high-temperature environments. Thus, the Ti-Al alloys are expected in an application as high temperature materials. However, the Ti-Al alloys demonstrate limited ductility at room temperature. Harmonic-structured materials with a network fine grain structure and a dispersed coarse grain structure show high strength and sufficient ductility at room temperature. In addition, a composite of different materials is also effective in improving both strength and ductility. Therefore, the harmonic-structured composite with pure titanium (Ti) and Ti-48 mol%Al alloy (Ti-48Al) were fabricated by the combination of the mechanical milling (MM) and the spark plasma sintering (SPS) process. The harmonic-structured composite consists of a fine grained network Ti-Al alloy and a dispersed coarse grain Ti region. The XRD result reveals that the harmonic-structured composite is composed of Ti, TiAl, and Ti₃Al phases. The harmonic-structured composite demonstrates high strength and sufficient ductility compared with the conventional compact consisting of only Ti-48Al. Advanced ductility of the harmonic-structured composite is attributed to an obstruction of the crack propagation by the dispersed coarse grain region. After heat treating the Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite, its hardness decreased to much lesser than that of the pure Ti compact. [doi:10.2320/jinstmet.J2013042]

(Received June 18, 2013; Accepted August 13, 2013; Published November 1, 2013)

Keywords: harmonic structure, titanium–aluminum alloy, pure titanium, mechanical milling, spark plasma sintering

1. 緒 言

Ti-Al 合金は高温環境下で優れた比強度を示すため、例えばターボチャージャーなどの材料として用いられており、航空機エンジンなどにもその適用が期待されている¹⁻³⁾。しかしながら、金属間化合物を主構成とする Ti-Al 合金は室温での延性が乏しいため、その利用範囲は限られている^{4,5)}。延性を損なわずに高強度化する方法として結晶粒微細化法が知られているが、ナノサイズの結晶粒径になると塑性不安定の早期発現により、強度は向上するが大きな延性を得ることは難しい^{6,7)}。その一方で、ネットワーク状の微細結晶粒領域とその間に分散配置される粗大結晶粒領域とを併せ持つ調和組織材料は高強度かつ十分な延性を示すことが報告されている⁸⁻¹¹⁾。さらに、異種材料との複合化による強度と延性を同時に改善する方法もある。例えば、TiAl 相と Ti₂AlC 相の

複合材料は、TiAl 相のみで構成される材料よりも高強度かつ高延性を示すことが報告されている¹²⁾。以上のことより、本研究では、Ti-Al 合金の室温での機械的特性改善のために、メカニカルミリング法 (mechanical milling : MM) と放電プラズマ焼結法 (spark plasma sintering : SPS) により純チタンおよび Ti-Al 合金の複合調和組織材料を作製し、その微細組織と機械的性質との関連性を詳細に検討する。

2. 実 験 方 法

本研究では、Ti-48 mol%Al 合金 (以後、Ti-48Al とする。) および純度 99.8 mass% の純チタン粉末を用いた。初期粉末粒子径約 260 μm である Ti-48Al と初期粉末粒子径 200 μm である純チタン粉末に下記に示すような条件で MM 処理を施した。MM 処理は、FRITSCH 社製 P-6 遊星型ボールミル装置を使用し、SKD11 製ミリング容器および SUJ2 製ボールを用いて、室温で Ar 雰囲気中にて行った。はじめに、Ti-48Al の初期粉末を回転速度 200 rpm, MM 時間 54 ks, ボール : 粉末質量比 3 : 1 の条件で MM 処理を行った。次に、純チタンと上記の MM 処理された 11.1 ~ 20.0

^{*1} Mater. Trans. **54**(2013) 1619–1623 に掲載

^{*2} 同志社大学大学院生、現在：㈱タカコ (Graduate Student, Doshisha University, Present address: Takako Industries, INC.)

Fig. 1 Schematic of the process to fabricate the harmonic-structured composite by MM/SPS process.

mass% の Ti-48Al 粉末とを混合し，回転速度 200 rpm，MM 時間 36 ks，ボール：粉末質量比 2：1 の条件で MM 処理を行い，純チタンと Ti-48Al との複合化 MM 粉末を得た．このような複合化 MM 粉末を，住友石炭鉱業社製の放電プラズマ焼結 (SPS) 装置 (SPS-510L) を用いて，50 MPa の焼結圧力，1073 K で 1.8 ks 保持して，SPS 焼結体を得た．Fig. 1 に，複合化 MM 粉末焼結体の作製手順を模式的に示す．組織の同定には，走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope：SEM) およびエネルギー分散形 X 線分析装置 (Energy dispersion X-ray spectrometer：EDS)，そして X 線回折装置 (X-ray diffraction：XRD) を用いた．機械的性質の評価には，ビッカース硬さ試験および引張試験を行った．ビッカース硬さ試験はマツザワ社製ビッカース硬さ試験機 (VMT-7) を用い，負荷荷重 196.1 N，保持時間 20 s の条件で 10 回測定し，その平均値を求めビッカース硬さを算出した．引張試験は島津製作所社製オートグラフ (AGS-10kNG) を用い，初期ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った．引張試験片において，標点間部の断面形状は 2 mm × 1 mm の矩形状であり，標点間距離は 3 mm とした．

3. 実験結果および考察

初期平均粒子径 260 μm の Ti-48Al 粉末は，回転速度 200 rpm で 54 ks の MM 処理により，平均粒子径 80.5 μm まで微粒子化される．この微粒子化された Ti-48Al 粉末と平均粒子径 200 μm の純チタン粉末とを，回転速度 200 rpm で 36 ks の MM 処理を施すと，Fig. 2 に示す複合化 MM 粉末が作製される．(a) および (b) は，それぞれ複合化 MM 粉末の外観と断面組織を示している．(c) および (d) は，(b) に示す断面組織の Al と Ti の EDS 元素マッピング結果をそれぞれ示している．(b) より，複合化 MM 粉末の表面近傍と内部では異なるコントラストを示しており，(c) および (d) より粉末表面近傍は Al 濃度が高く，内部では Ti 濃度が高いことがわかる．また，Fig. 3 に複合化 MM 粉末の断面より得られた XRD 結果を示す．Fig. 3 より，複合化 MM 粉末の構成相は純チタン相，TiAl 相そして Ti_3Al 相であることがわかる．以上のことより，Fig. 2 に示される複合化 MM 粉末の表面近傍は TiAl 相と Ti_3Al 相で構成される Ti-Al 合金であり，内部は純チタンであることがわかる．

14.3 mass% の Ti-48Al 粉末と純チタン粉末との複合化

Fig. 2 SEM micrographs of the composite MM powder with Ti-48Al of 20.0 mass%. (a) and (b) are the appearance and the cross sectional image, respectively. (c) and (d) are EDS results for the distribution of Al and Ti element, respectively.

MM 粉末の SPS 焼結体の SEM 組織写真を Fig. 4 に示す．Fig. 4 の微細組織のコントラストにおいて，ネットワーク状に連結された領域とその間に分散配置される領域とに区別することができる．これらは，Fig. 2 に示すような複合化

MM 粉末の表面近傍と内部にそれぞれ対応する．そのため，ネットワーク部は Ti-Al 合金に対応し，分散部は純チタンに対応する．このようなネットワーク部と分散部において異なる材料を有する微細組織を「複合調和組織」と呼んでいる．そして，Fig. 5 に，Fig. 4 に示す複合調和組織より得られた XRD 結果を示す．Fig. 5 は，Fig. 3 に示す複合化 MM 粉末の XRD 結果と同様に，純チタン相，TiAl 相そして Ti_3Al 相で構成されることを示しており，複合調和組織焼結体は焼結過程において構成相の変化はない．すなわち，Fig. 4 の複合調和組織において，ネットワーク部は TiAl 相

Fig. 3 XRD result for the composite MM powder with Ti-48Al of 20.0 mass%.

Fig. 4 SEM micrograph of the Ti/Ti-48Al harmonic structured composite with Ti-48Al of 14.3 mass%, sintered by SPS at 1073 K for 1.8 ks.

Fig. 5 XRD result for the Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite with Ti-48Al of 14.3 mass% shown in Fig. 4.

と Ti_3Al 相で構成される Ti-Al 合金であり，分散部は純チタンである．Fig. 6(a)および(b)は，ネットワーク部の拡大 SEM 組織写真と分散部の光学顕微鏡写真をそれぞれ示している．(a)に示されるように，ネットワーク部には数十 nm の幅を有するラメラ構造を有する結晶粒を観察することができ，これは TiAl 相と Ti_3Al 相から構成されている¹³⁾．このような Ti-Al 合金領域の平均結晶粒径は 840 nm であり，(b)に示す純チタンの分散領域の平均結晶粒径は 21 μm である．従来の報告⁸⁻¹¹⁾にあるような調和組織材料と同様に，純チタン/Ti-48Al 複合調和組織材料は，ネットワーク部に微細結晶粒を，そして分散部に粗大結晶粒を有していることから，優れた機械的特性を示すことが期待できる．

Fig. 7 に，11.1~14.3 mass% の Ti-48Al を含有する純チタン/Ti-48Al 複合調和組織材料の引張試験より得られた公称応力-公称ひずみ線図を示す．また，Ti-48Al のみの焼結体の結果も併せて示す¹⁴⁾．11.1, 12.5, 14.3 mass% の Ti-48Al を含有する複合調和組織材料の 0.2% 耐力は，それぞれ 450, 520, 560 MPa であり，また全伸びは，それぞれ 0.18, 0.58, 0.35% である．それに対して，Ti-48Al のみの焼結体の 0.2% 耐力は 350 MPa で，全伸びは 0.25% である¹⁴⁾．11.1, 12.5, 14.3 mass% の Ti-48Al を含有する複合調和組織材料の 0.2% 耐力の平均値は，それぞれ 506, 440, 549 MPa であり，また全伸びの平均値は，それぞれ 0.22, 0.47, 0.34% である．また，このときの全伸びの標準偏差はそれぞれ 0.040, 0.090, 0.015% である．以上のことより，12.5 mass% および 14.3 mass% の Ti-48Al を含有する複合調和組織材料は，従来の Ti-48Al のみの焼結体よりも高強度・高延性を

Fig. 6 (a) SEM and (b) OM micrographs of the network and dispersed region of the Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite with Ti-48Al of 14.3 mass%, respectively.

示すことがわかる．ここで，12.5 mass% の Ti-48Al を含有する複合調和組織材は上記の中では中間組成であるにもかかわらず，最も優れた伸びを示すが，最も低い強度を示す．このことは，調和組織制御においては，最適な微細組織設計が存在することを示唆している⁸⁾．以上のことより，純チタン/Ti-48Al 複合調和組織制御は，室温での機械的性質の改善に有効であることがわかる．Fig. 8 は，引張試験後の破断面近傍の SEM 組織写真である．Fig. 8 に示すように，いくつかのクラックは Ti-Al 合金で構成されるネットワーク部で発生しており，矢印で示すようにそのクラックの進展は純チタンである分散部により抑制されていることがわかる．そのために，複合調和組織材料では，クラックが発生してもすぐに破断することはない．純チタン/Ti-Al 合金積層材料においても，同様に純チタンによるクラック進展抑制効果が観察されている^{15,16)}．このように調和組織材料の優れた延性は，分散部のクラック進展抑制効果によるものである¹¹⁾．

Fig. 7 Nominal stress–nominal strain curves of the Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite with Ti-48Al of 11.1 to 14.3 mass%. Alternate long and short dash lines curve also shows the compact consisting of only Ti-48Al alloy.¹⁴⁾

Fig. 8 SEM micrograph in the vicinity of the fracture surface after tensile test of Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite with Ti-48Al of 14.3 mass%.

これまでに示したように純チタン/Ti-48Al 複合調和組織材料は，室温で従来の Ti-48Al 合金のみの焼結体よりも高強度を示し，かつ高延性を示すことが明らかとなったが，Ti-Al 合金は高温環境下での利用が期待される材料であるため，機械的性質への熱による影響も明らかにする必要がある．そこで，14.3 mass% の Ti-48Al を含有する複合調和組織材を 873, 973, 1073 K で 3.6 ks の熱処理を行った．Fig. 9 (a) は，1073 K で熱処理を行った 14.3 mass% の Ti-48Al を含有する複合調和組織材の SEM 組織写真であり，Fig. 9 (b) および (c) はそれぞれ Al と Ti の EDS 元素マッピング結果である．(a) より，1073 K の熱処理後においても純チタン/Ti-48Al 複合調和組織材はネットワーク構造を維持しており，また，(b) および (c) より，Al 元素はほとんど拡散していないことがわかる．この熱処理材の XRD 結果において

Fig. 9 (a) is SEM micrograph of the cross sectional image of the Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite with Ti-48Al of 14.3 mass% after annealing at 1073 K for 3.6 ks. (b) and (c) are EDS results for the distribution of Al and Ti elements of (a), respectively.

Fig. 10 Vickers hardness of the pure Ti, Ti-48Al compact, and the Ti/Ti-48Al harmonic-structured composite with Ti-48Al of 14.3 mass% after annealing at various temperature.

も、Fig. 5 の結果と同様の相構成であった。このように純チタン/Ti-48Al 複合調和組織材は熱処理を加えても、熱処理前と同様な微細構造を維持している。Fig. 10 は、Ti-48Al 焼結体、純チタン焼結体そして純チタン/Ti-48Al 複合調和組織焼結体の熱処理前後のビッカース硬さ試験結果を示している。熱処理によって、Ti-48Al 焼結体の硬さは約 0.1 GPa ほど低下するが、純チタン焼結体の硬さは約 0.6 GPa ほど低下している。一方、純チタン/Ti-48Al 複合調和組織焼結体の硬さは約 0.3 GPa ほど低下するが、この複合調和組織焼結体は Ti-48Al を 14.3 mass% しか含有していないにもかかわらず、熱処理後は高硬度を維持している。また、Mizuuchi ら^{15,16)}は純チタン相と TiAl 相および Ti₃Al 相との間では、873~1073 K においてほとんど Al 元素は拡散しないことを報告している。以上のことより、純チタン/Ti-48Al 複合調和組織材料は、高温環境下においても優れた機械的特性を示す可能性がある。

4. 結 言

メカニカルミリング法および放電プラズマ焼結法を用い、ネットワーク状の Ti-48 mol% Al 合金領域とその間に分散

配置される純チタン領域とを併せ持つ複合調和組織材料を作製し、その微細組織と機械的特性について詳細に検討した。メカニカルミリングにより、粉末表面に Ti-48 mol% Al 合金を、そして粉末内部に純チタンを有する複合化粉末を作製した。その複合化粉末を放電プラズマ焼結装置により焼結することにより、Ti-48 mol% Al 合金のネットワーク領域と純チタンの分散領域とを有する複合調和組織材料を作製することができた。この複合調和組織材料は、室温において従来材と比較して優れた引張特性を示した。複合調和組織材料の 873~1073 K の熱処理材は、純チタン材と比較して、高い硬度を維持していた。

本研究は、平成 23 年度池谷科学技術振興財団単年度研究助成を受けて遂行されました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. Jabbar, J.-P. Monchoux, M. Thomas and A. Couret: *Acta Mater.* **59** (2011) 7574-7585.
- 2) A. Couret, G. Molenat, J. Galy and M. Thomas: *Intermetallics* **16** (2008) 1134-1141.
- 3) X. Lu, X. B. He, B. Zhang, L. Zhang, X. H. Qu and Z. X. Guo: *Intermetallics* **17** (2009) 840-846.
- 4) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: *Metall. Trans. A* **6** (1975) 1991-1996.
- 5) Y. Liu, H. Li, S. Wang and H. Ye: *J. Mater. Res.* **24** (2009) 3165-3173.
- 6) E. Ma: *Scr. Mater.* **49** (2003) 663-668.
- 7) N. Tsuji, N. Kamikawa, R. Ueki, N. Takata, H. Koyama and D. Terada: *ISIJ Int.* **48** (2008) 1114-1121.
- 8) T. Sekiguchi, K. Ono, H. Fujiwara and K. Ameyama: *Mater. Trans.* **51** (2010) 39-45.
- 9) H. Fujiwara, R. Akada, A. Noro, Y. Yoshita and K. Ameyama: *Mater. Trans.* **49** (2008) 90-96.
- 10) H. Fujiwara, T. Sekiguchi and K. Ameyama: *Int. J. Mat. Res.* **100** (2009) 769-799.
- 11) A. Ueno, H. Fujiwara, M. Rifai, Z. Zhang and K. Ameyama: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* **61** (2012) 686-691.
- 12) H. Mabuchi, N. Kiji, H. Tsuda and Y. Nakayama: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **42** (1995) 1289-1294.
- 13) S. C. Huang and E. L. Hall: *Metall. Trans. A* **22** (1991) 427-439.
- 14) K. Kato, A. Matsumoto, Y. Nozaki and T. Ieki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **42** (1995) 1068-1072.
- 15) K. Mizuuchi, M. Sugioka and M. Tanaka: *J. High Temp. Soc.* **36** (2010) 73-79.
- 16) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Kawahara, H. Asanuma, K. Hamada and Y. Makino: *Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **54** (2007) 560-569.