メカニカルアロイング粉末のホットプレスにより作製した Ti_3Al 焼結体の組織と機械的性質*

宮崎 昭洋** 時実 正治*** 稲葉 輝彦****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 11 (1990), pp. 1279-1283

Structure and Mechanical Properties of Ti_3Al Compact Produced by Hot Pressing of Mechanically Alloyed Powder*

Akihiro Miyazaki**, Masaharu Tokizane*** and Teruhiko Inaba****

The mixture of elemental powder of Ti (70 at%) and Al (30 at%) was offered to a mechanical alloying process. The processed powder was vacuum hot pressed at 1173 K for 3.6 ks under 100 MPa. The compact having relative density of approximately 100% was obtained.

The results of X-ray diffraction, TEM observation and energy dispersive X-ray analysis indicated that the compact has an ultra-fine grain (average grain diameter = 1.5 μm) structure consisting of Ti_3Al intermetallic compound.

The compact showed a noticeable high compressive strength (0.2% proof stress = 2065 MPa). However, its ductility was rather low (compressive fracture strain was about 5%).

During compressive deformation of the compact at 1173 K, a typical dynamic recrystallization which introduce a some extent of grain refinement was observed.

Moreover, the compact showed a very large m -value of 0.44 at 1173 K. Then, the compressive deformation of the compact at this temperature was presumably proceeded by superplastic flow which closely related to the dynamic recrystallization behavior.

(Received June 22, 1990)

Keywords: mechanical alloying, hot pressing, intermetallic compound, Ti_3Al compact, ultra-fine grain structure, dynamic recrystallization, superplastic flow

I. 緒 言

次世代軽量耐熱合金として、 TiAl 金属間化合物が注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。その中でも特に、 TiAl と Ti_3Al の 2 相混合材がその加工性の改善の見地から非常に興味を持たれている⁽³⁾。著者等は Ti と Al の素粉末を混合し、メカニカルアロイング(MA)処理した後ホットプレスする方法で、 TiAl 焼結体を作製し、その組織と機械的諸性質について報告⁽⁴⁾した。本報では、上述のような TiAl と Ti_3Al の 2 相混合材についての検討に先立ち、その構成相の一つである Ti_3Al 単相材の焼結体を前報⁽⁴⁾の場合と同様の方法によって作製し、その組織と機械的諸性質について検討を行った。

II. 実験方法

1. MA 処理ならびに MA 粉末の固化成形

本研究に用いた素粉末は、Table 1 に示す化学組成をもった、市販の純 Ti 粉末および純 Al 粉末で粒度はいずれも -350 メッシュである。MA は回転式ボールミルにより行なった。ミルポットの寸法は内径 104 mm、内高 110 mm、ボールは直径 9.8 mm、質量 3.5 g/個であり、ともに材質は SUS304 である。上記の素粉末を Ti-30 at% Al の割合[†]に、Ar グローブボックス内で混合し、600 個のボールとともにミルポット内に封入して取出し、毎秒 1.5 回転で MA を行なった。ボールの全質量と素粉末の全質量の比は 60 対 1 である。

* 1990 年 4 月日本金属学会春期大会に発表

** 立命館大学大学院生、現在：(株)ソニー (Graduate Student, Ritsumeikan University, Kyoto. Present address: SONY Co. Ltd., Tokyo)

*** 立命館大学理工学部 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kyoto)

**** 兵庫県立工業技術センター、機械金属工業指導所 (Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Technical Center for Machinery and Metals, Miki)

† Ti_3Al の化学量論組成は Ti-25 at% Al であるが、平衡状態図⁽⁵⁾に示されている Ti_3Al 領域のほぼ中央に位置する組成は Ti-30 at% Al であるので、本研究においてはこの組成について検討した。

Table 1 Chemical composition of powders (mass%).

(a) Ti powder

Element	Fe	Mn	Mg	Si	Cl	C	N	H	O	Ti
mass %	0.012	<0.001	0.008	<0.010	0.020	0.007	0.008	0.015	0.34	bal.

(b) Al powder

Element	Fe	Si	others	Al
mass %	<0.3	<0.2	<0.2	>99.5

MA 処理過程での粉末を、適宜にサンプリングし、X 線回折、走査型電子顕微鏡(SEM)により組織の同定ならびに観察を行なった。これらの試料の調製は前報⁽⁴⁾の場合と同様である。

固化成形はサイアロン製のダイおよびプラグ⁽⁴⁾を用い 1173 K, 100 MPa で 3.6 ks 真空ホットプレスすることにより行なった。真空ホットプレスの手順は前報⁽⁴⁾と同じである。

2. 焼結体の組織ならびに機械的性質の検討

焼結体の組織観察および同定は、X 線回折、分析透過電子顕微鏡(JEM-2000FX)による EDX 分析(分析領域の直径: 約 20 nm)により行なった。透過電子顕微鏡(TEM)用薄膜試料はジェット研磨ならびにイオンシソニング法によって行なった。

焼結体の機械的性質は、マイクロビッカース硬度測定(荷重: 0.98 N)と室温と高温(1173 K)における圧縮試験により検討した。使用した試験片の形状は 3 mm×3 mm×6 mm である。また、1173 K での圧縮によるひずみ速度変換試験を行ない、その結果からこの焼結体のひずみ速度感受性指数、 m 値を求めた。なお、高温における圧縮試験はいずれも Ar ガス気流中で行なった。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. MA 法による微細混合粉末の形成過程

MA 処理時間に伴う粉末の X 線回折図形の変化を Fig. 1 に示す。図中 0 ks は素粉末を混合しただけの状態であり、Ti と Al の明瞭な回折ピークが認められる。MA 処理が進行すると、これらの回折ピークは次第に低くなり、同時にブロードになる。そして MA 処理時間が 1440 ks 程度になると、大部分の Ti, Al の回折ピークは消滅し、 $2\theta=40^\circ$ 付近に非晶質相の生成を示唆するブロードな山⁽⁶⁾と、これと重複して、微細結晶化した Ti と Al に対応すると考えられる Bragg ピークが観察されるようになる。その後、1800 ks まで MA 処理を進めても、大きな変化は見られなかった。

MA 処理に伴う粉末粒子の外観および断面組織の変化

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ti70 at%-Al30 at% powder ball-milled for various times.

を Fig. 2 に示す。MA 処理 1080 ks 程度までは層状組織(白い部分が Ti で、黒い部分が Al⁽⁴⁾)が見られる。更に MA 処理が進むと、組織は均一になり、X 線回折結果と一致して、非晶質と、Ti や Al の微細結晶の混合物になっているものと推察される。また、粉末形状は MA 進行に伴って丸みを帯び、粒径も均一になっている。

2. 焼結体の作製と組織観察

MA 処理 1800 ks の粉末を真空ホットプレスにより固化成形した。得られた焼結体の外観と寸法を Fig. 3 に示す。SEM 観察による焼結体の断面に占めるポアの面積率は約 0.2% であり、相対密度はほぼ 100% 近くまで緻密化していると判断される。Fig. 4 はこの焼結体の X 線回折結果であり、これより焼結体は Ti₃Al 金属間化合物単相材であ

Fig. 2 SEM micrographs of Ti70 at%-Al30 at% powder ball-milled for various times, t .
 (a) (c) (e) (g) (i): Shapes of the powder particles.
 (b) (d) (f) (h) (j): Microstructures of sectioned particles.
 (a) (b) $t=360$ ks. (c) (d) $t=720$ ks. (e) (f) $t=1080$ ks. (g) (h) $t=1440$ ks. (i) (j) $t=1800$ ks.

Fig. 5 TEM micrograph of the compact (a) and the results of energy dispersive X-ray analysis of the typical grains from 1 to 10 (b): Ti and Al composition of corresponding circled areas.

Fig. 3 Photograph of the hot pressed compact (a) and its dimensions (b).

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the compact.

ることが分かる。焼結体の TEM 観察結果および個々の結晶粒について EDX 分析による定量分析を行なった結果を Fig. 5 に示す。図中のグラフは、Al と Ti の量比を原子 % で示してある。これらの結果から、焼結体が平均粒径約 $1.5 \mu\text{m}$ の等軸の Ti_3Al 結晶粒から成ることが明らかになった。

3. 焼結体の室温における機械的性質

焼結体の室温における圧縮変形により求めた真応力-真

Fig. 6 True stress-true strain curves by compressive test at room temperature and initial strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

ひずみ線図を Fig. 6 に示す。図中には0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)の値を示した。これらの結果に見られるように、この焼結体は圧縮強度 2000 MPa 以上の高強度材であるが、圧縮ひずみ量は約 5% で、韌性に乏しい。

4. 焼結体の高温変形挙動

焼結体を 1173 K, 初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で の圧縮変形により求めた真応力-真ひずみ線図を Fig. 7 に示す。変形初期にシャープな応力ピークを示しており、変形中に動的再結晶⁽⁷⁾が起こることを示唆している。そこで、このような応力ピーク直後のひずみ量($\epsilon = 0.09$, 圧縮率: 10%)まで変形後ただちに水冷した試片について、TEM 観察を行なった。その結果を Fig. 8 に示す。図中の (b) は (a) の白枠部分の高倍率像である。これらから、転位が多数堆積して絡み合った粒界に、転位のほとんど見られない、いくつかの微細な再結晶粒が生成しているのが認められる。Fig. 9 は同様に、圧縮変形終了($\epsilon = 0.28$, 圧縮率: 35%)後ただちに水冷した試片の TEM 組織であ

Fig. 7 True stress-true strain curves at 1173 K and initial strain rate of $2.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ by compressive test.

Fig. 8 TEM micrographs of the specimen water quenched after compressive deformation to the true strain, $\epsilon = 0.09$. (b) is the high magnification micrograph of the white square line area.

る。この場合も (b) は (a) の白枠部分の高倍率像である。これらから、変形後期においても所々に微細な動的再結晶粒の生成が認められるが、(a) 図(平均粒径約 $1 \mu\text{m}$)を変形前の組織(Fig. 5)と比較すると、動的再結晶による結晶粒の微細化が起こり、しかも変形後もほぼ等軸粒を保持していることがわかる。このことから、焼結体は微細結晶粒超塑性材の金属組織学的特性と一致しているものと判断される。そこで、次にこの焼結体について、1173 K で行なったひずみ速度変換試験にもとづく真応力-真ひずみ速度線図を Fig. 10 に示す。図中には、同様に作製した TiAl 焼結体についての線図⁽⁴⁾も併記してあるが、これと比較すると Ti_3Al 単相材である本研究における焼結体の応力レベルのほうがかなり高い。また、図中の直線の勾配から求めたひずみ速度感受性指数、 m 値も前報⁽⁴⁾で得られた TiAl 焼結体の 0.32 に比べて、更に大きな 0.44 という値を示している。このことは TiAl 焼結体⁽⁴⁾と同様に、 Ti_3Al 焼結体は微細結晶粒超塑性材の材料条件を満たしていることになる。Kim ら⁽⁸⁾⁽⁹⁾は微量のボロンを添加した Ni_3Al 金属間化合物溶製材を再結晶処理して得た、平均粒径約 $1.5 \mu\text{m}$ 超微細結晶粒材が $m > 0.3$ を示し、973 K で

Fig. 9 TEM micrographs of the specimen water quenched after compressive deformation to the true strain, $\epsilon=0.28$. (b) is the high magnification micrograph of the white square line area.

Fig. 10 True stress-true strain rate curve obtained from the results of compressive strain rate change tests at 1173 K for the compact.

の引張変形で超塑性現象を発現するが、これに動的再結晶が重要な役割をはたしており、粒界すべりによって蓄積した応力集中を緩和することを指摘している。これらの結果を考慮すると、本研究における Ti_3Al 単相材焼結体の圧縮変形過程は動的再結晶に支配された超塑性流動によって進行したものと判断される。

N. 結 論

Ti と Al の素粉末を Ti-30 at%Al の割合で混合し、回転式ボールミルを用いてメカニカルアロイング処理を行なった粉末をホットプレスする方法で、焼結体を作製した。そして、この焼結体の主として組織ならびに高温変形挙動について検討を行なった結果、次のような結論を得た。

(1) 焼結体は、高密度で、 Ti_3Al 金属間化合物(α_2)単相材からなり、平均粒径約 $1.5 \mu\text{m}$ の等軸超微細結晶粒組織であった。

(2) 焼結体は、室温での圧縮破壊ひずみ量は 5 % 程度であるが、0.2%耐力は 2065 MPa と極めて高い強度を示した。

(3) 焼結体は、1173 K における圧縮変形による応力-ひずみ曲線の形状および変形中ならびに変形後の TEM 組織観察結果から、変形中に顕著な動的再結晶を起こすことが明らかに成った。

(4) 上述のような動的再結晶の進行により、変形中に結晶粒の微細化(平均粒径約 $1 \mu\text{m}$ まで)が起こり、しかも変形後も等軸粒組織を保持していた。

(5) 焼結体は、1173 K での圧縮ひずみ速度変換試験の結果から、 m 値は 0.44 であった。以上の検討結果から、焼結体のこの温度における圧縮変形過程は、動的再結晶と密接に関連した超塑性流動によって進行するものと考えられる。

文 献

- (1) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: Met. Trans., **8A**(1977), 299.
- (2) 山口正治: 金属, **59**(1989), 49.
- (3) 野田俊治, 飯久保知人, 磯部 晋: 日本金属学会秋期講演概要, (1988), 498.
- (4) 杉本春彦, 飴山 恵, 稲葉輝彦, 時実正治: 日本金属学会誌, **53**(1989), 628.
- (5) Ed. by Masslaski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, ASM, (1986), p. 175.
- (6) C. Politis and W. L. Johnson: J. Appl. Phys., **60**(1986), 1147.
- (7) 牧 正志, 田村今男: 鉄と鋼, **70**(1984), 283.
- (8) 金 睦淳, 花田修治, 渡辺貞夫, 和泉 修: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1020.
- (9) M. S. Kim, S. Hanada, S. Watanabe and O. Izumi: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 77.