研 究

窒素ガス下の燃焼反応プロセスによる TiAl 基複合材料の合成

大阪府立大学 工学部

間 渕 博, 中山 豊

大阪府立大学 大学院〔(現) 住友金属工業(株)〕

泰山 正則

Hiroshi Mabuchi, Masanori Yasuyama and Yutaka Nakayama : Preparation of TiAl-base Composites by the Combustion-reaction Process under a Nitrogen Gas.

The composites were prepared from elemental powders, i.e. titanium powders and aluminum powders. The powder mixtures, with a composition $Ti_{50}Al_{50}$ (in atomic %), were cold isostatically pressed, and sintered under a nitrogen gas of 0.1 MPa for a time of 5 min at 1273 K. Consequently, $(TiAl+Ti_3Al)$ and Ti_2AlN were produced by the combustion-reaction, and the resulting composite had about 30 vol% Ti_2AlN in the matrix $TiAl$. It was found that the composites have good strength and ductility at both room and elevated temperatures. Therefore, present investigations have considerable interest as a new combustion-reaction process to make a composite material. (Received August 1, 1990)

I 緒 言

TiAl 金属間化合物は、軽量耐熱構造材料として現在もっとも期待されている材料の一つであるが、これら金属間化合物を実用化していくためには常温での靱性と高温強度を確保することが不可欠である。この靱性と高温強度を改善するため、最近、ボライド (TiB_2) のような第2相を含む複合組織材料にしてこの化合物を利用する試みがなされている¹⁾。

ところで、複合組織材料を作製するには、一般に複合化される材料、例えばセラミックスなどを適当に配列あるいは分散させたのち、これらをマトリックスとともに固化成形させる方法が採られる。しかし、このようにして作製した複合材料ではマトリックス相と複合化された相との間に密着性あるいは界面反応などの問題が生じてくることが多い。したがって、これら界面状態を制御した製造方法の開発が重要な研究課題の一つになっている。一方、熱的な平衡相として存在する複合組織を利用する場合には、熱的安定性の高い複合相が得られ、界面反応などの問題も生じない。一方向凝固複合材料などがその例であるが、この場合には選択される合金系が比較的限定され、その製造方法も高度な技術を要求するものが多い。

このような中で、本研究は、マトリックスを素粉末の燃焼反応で合成できる金属間化合物 TiAl とし、さらにこの燃焼反応を窒素ガス下で行うことにより、同時に窒化物を合成して in-situ で複合材料化させることを試みた。本報では、その合成方法と得られた複合材料の組織ならびに基礎的な特性を述べることにする。

II 実験方法

本実験で得られた TiAl 基複合材料の作製プロセスの概略を Fig. 1 に示す。

原料粉末としては通常市販の純度 99.5 mass%, 325 mesh の Ti 粉末 (平均粒径 $35\mu m$) と、純度 99.5 mass%, 200 mesh の Al 粉末 (平均粒径 $75\mu m$) を用いた。これらの粉末を乳鉢中で TiAl 化学量論組成の割合で混合し、これを約 140 MPa の圧力で成形して直径 9mm、高さ 10mm の圧粉体を作製した。この圧粉体を石英管に挿入し、真空排気 ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Pa) したのち、窒素ガス (純度 99.999% 以上) を 0.1 MPa (約 1 気圧) になるように充填し、1273K の電気炉中で 0.3ks 保持 (試料の昇温速度は 30K/sec) することにより素粉末を燃焼

Fig. 1 Specimen preparation.

反応させて焼結体を得た。この焼結体についてCu-K α 線による粉末X線回折、光学顕微鏡およびEPMAにより組織分析を行った。さらに、得られた焼結体を数個あわせてアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、約40gのボタンインゴットとした。これらインゴットは、まず鑄造状態のままで光学顕微鏡、TEM、EDSおよびX線回折などにより組織分析を行い、つづいて1423K、20h均一化焼鈍した試料について同様に組織分析した。得られた試料から、3mm $\times$ 3mm $\times$ 6mmの角柱状試片を切り出し、インストロン型試験機を用いて室温 $\sim$ 1473 K、ひずみ速度 $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で圧縮試験を行った。

III 実験結果および考察

III-1 燃焼反応過程

燃焼反応にともなう試料の熱量変化の様子をFig. 2に示した。ここでは、Ti₅₀Al₅₀組成の混合粉末の一部(約10mg)を示差熱分析装置に入れ、真空中および窒素ガス中で20K/minの昇温速度で加熱したときの熱量変化を示している。真空中の場合には、Alの融点直前で発熱反応がみられ、固相状態で燃焼反応が生じたことを示している。その発熱量は比較的小さく、得られた焼結体は0.5mm程度の粒からなる多孔質体であった。一方、窒素ガス中ではAlの融解による吸熱反応を経た後、1000K付近で大きな発熱反応が生じている。この場合の反応は激しく、燃焼生成物は溶け落ちた状態であった。

つぎに、Fig. 3は圧粉体の中央部に熱電対を挿入し、窒素ガス中、30K/secの昇温速度で加熱したときの試料温度の変化を示す。図より、燃焼反応はAlの融解が生じた後の約993Kより急激に始まり、試料温度は熱電対の測定範囲を越えた2000K以上まで達している。また、温度ピークは数秒で終了しており、極めて激しい発熱反応が生じたことを示している。

このように、窒素ガス下では窒素が燃焼反応に関係して

Fig. 2 DTA curves of Ti₅₀Al₅₀ compact specimen; (a) in a vacuum, (b) in a nitrogen gas.

Fig. 3 Temperature changes of a Ti₅₀Al₅₀ compact specimen with exothermic reaction under a nitrogen gas.

いることは明らかであり、激しい発熱反応は生成物の大きい窒化物が形成されたためと思われる。また、窒素ガス中の反応が真空中と比較して高温側になる原因は、真空中ではAlの酸化原子が反応に関与しており、これが窒素ガス圧力下で抑えられたためではないかと考えられる。

III-2 燃焼反応生成物

Fig. 4にTi₅₀Al₅₀組成の試料について燃焼反応により得られた生成物の粉末X線回折の結果を示す。真空中で燃焼反応させた場合には、TiAl (γ) 相と少量のTi₃Al (α_2)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the reaction products for Ti₅₀Al₅₀ compact specimens.

相が生じている。一方、窒素ガス中で燃焼反応させた場合には、TiAl相および少量のTi₃Al相の他に、化合物 Ti₂AlNの強い回折ピークが認められる。この窒化物Ti₂AlNは、その報告例は少ないが^{2)~4)}、TiN と類似した性質を有することが知られている⁴⁾。

本実験では、Ti 粉末とAl 粉末の混合比を変えた試料についても同様の燃焼反応がみられたので、これらの生成物についてもX線回折により調査した。その結果をまとめてTable 1 に示す。いずれも、所定の混合比(原子比率)の素粉末圧粉体を窒素ガス中、1273Kの炉中に挿入して 5min 保持して得られた生成物である。このように Ti-rich側から Al-rich側まで8種類の生成物が確認され、混合比に対応してその生成物の組成がほぼ連続的に変化して形成されるのが特徴といえる。本実験ではTiAl (γ) 相がマトリックスとなる混合比に着目し、Ti₅₀Al₅₀組成の試料について検討した。

Table 1 The reaction products under a nitrogen gas for Ti - Al compact specimens with various compositions.

Product Sample	Ti	TiN	Ti ₃ Al	Ti ₂ AlN	TiAl	TiAl ₂	TiAl ₃	AlN
Ti ₇₅ Al ₂₅	○	◎	◎	◎	×	×	×	×
Ti ₆₇ Al ₃₃	○	○	◎	◎	×	×	×	×
Ti ₅₀ Al ₅₀	×	×	○	◎	◎	×	×	×
Ti ₃₃ Al ₆₇	×	×	×	○	○	◎	×	×
Ti ₂₅ Al ₇₅	×	×	×	×	×	○	◎	○

III-3 燃焼反応した試料の組織

Fig. 5 にTi₅₀Al₅₀組成の混合粉末を窒素ガス中で燃焼反応して得られた試料の光学顕微鏡組織を示す。写真にみられるように、幅1~2μm、長さ10μm以下の棒状の析出物が微細かつ緻密に分散した複合組織を形成している。析出物の体積率は約30%であった。この組織からEPMAによる組成分析による結果をTable 2 に示す。析出物はTi, Al, Nの組成比がほぼ2:1:1であることから、この生成物は化学量論組成からなる窒化物Ti₂AlNであることが確認できる。マトリックスは Al-richになっているが、X線回折の結果から大部分がTiAl相であり、一部 Ti₃Al相が存在していると考えられる。また、マトリックスにも窒素が約4%含まれている。窒素は TiAl 相にはほとんど固溶しないが³⁾、Ti₃Alにはかなり固溶できるとの報告があり^{3), 5)}、本実験の分析で得られたマトリックス中の窒素はほとんど Ti₃Al に固溶しているものと推測される。

III-4 アーク溶解した試料の組織

以上のように、Ti₅₀Al₅₀組成では窒素ガス下の燃焼反応

Fig. 5 Optical microstructure of the reaction products for a Ti₅₀Al₅₀ compact specimen.

Table 2 EPMA analysis results (atomic %) of the reaction products in a nitrogen gas for a Ti₅₀Al₅₀ specimen.

Sample	Composition, at %		
	Ti	Al	N
Precipitate	50.1	25.1	24.8
Matrix	46.1	50.2	3.7

Fig. 6 Optical microstructures of a Ti₅₀Al₅₀ specimen prepared from combustion-reaction process followed by arc-melting; (a) as cast specimen, (b) annealed specimen.

により窒化物 (Ti_2AlN) がマトリックス ($\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$) 中に微細分散した複合材料となることがわかった。しかし、すでに述べたように、得られた試料は燃焼反応がきわめて激しいため試料中に多数の空洞が生じ、緻密なインゴット状にはならない。このため、圧縮試験片を取り出すことが不可能であった。そこで、本実験では燃焼反応により得られた試料をさらにアーク溶解してインゴット状にすることを試みた。

Fig. 6 はアーク溶解した試料の光学顕微鏡組織を示す。(a) は凝固状態のままの試料 (以後、凝固材料と呼ぶ) の組織である。アーク溶解により析出物の体積率は燃焼反応した試料 (Fig. 5) と比較してほとんど変化していないが、窒化物の形状が丸みを帯びた球あるいは棒球状になっている。(b) は凝固材料を 1423K, 20h の均一化焼鈍を行った後の試料 (以後、焼鈍材料と呼ぶ) の組織を示す。このような焼鈍により、窒化物の体積率はほとんど変化することはないが、形状はやや球状化する傾向がみられ、サイズもわずかに粗大化している。また、マトリックス中に微細な点状の析出物が生じているのが観察される。

Fig. 7 はこれらの試料を薄膜にして透過電子顕微鏡によ

Fig. 7 TEM microstructures of a $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ specimen prepared from combustion-reaction process followed by arc-melting; (a) as cast specimen, (b) annealed specimen.

り観察したものである。(a) は凝固材料のマトリックスから得られたもので、ラメラ組織が観察される。電子回折および EDS 分析の結果から、このラメラ状組織 (写真 A) が Ti_3Al であった。(b) は焼鈍材料から得られた組織で、マトリックス中のラメラ状組織は消失しており、燃焼反応時に形成された窒化物 (写真 B) とは別に、新たに 100nm 程度の直径を持つ球状あるいは棒球状の微細な析出物 (写真 C) が認められる。電子回折および EDS 分析の結果からこの析出物も窒化物 Ti_2AlN であった。これが光顕写真 (Fig. 6 (b)) で認められた点状の析出物に相当するのであろう。したがって、窒素を固溶した Ti_3Al 相が焼鈍過程に TiAl 相に変態するとき、過剰となった窒素が Ti_2AlN としてマトリックス中に析出したものと考えられる。

III-5 圧縮試験結果

Fig. 8 (a) に凝固材料の各温度での圧縮応力-ひずみ曲線を示す。降伏強度は室温~873Kの間で約1100MPa と高い値を示し、1073Kにおいて強度は低下するが約700MPa という高い値を維持している。この材料の延性 (圧縮ひずみ) については室温で約10%程度であった。脆性-延性の遷移温度は TiAl 単相の結果⁶⁾と同様に 973K付近と考えられ、1073K 以上の圧縮試験の範囲内では破断に至らなかった。Fig. 8 (b) は焼鈍材料の各温度での圧縮応力-ひずみ曲線を示す。降伏強度は室温で約900MPaと凝固材料より低下し

Fig. 8 Compressive stress-strain curves at various temperatures for (a) as cast specimen and (b) annealed specimen.

たが、延性は約18%とかなり改善されている。

Fig. 9は、圧縮応力-ひずみ曲線から得られた0.2%降伏応力を試験温度に対してプロットしたものである。図中には比較のためTiAl (γ) 単相の結果⁶⁾も示した。このように、本実験で得られたTiAl基複合材料はTiAl単相に比べ室温から高温まで2~3倍の高い強度を示している。

Fig. 9 Compression yield stress (0.2% off-set) as a function of the testing temperature for as cast specimens and annealed specimens. Included for purpose of comparison is the compression yield stress of TiAl⁶⁾.

IV 結 言

Ti₅₀Al₅₀組成の素粉末混合圧粉体を窒素ガス下で燃焼反応させたところ、TiAl (一部 Ti₃Alを含む) をマトリックス

として窒化物Ti₂AlNが約30%の体積率で微細分散した複合組織材料が得られた。また、これらの複合材料はアーク溶解後も窒化物が球状化する傾向を示したが、体積率および複合組織状態はほぼそのまま維持されていた。得られた複合材料は、室温~873Kで900~1100MPaの高い降伏強度を示し、延性に関しても室温で約18%まで圧縮変形が可能であった。また、1173Kにおいても約400MPaの降伏強度を保持していた。以上より、窒素ガス下の燃焼反応プロセスを利用した複合組織材料の合成は、今後有望な方法として期待できる。

文 献

- 1) L.Christodoulou, P.A.Parrish and C.R.Crowe : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.120(1988),29.
- 2) P.Villars and L.D.Calvert : Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Soc. Met., (1985).
- 3) M.J. Kaufman, D.G. Konitzer, R.D. Shull and H.L. Fraser : Scripta Met., 20(1986),103.
- 4) V.I.Ivchenko, M.I.Lesnaya, V.F.Nemchenko and T.Ya. Kosolapova : Inst. Mat. Sci., Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. N.K.Krupskaya Kherson Pedagogical Institute. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya, No.4(160)(1976),60.
- 5) T.Lyman, ed.: Metals Handbook, Volume.8, American Society for Metals, Metals Park, Ohio(1983),264.
- 6) H.A.Lipsitt, D.Shechtman and R.E.Schafrik: Metall. Trans., 6A(1975),1991.