メカニカルアロイングした Ti-Al-Cr 合金の焼結組織

小林 慶三, 三輪 謙治, 高柳 猛

通産省工業技術院名古屋工業技術試験所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1.

Microstructures of Mechanical Alloyed Ti-Al-Cr Alloy after Sintering

Keizo Kobayashi, Kenji Miwa and Takeshi Takayanagi

Government Industrial Research Institute Nagoya, Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.

Received December 18, 1992

Mechanical alloying for Ti-Al-Cr mixture of elemental powders was performed by a vibrational ball mill in Ar atmosphere under reduced pressure. The effect of Cr addition for mechanical alloying process was studied by X-ray diffraction and SEM. The microstructure of mechanical alloyed Ti-Al-Cr alloy after sintering was studied by optical microscope and EPMA.

An addition of Cr made particle size of mechanical alloyed powder fine and sintering easy. Mechanical alloyed Ti-Al-Cr alloy containing 4~6 mass% Cr had needle-like crystals of Ti_3Al after sintering at 1673K for 1.2ks.

1 緒 言

金属間化合物TiAlは、軽量でかつ耐熱性にも優れているため次世代の高温構造用材料としての応用が期待されている。しかし、TiAlは韌性に乏しく実用化のためには、第3元素の添加や組織の微細化による常温延性の改善が必要である。なかでも、Crはその有力な添加元素であり、鑄造材料を中心に研究が行われている¹⁾。一方、TiとAlの素粉末を出発原料とし、乾式にて混合・粉碎を行うメカニカルアロイング（以下MAと記す）法は、鑄造材料に比べTiAlの結晶粒径を細かくできる²⁾ため、延性の改善方法として期待されている。本研究では、Ti, Al, Crの素粉

末を出発原料としMA法により合成を行い、MA粉末に及ぼす添加Crの影響およびMA粉末を焼結した場合に得られるTi-Al-Cr合金の焼結組織について調べたので報告する。

2 試料および実験方法

Al量が34mass%になるよう調整したTi粉末（純度 99mass%）とAl粉末（純度 99.5mass%）の混合粉末に、Cr粉末（純度 99mass%）を全粉末重量の0, 2, 4, 6, 8, 10, 20mass%添加し、乳鉢にて予備混合を行った。この粉末を振動型ボールミル³⁾にて720ksのMA処理を減圧Ar雰囲気で行った。MA処理は、ステンレス製容

Photo. 1 SEM micrographs of (a)Ti-34mass%Al and (b)Ti-32mass%Al-6mass%Cr powders mechanical alloyed for 720ks in Ar atmosphere under reduced pressure.

Fig. 1 Effect of Cr content on the average particle size of mechanical alloyed Ti-Al-Cr powders.

器に10φのステンレス製ボールを粉末重量：ボール重量が1：14になるように入れ、1回の粉末配合重量は8gとした。ボールとの焼き付き防止剤は特に添加しなかった。得られたMA粉末は窒素雰囲気グローブボックス内で取り出し、SEM観察、粒度分布測定、X線回折に供した。また、MA粉末を320MPaの圧力で10φ×5tの試料形状にプレス成形したのち、35kPaの減圧Ar雰囲気中1673Kで1.2 ks焼結を行った。得られた焼結体は研磨後、光学顕微鏡による組織観察、EPMAによる成分分析に供した。

3 実験結果および考察

MA処理後の粉末のSEM写真をphoto. 1に、Cr添加

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ti-Al-Cr powders mechanical alloyed for 720ks in Ar atmosphere under reduced pressure.

量の違いによるMA処理後の粉末の平均粒径の変化をFig. 1に示す。Crを添加しなかったTi-34mass%Al組成のMA粉末では平均粒径が27μmと粗くなっており、SEM観察結果から細かい粉末が圧着され、凝集体を形成していることがわかった。これに対し、Crを添加した試料ではこのような凝集体の形成は認められず、MA粉末の平均粒径も5~9μm程度であった。また、Crの添加量によるMA粉末の平均粒径の違いはほとんど認められない。

720ksMA処理した粉末のX線回折パターンをFig. 2に示す。乳鉢で混合しただけの試料(4mass%Cr添加試料)ではTi, Al, Crのピークが観察されるが、720ks間のMA処理によりいずれもかなりブロードなピークとなっている。ただ、8mass%以上Crを添加した試料では新たなピークが形成されつつあり、MAによる新しい相の合成が生じつつあるものと考えられる。これらのMA粉末をDSCにより分析を行うと、いずれも結晶化に相当する顕著なピークは認められなかった。このことから、これらの粉末はMA処理によりアモルファス化はしておらず、微細分散の状態である

Photo. 2 Microstructures of mechanical alloyed Ti-Al-Cr sintered at 1673K for 1.2ks in Ar atmosphere under reduced pressure.

Photo. 3 EPMA analysis of mechanical alloyed Ti-32mass%Al-6mass%Cr sintered at 1673K for 1.2ks.
(a)Compo image, (b)Al-Kα, (c)Ti-Kα, (d)Cr-Kα

と考えられる。

MA粉末をプレス成形後、焼結した試料の光学顕微鏡組織をPhoto. 2に示す。MA粉末が凝集体を形成していたCrを添加していない試料では、焼結により凝集体内は緻密になっているが、凝集体粒子間にわたる焼結は本焼結条件において生じていなかった。また、Crを20mass%添加した試料は、本焼結条件では全く焼結していなかった。しかし、Crを10mass%以下添加したMA粉末の焼結では、かなり緻密な焼結体を得られた。Photo. 2の組織の中でCrを4～6mass%添加した試料では、異方性結晶を有する組織となった。この異方性を有する結晶は、組織から考えて板状ではなく、棒状の結晶であろうと考えられる。この棒状の結晶を同定するため、6mass%Crを添加した焼結体をEPMAによる面分析を行った。結果をPhoto. 3に示す。棒状の結晶は、TiとAlより構成されており、Crが含まれていないことがわかる。さらに、EPMAによる定量分析を行ってみると、この相はTiを81.4mass%、Alを17.4mass%、コンタミによるFeを1.2mass%程度含んでおり、Ti₃Alであろうと考えられる。MA粉末においては、そのX線回折パターンからもTi、Al、Crが微細に分散した状態であると考えられるが、その焼結過程においてはCrを含まないTi₃Alが生成したことになる。なお、MA容器やボールからのFeのコンタミはCr添加量が多くなるほど増加する傾向にあるが、

10mass%Cr添加の場合でも1.4mass%程度であった。

TiとCr (Ti-6mass%Cr), AlとCr (Al-11mass%Cr)をそれぞれ720ks間本実験と同じ条件でMA処理し, X線回折を行ってみると, AlとCrではMAによる変化はほとんど認められない。しかし, TiとCrではMA反応が進行し, かなりブロードなピークとなる。このことから, Ti, Al, CrをMAした場合にも, TiとCrのMA反応が進行しており, Tiが活性な状態になっていることが推察される。すなわち, Ti, Al, CrのMA粉末においては, 焼結時にAlの溶解が始まり, この熔融Al中に活性なTiが拡散し, 規則化温度の最も低い Ti_3Al が生成するものと考えられる。この Ti_3Al は DO_{19} の結晶構造であるためhcp結晶構造のように特定方向に成長し, 棒状の結晶となったものと考えられる。

Crを添加しなかったMA粉末と焼結体が異方性結晶を有する組織を示した4mass%Cr添加のMA粉末と6mass%Cr添加のMA粉末を1723Kまで20K/minの昇温速度でDTA分析してみるとほぼ同じ曲線を描くが, 4mass%Cr添加の試料および6mass%Cr添加の試料では, 1365K付近に発熱ピークが認められる。この温度以下で焼結した試料では, 焼結が不十分であり棒状の結晶も認められない。また, この温度以上で焼結した4~6mass%Crを添加した試料では, 1673Kで焼結した時に認められた棒状の結晶とほぼ同一組成の結晶が認められた。このことから, 1365K付近においてこの結晶が生成し, Crが4~6mass%添加された試料にのみ発現するものと考えられる。このような結晶は, Ti-32.6mass%Al-4mass%Crを溶解・凝固させた場合には観察されないことから, 出発原料にMA粉末を用いたこと

による特異な現象であり, 溶解法で一般にみられるラメラ構造の $TiAl$ とは異なった特性が期待されるものと考えられる。また, MA粉末を焼結した本試料においては, 溶解材料でみられるような Ti_2AlCr は観察されなかった。

4 まとめ

Ti, Al, Crの素粉末を720ksのMA処理を行い, 得られた粉末を減圧Ar雰囲気下で焼結した結果, 以下の結論が得られた。

- (1) Ti, Alの素粉末をMA処理すると凝集体が形成され, 粉末の粒度が粗くなってしまうが, Crを添加することによりMA処理した粉末は凝集体が少なくなり粒度も細くなる。また, 10mass%以下のCr添加量の場合, Ti-Al-Cr合金の焼結性は向上する。
- (2) Ti:Alの重量比が66:34になるようにしたTi, Al, Crの素粉末をMA処理した後焼結すると, Crを4~6mass%添加した焼結体において異方性結晶を有する組織が得られた。この棒状の結晶は, MAにより活性化したTiと熔融Alにより生成された Ti_3Al である。

文 献

- 1) S. C. Huang, E. L. Hall and D. S. Shih: ISIJ, 31(1991)1000.
- 2) 江崎宏樹, 杉本春彦, 鮎山恵, 時実正治: 粉体および粉末冶金, 38(1991)914.
- 3) 小林慶三, 阪口康司, 加藤清隆, 二宮三男, 野崎佳彦, 太田英明, 水野俊之: 名古屋工業技術試験所報告, 39(1990)433.