研 究

Ti-41 mol%Al 合金のメカニカルグラインディング粉末およびその燃結体の微細組織

中坊 暢宏^{☆1}, 大澤 圭^{☆1}, 橋井 光弥^{☆2}, 飴山 恵^{☆3}

^{☆1} 立命館大学大学院, 〒525-77 草津市野路町1916. ^{☆2} 立命館大学大学院, [(現) 名古屋市工業研究所, 〒456 名古屋市熱田区六番3-4-41]. ^{☆3} 立命館大学理工学部機械工学科, 〒525-77 草津市野路町1916.

Microstructure of a Ti-41 mol%Al Mechanically Ground Powder and the Compact

Nobuhiro Nakabo^{☆1}, Kei Ohsawa^{☆1}, Mistuya Hashii^{☆2} and Kei Ameyama^{☆3}

^{☆1} Graduate School, Ritsumeikan University, 1916 Noji, Kusatsu 525-77. ^{☆2} Graduate School, Ritsumeikan University, [Present Address: Nagoya Municipal Industrial Research Institute]. ^{☆3} Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 1916 Noji, Kusatsu 525-77.

Received August 1, 1995

SYNOPSIS

The microstructure of mechanically ground (MG) Ti-41mol%Al alloy powder made by a vibratory ball mill, in the as-milled state as well as after heat treatment or vacuum hot pressing, was investigated. A new method for preparing TEM samples was employed which resolved the microstructure of the MG powder, whose particle sizes were more than 10 μ m in diameter. The alloy powder milled for 720ks was composed of fine grained α_2 (Ti₃Al), nanocrystals of Al supersaturated α -Ti and an amorphous phase. The α nanocrystals and the amorphous phase presumably caused by milling of α_2 and γ phases, respectively. The vacuum hot pressed compact showed ultra-fine equiaxed grain structure, with an average grain size of approximately 400nm. The similarity of the microstructure to that of mechanically alloyed (MA) compacts strongly suggests that the formation mechanism of the ultra-fine grain structure of the compacts is the same in both MG and MA processes.

KEY WORDS

mechanical grinding, (TiAl+Ti₃Al) intermetallic compound, microstructure, TEM / EDS

1 緒言

TiAl(γ)とTi₃Al(α_2)の2相からなるTiAl合金は、優れた機械的特性、耐食性、耐照射特性を有することから軽量耐熱材料^{1,2)}ならび次世代の原子力用材料として^{3,4)}注目されている。しかしながら、鋳造法により製造した場合には、偏析などの欠陥が生じやすいこと、難加工性であること、常温延性に乏しいことなどから未だに実用化には至っていない。これに対して粉末冶金プロセスであるメカニカルアロイング(MA)法やメカニカルグラインディング(MG)法を用いると、偏析のない均一な超微細等軸粒組織を有する焼結体が得られ^{5,8)}、容易に高強度化が達成でき、また、超塑性を利

用した成形加工が可能である⁹⁻¹¹⁾。上記の粉末冶金プロセスを用いたTiAl合金の組織制御を行うためには、ミリング粉末の組織ならびに焼結過程における微細等軸組織形成メカニズムの解明が不可欠である。Ti-AlのMAプロセスについてはすでに報告した^{12, 13)}が、MGプロセスについては、他の合金系^{14,15)}による検討は行われているもののTiAl合金では不明点が多い。したがって、本研究ではMGプロセスによるTi-Al金属間化合物の組織制御を目的として、MGプロセスにより得られる粉末ならびに焼結体の組織について詳細な検討を行った。

2 実験方法

出発材には、ボタン溶解により作製したTi-41mol%Al合金を用いた。Table 1に化学組成を示す。

Table 1 Chemical composition of the button melt sample. (mol%)

Al	Mn	Cr	O	N	Ti
41.05	0.01	0.01	0.06	0.01	bal.

MG処理は、水冷式振動型ボールミル（日新技研製 NEV-MA8）を用い、SUS304製ボット（容量90ml）中に直径10mmのSUS304製ボール15個および原料合金片15gを充填し、Ar雰囲気中で720ksまで行った。なお、補助剤としてヘプタンを0.3ml添加した。

焼結体の作製は、1173K、100MPa、3.6ksの条件で、真空ホットプレス（VHP）を用いて行った。他の諸条件はすでに報告¹²⁾した条件と同様である。なお、VHP中の真空度は 10^{-2} Pa以下である。

MG粉末ならびにその焼結体の組織観察および結晶構造の同定は、光学顕微鏡、SEM、TEMならびにX線回折（XRD）により行った。硬度測定は、微小硬度計により荷重2.94N（300g）で行った。

Fig. 1に、MG粉末のTEM薄膜試料の作製方法を示す。MG粉末をTi管に充填し、Ti管とともに約1/3の高さまで冷間圧縮した後、3mm、厚さ0.3mmに切り出し、機械研磨で0.2mm厚にした後、電解研磨ならびにイオンミリングによりTEM薄膜試料とした。電解研磨はメタノール、ブタノール、過塩素酸を60:34:6に混合したものを用いて約230Kで行った。また、焼結体は3mm ϕ 、厚さ0.2mmにスライスした後、電解研磨によりTEM薄膜試料とした。

Fig.1 Schematic illustrations of TEM sample preparation procedure.

3 実験結果および考察

Fig.2に示すTi-Al2元系平衡状態図¹⁶⁾より、本実験で用いた試料のTi-41mol%Alの組成は共析組成に近い。Photo.1に、MG処理に用いたボタン溶解材の、(a)光学顕微鏡組織および(b)TEM組織を示す。およそ180 μ mの平均粒径の α_2 母相中に γ 相がラメラ状に析出した組織を呈している。このような組成の溶解材をMG処理の出発材として用いた。

Fig.2 Central portion of TiAl phase diagram.

Photo.1 (a) Optical and (b) TEM micrographs of a button melt Ti-41mol%Al alloy used for MG process.

Fig.3に、MG処理時間にもなうXRD図形の変化を示す。MG処理0sの α_2 相および γ 相に相当するピークは、MG処理時間の増加とともに低下している。このような回折ピークの低下は、ミリングによる α_2 相ならびに γ 相の結晶粒微細化のためと考えられる。 α 相に関し

ては、MG処理360ks以降では、ピークが減少し比較的にブロードなパターンとなっているが、このXRD結果からは、このピークが α_2 相(規則相)によるものか α -Ti相(不規則相)によるものかについては判断できない。一方、 γ 相に関しては、360ks以降では γ 相によると推定されるピークが著しく低下しており、 γ 相がアモルファス化した可能性がある。

Fig.3に示したMG処理中の γ 相のXRDピークの急激な低下について検討するために、Ti-50mol%Al組成のMA焼結体のMG処理を行った。

Fig.4に、このときのXRDピークの変化を示す。MG処理0sに認められる γ 相および Ti_2AlC 相のピークは、MG処理の進行にもなう両者ともに低下しているのがわかる。なお、 γ 相への炭素の固溶度は α_2 相と比較して著しく小さく¹⁷⁾、Ti-50mol%Al MA材で観察される Ti_2AlC 相のピークは、MA処理時にヘプタンを添加したためと考えられる。Fig.4からわかるように、 γ 相のピークは、72ks程度の短時間のMG処理ですでに低下しており、720ksのMG処理では Ti_2AlC 相のピークは残っているのに対し、 γ 相のピークは認められない。このことから、 γ 相は Ti_2AlC 相や α_2 相と比較してアモルファス化しやすいと考えられる。したがって、Fig.3に示したMG処理720ksの粉末は、 α_2 相、 α 相、アモルファス相との混合状態となっていると推定される。

Photo.2に、MG処理720ksの粉末のTEM組織、ならびにEDS分析結果を示す。粉末の内部には不均一な組織が認められる。(a)、(b)、(c)は、それぞれ写真中のA、B、Cの領域からの制限視野電子線回折像(SADP)である。これらから明らかなように、A：ひずみを多く含んだ粗大な α_2 粒の領域、B：アモルファス相中に微細結晶粒が混在した領域、そして、C：粒径200nm程度の超微細結晶粒領域、となっている。ただし、多くの視野を観察した結果、試料全体では、Bのアモルファス相の割合は非常に少なく、ほとんどの領域がCの超微細結晶粒であった。また、 γ 相の存在を示すSADPはどの視野からも得られず、Fig.3、4のXRD結果とあわせて、MG粉末からの γ 相の消失が確認された。ところで、EDS分析結果より、A、B、Cの各領域では、いずれもAl組成が母材(Bulk)とほとんど同一組成であることがわかる。 γ 相がアモルファス化したと推定されるB領域では、アモルファス構造による拡散の促進のために出発材料の平均組成に近づいたと考えられる。また、B領域には、ミリングポットあるいはボールからの混入によると考えられるFeがやや多く認められ、不純物元素がアモルファス相に遍在する傾向があることがわかる。

このようなTiAl合金におけるアモルファス相の形成については、Ti-50mol%Al組成でのMA粉末で報告されている¹⁸⁻²⁰⁾が、MGプロセスでは、MAプロセスと比較してよりアモルファス化しやすいことが指摘されている²¹⁾。これは、MAプロセスでは、アモルファス化にはTiとAlの多層構造の形成と拡散とが必要であるのに対し、MGプロセスでは、ミリングによる過剰欠陥の導入と蓄積によりアモルファス化が直ちに開始するためである。したがって、(α_2 + γ)2相組織材のMG処理で

Fig.3 XRD patterns of a Ti-41mol% Al alloy mechanically ground (MG) for different milling time.

Fig.4 XRD patterns of a Ti-50mol% Al MA compact mechanically ground for different milling time.

EDS(mol%)	Ti	Al	Fe	Cr	Ni
A	58.1	41.6	0.1	0.2	0.0
B	58.2	40.8	0.7	0.2	0.1
C	57.7	41.7	0.4	0.2	0.0
Bulk	58.7	41.2	0.0	0.1	0.0

Photo.2 TEM micrograph and selected area diffraction patterns (SADP) of a Ti-41mol%Al MG(720ks) powder. SADP of (a), (b) and (c) were taken from circled areas indicated as A, B and C in the micrograph, respectively.

は、まず、MG処理の初期の段階で γ 相のアモルファス化が生じ、結晶相とアモルファス相とが混在した不均一な組織が形成されると考えられる。

Photo.3に、Photo.2に示した試料の別視野のTEM像、およびTEM像の中央部分の約10nmの領域からの極微小領域電子線回折像を示す。これらからわかるように、TEM像中の微結晶粒は、不規則相である α -Ti(hcp)である。

以上のことから、本研究で行ったMG処理の条件下において($\alpha_2 + \gamma$)2相組織は、MG処理の進行とともに、 γ 相のアモルファス化、 α_2 粒の分塊および微細化と不規則化が生じ、アモルファス相と α 相の超微細結晶粒組織となると考えられる。すなわち、Photo.2に示したMG処理720ksの粉末では、MG処理が完全に終了しておらず途中段階であるために、不均一な組織が残っていると推定され、MG処理がさらに進行すると組織の均一化が進むと考えられる。

Fig.5に、MG処理粉末を1173KでVHPにより焼結したときのXRD結果を示す。MG処理された粉末のプロードなパターンが、焼結によって α_2 相および γ 相の鋭いピークへと変化している。なお、ヘプタン中の炭素は α_2 相に固溶し Ti_2AlC 相は生成していないものと考えられる。

Photo.5に、Fig.5に示したMG処理720ksの粉末の焼結体のTEM組織を示す。平均粒径が約400nmの微細等軸粒組織であり、同様な組成でのMA焼結体で得られる

Photo.3 TEM micrograph and nano-beam diffraction pattern of a Ti-41mol%Al MG (720ks) powder.

ものと同様である。

Fig.6に、溶解材、MG焼結体、MA焼結体、それぞれの、粒径およびピッカース硬度について比較した結果を示す。溶解材と比べて、MG焼結体およびMA焼結体は、非常に微細で、しかも粒径のばらつきがなくより均一な組織となっていることが明らかである。また、硬度は、組織の微細化により、いずれも同様に上昇している。このように、MG、MAいずれのプロセスにおいても、得られる焼結体の組織にはほとんど変化がないと考えられる。すなわち、MGプロセスでは、 α_2 相の分塊、微細化と不規則化により超微細な α 粒が生成し、また、同時に γ 相の分塊、微細化、アモルファス化によって組織の超微細化と均一化が進む。一方、MAプロセスでは、Ti中にAlが強制的に固溶した結果、超微細でしかもAl過飽和な α 粒が生成する。MG/MA処理を比較すると、粉末のミリングにともなう組織変化の過程は異なるが、最終的にはほとんど同様な組織を

Fig.5 XRD patterns of a Ti-41mol%Al MG (720ks) powder and the VHP compact.

Photo.5 TEM micrograph of the compact vacuum hot pressed at 1173K for 3.6ks.

Fig.6 Grain-size and hardness of a bulk, a MG (720ks)-VHP and a MA (720ks)-VHP samples.

有する粉末が得られ、その結果、焼結体の組織も同様な微細等軸粒組織となり、高強度化させることが可能である。

4 結言

振動型ボールミルにより、Ti-41mol%Al合金のメカニカルグラインディング(MG)処理を行い、MG粉末ならびに焼結体の組織について詳細な検討を行い、以下のような結果を得た。

- (1)MG処理により、 α_2 相は分塊および微細化、そして、不規則化により、超微細な α 粒組織となり、一方、 γ 相はMG処理の初期にアモルファス化するものと考えられる。
- (2)MG処理後の組成は、超微細結晶粒領域、アモルファス相領域ともに平均組成とほぼ同等となったが、アモルファス相領域にはミリングによるFe等の不純物元素が偏在した。
- (3)MG処理粉末の焼結体は、MA焼結体と同様な微細な等軸粒組織となり、MG、MAいずれのプロセスにおいても粉末が焼結体の組織と密接に関係している。
- (4)MG処理と焼結により、組織の均一化、微細化による高強度化をはかることができる。

本研究の一部は、文部省科学研究費重点領域研究「金属間化合物」の補助により行われたものであり、謝意を表します。

文献

- 1) 辻本得蔵：金属間化合物の強度と延性，日本金属学会シンポジウム予稿，(1988)，36。
- 2) 山口正治：金属，**59**(1989)，49。
- 3) A.Hishinuma, K.Nakata, K.Fukai, K.Ameyama, M.Tokizane：J. of Nuclear Materials, **199** (1993)，167。

- 4) K.Nakata, K.Fukai, A.Hishinuma, K.Ameyama, M.Tokizane : J. of Nuclear Materials, **202** (1993), 29.
- 5) J.S.Benjamin : Met. Trans., **1** (1970), 2943.
- 6) 江崎宏樹, 飴山恵, 杉本春彦, 時実正治 : 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 63.
- 7) 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.
- 8) M.Tokizane, K.Ameyama, H.Sugimoto : Solid State Powder Processing, TMS (1990), 67.
- 9) 江崎宏樹, 飴山恵, 時実正治 : 日本金属学会誌, **56** (1992), 606.
- 10) K.Ameyama, H.Uno, M.Tokizane; Intermetallics, **2** (1994), 315.
- 11) K.Ameyama, A.Miyazaki, M.Tokizane : Superplasticity in Advanced Materials, JSRS (1991), 317.
- 12) 飴山恵, 岡田治, 時実正治, 仲田清智, 菱沼章道 : 粉体および粉末冶金, **40** (1993), 341.
- 13) K. Ameyama, O. Okada, K. Hirai, N. Nakabo : J. Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 267.
- 14) 木村勇次, 蒲田政智, 高木節雄 : 日本金属学会誌, **57** (1993), 254.
- 15) Y.Tanaka, T.Ohashi, H.Ohara: Materials Science Forum, **88-90** (1992), 489.
- 16) Y.W.Kim : Proc.3rd Japan International SAMPE Symposium, (1993), 1310.
- 17) A.Denquin, S.Naka, A.Huguet, A.Menand: Scripta Metallurgica et Materialia, **28** (1993), 1131.
- 18) T.Itsukaichi, K.Masuyama, M.Umemoto, I.Okane, J.G.Cabañas-Moreno, J. Mater. Res., **8** (1993), 1817.
- 19) 五日市剛, 増山圭一, 梅本実, 岡根功 : 粉体および粉末冶金, **40** (1993), 265.
- 20) 木村博, 小林信一, 菅原智, 深沢英一 : 粉体および粉末冶金, **40** (1993), 278.
- 21) 鈴木謙爾 : 粉体および粉末冶金, **36** (1988), 633.