研 究

燃焼反応プロセスにより作製した TiAl-Ti₂AlC 複合材料の組織と機械的性質間 潤 博^{☆1}, 木 治 昇^{☆2}, 津 田 大^{☆3}, 中 山 豊^{☆3}^{☆1} 大阪府立大学工学部先端科学研究所, 〒593 堺市学園町. ^{☆2} 大阪府立大学大学院工学研究科, 〒593 堺市学園町1-1. ^{☆3} 大阪府立大学工学部, 〒593 堺市学園町1-1.Microstructure and Mechanical Properties of TiAl-Ti₂AlC Composites Produced by Combustion Reaction ProcessHiroshi Mabuchi^{☆1}, Noboru Kiji^{☆2}, Hiroshi Tsuda^{☆3} and Yutaka Nakayama^{☆3}^{☆1} Department of Metallurgy and Materials Science, University of Osaka Prefecture, and Research Institute for Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture, Gakuen-cho, Sakai 593. ^{☆2} Graduate School, University of Osaka Prefecture, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 593. ^{☆3} Department of Metallurgy and Materials Science, University of Osaka Prefecture, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 593.

Received August 4, 1995

SYNOPSIS

To enhance the negligible low-temperature ductility and low high-temperature strength of titanium aluminides, TiAl-Ti₂AlC composites were made by the combustion reaction process, following arc-melting. The alloy compositions included Ti₅₂Al₄₃C₅, Ti₅₀Al₄₅C₅ and Ti₄₈Al₄₇C₅ in at%. The resulting composites had about 18vol% Ti₂AlC in the matrix TiAl with a lamellar structure of Ti₃Al. In the annealed specimens, smaller particles were visible in the matrix, and appeared to form in place of solutionizing lamellae. Therefore, carbon atoms in the matrix, probably in the Ti₃Al phase, formed carbide Ti₂AlC particles with the smaller sizes. On the other hand, the behavior with regard to change in lattice parameters and Vickers hardness suggested a reduction in the solubility of carbon in the TiAl phase with decrease in annealing temperature. For the Ti₅₀Al₄₅C₅ alloy, annealed at 1273K, ambient-temperature ductility up to 0.9% was achieved in bending.

KEY WORDS

TiAl-based composite, Ti-Al-C system, combustion reaction, Ti₂AlC, C solubility, ductility

1 緒 言

金属間化合物TiAlは、次世代の軽量耐熱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。しかし、これら耐熱材料の候補としてあげられる金属間化合物の多くは常温での靱性が必ずしも十分でなく、また高温強度が低下することが最近問題とされている¹⁾。したがって、このような金属間化合物材料を実用化していくためには、常温での十分な靱性と高温強度をさらに確保する必要がある。このためには金属間化合物を耐熱性のセラミックスなどで複合相強化する方法がもっとも有効と考えられており、たとえば米国のNASPの計画では、耐熱性の金属間化合物はすべて複合

材料化して使用しようとしている²⁾。

最近、複合材料の作製方法に燃焼反応を利用した方法が注目されている³⁾。著者らもこの方法で種々のセラミックスを分散したTiAl基複合材料を合成しており⁴⁻⁹⁾、中でも燃焼反応プロセスにより作製したTiAl-Ti₂AlC複合材料が比較的良好な性質を示すことがわかってきた¹⁰⁾。これらの複合材料の作製方法の原理は、Fig. 1に示したように、マトリックスと分散相を構成する元素(Ti, AlおよびC)の混合粉末を燃焼反応させることにより、マトリックスTiAlの合成と同時に分散相Ti₂AlCを合成して複合材料化させるものである。図には、Ti₂AlCが50mol%形成される場合の

Fig.1 Schematic of combustion reaction process for making dispersion-hardened composites.

反応式を示しておいた。この方法で得られる分散相は高温に達する反応から形成・成長するので熱的に安定であり、界面反応も生じない¹¹⁾。さらにマトリックスと分散相が in-situ で形成されるのが大きな特長となっている。

しかしながら、本研究におけるような圧粉体試料を燃焼反応したままでは、緻密な材料はまったく得られないのが通常である。現在、このような燃焼反応をホットプレス装置あるいはHIP装置の中などで行うことが検討されている。一方、本実験では、燃焼反応した焼結体を再びアーク溶解して緻密化することを試みた。その結果、溶解性が比較的良好で、完全に緻密なインゴットが容易に得られ、分散相の複合組織状態も良好であった。そこで本研究では、Ti, Al, C の混合粉末を燃焼反応した焼結体を、アーク溶解して作製したTiAl-Ti₂AlC 複合材料についてさらに検討することにした。本報告では、この複合材料のマトリックスTiAlに注目し、合金組成と熱処理温度による組織変化を調べ、機械的性質との関係について述べる。

2 実験方法

原料粉末としては、通常市販の純度99.5%, 350meshのTi粉末、純度99.9%, 150 meshのAl粉末および純度99.9%, 400 meshのC粉末を用いた。これらの粉末をTable 1 に示す3種類の組成に秤量した。ここでは、C がすべてTi₂AlC (20at%, 体積率で約18vol%)になり、残りのTiとAlがそれぞれ3種類の組成のマトリックス(TiAl)になるように配合比を決めてat%で表示している。秤量した粉末は乳鉢で充分混合し、これを約260 MPaで成形して直径10 mm, 高さ10 mmの円柱状圧粉体とした。この圧粉体を真空排気(〜1×10⁻⁴ Pa)

Table 1 Compositions of used alloys (at%).

Powder	Matrix	Reinforcement
Ti ₅₂ Al ₄₃ C ₅	Ti _{52.5} Al _{47.5}	
Ti ₅₀ Al ₄₅ C ₅	Ti ₅₀ Al ₅₀	20at%Ti ₂ AlC (~18vol%)
Ti ₄₈ Al ₄₇ C ₅	Ti _{47.5} Al _{52.5}	

した1423 Kの電気炉内で燃焼反応させて焼結体を得た。この焼結体をAr雰囲気中でアーク溶解し、約30 gのボタン状インゴットを作製した。これらのインゴットを真空中で1623, 1523, 1423および1273Kの4種類の温度で最高1週間まで熱処理を行った。Fig.2のTi-Al二元系状態図¹²⁾中に、本実験で使用した試料のマトリックス組成と熱処理温度の位置が示してある。なお、状態図上に記入してある各相(β, α, α₂, γ)の中で、α₂(Ti₃Al)相とγ(TiAl)相などはこれらの表示も使用することにする。

以上、得られた試料はX線回折、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて組織分析および組織観察を行った。機械的性質については室温で三点曲げ試験、ならびに室温〜1473 Kで圧縮試験を行った。試験片のサイズは3mm×3mm×5mmとした。また、マトリックス(TiAl)についてX線回折による格子定数の測定とビッカース硬度試験(荷重25 g)による硬さ測定を行った。

Fig.2 Central portion of Ti-Al phase diagram with relevant alloy compositions and annealing temperatures.

3 実験結果

3.1 組織

本実験における Ti, Al, C の混合粉末は、前報^{6, 7)}でも述べたように、いずれも Al の融解と同時に急激な発熱反応をともなって自己燃焼反応が生じた。この反応はほぼ完全に進行し、焼結体は TiAl(Ti₃Al を含む)と Ti₂AlC のみからなっていた。アーク溶解して得たインゴットは、Photo.1 に示すように、幅 1~2 μm 、長さ 5~15 μm の棒状の Ti₂AlC 粒子が均一に分散している。これらの分散状態 (Ti₂AlC 粒子の体積率、形状、サイズなど) は、今回作製した 3 種類の組成の試料でほとんど差異がなかった。この写真は電解研磨のみ施して撮影しているためマトリックスの組織が現れてい

Photo.1 Typical microstructure of as arc-melted specimen. (Ti₅₀Al₄₅Cs)

ない。そこで電解研磨後さらにエッチングして観察したところ、マトリックスの結晶粒径は平均 30 μm 程度であり、大部分の結晶粒に ($\alpha_2 + \gamma$) のラメラ状組織がみられた。マトリックスの結晶粒径については 3 種類の合金組成でほとんど差異は認められなかったが、ラメラ状組織は Ti-rich な試料ほどその体積率が大きくなる傾向があった。

つぎに、熱処理した試料について同様に電解研磨後エッチングして観察したところ、いずれの試料も分散相の分散状態には変化がなく、マトリックスの組織のみ大きく変化していた。これらの組織変化は Ti-Al 二元系状態図 (Fig.2 参照) から通常認められるとおりであった。すなわち、($\alpha + \gamma$) 領域あるいは ($\alpha_2 + \gamma$) 領域で熱処理した場合、Ti-rich、高温 (1623K) では完全な ($\alpha_2 + \gamma$) ラメラ組織であったが、低温 (1523 K 以下) では γ 粒を含むいわゆる Duplex 組織¹³⁾ をしていた。また、 γ 領域で熱処理した試料は、いずれも α_2 相

がほぼ完全に消失しており、 γ 単相となった。ところが、 α_2 相が消失した場合、Photo.2 に示すように、マトリックス中に微細な粒子が多数析出していた。これら微細な粒子は熱処理前に存在したラメラ組織のラメラの方向に沿って配列する傾向があり、また析出粒子の量も消失するラメラ組織の体積率に比例していた。この様子を TEM で観察すると、Photo.3 に示すように、ラメラ組織の α_2 相が消失した跡に粒子が析出しているのが認められる。電子線回折と EDS 分析の結果、この微細な粒子も Ti₂AlC であることがわかった。このように、C を固溶した α_2 (Ti₃Al) 相が熱処理によって消失して γ (TiAl) 相に変態するとき、過剰となった C が Ti₂AlC としてマトリックスに析出したものと考えることができる。

Photo.2 Optical microstructure of an annealed specimen. (Ti₅₀Al₄₅Cs annealed at 1273K)

Photo.3 TEM micrograph of an annealed specimen showing the Ti₂AlC precipitates in lamellar Ti₃Al. (Ti₅₀Al₄₅Cs annealed at 1423K)

3.2 機械的性質

まず、延性を調べるため三点曲げ試験を行った。ひ

ずみは試験片の引張り側に添付したひずみゲージにより直接測定した。得られた応力-ひずみ曲線の一例を Fig.3 に示す。図はもっとも良好な延性を示した試料の場合であり、曲げによる伸び(塑性ひずみ)は約 0.9 % である。また、曲げによる剛性率は約 200 GPa, 0.2% 降伏強度は約 800 MPa である。図には比較のため TiAl (γ 単相)の結果も示したが、本複合材料の性質はいずれにおいても TiAl より著しく改善されている。すべての試料について行った曲げ試験から、破断までの伸び(塑性ひずみ)を求めるとは Fig.4 に示すとおりであった。Ti-rich の試料 ($\text{Ti}_{52}\text{Al}_{43}\text{C}_5$) はどの温度で熱処理してもほとんど延性がなく、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{C}_5$ 組成 および $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{47}\text{C}_5$ 組成についても 熱処理温度が高いと延性は乏しい。しかし、この 2 種類の試料は低温 (1423 K, 1273 K) で熱処理することにより急に良好な延性を示すようになる。延性に関するこれらの興味ある結果は考察でさらに検討して述べることにする。

つぎに、高温強度を評価するため圧縮試験を行った。Fig.5 は 3 種類の試料(熱処理温度はいずれも 1423 K) に対し、0.2 % 耐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、TiAl (γ 単相)の結果¹⁴⁾ も示した。このように本実験で得られた TiAl-Ti₂AlC 複合材料は TiAl 単相に比べ、室温から高温まで約 2 倍程度の高い強度を示している。マトリックスの組成(組織)

Fig.3 Typical stress-strain curves for $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{C}_5$ (TiAl-Ti₂AlC composite) and TiAl (γ phase) in bend testing at room temperature.

Fig.4 Bend elongation as functions of alloy compositions and annealing temperatures.

Fig.5 Compressive 0.2% proof stress as a function of test temperature for three composites annealed at 1423K. Included for purpose of comparison is the compressive yield stress of TiAl.

で比較すると、Ti-rich な試料ほど強度が高く、これは α_2 相を含んだラメラ組織が多く存在するためと考えられる。一方、微細な析出粒子は α_2 相の存在と比べると強度の上昇はそれほど大きくないが、析出粒子の多い $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{C}_5$ 組成は析出粒子の少ない $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{47}\text{C}_5$ 組成より高い強度を与えている。

4 考 察

以上述べたように、本複合材料のもっとも大きな特

Photo.4 Optical microstructure of Ti₅₀Al₄₅C₅ alloy annealed at 1523K.

微は、アーク溶解して得た試料に存在する α_2 相が熱処理によって消失するとき、固溶していたCがTi₂AlCとなって析出することであった。したがって、熱処理後の組織は α_2 相の量が大切であるが、Ti₂AlCの析出に関してはCのマトリックスへの固溶量がきわめて重要な役割を果たす。文献¹⁵⁾によれば、 α_2 相には最大3at%までCが固溶できることが報告されている。一方、 γ 相に対するCの固溶限は小さいと考えられ、0.3at%以内との報告¹⁶⁾がある。ところで、Ti₅₀Al₄₅C₅組成とTi₄₈Al₄₇C₅組成の試料では、低温による熱処理により延性が著しく改善される特長があった。ここでは、熱処理温度によるこれらの試料の延性と組織の関係について考察してみた。Photo.4はTi₅₀Al₄₅C₅組成の試料を高温(1523 K)で熱処理したときの組織であるが、Photo.2 (Ti₅₀Al₄₅C₅, 1273Kで熱処理)に比較すると、マトリックス中の粒子の数が明らかに減少している。この原因として推測できることは、熱処理前に存在した粗大なTi₂AlC粒子の分散状態やマトリックスの結晶粒径などに熱処理後ほとんど差がないとすると、両者(Photo.2とPhoto.4)の差は、Cのマトリックス(γ 相)への固溶量の違いによると考えられる。すなわち、高温で熱処理した方が γ 相へより多量のCが固溶できると考えられ、このため析出した粒子の数が減少したのであろう。

γ 相へのCの固溶限が温度によって異なる報告はなく、むしろ、1523~923 Kの範囲で固溶限は変化しないとの報告¹⁷⁾がある。本実験では、各相に対するCの固溶量を実際に求めているが、 γ (TiAl)相に注目し、熱処理温度による格子定数と硬さの変化について調べてみた。Fig.6は、Ti₅₀Al₄₅C₅組成とTi₄₈Al₄₇C₅組成

Fig.6 Lattice parameters of the TiAl phase as a function of annealing temperature.

Fig.7 Vickers hardness of the TiAl phase as a function of annealing temperature.

の試料について熱処理温度を変えて測定した γ 相の格子定数を示す。a軸にはほとんど変化がないが、c軸は熱処理温度が高くなるとわずかに減少する傾向がある。熱処理温度による γ 相の組成に変化がないとすれば、この結果は熱処理温度によりCの固溶限が異なっていたことを意味している。Fig.7に、同様に2種類の試料で γ 相の硬さについて熱処理温度による変化を調べ

た。このように、いずれの試料も高温で熱処理すると γ 相の硬さが増大している。 γ 相に C を添加すると強度が増加する報告¹⁶⁾があることから、本実験における硬さの上昇も C の固溶量が増加したためと考えられる。以上のように、低温で熱処理すると、 γ 相への C の固溶量が減少し、 γ 相の硬度の低下とともに延性が改善されたのであろう。

5 ま と め

1) 本実験で作製した複合材料は、合金組成および熱処理温度を変えることによって、分散相(Ti_2AlC)の体積率、形状、サイズを変えずにマトリックスの組織を制御することができる。

2) ラメラ組織中の α_2 相が熱処理によって消失すると、固溶していた C が微細な Ti_2AlC 粒子となって析出する。このとき、C の一部は γ 相にも固溶するがその固溶量は熱処理温度の低下とともに減少すると考えられる。

3) 機械的性質(延性、強度)は合金組成および熱処理温度によるマトリックスの組織変化に大きく依存し、 α_2 相は強度を上昇させるが、延性を低下させる。一方、マトリックス中に析出する微細な粒子は、強度の上昇は著しくないが延性を低減しない。

4) $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{45}\text{C}_5$ 組成から作製した $\text{TiAl-Ti}_2\text{AlC}$ 複合材料(1273 K で熱処理)がもっとも良好な機械的性質を示し、室温強度: 約 800 MPa, 高温(1173 K)強度: 約 500 MPa, 室温曲げ試験による伸び(塑性ひずみ): 約 0.9% が得られた。低温における熱処理で延性が改善したのは、 γ 相中に固溶する C が減少したためと考えられる。

文 献

- 1) J.H. Westbrook : *Structural Intermetallics*, ed. by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B.

- Miracle and M.V. Nathal, *The Minerals, Metals & Materials, Society*, (1993), 1.
- 2) D. Lewis : *Metal Matrix Composite ; Processing and interfaces*, ed. by R.K. Everett and R.J. Arsenault, Academic Press, (1991), 121.
- 3) A.R.C. Westwood : *Metall. Trans.*, **19A**(1988), 749.
- 4) 間 淵 博, 泰山正則, 中山 豊 : 粉体および粉末冶金, **37**(1990), 1004.
- 5) H. Mabuchi, H. Tsuda, E. Sakedai and Y. Nakayama : *J. Mater. Res.*, **7**(1992), 894.
- 6) H. Mabuchi, K. Harada, H. Tsuda and Y. Nakayama : *ISIJ International*, **31**(1991), 1272.
- 7) 間 淵 博, 津田 大, 中山 豊 : 粉体および粉末冶金, **39**(1992), 468.
- 8) 間 淵 博, 中山 豊 : 熱処理, **33**(1)(1993), 23.
- 9) H. Mabuchi, H. Tsuda and Y. Nakayama : *Scripta Metall. Mater.*, **32**(1995), 253.
- 10) 木 治 昇, 津田 大, 間 淵 博, 中山 豊 : 日本金属学会講演概要集, **113**(1993), 203.
- 11) E. Sakedai, W. Liu, H. Mabuchi, H. Hashimoto and Y. Nakayama : *Proc. 2nd Inter-american Cong. Electron Microscopy*, (1993), 45.
- 12) C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi and R. Mehrabian : *Acta Metall.*, **37**(1989), 1321.
- 13) Y.-W. Kim : *JOM*, **41**(1989), 24.
- 14) H.A. Lipsitt, D. Shechtman and R.E. Schafrik : *Metall. Trans.*, **6A**(1975), 505.
- 15) G. Cam, H.M. Florver and D.R.F. West : *Mater. Sci. Technology*, **31**(1991), 1161.
- 16) T. Kawabata, M. Tadano and O. Izumi : *ISIJ International*, **31**(1991), 1661.
- 17) A.M. Zakharov, L.A. Lashkova and S.G. Semeryakova : *Russ. Metall.*, **4**(1987), 196.