Ti/Al 比の異なる TiAl 粉末の射出成形

加藤 清隆^{☆1}, 松本 章宏^{☆1}, 野崎 佳彦^{☆2}, 家城 悌^{☆3}

^{☆1} 名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1. ^{☆2} (有)名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1. ^{☆3} 三重県工業技術センター, 〒514 津市高茶屋小森町字大塚3485.

Metal Injection Molding of Pre-alloyed TiAl Powders with Various Ti/Al Ratios

Kiyotaka Kato^{☆1}, Akihiro Matsumoto^{☆1}, Yoshihiko Nozaki^{☆2}, Tei Ieki^{☆3}

^{☆1} National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462. ^{☆2} National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462. ^{☆3} The Mie Industrial Research Institute, 3485 Takachaya-komori-cho, Tsu 514.

Received March 30, 1994

SYNOPSIS

Sintered binary Ti-Al compacts with various Ti/Al ratios prepared by metal injection molding process were investigated. Powder materials used for this study were pre-alloyed TiAl powders (average particle size: $10\mu\text{m}$), which compositions were $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{45}$, $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{52}$ and $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{55}$. The green compacts were debound in air or vacuum (10^2Pa order). Subsequently, they were sintered at 1648K for 7.2ks in vacuum (10^{-2}Pa).

Sintered densities of the compacts after air debinding were lower than that of the compacts after vacuum debinding for all compositions. Relative sintered densities of $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{45}$ to $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{52}$ compacts after vacuum debinding were above 96.5%. A $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{55}$ compact had lower density (94.5%) than the others. Microstructures of the former were composed of two phases of γ and α_2 . The latter showed γ -phase only. Lamellar structure was observed in the microstructures of $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{45}$ to $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ compacts. Tensile strength at room temperature of $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{45}$ to $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{52}$ compacts were in the range of approximately 350-400MPa. A $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{52}$ compact had the highest strength in all of the TiAl compacts.

KEY WORDS

binary TiAl, powder injection molding, debinding, sintering

1 緒 言

筆者らはTi-Al系金属間化合物を粉末射出成形法により形状付与する研究開発を行っている。これまでは化学量論組成相当のTiAl合金粉末を原料に用いて、本プロセスによる成形・焼結技術の開発を行ってきた¹⁾。その結果、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 程度の微細な粉末を原料とすれば真空焼結により、

相対密度95%以上の焼結体が得られることが明らかになった。

本報告ではこれまでに得られたTiAlの粉末射出成形法に基づき、さらにTiリチとAlリチの2元系TiAl合金粉末を原料として、本プロセスによる成形・焼結を検討し、Ti/Al比率の変化が焼結後の密度、組織及び強度に与える影響について調べた。

2 実験方法

実験に使用したTiAl粉末はTi₅₅Al₄₅, Ti₅₂Al₄₈, Ti₅₀Al₅₀, Ti₄₈Al₅₂, Ti₄₅Al₅₅の5種類で、いずれも焼結合成法により製造され、球状化処理を施した粉末である(東洋アルミニウム製造). Table 1 にこれらの粉

Table.1 Average particle size and true densities of TiAl powders.

	Particle size (μm)	True density (Mg/m ³)
Ti ₅₅ Al ₄₅	13.0	3.88
Ti ₅₂ Al ₄₈	10.3	3.83
Ti ₅₀ Al ₅₀	10.1	3.80
Ti ₄₈ Al ₅₂	9.8	3.76
Ti ₄₅ Al ₅₅	9.0	3.70

末の平均粒径と真密度の値を示す。Alリッチになるほど幾分細くなる傾向を示しているが、平均粒径はいずれも10μm前後であり射出成形に適当な粒度である。粉末の純度は99%で、酸素が約1%含まれている。

射出成形用の有機バインダーは前報¹⁾と同じワックス (NE-119 中京油脂製) とアクリル系樹脂 (BR-105 三菱レーヨン製) を重量比で50%づつ混合したものを使用した。粉末に対するバインダー添加量は、5種類の粉末とも体積比で38~39vol%が射出成形に適正な粘度となった。前報¹⁾における角状粉末ではバインダー体積比は40%を越えていたのに比較して、バインダー量が減少したのは球状粉末の効果であると思われる。

射出成形は横型スクリー式射出成形機 (三菱重工製) を用い、射出温度398~408K (125~135℃), 射出圧力110~120MPa, 射出速度100~120cm³/sec, 保持圧60~70MPa (10sec) の条件で、板状引張試験片 (110mm×7.5mm×4mm) を作製した。

射出成形体の脱脂は加熱分解法により行い、大気脱脂と真空脱脂の2種類を実験した。真空脱脂は10⁻²Pa以下の真空度において、Arガスを流しながら行った。脱脂最高温度は脱脂率が90%以上となるように、大気脱脂で573K (300℃), 真空脱脂で648K (375℃) に設定した。昇温速度はどちらもバインダーの分解温度域で1.39×10⁻³K/sec (5℃/hr) とした。

焼結は真空中 (10⁻²~10⁻³Pa) で行った。昇温速

度は5.56×10⁻²K/sec (200℃/hr), 焼結温度1648K (1375℃) で7.2ks (2hr) 保持後、真空を保ったまま、室温まで冷却した。

このようにして得られた焼結体について、水浮法による密度測定、X線回折 (XRD) やX線マイクロアナライザー (XMA) による組成および組織の分析、室温での引張強度試験 (荷重制御: 19.6kN/min) ならびにビッカース硬度試験 (押し込み荷重: 98.1N) を実施し、焼結体の評価を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 焼結密度

Fig. 1 に1648Kで真空焼結後の焼結体の相対密度を示す。相対密度は本来理論密度に基づき計算すべきであるが、理論密度の算出が困難なため、Table 1 の粉末の真密度の値 (測定値) を100%として計算した。いずれの組成のTiAlも大気脱脂より真空脱脂による焼結体の方が高密度となった。これは前報¹⁾で確認されたように、脱脂による試料の酸化が原因であると考えられる。この中でも特にTi₅₅Al₄₅とTi₄₅Al₅₅は両者の差が大きく酸化の影響が大きい。この結果から、いずれの組成のTiAlでも脱脂は真空脱脂の方が適当であると考えられる。

真空脱脂の結果を見ると、Ti₅₅Al₄₅からTi₄₈Al₅₂までは相対密度が96.5%以上となりかなり緻密化している。特に、Ti₅₀Al₅₀はほぼ98%まで達した。これらと比較して、AlリッチのTi₄₅Al₅₅は粉末が最も微細

Fig.1 Relation between the relative density and the Al content of sintered TiAl compacts.

Debinding atmosphere

■ ...in air

▨ ...in vacuum

であるにもかかわらず94.5%と密度が最も低い。プレス成形-真空焼結によるTiAl焼結体の特性を調べた報告²⁾では、 α_2 相が存在すると高温焼結時に α -Ti相が現れ、焼結性向上に寄与することを指摘している。Ti₄₅Al₅₅が他に比べ焼結性が劣るのは γ 単相 (Fig. 2参照) であることが原因の一つと考えられる。逆にTiリッチのTi₅₅Al₄₅は α_2 量が高いため、粉末は最も粗いが焼結性は良い。なお、次節以降は真空脱脂による試料の実験結果のみを報告する。

3.2 組織

Fig. 2 に焼結体断面のX線回折パターンを示す。AlリッチのTi₄₅Al₅₅は γ 単相、Ti₄₈Al₅₂からTi₅₅Al₄₅までは γ 相と α_2 相の2相となっているが、Tiリッチになるほど α_2 の回折ピークは高くなる。また、焼結体の表面には発熱体及び炉体 (カマド) からの炭素の侵入によると考えられるTi-Al系の炭化物のピークが検出された。Fig. 3 は焼結体のX線マイクロアナライザによる反射電子線像である。Ti₅₅Al₄₅は γ/α_2 のラメラ (層状) 組織、Ti₅₂Al₄₈とTi₅₀Al₅₀はラメラ組織、 γ 相、 α_2 相が混在する組織、Ti₄₈Al₅₂はラメラ組織は存在せず、 γ 相と少量の α_2 相が混在する組織、Ti₄₅Al₅₅は γ 単相組織となっている。組織中、黒く点在するもののなかで大きいものは空孔、小さいものは酸化

Fig.2 X-ray diffraction patterns of sintered Ti₅₅Al₄₅, Ti₅₂Al₄₈, Ti₅₀Al₅₀, Ti₄₈Al₅₂ and Ti₄₅Al₅₅ compacts.

物 (Al₂O₃) である。さらに、これらを明瞭にするためにX線マイクロアナライザにより凹凸の様子を調べた (Fig. 4)。空孔は完全に独立球状化している様子が観察される。Ti₄₅Al₅₅からTi₅₂Al₄₈までの組織中に微細に分布しているのがAl₂O₃である。詳細に見ると、TiリッチになるほどAl₂O₃粒子の量は減少し、Ti₅₅Al₄₅にはほとんど存在しない。Tiリッチになるほど α_2 相が増大するが、この α_2 相は酸素固溶量が高いため³⁾,

Fig.3 Compo images of sintered TiAl compacts by XMA.

Fig.4 Uneven images of sintered TiAl compacts by XMA.

Fig.5 Relation between the tensile strength and the Al content of sintered TiAl compacts.

酸化物の生成が減少したと考えられる。

3.3 室温の機械的性質

Fig. 5 は室温での引張試験における破断強度の値を示したものである。同一条件で3～4本の試験を行った。強度に関してはTi₄₅Al₅₅以外はTi₅₂Al₄₈の1点を除いて比較的安定した値になった。Ti₄₅Al₅₅は強度が他に比べて低くしかもばらついているが(Ti₄₅Al₅₅の残りの1点は135MPa), 相対密度が低い材料の特性とは断定できない。すなわち、引張りでは大きい空孔が存在するとこれが起点となり

Fig.6 Strength-elongation curves of sintered TiAl compacts by tensile test.

破断に至る可能性が大きいからである。Ti₅₅Al₄₅からTi₄₈Al₅₂までは350～400MPa程度の強度となった。2元系TiAl溶製材の室温引張強度はこれまで報告されているもので概ね400～500MPaの範囲である⁴⁾。試験条件等が異なるため比較は難しいが、本研究によるTiAlは内部に空孔を含むため、溶製材より幾分強度が低いと考えられる。Ti₄₈Al₅₂は400MPa以上の強度も得られ、最も高くなっているが、これはラメラ組織が存在しないためと考えられる⁵⁾。

Fig. 6 は引張時の強度－伸び曲線を示したもので

ある。化学量論組成近傍の $Ti_{52}Al_{48} \sim Ti_{48}Al_{52}$ はいずれも0.5%程度の伸びを示し、塑性域に入ってから破断しているが、 $Ti_{55}Al_{45}$ と $Ti_{45}Al_{55}$ はほとんど塑性変形せずに破断している。この原因は明らかではないが、 $Ti_{55}Al_{45}$ はラメラ組織の著しい発達、 $Ti_{45}Al_{55}$ は相対密度が低いこと及び酸化物の生成量が多いことが原因と推定される。

Fig.7 Relation between the vickers hardness and the Al content of sintered TiAl compacts. Sampling number:10 points
σ:Standard deviation

Fig.7 は室温でのビッカース硬度の値を示したものである。一つの試験片の引張測定部を表裏あわせて10点測定し、その平均値とした。また、データのばらつきを示すために図中に標準偏差(σ)の値を付記した。組成による変化をみると、 $Ti_{48}Al_{52}$ から $Ti_{55}Al_{45}$ まではTiリッチになるほど硬度は上昇し、 $Ti_{48}Al_{52}$ で約250、 $Ti_{55}Al_{45}$ で約350の値を示している。溶製材のビッカース硬度の測定例^{6), 7)}においても化学量論組成近傍の組成が最も硬度が低く、Ti/Alに対する硬度の変化は本研究によるものと概ね類似している。しかし、 $Ti_{50}Al_{50}$ 溶製材の値は200程度であることを考えれば、本研究による焼結体の硬度は高い傾向にある。この原因は焼結体の γ と α_2 に含まれる酸素量が高いこと³⁾及び微細酸化物の存在(Alリッチ側)と推定される。このような機械的特性に及ぼす酸素や酸化物の影響については、今後、室温のみならず高温での強度特性を調査した上で、詳細に検討する予定である。

4 結 言

Ti/Al比の異なる5種類のTiAl粉末($Ti_{55}Al_{45}$, $Ti_{52}Al_{48}$, $Ti_{50}Al_{50}$, $Ti_{48}Al_{52}$, $Ti_{45}Al_{55}$)を原料として、粉末射出成形法より、成形・焼結を行い、焼結体の特性評価を行った。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 真空脱脂後、1648K・7.2ksの真空焼結により、 $Ti_{55}Al_{45}$ から $Ti_{48}Al_{52}$ までは相対密度96.5%以上の緻密な焼結体が得られたが、Alリッチの $Ti_{45}Al_{55}$ は94.5%とやや焼結性が劣った。いずれの組成でも、大気脱脂による焼結体は真空脱脂によるものと比較して、密度が低い傾向となった。
- (2) 焼結後の組織を分析した結果、 $Ti_{55}Al_{45}$ から $Ti_{48}Al_{52}$ までは($\gamma + \alpha_2$)の2相組織、 $Ti_{45}Al_{55}$ は γ の単相組織となった。また、 $Ti_{55}Al_{45}$ から $Ti_{50}Al_{50}$ までは γ / α_2 のラメラ組織が観察され、とくに $Ti_{55}Al_{45}$ はすべてラメラ組織となった。
- (3) 室温での引張り試験の結果、 $Ti_{55}Al_{45}$ から $Ti_{48}Al_{52}$ までは350~400MPa程度の破断強度が得られた。この中では $Ti_{48}Al_{52}$ が最も高強度となった。ビッカース硬度は $Ti_{48}Al_{52}$ から $Ti_{55}Al_{45}$ まではTiリッチになるほど上昇し、 $Ti_{48}Al_{52}$ で約250、 $Ti_{55}Al_{45}$ で約350の値となった。

本研究は通産省工業技術院の産業科学技術研究開発制度に基づく「超耐環境性先進材料」の1テーマとして行われたものの一部である。

文 献

- 1) 加藤清隆, 野崎佳彦, 松本章宏: 粉体および粉末冶金, 39(1992) 875.
- 2) 村松祐治, 大越恒雄, 菅広雄: 日本金属学会誌, 57(1993) 944.
- 3) 加藤清隆, 松本章宏, 野崎佳彦: 第4回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, (財)次世代金属・複合材料研究開発協会, (財)日本産業技術振興協会発行, (1993) 178.
- 4) 山口正治: 金属, 1(1989) 49.
- 5) 横手隆昌, 目秦将志: 日本金属学会講演概要(第109回), (1991) 332.
- 6) 磯部 晋: 素形材, 3(1989) 1.
- 7) 辻本得蔵, 橋本健紀, 信木稔, 菅広雄: 日本金属学会誌, 48(1984) 435.