研 究

反応焼結における TiAl (Mn) 金属間化合物の寸法変化

古山 努, 渋谷 和久, 熊谷 正樹

住友軽金属工業株式会社技術研究所, 〒455 名古屋市港区千年3-1-12.

Dimensional Change of TiAl (Mn) Intermetallic Compound during
Reactive Sintering in Hot Isostatic Pressing

Tsutomu Furuyama, Kazuhisa Shibue and Masaki Kumagai

Technical Research Laboratories, Sumitomo Light Metal Ind., Ltd., 3-1-12 Chitose Minato-ku, Nagoya 455.

Received April 28, 1995

SYNOPSIS

We report the dimensional change of powder mixture of titanium and aluminum alloy during reactive sintering in hot isostatic pressing (HIP). The powder mixture of titanium and aluminum alloy were prepared by using powder extrusion process with various extrusion ratio. The hot pressed material showed a swelling during reactive sintering because of the pore formation. The materials with extrusion ratio over 5.4 exhibited a volumetric shrinking at the ratio of 0.96. However, these materials exhibited anisotropic dimensional change. The materials that had a extrusion ratio from 17.6 to 295 showed the expansion at the ratio of 1.1 for longitudinal direction of extruded direction and the shrinkage at the ratio of 0.93 for radial direction of extruded direction. This anisotropy is due to the fibrous structure developed by extrusion.

KEY WORDS

titanium aluminides, reactive sintering, hot isostatic pressing,
anisotropic dimensional change.

1. 目的

TiAl系金属間化合物は、軽量耐熱合金としてその研究開発が進められており、航空機用エンジン部品¹⁾、自動車用エンジン部品²⁾に適用が検討されている。筆者らは、TiAl系金属間化合物を反応焼結法にて作製することを試み、開発を進めている³⁾。本法はチタン粉末とアルミニウム合金粉末を混合し、これに押出等の塑性加工を加えた後、熱間等方圧プレス (HIP) 中にて反応焼結させ、金属間化合物を得るものである。本法ではチタン粉末とアルミニウム合金粉末の混合状態にて塑性加工を行うため、形状付与が容易であり、難加工材の成形法として本法は期待されている。一般に、焼結においては焼結過程

に寸法変化が生じることが知られており、これを把握することはニアネット成形を行ううえで非常に重要である。これまでにTiAlの反応焼結における寸法変化について、多田らが擬HIP条件下にて反応焼結した場合の寸法変化を⁴⁾、また黒木らは大気中での反応焼結における寸法変化を調査しており⁵⁾、いずれも大きな寸法変化が生じたことを報告している。これらの報告において、得られた金属間化合物の相対密度は前者が約90%、後者が約80%と低く、この寸法変化は多量のボアの発生が原因であった。

一方、押出等の塑性加工を加えた後、反応焼結して得たTiAlについてはほぼ100%の相対密度となることが知られている。そこで、本報告ではボアの発生

が見られない場合についてHIP中での反応焼結における寸法変化に及ぼす反応前の加工度の影響、試験片寸法の影響を明らかにした。

2 実験方法

2.1 試験片作製方法

原料粉末にはHDH法(水素化-脱水素法)による純チタン粉末(東邦チタニウム製TS150)と窒素ガスアトマイズ法によるAl-3.6at%Mn合金粉末を使用した。両粉末ともに粒径は $149\mu\text{m}$ 以下である。粉末の外観をPhoto.1に示す。HDH法による純チタン粉末は多角形であり、アルミニウム合金粉末はほぼ球形を示していた。これらの粉末をTi-45at%Al-1.6at%Mnとなるように配合し、クロスロータリー式の混合機にて900s混合し、アルミニウム合金製容器(6063)に充填した。これを 450°C 、 1.3Pa 以下にて4時間脱気したものを押出用ビレットとした。なお、マンガンはTiAlの延性向上⁶⁾と、反応焼

結時のポアの抑制のため⁷⁾に添加した。

得られたビレットを押出比1, 5.4, 17.6, 36, 50として押出を行った。なお押出比1とはホットプレス材のことである。またさらに高押出比を得るために押出比36の材料を再び押出し、押出比295の試験片を得た。なおこの押出比は1回目の押出比と2回目の押出比の積とした。このようにして得られた押出材から容器に用いたアルミニウム合金の外皮を除去した後、 $\phi 10 \times 100\text{mm}$ へと機械加工し供試材とした。また、試験片形状の影響をみるために押出比36の試験片にて $\phi 10 \times 5, 10, 20\text{mm}$ および $\phi 30 \times 18\text{mm}$ の試験片を用意した。試験片は押出方向と平行に採取し、一部の試験片については押出方向と垂直方向に試験片を採取した。HIP中における反応焼結条件は $1300^{\circ}\text{C} \times 10.8\text{ks}$ 、圧力は 150MPa とし、非封缶にて行った。

2.2 反応焼結体の調査

反応焼結前後の直径および長さをデジタルマイクロメーターにて測定し、反応後の寸法を反応前の寸法で割った値を寸法変化率とした。また、反応焼結前後のマイクロ組織を光学顕微鏡にて観察した。反応前の試験片については混合状態を調査するためにチタンとアルミニウム合金の層間隔を測定した。測定は結晶粒径を測定する場合に用いられる切断法をもとにして行った。また反応前後の密度をアルキメデス法にて測定した。

3 実験結果

3.1 反応焼結前後のマイクロ組織観察

押出比1~295の試験片の反応焼結前の押出方向

Photo.1 Appearance of as-prepared powders.
(a) Titanium (b) Al-3.6at%Mn

Photo.2 Optical micrographs of extruded mixture of Ti and Al-3.6at%Mn alloy as a function of extrusion ratio. (Extrusion ratio : (a) 1 (b) 5.4 (c) 17.6 (d) 36 (e) 50 (f) 295

に平行な組織を Photo.2 に示す。灰色部が純チタンであり、白色部がアルミニウム合金である。純チタンとアルミニウム合金は押出方向と平行な層状の繊維組織を形成していた。押出比と層間隔の関係を Fig.1 に示す。押出比が大きくなるにしたがって層間隔は小さくなっていった。また、これらの混合材にボアはほとんど認められなかった。

反応焼結後の試験片の押出方向に平行な組織を Photo.3 に示す。すべての押出比において、 γ 粒 (写真中①) とラメラ粒 (写真中②) からなる Duplex 組織を示していた。押出比 36 以下ではラメラ組織が不鮮明な粒が存在した (写真中③)。これは既報にて示した拡散が不十分な組織であると考えられる⁸⁾。また押出比 1 の試験片には γ 部にボアが見られた。

Fig.1 Variation of interlayer spacing of the extruded mixture as a function of extrusion ratio.

3.2 反応焼結における寸法変化

3.2.1 押出比の影響

反応前の押出比と HIP による寸法変化率の関係を Fig.2 に示す。ここでは試験片形状を $\phi 10 \times 100\text{mm}$ とした。押出比 1 の試験片は半径、長さ方向ともに寸法変化が約 1.03 であり膨張していることがわかる。押出比 5.4 以上のものは長さ方向 (押出方向) に伸張し、半径方向 (押出垂直方向) に収縮した。押出比が 5.4 の試験片は長さ方向の変化率が、それ以上の押出比のものと比較してやや小さく、また半径方向の変化率はやや大きかった。押出比 17.6 以上では半径、長さ方向ともに寸法変化率はほぼ一定となっていた。

3.2.2 試験片寸法の影響

試験片の寸法が反応による寸法変化に及ぼす影響を調査するため、押出比 36 の試験片について直径に対する長さの比 (L/D) を 0.5~10 と変化させてその寸法変化を測定した。 L/D と反応後の直径および長さの変化率を Fig.3 に示す。 L/D によらず半径方向の寸法変化は約 0.94 であり長さ方向の変化は約 1.1 となっていた。押出比 36 において、試験片の寸法は反応焼結による寸法変化率にほとんど影響を及ぼさなかった。

3.2.3 反応前の押出方向の影響

反応焼結による寸法変化に及ぼす反応前の押出方向の影響を調査した。試験片 1 では押出方向を試験片の長さ方向、押出方向に垂直な方向を試験片の半径方向とし、試験片 2 は押出方向を試験片の半径方向、押出方向に垂直な方向を試験片の長さ方向とし

Photo.3 Optical micrographs of reactively sintered TiAl (Mn) as a function of extrusion ratio. (Extrusion ratio : (a) 1 (b) 5.4 (c) 17.6 (d) 36 (e) 50 (f) 295)

た。これらの材料の反応焼結後の寸法変化測定結果をFig.4に示す。反応焼結により試験片1の断面は均一に収縮し、長さ方向には膨張した。一方、試験片2はその断面が楕円に変形した。楕円の長軸 (d1) は押出方向に平行な方向に対応しており反応焼結により伸張していた。一方、短軸 (d2) は押出方向に垂直な方向に対応しており、反応焼結により収縮していた。また長さ方向 (押出方向に対し垂直方向) には収縮した。これらの値はそれぞれ試験片1の長さ方向の膨張率、半径方向の収縮率とほぼ同等であった。

3.3 反応焼結による密度変化

HIP前後の密度測定結果をFig.5に示す。押出比による反応焼結前の密度の差はなく、その密度は 3.77g/cm^3 であった。一方、反応焼結後の密度は、押出比1のものが 3.54g/cm^3 であり、押出比5.4以上のものの密度は 3.92g/cm^3 であった。押出比1の試験片の密度が低い原因は、反応焼結によりポアが発生したためである。

4 考察

押出比と反応焼結による体積変化率の関係をFig.6に示す。体積変化率は反応焼結前後の直径、および長さ測定値より計算した値である。

押出比1 (ホットプレス材) の場合は、反応焼結により体積が膨張していることがわかる。これは反応焼結によりポアが発生したことに対応する。押出比5.4以上の試験片の体積変化率は押出比によらず0.96であり、反応焼結により収縮していた。本系では、反応前のTi+Al混合材の密度は 3.77g/cm^3 であり、一方反応後のTiAlのそれは 3.92g/cm^3 であっ

た。密度変化は反応により結晶構造が変化したことが原因である。結晶構造の変化に基づく体積変化は0.96と計算される。この値は寸法変化から求めたFig.6の値とよい一致を示している。本実験では等方圧下にて反応焼結を行っているので、反応による寸法変化は等方的に生じると考えられたが、実際はFig.2に示したように異方性を示した。この寸法変化の異方性は素材の寸法には無関係であり、押出方向つまり反応前の混合組織の異方性に影響されていた。押出混合材はPhoto2に示したように押出方向に伸張した繊維組織となっており、反応により押出方向に伸張し、押出方向に垂直な方向には収縮した。これらについては以下のように考えられる。

まず押出方向の伸張についてであるが、本押出混合材の反応焼結では約 560°C にて発熱を伴う合成反応が生じ、この反応熱 (75kJ/mol) により合成反応が素材中を伝播していく³⁾。しかし急激な反応によりアルミニウム合金の一部は溶融するものと考えられる。アルミニウム合金の溶融による固液変態の結果、アルミニウム合金の体積は約1.13倍に膨張する。本実験においては、押出方向に繊維状組織が発達しており繊維方向 (押出方向) に沿って溶融したアルミニウム合金が膨張したものと考えれば押出方向の大きな膨張 (約1.1倍) が説明できる。このため押出の繊維組織が発達していない場合 (押出比が5.4の場合) は溶融したアルミニウム合金が半径方向にも膨張したため長さ方向の伸びが小さく、かつ長さ方向の伸びが小さかったものと考えられる。

次に押出方向に垂直な方向の収縮であるが、押出混合材は繊維組織であるため、チタンとアルミニウム合金の界面は押出方向に平行に存在している。つ

Fig.2 Dimensional change during reactive sintering as a function of extrusion ratio.

Fig.3 Dimensional change during reactive sintering as a function of ratio of length to diameter.

Fig.4 Influence of machining direction on dimensional change during reactive sintering.

Fig.5 Density change during reactive sintering as a function of extrusion ratio.

まり原子の拡散は押出方向に垂直な方向に生じることとなり、合金化に伴う密度変化による体積収縮は主に押出方向と垂直な方向に生じる。この結果押出方向に垂直な方向に約 0.94 の寸法変化が生じたものと考えられる。

5 まとめ

反応焼結法により作製したTi-45at%Al-1.6at%MnをHIP中にて反応焼結させ、その寸法変化を測定し以下の結果を得た。

Fig.6 Volume change during reactive sintering as a function of extrusion ratio.

- (1) 押出比 17.6 以上の材料は、反応焼結により押出方向に垂直な方向に収縮し、押出方向に平行な方向に伸張した。寸法変化率は前者が 0.93 であり、後者が 1.1 であった。押出比 5.4 の場合は前者が 0.94 であり後者が 1.09 であった。押出比 1 の材料 (ホットプレス材) は反応焼結によりボアが発生したことにより両方向に膨張した。
- (2) 反応焼結による寸法変化は反応前の押出組織に依存し、試験片の形状には影響されなかった。
- (3) 押出比 5.4 以上の試験片は、反応焼結により体積が 0.96 へと収縮した。この収縮率は押出比によらずほぼ一定であった。

文献

- 1) C.M.Austin and T.J. Kelly : Structural Intermetallics, TMS, (1993) ,143.
- 2) W.E.Dowling, Jr., J.E.Allison, L.R.Swank, and A.M.Sherman : SAE Technical Paper 930620 ,Warrendale, (1993) .
- 3) 渋谷和久 : 住友軽金属技報, 33, (1992) ,98.
- 4) 多田吉宏, 佐藤藤介, 生駒匡伸 : 粉体および粉末冶金, 40, (1993) ,902.
- 5) 黒木英憲, 桜井大和, 土取功 : 粉体および粉末冶金, 41, (1994) ,999.
- 6) T.Tsujimoto and K.Hashimoto : High-temperature Ordered Intermetallics Alloys III , MRS, 33, (1989) ,391.
- 7) 渋谷和久 : 住友軽金属技報, 32, (1991) ,95.
- 8) 渋谷和久, 古山努, 金陸淳, 熊谷正樹 : 粉体および粉末冶金, 41, (1994) ,146.