研 究

粉末焼結により造った回転電極法用 TiAl 電極の評価

熊谷 良平, 吉武 雅美, 岩津 修, 日高 謙介

福田金属箔粉工業株式会社本部, 〒607 京都市山科区西野山中臣町20.

Availability of TiAl Electrode Made by Sintering Mixed Powders of Ti and Al to Use for Rotating Electrode Process

Ryohei Kumagae, Masami Yoshitake, Osamu Iwatsu and Kensuke Hidaka

Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd., 20 Nakatomi-cho, Nishinoyama Yamashina-ku, Kyoto 607.

Received May 16, 1997

SYNOPSIS

TiAl electrode was made by sintering of CIPed compact with Ti and Al mixed powder at the temperature of 1673K. The electrode made by this method was composed of fully lamellar structure of Ti_3Al and TiAl intermetallic compounds without a trace of Ti or Al metallic residue.

As the results of testing this electrode for plasma rotating electrode process (PREP) in helium gas atmosphere, it was seen that powders obtained have the same properties, such as particle sphericity, particle size distribution and chemical compositions, as powders produced by using the electrode prepared from the melting ingot. PREPped Ti-Al powders consist of two kinds of particles being different in micro-structure, but the same compositional ratio of Ti to Al, the one has a dendritic surface (D Powder) and the other has a surface relief (M Powder), of which the micro-structure shows α_2 single phase and is suitable for the compact forming by hot pressing compared to that of D powders.

In this work, M particles being distinguished by SEM surface micro-structure were observed in the finer side of the particle size distribution and presumed that one of the factors to produce the M powder is a cooling rate on PREP.

KEY WORDS

plasma rotating electrode process, sintered TiAl electrode, surface relief, compactibility, cooling rate

1 緒 言

プラズマ回転電極法における電極の溶融面では, 生成した融液は遠心力によって電極端部へ向かって逐次流動し滞留しないことが観察されている¹⁾. たとえ高入熱条件を投入したとしても, 電極面の融け込み形状が不変であるかぎり, 融液は温度に応じ特定の物性値に至れば遠心力によって排出へ向かうと考えられ, したがって, 電極面にある融液は融点温度付近より高い温度にはなりにくいと考えられる. この現象から, 電極が融点差の大きい複数の物質で構成され, それらがマクロ偏在していると, 低融点物質が先行溶融して高

融点物質と共に流動し十分な均一組成に至らないまま液滴になることが予想される. いま, TiAlの電極をTi粉末とAl粉末の混合によって簡易に造ろうとすれば, この点に留意する必要があると考えられる.

本報ではTiとAlの混合粉末を電極形状にプレス成形したのち, Alの融点以上の温度で真空加熱することによりTiとAlとを反応合成し, かつ, Ti-Al平衡状態図の α 域温度まで上げた熱処理により組織の均一化と, あわせて焼結を行ったものを電極として用い, プラズマ回転電極法で粉末の生成現象を検討した. また, 得られた粉末の粒度分布, 化学組成および組織的特徴を評価した.

2 試料および実験方法

粒径が $150\mu\text{m}$ より小さく、平均粒径が $60\mu\text{m}$ のTiの粉碎粉と $100\mu\text{m}$ より小さく、平均粒径が $93\mu\text{m}$ のAlのガスアトマイズ粉を原子比で57:43に配合しロッキングミキサーで混合した後、内側サイズで直径が70mm、長さが305mmのウレタン製円筒に充填し、脱気後、34GPaの水圧で180Sの時間加圧して直径58.6mm長さ260mmの粉末成形丸棒を得た。

この成形棒の熱処理にあたって粉末成形品が真空加熱過程で合成反応によりどう変形するかを見るため、予備実験として本試作電極と同じ組成の混合粉末を加圧成形して小形の成形品をつくり各温度で真空加熱を行った。この結果、炉内温度がAlの融点近くの923Kにおいて成形品は発熱反応を起こし膨張して気孔率は52.6%となった。しかし、相対的に異常変形は起こさなかった。これを更に1523Kの温度に加熱してもそれ以上の寸法変化を起こさなかった。このことから電極棒の試作において熱処理後も外形は保ち得ると考えられた。

本試作の粉末成形棒は1.3MPaの真空炉において1673Kの温度で10.8ksの時間保持することにより反応合成と焼結をおこなったのち、その表面を機械加工して直径50mmの電極棒を作成した。

この試作電極棒のプラズマ回転電極法への適用試験は、Heガス0.101MPaの雰囲気中でプラズマトランスファ電流140A、電圧70V、電極回転角速度 $764\text{rad}\cdot\text{S}^{-1}$ で行った。なおこの時の電極中心とプラズマの中心とは14mmの間隔をとり、これは著者ら¹⁾が偏心溶解法と呼んで液滴生成現象の定常化法として提案した方法である。

3 実験結果及び考察

試作電極棒は、TiとAlの混合粉末成形時で相対密度は約92%であった。この電極棒を1673Kの温度で真空加熱後も湾曲することなく得られ、その断面の光学顕微鏡写真をFig.1に示す。空孔が多数みられ、気孔率は51%であった。

また、加熱温度はTiとAlの平衡状態図で α 領域であり電極棒はいずれの部分も層状組織を示しTiやAl単体粒子の残留は見られず、Alの溶融と共にTiとの反応は十分行われたものと考えられる。さらにX線回折の結果はTiAlと Ti_3Al が同定され、これをFig.2に示す。つぎに、Fig.3のSEM写真でA~Dに示す箇所についてEPMAによるTiとAlの分析結果はこれらの測定箇所において成分差はほとんどなく、本試作に用いたTiとAlの原料粒径、配合組成および加熱の条件下では、TiとAlは加熱途中で反応合成され単体で残ること

Fig.1 Optical micrograph of cross section of sintered electrode.

Fig.2 XRD pattern of the electrode section.

Chemical compositions (wt %)

	A	B	C	D
Ti	67.5	66.0	66.8	67.4
Al	32.5	34.0	33.2	32.6

Fig.3 Ti and Al contents of the electrode analysed by EPMA.

はなく、かつ、TiAl と Ti_3Al とは層状組織を形成しそれぞれのマクロ的偏在は防止されていると考えられる。

この電極棒を回転電極法に適用したあとの電極溶解部側面 (a) および溶解面 (b) の写真を Fig.4 に示す。いづれも溶製電極の場合と同様に、電極周囲には液滴形成の痕跡がほぼ等間隔にみられ、その総数は 90 個であった。この数は生成される粉末粒径と関係のあることがわかっており、著者ら³⁾が TiAl の溶製電極でもとめた値と一致した。これを Fig.5 に示す。ここでは、Ti 電極について、種々の電極回転角速度と電極周囲に形成された液滴の痕跡数との関係図上で示したが、溶製 TiAl 電極についての測定値がこの図上に整理できることによるものである。

回転電極法では、電極面に生成した融液は遠心力により電極の円周端部へ向かって流動し、その流れは円滑であることが必要と考えられ、本供試材は多孔質であるが、Fig.4(b) に示される溶解面でみる限り融液の流動に異常を与えることはなかったものと考えられる。また、多孔質であることから生ずる電極端部の粗度は生成した液滴の大きさに較べ十分小さいため液滴の生成現象に変化を及ぼすほどではなかったものと考えられる。電極の側面に特定サイズの溝加工を施して検討した結果、液滴の大きさに対し溝の間隔がそれ以下であれば、この位置で液体の分断は生じず液滴形成にその影響は生じないとする著者ら²⁾の実験結果に符合していると考えられる。

(a)

(b)

Fig.4 Observation of the backling of liquid torus to the side of the electrode and the remaining protuberances after interpretation of PREP.

(a) Appearance from the side of the electrode.

(b) Appearance from the molten surface of the electrode.

得られた粉末の粒径分布を Fig.6 に示す。液滴が電極端部を離れる時に付随して生成する少量の小径集団を含む分布を示し、回転電極法による粉末として通常の粒度構成を示した。また、平均粒径 D_{50} は $340\mu\text{m}$ であった。回転電極法における粉末粒径について、B. Champagne ら³⁾は、液体の表面張力を γ 、密度を ρ 、電極径を D 、電極の回転角速度を ω および定数を K で示したときの粉末粒径 d は、 $d=K(\gamma/D\rho)^{1/2} \cdot 1/\omega$ の関係を基本式として示しており、著者ら⁴⁾は実用上で単純な計算を行うため、電極径を 50mm に限定した上で、 γ および ρ が金属の種類を示していることから、各種の金属毎に $K(\gamma/D\rho)^{1/2}$ に相当する実験値を得ている。これによれば溶製の TiAl 電極ではこの値は 260 であり、本研究の電極で $d=260 \cdot 1/\omega \cdot 10^3$ によって得られた d も $340\mu\text{m}$ であった。

粒径を $212\mu\text{m}$ 以下と $425\mu\text{m}$ 以上に分けて化学分析

Fig.5 Relation between particle diameter and protuberances observed on solidified edge of the electrode.

Fig.6 Particle size distribution and calculated diameter from rotating angular velocity of the electrode.

Table 1 Chemical analysis with a particle size below 212 μm and higher than 425 μm.

(wt %)	C	N	O	Al
Electrode	0.025	0.013	0.17	32.7
Powder, <212 μm	0.026	0.016	0.22	32.5
Powder, >425 μm	0.026	0.015	0.15	32.6

の結果を Table 1 に示す。電極、各粉末ともに組成の差はみられなかった。なお酸素量は電極と粉末との間に大差がみられないことから、粉末のより低酸素化をはかるとすれば電極原料の Ti および Al 粉末に低酸素のものを求める必要があり、この回転電極法の過程で酸素量の増えることはないと考えられる。

得られた粉末外観の SEM 写真を Fig.7 に示す。(a) はその全体像を示し、いずれの粒子も球形でありサテライトや変形粉は存在しなかった。これらの粒子の表

Fig.7 Scanning electron micrographs of TiAl powders.

(a) Non screening powders. (b) A particle with dendritic surface, (D). (c) A particle with surface relief, (M).

面にはデンドライトが顕著に見えるものとそれが無いものとの混在する事が観察された。この点は溶解鑄造電極を用いた場合のTiAl粉末でも見られるもので本報試作電極での粉末に特異なことではないと考えている。それぞれの粒子について拡大して見たのが (b) および (c) である。

著者ら⁹⁾は (b) を D 粉末, (c) を M 粉末と呼び断面をTEM観察の結果, D粉末は α_2/γ 層状組織と α_2 マトリックス中に析出した γ 粒よりなるデンドライト組織であり, 液滴が凝固時の初晶は α であったと推定している。いっぽうM粉末は α_2 ラスプレートよりなる単相であり, 急冷されて初晶は β であり α 変態したものと推定している。1273Kのホットプレス温度と同じ温度の熱処理においてD粉末では組織が粗大化する傾向に対し, M粉末は α_2 から微細粒の γ を析出することがわかっており, ホットプレスにおいてもこの微細 γ 粒が寄与してD粉末よりもM粉末が優先的に密化へ寄与し, かつ, この部分は成形材において細粒組織を得ることがわかっている。

ホットプレスやHIPを α 域より低い温度で行うことにより, M粉末のこのような特徴的挙動が利用でき, もし, M粉末が100%であればホットプレス成形のみで組織改善が期待される。

D粉末とM粉末とはEPMAにおいてTiおよびAlの量に差のないことから, その生成の分かれ道のひとつは粉末生成時の冷却速度の違いにあると考えられる。一方, 冷却速度は粒径とも関係があるので本試作粉末の中で粒径が $212\mu\text{m}$ より小さいもののSEM写真をもとにその表面状態からDとMを判定し粒径でこれを区分けた。この結果をFig.8に示す。なおSEM写真からの粒径の読み取りはSEM像の歪みを考慮して粒子の最小径をとるようにしたが, ここで使用した写真では大部分の粒子は最大最小の測定差は極めて小さいものであった。Fig.8からMは粒径の比較的小さい側に分布し $70\mu\text{m}$ より小さい粒子ではDは殆どなくなるという結果を得た。しかし, M粉末のみを得るため粒径を $70\mu\text{m}$ 以下の小粒に制御するとしても, 回転電極法では超高回転速度を要し装置的にかなりの困難が伴い実質的に不可能である。

M.Zdujicら⁶⁾は回転電極法で得たC9780およびC1940合金鋼 (Yugoslav standard) 粉末の2次デンドライトアーム間隔測定結果と粉末生成時の粒子の飛行中理論熱放散とから, 粒径と冷却速度との関係を検討しており, これをFig.8にあわせて示した。この図は粒径

の差で冷却速度が大きく異なることを示しており, 本報とは材料が異なっているが, $70\mu\text{m}$ の小さい粒径では粒径と冷却速度の関係はこれとほぼ同じと仮定すれば, $70\mu\text{m}$ はHe雰囲気中で約 $3 \times 10^5 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ の冷却速度に該当している。M粉末の生成比率をあげるには粉末製造においてこのオーダ以上を目安として冷却速度の向上を検討する必要があると考えられる。

4 結 言

ホットプレスによりTiAl材を得る場合の粉末は, 球形であることがその工程上有用と考えられる事から, 球形粉の製法として知られているプラズマ回転電極法を用いて粉末の製造を検討した。

しかし, 溶解・鑄造からスタートして組織制御されたTiAl材を得るまでの製法に比べ, 電極の溶解製造からスタートし回転電極法で粉末をつくって, ホットプレス材を得るまでには多くの工程を経ることから, これを改善するため, 電極を溶解によらずTiとAlの混合粉末を焼結して造る方法を検討した。また, 回転電

Fig.8 Particle diameter distribution of D and M powders compared with cooling rate by literature.

極法で得られた粉末の急冷組織を活用し粉末ホットプレスのままで組織改善が期待できる粉末の製造条件を予測した。これらの結果次のことが明らかとなった。

- 1) 粒径が $150\mu\text{m}$ より小さい Ti 粉末と $100\mu\text{m}$ より小さい Al 粉末とを所定の組成に配合し混合したものをプレス成形し、 1673K の温度で 10.8ks の時間真空加熱して得た丸棒は回転電極法の電極として、溶解鑄造によって造った電極と同様に使用出来ることがわかった。
- 2) 得られた TiAl 球形粉末中に混在する表面組織の異なる 2 種類の粉末の内、表面にデンドライト組織がなく表面レリーフを形成した粉末 (M 粉末) は粒径の小さい粉末に多いことがわかった。
- 3) M 粉末は、ホットプレスにおいて表面がデンドライトのもの (D 粉末) より変形しやすく、ち密化に寄与することから、M 粉末の生成比率をあげるには回転電極法操作時に液滴の冷却速度を $3\times$

$10^3\text{K}\cdot\text{S}^{-1}$ 以上に強化することが必要と考えられる。

文 献

- 1) 熊谷良平, 吉武雅美, 日高謙介, 時實正治: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 741.
- 2) 熊谷良平, 吉武雅美, 日高謙介, 時實正治: 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 907.
- 3) B.Champagne, R.Angers: The international of powder metallurgy & powder technology, 16 (1980) 359.
- 4) 熊谷良平, 吉武雅美, 日高謙介, 時實正治: 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 1279.
- 5) M.Nishida, Y.Morizono, T.Kai, J.Sugimoto, A.Chiba and R.Kumagae: Materials Transactions, JIM, 38 (1997) 334.
- 6) M.Zdujic, M.Sokic, V.Petrovic, D.Uskokovic: Powder metallurgy international, 18 (1986) 275.