TiAl₃ の放電焼結による固化成形小林 慶三^{☆1}, 杉山 明^{☆1}, 尾崎 公洋^{☆1}, 文 翠娥^{☆2}^{☆1} 名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1.^{☆2} 北京航空航天大学, 〒100083 中国北京学院路37

Consolidation of Titanium Tri-aluminide using by Spark Plasma Sintering

Keizo Kobayashi^{☆1}, Akira Sugiyama^{☆1}, Kimihiro Ozaki^{☆1} and Cui'e Wen^{☆2}^{☆1} National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.^{☆2} Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 37 Xueyuan Road, Beijing, 10083, P.R. China.

Received February 17, 1997

SYNOPSIS

Ti-5mass%Al, Ti-10mass%Al, Ti-32mass%Al and Ti-64mass%Al were synthesized by mechanical alloying (MA) of Ti powder and Al powder using a planetary ball milling for 360ks in 66kPa argon gas atmosphere. Ti-64mass%Al powder milled for 360ks was Al solid solution. Non stoichiometric Ti-Al powder milled for 360ks became amorphous state with an increase of Al content in the MA powder.

The mixture of MA powder and Al powder, which contained 64mass%Al, was consolidated by spark plasma sintering (SPS). The starting temperature for shrinkage in SPS process was decreased by the addition of Al powder into MA powder. In the mixture of Ti-5mass%Al MA powder and Al powder, the consolidated TiAl₃ was obtained by SPS at 1073K for 0.3ks. This sintered body had a homogeneous fine microstructure.

KEY WORDS

TiAl₃, mechanical alloying, spark plasma sintering, forming, non stoichiometric powder

1 緒 言

Ti-Al系金属間化合物は軽量の高温構造用材料としての応用が期待されている^{1,2)}。なかでも、TiAl₃金属間化合物は最も軽量で耐酸化性に優れる合金³⁾である。しかし、TiAl₃は熔融状態での高反応性のため、铸造での成形が難しい。また、TiAl₃は常温における延性に乏しく、機械加工や塑性加工による成形も困難である。一方、合金を構成する素粉末を機械的に混合・粉砕するメカニカルアロイング(MA)法では種々の組成の非平衡粉末を作製することができる。これまでにアルミナイド金属間化合物の成形方法として、化学量論組成よりAl量の少ない合金粉末をMA法で作製し、Al粉末を添加して成形する方法^{4,6)}について報告してきた。この方法では添加したAlを溶解させることにより、Al液相

の存在下での成形が可能であり、その後の加熱による燃焼合成反応を利用した金属間化合物相の合成が可能である。さらに、成形時の液相量はMA粉末の組成によって調整でき、半熔融加工⁷⁾と同じメカニズムでの成形が可能である。また、有機バインダーを用いない成形方法であるため、焼結体の気孔量の減少も期待される。そこで、MA法によりTi-5mass%Al, Ti-10mass%Al, Ti-32mass%AlおよびTi-64mass%Al (TiAl₃)組成の粉末を合成し、この粉末にAl粉末を添加してTiAl₃組成としてその固化成形性を調べた。また、Ti-5mass%Al組成のMA粉末にAl粉末を添加してTiAl₃組成にし、943Kでの押し出し成形を試みた。

2 試料調整および実験方法

2.1 Ti-Al 合金の MA

Ti-Al 合金の MA は、Al 粉末 (99.5mass%Al) および Ti 粉末 (99.0mass%Ti) を出発原料として行った。それぞれの粉末を Ti-5mass%Al, Ti-10mass%Al, Ti-32mass%Al, Ti-64mass%Al 組成になるように秤量し、遊星型ボールミル (伊藤製作所製) を用いて最長 720ks 間の MA 処理を行った。MA の雰囲気は 66kPa の減圧アルゴン雰囲気とし、容器 (500ml) およびボール (10mm φ) にはクロム鋼製のものを用いた。容器は 170r.p.m. で回転させた。なお、ボールと粉末の配合は重量比で 0.1 とした。所定の時間の MA 処理を行い、全粉末を回収した。得られた粉末はその構成相を同定するため X 線回折を行った。

2.2 MA 粉末の固化成形

得られたそれぞれの MA 粉末に Al 粉末を乳鉢混合し、Ti-64mass%Al 組成にした。固化成形方法は種々の方法が考えられるが、低温での成形が可能とされるパルス通電焼結⁹⁾を採用した。この方法では難焼結性とされる Al 粉末の焼結が容易に行われるため、本成形プロセスには適しているものと考えられる。この混合粉末を黒鉛製のダイ (内径 15mm) に入れてパルス通電焼結 (住友炭鉱製 SPS-510L: 以下 SPS と記す) により固化成形した。なお、一般にはこの固化方法を放電プラズマ焼結と呼んでいるが、我々の研究グループでは焼結時にプラズマが未だ観測されていない⁹⁾ので本報告ではパルス通電焼結と呼ぶ。焼結温度は 1073K とし、0.3ks 間の保持を行った。焼結時の成形圧力は 33MPa とし、昇温開始から試料取り出しまで連続的に加圧した。昇温に伴う試料高さの変化をモニタリングし、その焼結特性を評価した。また、押し出し成形用の試料 (成形体) も本装置にて 773K で 0.3ks 間保持することにより作製した。得られた焼結体および成形体は X 線回折によりその構成相の同定を行った。また、焼結体については光学顕微鏡により組織観察を行った。

3 実験結果および考察

3.1 MA 合成した TiAl₃ 粉末の固化成形

Ti-64mass%Al 組成の MA 粉末のミリング時間に伴う構成相の変化を Fig.1 に示す。180ks 間の MA 処理では、出発原料である Ti および Al のやや幅広い結晶ピークが観察される。しかし、360ks の MA 処理によってそれらのピークはなくなっている。TiAl₃ の MA はこれまで多くの研究者によって行われており、4 面体構造の粉末¹⁰⁾ や f.c.c. 構造の Al 固溶体¹¹⁾, L1₂ 型の規則構造¹²⁾

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ti-64mass%Al milled for (a)180ks,(b)360ks and (c)720ks.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ti-64mass%Al milled for 360ks sintered at (a)873K, (b)1073K and (c)1273K.

などが報告されている。本実験条件においては 360ks 間の MA により Al の固溶体が得られた。720ks 間の MA 粉末の X 線回折パターンと 360ks 間の MA 粉末の X 線回折パターンがほとんど変化しないことから、本実験条件における安定相はこの Al 固溶体と考えられる。こ

のAl固溶体の形成前にアモルファス状態の粉末が得られるとの報告¹¹⁾もあるが、本実験ではアモルファス相の確認はできなかった。おそらく投入されたエネルギーの違いによって、アモルファス相が存在するミリング時間が変化するものと推察される。本実験条件では180ksから360ksの間のわずかな時間のみアモルファス相が存在するものと考えられる。構成相の大きな変化のなかった360ks間ミリングした粉末をパルス通電により種々の温度で焼結した。得られた焼結体のX線回折パターンをFig.2に示す。873Kで0.3ks間保持した焼結体では結晶粒の粗大化が進行しておらず、他の温度の焼結体よりそのX線回折ピークが幅広くなっている。また、その回折ピーク位置は、準安定相である Ti_2Al_3 相とほぼ一致している。また、873Kでの焼結体はかなり多孔質であった。さらに焼結温度を上げると緻密化が進行した。その回折ピーク位置は焼結温度が高くなるほど、 $TiAl_3$ 相へと変化する。しかし、1273Kで0.3ks間保持しても、その焼結体は完全な $TiAl_3$ 単相とはならず、 $TiAl_2$ 相を含むX線回折パターンとなった。MA粉末の組成は $TiAl_3$ の化学量論組成より若干Al量が多くなっているが、Tiに富む $TiAl_2$ 相が共存する結果となった。これは焼結の保持時間が短く、平衡相に達していないためと考えられる。また、焼結温度による構成相の違いは、MAによって形成された

Al固溶体からTiを核にして結晶が成長し、焼結温度の上昇とともにAlに富んだ金属間化合物が形成されたためと推察される。なお、本パルス通電焼結においては、焼結温度を黒鉛型で測定しているため黒鉛型内部の試料温度はその温度より10%程度高い温度と推察される。

3.2 MA粉末とAl粉末の混合体の固化成形

Ti-5mass%Al, Ti-10mass%AlおよびTi-32mass%Al粉末を360ks間のMAにより合成し、この粉末にAl粉末を乳鉢混合してTi-64mass%Al組成の混合粉末を作製した。この混合粉末をパルス通電により773Kおよび1073Kで0.3ks間保持することによって焼結した。MAにより合成したTi-5mass%Al粉末にAl粉末を添加してパルス通電焼結した場合の構成相の変化をFig.3に示す。MA粉末は幅広いTiの結晶ピークを有している。このMA粉末にAl粉末を添加してAlの融点以下である773Kにてパルス通電焼結すると、AlとMA粉末の複合材料となっている。MA粉末は773Kの熱が付加されたため、やや結晶性が強くなった。さらに、1073Kで焼結すると、ほぼ $TiAl_3$ 単相となっている。1073Kまで昇温する際に33MPaの加圧を行っているにも関わらず、成形中のAl液相の溶出は観察されなかった。このことから、Alの液相が生じた直後にMA粉末とAlとの反応が生じたものと推察される。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of (a)MA Ti-5mass%Al powder and Ti-64mass%Al mixture of MA Ti-5mass%Al and Al sintered at (b)773K and (c)1073K by SPS.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of (a)MA Ti-10mass%Al powder and Ti-64mass%Al mixture of MA Ti-10mass%Al and Al sintered at (b)773K and (c)1073K by SPS.

Fig.5 X-ray diffraction patterns of (a)MA Ti-32mass%Al powder and Ti-64mass%Al mixture of MA Ti-32mass%Al and Al sintered at (b)773K and (c)1073K by SPS.

MA粉末としてTi-10mass%Al組成の粉末を用いた場合の構成相の変化をFig.4に示す。Ti-10mass%Al組成のMA粉末はTi-5mass%Al組成のMA粉末に比べて、かなり非晶質化している。この粉末にAl粉末を添加して773Kでパルス通電焼結すると、焼結体はTi-5mass%AlのMA粉末の場合と同じくAlとMA粉末の複合材料となっている。さらに、1073Kで焼結するとTiAl₃相が合成されている。Ti-5mass%AlのMA粉末の場合に比べ、TiAl₃相以外の結晶ピークが減少している。これはMA粉末がアモルファス化したため、Alとの反応性が高くなったものと考えられる。

Ti-32mass%Al組成のMA粉末を用いた場合の構成相の変化をFig.5に示す。MA粉末は幅の広いTiのピークを有するX線回折パターンを示している。これはAl量が多くなったため、MAの効率が低下したものと考えられる。実際、得られた粉末はかなり凝集しており粗くなっていた。これにAl粉末を添加して773Kでパルス通電焼結すると、AlとMA粉末の複合材料となった。さらに、1073Kでパルス通電焼結するとTiAl₃相が合成された。

MA粉末とAl粉末の混合粉末の1073Kにおける焼結体はいずれもTiAl₃相で構成されていた。これは、MA粉末とAl液相との反応時に発生する熱によってTiAl₃の合成が促進されるため、Ti-64mass%Al組成のMA粉

Fig.6 Shrinkage of Ti-64mass%Al plotted against sintering temperature.

Fig.7 Microstructure of the SPS body of MA Ti-64mass%Al sintered at 1073K for 0.3ks. MA Ti-64mass%Al powder was prepared by 360ks milling in 66kPa Ar.

末の焼結体よりTiAl₃相の含有量が多くなっているものと考えられる。

MA粉末の組成が異なると、パルス通電焼結時の変形特性にも差が生じてくる。360ks間のMA処理を行ったTi-5mass%Al、Ti-10mass%AlおよびTi-32mass%Al組成の粉末にAl粉末を添加した混合粉末とTi-64mass%Al組成のMA粉末のパルス通電焼結における収縮挙動をFig.6に示す。横軸は黒鉛型の温度であり、縦軸は黒鉛治具の熱膨張量を含めた試料の収縮量を示している。Ti-64mass%Al組成のMA粉末は1000Kを越えてから焼結が進行することがわかる。これに対して、

Fig.8 Microstructure of the SPS body of MA Ti-5mass%Al and Al sintered at 1073K for 0.3ks. MA Ti-5mass%Al powder was prepared by 360ks milling in 66kPa Ar.

非化学量論組成のMA粉末にAlを添加して作製した混合粉末はより低温で焼結が進行している。特に、MA粉末中のAlが多くなるほど、低温から焼結が進行始める傾向が認められる。これは、MA粉末中のAlが増加すると粉末が造粒されるため、添加したAl粉末がMA粉末の間隙を充填しやすくAlとMA粉末との接合が低温から生じるものと考えられる。Ti-64mass%Al組成のMA粉末をパルス通電焼結を用いて、1073Kで0.3ks間保持することによって得られた焼結体の光学顕微鏡組織をFig.7に示す。組織は粗く、不均一なものとなっている。また、焼結体中には多くの気孔も観察される。一方、Ti-5mass%Al組成のMA粉末にAl粉末を添加して、同じ条件で固化成形した焼結体の光学顕微鏡組織をFig.8に示す。組織にはあまりむらがなく、MA粉末の形骸と考えられる大きな粒子の中に小さな気孔が観察される。これは、MA粉末がAlと反応した際の体積変化に伴う気孔であると推察される。なお、MA粉末が微細な部分では均一な微細組織を呈している。以上のことから、パルス通電焼結によるMA粉末の固化成形においては、化学量論組成よりAl量の少ない粉末をMAで合成し、Al粉末を添加してから成形した方が緻密でTiAl₃単相の焼結体が得られやすいことがわかった。

MA粉末にAl粉末を添加してパルス通電焼結により固化成形すると773Kの焼結温度でも、AlとMA粉末の緻密な複合材料を作製することができる。この成形体を用いて半熔融成形装置⁷⁾を用いて押し出し成形を

試みた。添加したAlを液化するため943Kで0.3ks間保持し、27MPaの加圧力にて押し出した。しかし、押し出し比が1:10では押し出すことができなかった。この試料の断面の組織観察を行った結果、せん断力が作用した付近でTiAl₃相が合成されていることがわかった。もともとMA粉末とAlとの反応温度とAlの融点との差は数十K程度しかないが、押し出し成形では付加された圧力によりAlとMA粉末の反応温度が低下し、部分的な金属間化合物の合成が生じたものと推察される。金属間化合物の生成に伴ってTi+3Al→TiAl₃の体積変化が生じ、成形体中には押し出し時の流線に沿ったすじ状の亀裂が発生していた。このことから、押し出し成形では金属間化合物の生成により半熔融状態の試料は急速に固化したものと考えられる。

4 ま と め

MAによりTi-5mass%Al、Ti-10mass%Al、Ti-32mas%AlおよびTi-64mass%Al組成の粉末を作製し、ミリング時間に伴う構成相の変化を調べた。また、このMA粉末にAl粉末を添加してTiAl₃組成の混合粉末を作製した。この混合粉末をパルス通電焼結により固化成形し、その成形メカニズムについて検討した。その結果、以下の結論が得られた。

(1) Ti-64mass%Al組成の粉末は本実験条件のもとでは、360ks間以上のMA処理でAlの固溶体粉末となる。この粉末をパルス通電焼結により焼結すると、焼結温度の上昇とともにAl量の多い金属間化合物相が得られる。また、1073Kで焼結するとTiAl₃を主成分とする焼結体が得られる。

(2) MAで合成した化学量論組成よりAl量の少ない粉末は、MA時の凝集がなければAl量が多いほどアモルファス状の粉末となる。また、これらの粉末にAl粉末を添加して1073Kでパルス通電焼結により固化成形すると、MA粉末中のAl量が多くなるほど低温から緻密化する。成形時にはAl液相の絞り出しは観察されず、得られた焼結体はほぼTiAl₃単相となる。

(3) MAで合成した化学量論組成よりAl量の少ない粉末にAl粉末を添加してTiAl₃組成にし、パルス通電焼結により773Kにて焼結を行うと、MA粉末とAlとの緻密な複合材料が得られる。この複合材料をAlの液相が存在する943Kで27Mpaにて押し出し成形すると、せん断力が作用する部分でTiAl₃が一部合成され、押し出し成形は困難となる。

(4) パルス通電焼結によるTiAl₃の固化成形では、MA

で非化学量論組成の粉末を作製し, その粉末にAl粉末を添加して成形した方が緻密でTiAl₃単相からなる焼結体を得られる。

文 献

- 1) 辻本得蔵, 橋本健紀, 信木稔, 菅広雄: 日本金属学会誌, 48 (1984) 435.
- 2) H. Okamoto: Binary alloy phase diagram, update service, June, (1993) .
- 3) M.B. Winnicka and R.A. Varin: Metal. Trans. A, 24A (1993) 935.
- 4) 小林慶三, 西尾敏幸, 三輪謙治: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 536.
- 5) 小林慶三, 西尾敏幸, 尾崎公洋, 三輪謙治: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 191.
- 6) 小林慶三, 坂崎一茂: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) ,1247.
- 7) K. Miwa, K. Kobayashi and T. Nishio: Prceedings of the 3rd Intl. Conf. on semi-solid Processing of Alloys and Composites, (1994) 44-1.
- 8) 鐺田正雄: 粉体工学会誌, 30 (1993) 790.
- 9) 小林慶三, 杉山明, 尾崎公洋, 西尾敏幸: 粉体粉末冶金協会平成8年秋季大会講演概要集
- 10) K.B. Gerasimov and S.V. Pavlov: J. Alloys and Compounds, 242 (1996) 136.
- 11) T. Itsukaichi, K. Masuyama, M. Umemoto, I. Okane and J.G. Cabanas-Moreno: J. Mater. res., 8 (1993) 1817.
- 12) S. Srinivasan, P.B. Desch and R.B. Schwarz: Scripta Metallurgica et Materialia, 25 (1991) 2531.