研 究

HIP 法により製造した TiB_2 -TiAl 複合材料の高温変形特性落合 鍾一^{☆1}, 武田 均^{☆2}, 小嶋 芳郎^{☆2}, 菊原 俊司^{☆3}^{☆1} 帝京科学大学理工学部, 〒409-01 山梨県北都留郡上野原町2525. ^{☆2} (株)遠藤製作所, 〒959-12 燕市中央通り5-3. ^{☆3} 帝京科学大学大学院, 〒409-01 山梨県北都留郡上野原町2525.High Temperature Deformation Properties in TiB_2 -TiAl
Composites Produced by HIP MethodShouichi Ochiai^{☆1}, Hitoshi Takeda^{☆2}, Yoshiro Kojima^{☆2} and Shunji Kikuhara^{☆3}^{☆1} Teikyo University of Science & Technology, 2525 Uenohara-machi, Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-01.^{☆2} Endo Manufacturing Co., Ltd., 5-3 Chuo-dori, Tsubame 959-12. ^{☆3} Graduate School

Teikyo University of Science & Technology, 2525 Uenohara-machi Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-01.

Received February 17, 1997

SYNOPSIS

TiAl - TiB_2 composites with 0, 10, 15 and 20 vol% TiB_2 were produced by MA-HIP method using pure Ti, Al and TiB_2 powders. Microstructures and mechanical properties of the composites at elevated temperatures were investigated as well as MA process. Obtained results are as follows. The partial amorphization was found during MA process even in powders containing TiB_2 particles. Microstructures of HIPed compacts tend to become finer with increase of volume percent of TiB_2 . Compacts with the addition of TiB_2 particles were consisting of TiAl , Ti_3Al and TiB_2 phases. therefore, it was confirmed that there was little reaction between TiAl and TiB_2 particles during sintering. The flow stress was increased with increase of TiB_2 volume percent, although the increment of flow stress by the effect of dispersing of TiB_2 decreased as the temperature rose. The strain rate sensitivity exponents (m values) were found to be larger than 0.3 at 1373K for any specimen.

KEY WORDS

titanium aluminide, TiB_2 , composite, mechanical alloying, superplasticity.

1 緒 言

$\text{TiAl}(\gamma)$ 金属間化合物は将来の軽量耐熱合金として着目され, 研究開発が盛んに行われている¹⁻³⁾. しかし, 本合金は室温での延性に乏しく, また, 熱間での加工性も悪く, いわゆる難加工材に属する. 室温延性や高温での加工性を改善する有力な方法の一つに組織の微細化がある⁴⁾. メカニカルアロイング (MA) 法に基づく粉末冶金プロセスは, TiAl やニッケルアルミナイドなど種々の金属間化合物の組織の微細化に有効であることが知られている^{5,6)}. また同法によりセラミックス粒子を均一分散させることも容易である^{7,8)}. 硬質であり且つ熱的安定性に優れたセラミックス粒子を TiAl に均一分散させることができれば, 常温での硬さの増大ひいては耐磨耗性の改善につながり, さらに高温での

強度並びに耐クリープ特性の増大が期待できる. これまで TiAl 基複合材料に関する報告は少ないのが現状である⁹⁻¹²⁾.

著者らはチタンアルミナイドに対し TiC および TiN を添加し, その機械的性質を調べてきている¹³⁻¹⁵⁾. そこで本研究では, 分散強化型金属間化合物に関する研究の一環として, これまで研究報告が少ない TiB_2 を分散粒子として選択した. TiAl - TiB_2 複合金を MA-HIP 法により作成し, その組織および高温変形挙動について検討を行った.

2 実験方法

純 Ti 粉末 (純度 99.1% 以上, 粒子径約 $45 \mu\text{m}$), 純 Al 粉末 (純度約 99.5%, 粒子径約 $100 \mu\text{m}$) および TiB_2

粉末 (粒子径約 $1.6 \mu\text{m}$) を原料粉末として用いた。Ti-48mol%Al がマトリックス組成となるように、また TiB_2 を体積率で 0, 10, 15 および 20vol% となるように計 4 種類各原料粉末を配合した。

MA 処理は遊星型ボールミル (公転速度: 288rpm, 自転速度: 624rpm) を用いて最大 36ks まで行った。ボールミルの容器およびボールは SUS304 製である。回収した MA 粉末は 40MPa の圧力で圧粉体とした後、HIP 処理 ($1473\text{K} \times 2000\text{atm} \times 7.2\text{ks}$) を施した。MA 粉末の形態を SEM により観察し、HIP 焼結体については組織観察並びに X 線回折試験による相同定を行った。さらに、温度を変えて圧縮試験を行い、機械的性質を評価した。

3 実験結果および考察

3.1 MA 処理

原料粉末である純 Ti, 純 Al および TiB_2 の各粉末形態を Photo.1 に示す。純 Ti 粉末は水素化したチタンを粉砕し、その後脱水素処理して得たものであり、そのため角張った不規則な形状を呈している。一方、純 Al 粉末はアトマイズ法により作成したため丸みを帯び、粗大な粉末 (粒子径約 $100 \mu\text{m}$) である。一方、 TiB_2 粉末は極めて微細で (粒子径約 $1.6 \mu\text{m}$)、セラミックス特有の複雑な形状をしていることがわかる。

これら粉末を所定の組成に配合後、遊星型ボールミ

Photo.1 SEM photographs of starting powders: (a) Ti, (b) Al, (c) TiB_2 .

Fig.1 XRD patterns of MAed powders for the matrix and 20TiB_2 alloys.

Photo.2 SEM photographs of MAed powders: (a) TiAl, (b) 20TiB_2 .

ルにより 36ks MA 処理した。得られた MA 粉末の代表例としてマトリックス粉末 (0TiB_2) と $20\text{vol}\%\text{TiB}_2$ 添加粉末の形態を Photo.2 に示す。原料の MA 後の粉末は TiB_2 の添加量に依存せず粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の微細粉末であり、それらの凝集体も観察できる。これら粉末の X 線回折図形を Fig.1 に示す。10hr の MA 処理後においても各原料粉末に特有な回折線が認められる。しかし、各回折強度は減少すると共に、ブロード化する傾向が

あり、MA 粉末の微細化と内部歪みの増大を示唆している。また、 $2\theta = 40^\circ$ 付近にハロー状の回折ピークが見られることから、一部アモルファス化が進行していると判断できる。

3.2 HIP 焼結体の組織

MA 粉末を HIP 処理 ($1473\text{K} \times 2000\text{atm} \times 7.2\text{ks}$) することで焼結体を作成した。焼結体の光学顕微鏡組織を Photo.3 に示す。マトリックス焼結体は粒径約 $4\mu\text{m}$ 以下の等軸粒組織を呈している。 TiB_2 粒子の体積率が増加するにつれて組織が微細化する傾向がある。 20TiB_2 焼結体では粒径が約 $2\mu\text{m}$ にまで減少している。 20TiB_2 材においては比較的粗大なボイドも一部に観察され、このことは高密度化を実現するため、HIP 条件を改善する必要があることを示している。

X線回折試験により焼結体の相同定を行ったところ、マトリックス材 (0TiB_2) では TiAl と Ti_3Al が主な構成相であること、および TiB_2 を添加したものはマトリックスである TiAl と Ti_3Al に加え、分散させたセラミックス粒子である TiB_2 相もそのまま残存しているこ

Fig.2 Relation between the density and the vol% of TiB_2 particles.

Photo.3 Microstructures of TiAl-TiB_2 composites after HIP treatment:

(a) matrix alloy, (b) 10TiB_2 , (c) 20TiB_2 .

Fig.3 Stress-strain curves of matrix alloy.

Fig.4 Stress-strain curves of 20TiB_2 alloy.

とが明らかとなった。すなわち TiB_2 は TiAl や Ti_3Al と焼結中反応せず、 TiB_2 が熱的に安定に均一分散していると言える。

密度を測定した結果を Fig.2 に示す。密度は TiB_2 の体積率と共に増加傾向にあるが、 20TiB_2 材の密度が 10TiB_2 材のそれに比べ多少大きい程度にとどまったことはボイドの存在のためと推測できる。 TiB_2 の添加は TiAl の軽量を損なうので、多量の添加は好ましくないことを示している。

3.3 焼結体の機械的性質

圧縮試験により得た応力-歪み曲線を、 0TiB_2 マトリックス材と 20TiB_2 材について Fig.3 と Fig.4 にそれぞれ示す。 0TiB_2 材では 873K で塑性降伏した後破壊しているのが認められるが破壊歪みは約 1% にすぎない。温度の上昇と共に破壊歪みは著しく増大する傾向がある。特に、 1073K 以上では降伏後ほぼ一定の応力で変形が進行する高温定常変形が現れ、 1173K 以上では試験中破壊が見られなかった。一方、 20TiB_2 材では 873K で 0TiB_2 材と同様、塑性変形した後降伏している。また、破壊応力は 1500MPa に達しており、 0TiB_2 材に比べ約 50% 増加した。 1173K 以上で高温定常変形が認められるようになり、試験中破壊は観察されなかった。

0.2% 流動応力の温度依存性を Fig.5 に示す。温度の上昇と共に流動応力は単調に減少している。 900K 付近では TiB_2 の添加量が多いほど流動応力が高く、分散強化しているのが明らかである。特に 20TiB_2 材ではマトリックス材に比べ約 500MPa も高い値となっている。しかし、この応力差は温度の上昇と共に次第に減少する傾向があり、 1373K では TiB_2 の体積率によらず流動応力は $100\sim 150\text{MPa}$ の範囲にある。破壊歪みの温度依存性を Fig.6 に示す。 TiB_2 の体積率にかかわらずほぼ同様な挙動を示し、延性-脆性遷移温度 (DBTT) はおよそ 850K である。ただし、 TiB_2 の体積率が増すと、わずかなではあるがより DBTT がより高温側へシフトする傾向がある。

3.4 高温変形メカニズム

変形機構を調べるため、歪み速度を変えて圧縮試験を行った。温度をパラメータとして、0.2% 流動応力と初期歪み速度との関係を Fig.7~Fig.9 に示す。流動応力は歪み速度が増加するにつれて増大する傾向を示し、その依存性は温度が高いほど敏感になっている。温度を一定にした場合、各プロットはほぼ直線上にあることから、その直線の勾配から歪み速度感受性指数 (m 値) を求めることができる。

Fig.5 Temperature dependence of the 0.2% flow stress for compacts.

Fig.6 Temperature dependence of the fracture strain for compacts.

m 値の温度依存性を Fig.10 に示す。 TiB_2 の体積率によらず、温度の上昇と共に m 値が増加する傾向を示している。 m 値は TiB_2 の体積率が増すほど幾分低下する傾向があるが、ほぼ似た値となっており、 1373K ではいずれの焼結体も m 値が 0.3 を超えている。 1373K ではいずれの焼結体も形状が四角柱から扁平状に変形し、割れが観察されないことから超塑性現象が発現したものと考えられる。

Fig.7 Logarithmic plots for the stress vs the initial strain rate for the matrix alloy at various temperatures.

Fig.9 Logarithmic plots for the stress vs the initial strain rate for the 20TiB₂ alloy at various temperatures.

Fig.8 Logarithmic plots for the stress vs the initial strain rate for the 10TiB₂ alloy at various temperatures.

Fig.10 Temperature dependence of the m values for various alloys.

4 結 言

MA-HIP法に基づきTiAl-TiB₂系複合材料の製造を試みた。MA過程並びにHIP焼結体の組織と高温での変形挙動を調べ、以下の知見を得た。

- (1) MA処理により、粉末の顕著な微細化が生じ、一部アモルファスの生成が認められた。
- (2) TiB₂の添加量が増すにつれて組織は微細になる傾向があり、20TiB₂材では結晶粒径が約2 μmである。
- (3) TiB₂を添加した焼結体では、TiAlとTi₃Alのマ

リックス相中にTiB₂相が均一分散している。

- (4) 873K付近ではTiB₂の体積率が増すほど流動応力が大きく分散強化の効果が明瞭であるが、高温になるほどその効果が弱くなる傾向がある。

- (5) 延性-脆性遷移温度はTiB₂添加量にあまり依存せず、約850Kである。

- (6) いずれの焼結体も歪み速度感受性指数(m値)は温度の上昇と共に増加する傾向がある。1373Kではm値

が0.3を超え、試験中割れも観察されないことから超塑性現象が発現したものと推測できる。

文 献

- 1) H.A.Lipsitt, D.Shechtman and R.E.Schafrik : Metall. Trans., 6A (1975) 1991.
- 2) T.Kawabata, T.Kanai and O.Izumi : Acta Met., 33 (1985) 1355.
- 3) S.Ochiai, M.Kobayashi and K.Michimura : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 196 (1990) 201.
- 4) E.M.Schulson and D.R.Barker : Scripta Metall., 17 (1983) 519.
- 5) 落合鍾一：粉体および粉末冶金, 42 (1995) 1223.
- 6) S.Ochiai, T.Shirokura, Y.Doi and Y.Kojima : ISIJ International, 31 (1991) 1106.
- 7) 落合鍾一：粉体および粉末冶金, 42 (1995) 954.
- 8) 落合鍾一, 山崎道夫, 村上 雄, 宗宮重行：粉体および粉末冶金, 42 (1995) 1423.
- 9) 坂本 昭：粉体および粉末冶金, 41 (1994) 759.
- 10) J.M.Panchal and T.Vela : Advances in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, 3 (1989) 359.
- 11) 橋本 等, 佐藤 啓, 阿部利彦：粉体および粉末冶金, 43 (1996) 289.
- 12) 柳澤宏興, 津田 大, 間渕 博, 森井賢二：粉体および粉末冶金, 43 (1996) 316.
- 13) 落合鍾一, 土肥義治, 小嶋 陽, 村上 雄, 宗宮重行：粉体および粉末冶金, 41 (1994) 170.
- 14) 落合鍾一, 井上 嘉, 小久保公二：粉体および粉末冶金, 42 (1995) 391.
- 15) 落合鍾一, 武田 均, 小嶋芳郎, 菊原俊司：粉体および粉末冶金, 44 (1997) 577.