研 究

金属粉末射出成形による TiAl 金属間化合物の開発

寺内俊太郎^{☆1}, 寺岡 常雄^{☆1}, 新熊 隆^{☆1}, 杉本 隆史^{☆2}^{☆1} 大阪冶金興業(株), 〒533-0005 大阪市東淀川区瑞光 4-4-28.^{☆2} 関西大学工学部材料工学科, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35.

Development of TiAl-type Intermetallic Compounds by Metal Powder Injection Molding Process

Syuntaro Terauchi^{☆1}, Tsuneo Teraoka^{☆1}, Takashi Shinkuma^{☆1} and Takashi Sugimoto^{☆2}^{☆1}Osakayakin Kogyo Co., Ltd., 4-4-28 Zuikou Higashiyodogawa-ku, Osaka 533-0005.^{☆2}Dept. Materials Science and Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680.

Received August 7, 2000

SYNOPSIS

Since a TiAl-type intermetallic compound (TiAl) has an excellent high temperature strength and corrosion resistance, in addition to light weight, it is expected to be applicable to the engine parts. However, it is difficult for TiAl to produce a part with a complex shape, and considerable cost will be required. In this study, it was tried to develop a technology for producing TiAl products with high density and high efficiency by using metal powder injection molding (MIM) process. Several kinds of TiAl alloy powders made by the self-propagating high temperature synthesis process were mixed with an organic binder, kneaded and then injection-molded into tensile specimens. These compacts were subjected to the treatment for removing the binder and sintering, resulted in a relative density as high as 97%. By room and high temperature tensile tests, it was found that, Ti-47.4Al-2.6Cr (at%) has the strength and ductility as those of the conventional processed materials.

KEY WORDS

metal injection molding, TiAl intermetallic compounds, heat resistance alloy, mechanical properties

1 緒 言

Ti-Al 2 元素の金属間化合物は従来の金属材料と比較して、低密度、高融点であり高温域まで高い強度特性を有するため、次世代構造用材料として期待されている¹⁾。中でも γ -TiAl は密度が約 3.8 Mg/m³ とニッケル系耐熱合金の半分程度で軽く、一定の常温延性を確保しつつ優れた高温強度を有しており、軽量高比強度な新しい耐熱材料として注目されている^{2,3)}。また、これらの Ti-Al 2 元素に第 3 元素を添加することが機械的特性の改善に有望であると考えられており V, Cr, Mn, Nb, Mo 等を添加元素とした 3 元素に関する研究もなされている^{4,5)}。しかしこれらの金属間化合物は一般に脆く、加工性に乏しいという欠点を有しているため構造材料としては取り扱いが難しく、また従来のロストワックス法では歩留りや加工寸法精度の面で問題が生じている。このことから低コスト、量産性に優れた加工法が待たれている。

そこで本研究では、Ti-Al 2 元素の金属間化合物に 3 次元的に複雑形状な部品が高精度で製造できるとともに、高密度、高強度の焼結体をネットシェイプで量産することが可能とな

る金属粉末射出成形(MIM)法の適用を試みた。生産ベースの製造技術の確立を目的として、MIM プロセスにより作製した試験片を用い、各種機械試験を行いその基本的材料特性ならびに各種組成の特性に及ぼす影響を系統的に調査した。また γ 相の高剛性と耐クリープ性を維持しながら常温および高温における延性を向上させるための有力添加元素である Cr⁶⁾ を添加した合金についても同様の試験を行い、検討を加えた。

2 原料粉末および実験方法

原料粉末は自己燃焼合成法(SHS 法)による TiAl 凝固塊を粉砕分級したもの(共立マテリアル製)であり、Table 1 に粉末の諸特性を、Fig.1 および Fig.2 に粉末の代表的 SEM 写真とその粒度分布を示す。これら原料粉末にワックス系バインダーを約 10.5~11.5 mass% 配合した後、加圧型ニーダにて温度 160°C で 2.5 hr 混練し、成形用材料とし、射出成形機により Fig.3 に示す形状の常温および高温引張試験片を作成した。成形体の脱バインダには溶媒抽出と減圧雰囲気との 2 段階法を採用し、有機溶剤を用いて常温から 60°C の温度範囲で 5 hr 保持して主に

ワックス成分を抽出した後、減圧雰囲気脱バインダ装置を用いてN₂雰囲気中で残りのバインダ成分を除去した。その際の脱バインダ処理条件を決定するために各種雰囲気における脱バインダ率を脱バインダ温度および脱バインダ圧力により評価した後、脱バインダ成形体の残留炭素および残留酸素量を赤外線熱吸収型分析装置で分析確認した。焼結は真空焼結炉を用いて行い、最適な焼結条件を特定するために、真空度6.7Paおよび 6.7×10^{-3} Paの2条件における焼結中の炭素および酸素の挙動を目的温度から炉冷した試料について分析調査した。また、各組成における焼結温度が焼結特性におよぼす影響についても検討した。得られた焼結体のうち基本組成の50Ti-50Al(at%, 以下省略)および50Ti-47.4Al-2.6Crについては、組織観察、X線回折、EPMA分析および化学分析によりその健全性を評価し、さらに常温引張試験、高温引張試験(大気雰囲気中、600°C、800°C)およびクリープラプチャー試験(大気雰囲気中、700°C)に供し、その特性について考察した。

3 結果および考察

3.1 脱バインダ処理条件および焼結条件の最適化

Table 1 Characteristics of Ti-Al powders used in this study.

Composition (at%)	Particle size (μm)	Density (Mg/m^3)	Surface area (m^2/g)	Binder (vol.%)
50Ti-50Al	13.6	3.82	1.94	32.9
25Ti-75Al	12.2	3.33	1.60	32.6
55Ti-45Al	12.2	3.91	1.66	35.6
50Ti-47.4Al-2.6Cr	11.9	3.95	1.79	35.8

(a) 50Ti-50Al

(b) 50Ti-47.4Al-2.6Cr

Fig.1 SEM images of the mechanical crashed powders prepared by SHS.

Fig.2 Particle size distribution of 50Ti-47.4Al-2.6Cr powder.

本研究では、通常の大気中で加熱脱バインダ処理を行う場合におけるTiAl等の活性金属粉末の酸化を抑制するために、減圧N₂雰囲気脱バインダを採用した。またMIMプロセスによる射出成形体には、流動性を付与するための多量のバインダが含まれており、脱バインダが不完全であると焼結後の含有炭素量が増加することが懸念される。すなわち、脱バインダ後の炭素量および酸素量は焼結体の材料特性に大きく影響するため、バインダを完全に除去すると同時に炭素量および酸素量を抑制するための脱バインダ条件の確立が重要となる。

Fig.4に基本組成である50Ti-50Al合金の脱バインダ温度と脱バインダ率の関係を、Fig.5に雰囲気圧力と脱バインダ率の関係を示す。Fig.4よりどの雰囲気圧力においても脱バインダ温度の上昇とともに脱バインダ率は向上しており、特に雰囲気圧力を13~45Pa域とした場合に380°C近傍で高い脱バインダ率が得られた。またFig.5より、脱バインダ温度を380°Cとすれば10~26Pa域で97%以上の効率的な脱バインダを行えることが明らかとなった。

Fig.6は脱バインダ率と残留炭素および酸素量の関係を示す。脱バインダの進行に伴って成形体に含まれるバインダ成分に由来する炭素成分が減少するため、脱バインダ体の炭素含有量も減少している。脱バインダ率が97%以上の脱バイン

(a) For room temperature tests.

(b) For elevated temperature and creep rupture tests.

Fig.3 Dimensions of injection molded compacts for tensile test.

Fig.4 Relation between debinding ratio and debinding temperature for TiAl compacts.

ダ体については炭素量、酸素量とも原料粉末の組成値と同程度の値が得られており、この条件で脱バインダ処理が適切に行われることが確認できた。

Fig.7に昇温中の炭素および酸素量の推移を焼結パターンとともに示す。6.7×10⁻³Paの高真空焼結の場合、970℃以上で炭素量および酸素量が減少しており、970℃以上におけるCO反応により最終の炭素量および酸素量の制御が可能である。しかし焼結中の脱炭反応は酸素による酸化反応であり、雰囲気中の微量酸素の影響が大きいと考えられる。一方、6.7Paの低真空焼結では雰囲気中の酸素分圧が大きくなるため比較的低温度から脱炭が進行しており、高真空焼結の場合と同様に970℃前後から反応が顕著になっている。しかし、雰囲気中の酸素分圧が高いため、Ti-Al合金中の金属元素の酸化によると思われる酸素の増加が870℃付近より急激に生じている。ただ、高温側ではCO反応が進む温度と一致して酸素の減少が見られるが、これは生成した酸化物がCO反応により還元されたためと考えられる。

Fig.6 Carbon and oxygen contents of debound 50Ti-50Al compacts.

Fig.8にTi-Al各組成材の焼結温度と結晶粒径の関係を示す。各組成材の正確な溶融温度が不明ではあるが、焼結におけるTiAlのγ単相域での高温化はラメラ組織の発達に起因する常温延性の低下を招くことが予想される。そこで高い焼結密度が達成可能となる温度範囲において、焼結材の結晶粒径が原料粉末の平均粒径に近似する温度を見出し、最適な焼結温度とした。以上より得られたTi-Al各組成材の脱バインダ条件および焼結条件を焼結特性とともにTable 2に示す。相対密度はTable 1の値を基準として算出しており、いずれの組成においても97%以上の緻密な焼結体を得られており、各温度における焼結性は良好であった。

3.2 焼結体の健全性

Table 3に各組成の原料粉末と焼結体の化学分析結果を示す

Fig.8 Effect of sintering temperature on the grain size of various Ti-Al compacts.

が、両者の各成分はともによく近似しており、目標組成の範囲内にあった。次に基本組成材である 50Ti-50Al および 50Ti-47.4Al-2.6Cr 焼結体の X 線回折を行い、構成相の同定を行った (Fig.9)。その結果、TiAl (γ 相) の強い回折ピークと弱い Ti_3Al (α_2 相) ピークが検出され、焼結体の組織はこの 2 相からなることが確認できた。また活性金属の焼結においては酸化あるいは還元を受けやすいため、一例として 50Ti-47.4Al-2.6Cr 焼結体の表層部から肉厚方向に EPMA 分析を行い、光輝焼結肌の健全性を調査した。Fig.10 より、表層において TiO_2 , TiC および Al_2O_3 等の酸化層や TiC 等の炭化層の生成はなく、目視での光輝肌と合致することがわかった。ただ、若干量の炭素と、Ti, Cr 濃度が低くて Al, O 濃度の高い領域が認められ、この点については調査中である。

3.3 焼結体のマイクロ組織と機械的性質

Fig.11 に Ti-Al 各組成の組織を示す。組織中に黒く点在するものは空隙である。いずれの焼結体も微細な組織が得られており、25Ti-75Al では Al_3Ti と少量の第 2 相が認められ、他は γ

と γ/α_2 の層状組織が混在した組織となっている。2 元系 Ti-Al では、Ti リッチになるほど α_2 相が増大しており、50Ti-50Al 焼結体は $\alpha_2 + \gamma$ の微細な duplex 組織、55Ti-45Al 焼結体は γ ラメラ + 微細 α_2 組織である。50Ti-47.4Al-2.6Cr 焼結体は $\alpha_2 + \gamma$ の微細な duplex 組織であり、基本組成材である 50Ti-50Al に近い組織を有しているが、 α_2 の占める割合は大きくなっている。

Table 4 に常温および高温での引張試験結果を、Fig.12 に引張試験後の破面を示す。まず常温引張試験では、微細な組織が得られた 50Ti-50Al および 55Ti-45Al 焼結体で 250~270 MPa

Fig.10 The result of electron probe microanalysis of 50Ti-47.4Al-2.6Cr compact.

Table 2 Density and mean grain size of sintered compacts.

Composition (at%)	Debinding (°C × hr)	Debinding ratio (%)	Sintering (°C × hr)	Bulk density (Mg/m³)	Relative density (%)	Mean grain size (μm)
50Ti-50Al	380 × 3	97.5	1375 × 2	3.72	97.4	24.7
25Ti-75Al	410 × 3	98.0	1355 × 2	3.29	98.7	28.1
55Ti-45Al	390 × 3	98.3	1380 × 2	3.82	97.7	25.3
50Ti-47.4Al-2.6Cr	405 × 3	97.8	1365 × 2	3.86	97.7	25.5

Table 3 Chemical compositions of Ti-Al compacts.

Composition (at%)		Chemical composition (mass%)					
		C	O	Ti	Al	Cr	Ni
50Ti-50Al	Powder	0.057	0.97	62.9	36.9	—	0.098
	Sintered	0.060	0.991	63.0	36.9	—	0.095
25Ti-75Al	Powder	0.031	0.60	37.0	62.3	—	0.27
	Sintered	0.030	0.673	37.0	61.9	—	0.096
55Ti-45Al	Powder	0.160	1.42	67.7	32.0	—	0.16
	Sintered	0.160	1.473	67.5	31.9	—	0.110
50Ti-47.4Al-2.6Cr	Powder	0.061	1.03	63.2	33.2	3.43	0.009
	Sintered	0.063	1.041	63.2	33.2	3.43	0.010

Fig.9 The X-ray diffraction patterns of sintered 50Ti-50Al and 50Ti-47.4Al-2.6Cr compacts.

Fig.11 Microstructures of various Ti-Al compacts.

Table 4 Tensile properties of sintered Ti-Al compacts.

Composition (at%)		Tensile strength (MPa)	0.2% Proof stress (MPa)	Elongation (%)
50Ti-50Al	R.T.	260.5	—	0.86
	600°C	287.7	265.8	1.3
	800°C	357.8	320.4	2.83
25Ti-75Al		212.7	—	0.32
55Ti-45Al		272.7	—	0.44
50Ti-47.4Al-2.6Cr	R.T.	322.1	—	1.88
	600°C	389.1	366.5	2.3
	800°C	454.1	435.3	4.0

の引張強度を示したが、伸びは全体的に低い値であった。2元系 TiAl では層状組織の発達が著しく、これが伸びの低下の一因であると考えられる。それに対して、50Ti-47.4Al-2.6Cr 焼結体は2元系 TiAl よりも高強度、高延性となり、322MPa の引張強度と、約2%の破断伸びを得ることができた。一方、高温引張試験では微細な duplex 組織が得られた 50Ti-50Al、50Ti-47.4Al-2.6Cr の各組成とも高温強度の逆温度依存性が認められ、高い破断伸びに相当する高温延性とその破面からも認められた。

クリープラプチャー試験は、高温強度と延性に優れた 50Ti-47.4Al-2.6Cr 焼結体について実施した。大気雰囲気中で 700°C、負荷応力を 300MPa に設定して試験を行ったが、1000hr 経過後も破断に至らず良好なクリープ特性を示した。そこで、負荷応力の破断強度を特定するため、試験中の負荷応力が 300MPa で 960.8hr の経過材について追跡した結果、初期負荷応力の約5%増の 315MPa で破断した。この結果から 700°C でのクリープ破断強度は 300MPa 付近にあって、比強度から考えても優れた耐熱性が明らかになった。これら高強度が得られた要因を EDX 分析から考察した結果、破断面の SEM 写真 (Fig.13) に示す通り、ディンプルパターンを呈した破面中心に

1~3 μ m 径の粒子状化合物の点在が観察され、これを EDX 分析した結果 (Fig.13)、Al₂O₃ であることが認められた。これらのことから、高いクリープ破断強度は原料粉末から持ち込まれた α -Al₂O₃ 粒が高温での α_2 + γ マトリックス中の転位運動を抑制した効果によるものと考えられる。

4 結 言

本研究では Ti-Al 2元系の金属間化合物および 50Ti-47.6Al-2.6Cr 合金に金属粉末射出成形 (MIM) 法を適用し、その各種材料特性、各種組成の影響および品質特性を系統的に調査した。以下に結言を示す。

- (1) 本プロセスにおける脱バインダ、焼結条件により、相対密度 97% 以上の緻密な焼結体を得られ、原料粉末と焼結体では、酸素および炭素の量にほとんど差異がないことが確認された。
- (2) 2元系 Ti-Al 基合金の組織は代表的な γ + α_2 の2相組織で γ/α_2 のラメラ組織が混在した組織であった。50Ti-50Al および 50Ti-47.6Al-2.6Cr 合金は微細な duplex 組織を有し、高い高温延性を示した。
- (3) 特に Cr を第3元素として添加した 50Ti-47.6Al-2.6Cr 合金では、常温における引張強さが 317.2~328.6MPa、破断伸びが 1.8~2.0% とバランスよく両立しており、高温強度、クリープ破断強度とも目標であるそれぞれ 400MPa 前後、300MPa という特性を満足した。

なお、上記の成果は焼結材のみの結果であるが、TiAl 金属間化合物は熱処理によっては組織が著しく変化することが明らかになっている⁹⁾。そこで今後の課題として、目標の高温強度が得られた 50Ti-47.6Al-2.6Cr 合金をベースに熱処理を施し、さらなる高温強度の改善を目的としたマイクロ組織の制御について検討する予定である。

謝 辞

本研究は平成9年度の「独創的研究成果育成事業」として、科学技術振興事業団からの助成により遂行されたことを付記しておく。

文 献

- 1) 山口正治: "金属間化合物—21世紀の高温材料—", までりあ, 35(1996)1054-1057.
- 2) Y.Yamada, M.Takeyama and M.Yamaguchi: Gamma Titanium Aluminides, Eds. by Y.-W.Kim, R.Wagner and M.Yamaguchi, TMS, (1995)111.
- 3) 次世代金属・複合材料研究開発協会: 超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 第1回~第7回 (1990-1996).
- 4) 竹山雅夫, 菊池實: " γ -TiAl における相平衡と組織形成—Ti-Al 2元系合金に及ぼす第3元素の影響—", までりあ, 35 (1996)1058-1064.
- 5) 財団法人次世代金属複合材料研究開発協会編: "超耐環境性先進材料の研究開発", (平成4, 5).

Fig.12 SEM images of the fracture surface after a tensile tested at R.T. and 800°C.

Fig.13 SEM images and EDX profile for the 50Ti-47.4Al-2.6Cr compact creep ruptured at 700°C for 1000 hour in the air.