

M A法を用いたセラミックス分散TiAl基複合材料の作製

鎌田 公一*、吉田敏裕**

メカニカルアロイング法を用い、SiC、Si₃N₄およびAl₂O₃のいずれかを分散材としたセラミックス分散TiAl基複合材料の作製について検討した。いずれの分散材の場合も、ミリング時間180ks以上でセラミックス相 / 非晶質相複合組織粉末が合成された。これら粉末を、熱間等方圧加圧法 (HIP) により焼結したところ、SiCおよびSi₃N₄はTiあるいはAlと反応し、いずれも分解した。それに対し、Al₂O₃はマトリックスと反応しにくく、Al₂O₃分散TiAl複合組織が得られた。その材料の高温硬さはTiAl単相材料に比べ優れていた。

キーワード：メカニカルアロイング、TiAl、複合材料、セラミックス

Preparation of TiAl-based Composites with Dispersed Ceramics using Mechanical Alloying Method

KAMADA Koichi, YOSHIDA Toshihiro

The preparation of TiAl-based composites with dispersed ceramics (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃) using mechanical alloying method is studied. All mixed powders is made a formation of ceramics / amorphous complex when the milling time was 180ks over. SiC and Si₃N₄ particles react with Ti or Al and decomposed during sintering with HIP process. The reactivity of Al₂O₃ particle for Ti and Al is lower in comparison with other ceramics and obtained the microstructure with Al₂O₃ / TiAl composites. The hardness at elevated temperature of the material included in Al₂O₃ appeared to be superior to that of the material with TiAl single phase.

key words : mechanical alloying, TiAl, composite, ceramics

1 緒 言

次期耐熱材料として期待されている TiAl 金属間化合物は組成・組織制御による延性改善あるいは精密鑄造¹⁾や恒温圧延²⁾など加工方法の開発により、自動車やジェットエンジン部品として応用されつつあるが、実用化をすすめる上で材料特性の面から、高温下における機械的特性のさらなる向上が求められている。そこで、その対応策として、粉末冶金法あるいはこれとメカニカルアロイング (MA)³⁾法を用いた各種セラミックス粒子との複合化技術が検討されている^{4)、5)}。MAは異種粉末を高エネルギーのボールミルで超微細混合、化合させる方法であり、金属間化合物やセラミックス分散複合材料の製

造に適している。例えば、MAによりTi、Alおよび黒鉛粉末からTiCの生成と分散を同時に行うことができ⁶⁾、これを焼結固化することでTiC分散TiAl基複合材料が得られる⁷⁾。また、著者らはこれまでMAによるTiAl金属間化合物粉末の合成過程およびこの焼結体の高温物性について検討しており、MAにおける原料粉末の非晶質化が、焼結組織の均質化や高温物性の向上に有効である事を確認している⁸⁾。

本研究では、軽量で耐熱性に優れたセラミックス分散TiAl基複合材料の製造技術を確立するため、Ti、Al粉末に一般的な構造用セラミックスで金属系複合材料の分散材として利用される炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (Si₃N₄)

* 金属材料部

** 化学部 (現：一関保健所)

およびアルミナ (Al_2O_3) の各分散相形成用粉末を混合し、MA により TiAl 基の複合粉末を合成し、これら合成粉末の性状とミリング条件との関係および HIP[®]法による焼結組織について検討を行った。

2 実験方法

主原料粉末として Ti 粉末 (99.9%、 $-45 \mu m$)、Al 粉末 (99.9%、 $-100 \mu m$) を、分散相形成用粉末として SiC 粉末 ($0.6 \mu m$)、 Si_3N_4 粉末 ($-10 \mu m$) および Al_2O_3 粉末 ($0.05 \mu m$) を用いた。これらの粉末を所定量調合して混合粉末とした後ミリングに供した。ミリング容器は SUS304 製の内径 54mm × 深さ 40mm の円筒状、水冷式である。この中に調合粉末と直径 9.5mm の SUS304 製ボールを充填し、容器内部をアルゴンガス雰囲気置換後、振動ボールミリングを行った。粉末の充填量は 3.5g、ボールの充填量は 215g (容器への最大充填量の 60%)、ミリングの振動周波数は 13.1Hz 一定とした。所定時間ミリング後、得られたミリング粉末について、X 線回折による組織の同定を行った。次に、回収した粉末を直径 12mm × 高さ 10mm に成型成形しガラスカプセルに脱気封入後、HIP 法により温度 1273K および 1473K、圧力 147MPa、保持時間 3.6ks で焼結した。各工程で得られた試料について X 線回折による組織の同定、SEM によるマイクロ組織観察ならびに高温特性評価として高温微小ピッカース硬度計による硬さ測定を行った。

3 実験結果及び考察

3-1 ミリング粉末の性状

図 1 に 10vol%SiC 混合粉末のミリング時間 90、180、360 および 720ks における SEM 像を示す。ミリング 90ks の粉末回収率は数%であった。これは混合粉末のほとんどがミル容器やボールにコーティングしたためである。回収した粉末は粒径 30 ~ 80 μm 程度で角張った形状であった。また、ミリング時間が 180ks になると角がとれ粒径は 50 μm 以下となるが、360ks にかけては若干成長しており、さらに 720ks では再び小さくなっている。すなわち、SiC 混合粉末から合成される粉末はミリング時間の増加に伴い破碎と凝集を繰り返しながら緩やかに微細化、球状化すると考えられる。また、この合成粉末の形状及び組織の変化傾向は Si_3N_4 混合粉末及び Al_2O_3 混合粉末の場合でも同様であった。

図 2 に各セラミックス 25vol%混合粉末の 360ks ミリング粉末の X 線回折パターンを示す。いずれのセラミックスの場合も原料の Ti と Al の回折ピークはほぼ消滅しブロードなパターンとなっていることから、ミリング粉末はセラミックス相と Ti-Al 系非晶質相から成る複合組織となっているものと考えられる。

図 3 に 2vol%、10vol%および 25vol% Si_3N_4 粉末のミリング時間 360ks における SEM 像を示す。 Si_3N_4 量が

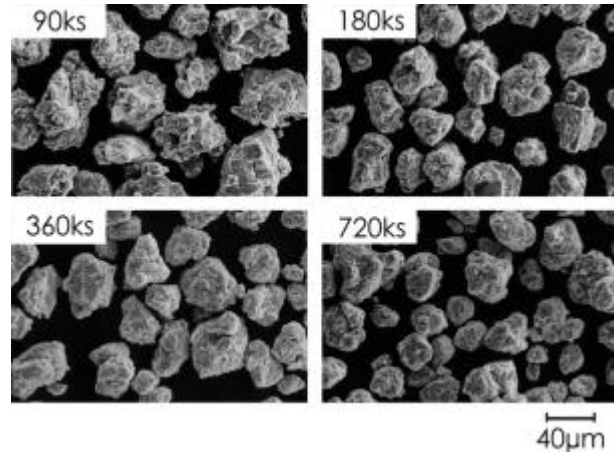


図 1 10vol%SiC混合粉末のミリング後の形状

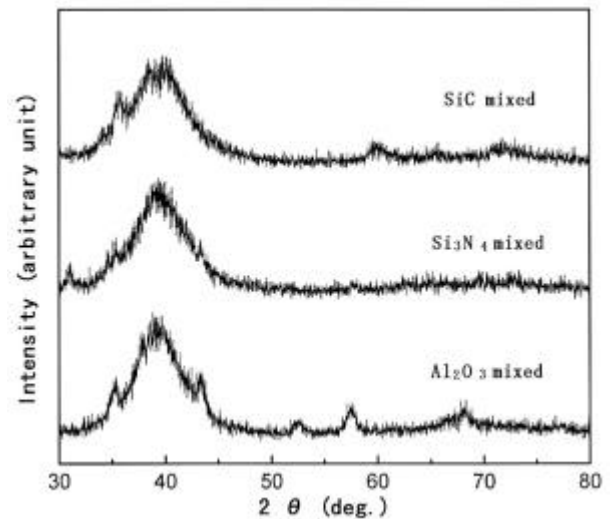


図 2 25vol%セラミックス混合粉末のX線回折パターン (Cu-K、ミリング時間: 360ks)

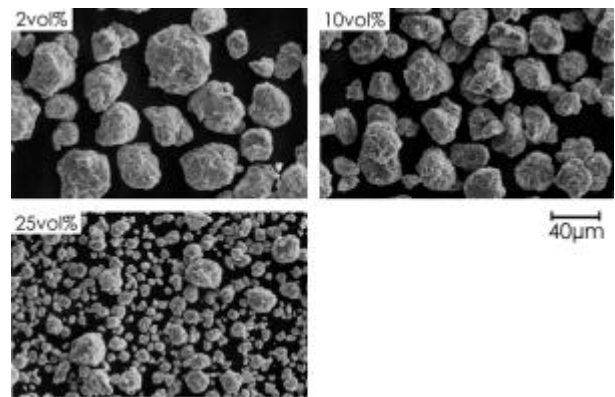


図 3 Si_3N_4 混合ミリング粉末のSEM像 (ミリング時間: 360ks)

多くなる程合成粉末の粒径は小さくなる。ミリング時間360ksの各合成粉末を篩い分けし、粒径45 μm以下の重量割合を調べた結果、いずれのセラミックス混合粉末もセラミックス量の増加に伴い微細粒が増える傾向にあった。このことはミリングにより微細化したセラミック粒子の分散もしくは固溶強化の程度に起因すると考えられる。また、合成粉末の常温硬度を測定したところ、セラミックス量が多い程、硬度が高くなり、延性低下によって微細化しやすい事がわかった。

以上より、Ti-Al-セラミックス混合粉末をMAすることにより、セラミックス相非晶質相複合組織の粉末を合成できることがわかった。さらに、非晶質粉末の焼結体は以前の検討で高い高温硬度を示したことから⁸⁾、これら合成粉末は、耐熱材料用原料として有効であると推察する。

3-2 焼結組織

各セラミックス混合粉末を360ksミリングした粉末のHIP焼結体のX線回折パターンを図4に示す。その結果、SiN₄混合の場合にはTiSi₂/TiAl/AlN組織、Al₂O₃混合粉末の場合には一部TiAlを含むAl₂O₃/TiAl組織、SiC混合の場合にはピークの帰属が困難で明解ではないが、TiSiC₂およびAl-Ti系化合物相からなる組織と考えられる。原料に用いたセラミックスは焼結温度の1473K以上でも使用される構造用材料であるが、SiCおよびSiN₄はTiおよびAlと反応し複雑な焼結組織を

形成しており、本研究で目標としているTiAl基の複合組織とはならないことがわかった。一方、Al₂O₃においてはTiAlと反応せず安定であり、目標の焼結組織を形成できることが確認できた。図5は各セラミックス粉末25vol%混合ミリング粉末のHIP焼結組織である。SiCではHIP焼結にも拘わらず多数のポイドが認められる。これはSiC繊維とTiAlの複合化を検討した事例¹⁰⁾において、接合界面に珪化物や炭化物の反応層が形成され、同時にポイドの発生が報告されているものと同様の機構と考える。それに対し、SiN₄およびAl₂O₃では緻密な焼結組織が得られる。しかしSiN₄の場合、図4に示したX線回折結果からTiSi₂及びTiAl₃からなる組織であり、これらは耐高温酸化性には優れるが引張強度等の低い脆い化合物であることから、実用には供せないと考える。一方、分散相をAl₂O₃とした場合はAl₂O₃が微細か

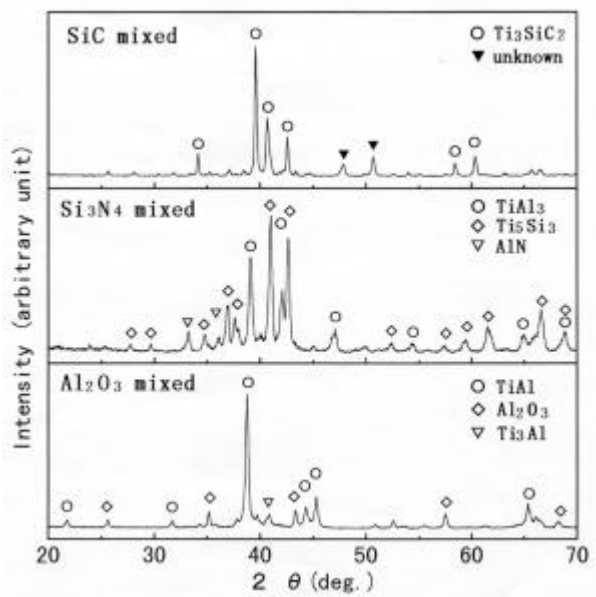


図4 25vol%セラミックス混合粉末のHIP焼結体X線回折パターン (Cu-K α 、ミリング時間：360ks、焼結温度1473K)

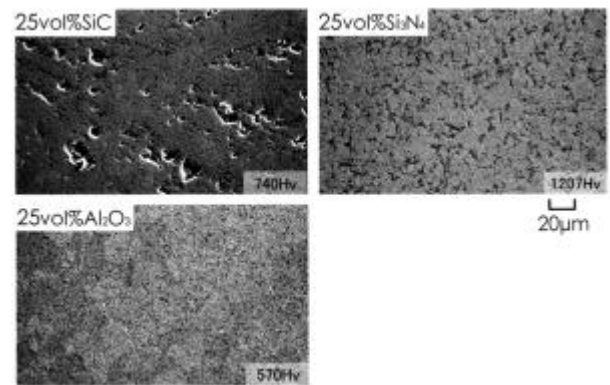


図5 各セラミックス混合HIP焼結体のマイクロ組織 (焼結温度：1473K)

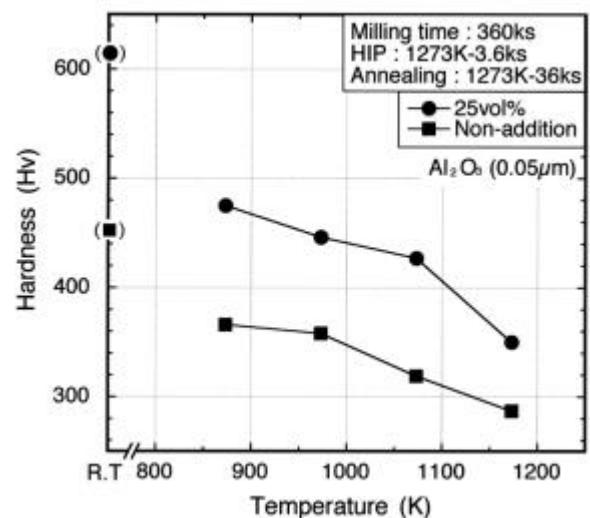


図6 25vol%Al₂O₃および無添加の360ksミリング粉末のHIP焼結体の高温雰囲気における硬さ変化

つ均一に分散しており、目的のセラミックス分散 TiAl 基複合材料が得られた。図6は 25vol%Al₂O₃ および無添加の 360ks ミリング粉末の HIP 焼結体を、Ar 雰囲気中で温度 1273K-36ks で熱処理したときの高温硬度測定結果である。測定温度域 873 ~ 1173K において Al₂O₃ 添加焼結体が無添加焼結体に比べ、60 ~ 100Hv 高い値を示し、Al₂O₃ 分散による高温硬度改善効果が認められる。また、分散相の Al₂O₃ は本実験で用いた他のセラミックスに比べ熱膨張係数が比較的大きいことから、金属系素材との界面に発生する熱応力も小さいと考えられる。以上のことから、分散相として Al₂O₃ を用い MA により均一分散させることで、セラミックス分散 TiAl 基複合材料が作製でき、さらにこの材料は MA により作製した TiAl 単相組織よりも優れた高温特性を示すことがわかった。

4 結 論

MA および HIP 法を用いたセラミックス分散 TiAl 基複合材料の作製を目的に、Ti、Al 粉末に分散相形成のための各種セラミックス粉末(SiC、Si₃N₄ および Al₂O₃) を混合し、その MA 後の粉末性状や焼結組織について比較検討し、以下の結論を得た。

(1)ミリング粉末の粒径は原料セラミックスの含有量と粒径およびミリング時間に依存する。一方、粉末組織は主としてミリング時間に依存しており、ミリング時間 180ks 以上でセラミックス相と非晶質相の複合組織となる。

(2)SiC および Si₃N₄ 混合粉末は HIP 焼結時に Ti およ

び Al との反応によりマトリックスとなる TiAl 相は形成されない。一方、Al₂O₃ 混合粉末ではセラミックス/TiAl 複合組織の焼結体が作製でき、その高温硬度は TiAl 単相組織に比べ高い値を示した。

謝 辞

本研究の実施に関し、通産省工技院東北工業技術研究所の橋本 等博士からご指導、ご助言いただきましたことに対し深謝致します。

文 献

- 1) 松田謙治, 錦織貞郎, 中川幸也: 軽金属, **44**, 601 (1994).
- 2) 橋本敬三: 軽金属, **44**, 609(1994).
- 3) 新宮秀夫: 工業材料, **40**, 18(1992.6).
- 4) 坂本 昭: 金属, **62**, 48(1992. 4).
- 5) J. M.PanchalandT.Vela: AdvancesinPowder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, **33**, 59(1989).
- 6) 鎌田政智, 高木節雄, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, **39**, 830(1992).
- 7) 落合鍾一, 土肥義治, 小島 陽, 村上 雄, 宗宮重行: 粉体および粉末冶金, **41**, 170(1994).
- 8) 吉田敏裕, 鎌田公一: 岩手県工業技術センター研究報告, **1**, 61(1995).
- 9) 小泉光恵, 西原正夫: 等方加圧技術(日刊工業新聞社), 89(1988).
- 10) 坂本 昭: 金属, **62**, 48(1995).