

## MA法を用いたTiAl基複合材料の作製

吉田 敏裕\*、鎌田 公一\*\*

メカニカルアロイング (MA) 法及び熱間等方圧加圧 (HIP) 法により、Ti-Al-黒鉛混合粉末あるいはTi-Al-TiC混合粉末からセラミックス分散TiAl基複合材料を試作した。その結果、各混合粉末がMAによって非晶質化すること、これら非晶質粉末のHIP焼結体はいずれも分散相:  $Ti_2AlC$ とマトリックス: TiAlから構成される複合体であり、黒鉛混合粉末を原料とした方がより微細な組織を呈することが分かった。

キーワード: メカニカルアロイング、熱間等方圧加圧、非晶質粉末、TiAl基複合材料

## Processing of TiAl-based Composites by Mechanical Alloying

YOSHIDA Toshihiro, KAMADA Koichi

TiAl-based composites dispersed ceramics particles were experimentally produced from mixed powder of titanium, aluminum and graphite or TiC using MA and HIP methods. Both mixed powder was made into amorphous powder by MA, and was sintered complex composed of matrix (TiAl) and dispersion phase ( $Ti_2AlC$ ) by HIP. However, in case of graphite mixed powder, the microstructure of the complex was fine in comparison with case of TiC mixed powder.

key words : mechanical alloying, HIP, amorphous powder, TiAl-based composite

### 1 結 言

高温下で高比強度を有するTiAl金属間化合物は自動車、航空機のエンジン部材あるいは宇宙往還機の機体構造部材など次期耐熱構造用材料として期待されているが、実用化にあたっては高温強度の向上が必要であることから耐熱性に優れたセラミックスとの複合化技術が検討されている<sup>1)~4)</sup>。筆者らもMA法<sup>5)</sup>(異種粉末をボールミルで超微細混合、化合させる)で合成した粉末を焼結固化するといったプロセスによる、TiAl基材料組織の微細均質化、複合化技術を検討しており<sup>6), 7)</sup>、これまでに、MAによる合成粉末の非晶質化が焼結組織の微細均質化するかわち高温特性の向上に有効であること、Ti粉末、Al粉末、黒鉛粉末からTi-Al-C系非晶質粉末が合成できその焼結体(真空焼結による)が炭化物系セラミックス/TiAl複合組織となることを明らかにしてきた。

本報では、原料粉末種の複合組織への影響を確認するため、同組成のTi、Al、黒鉛混合粉末とTi、Al、TiC混合

粉末からMA及びHIP法<sup>8)</sup>により焼結体を作製し、MAでのミリング粉末性状や焼結組織について比較検討した結果を報告する。

### 2 実験方法

Ti粉末(99.9%、 $-45\mu m$ )、Al粉末(99.9%、 $-75\mu m$ )、黒鉛粉末(98%、 $3\mu m$ )及びTiC粉末( $0.9\mu m$ )からTi-49at%Al-1at%C、Ti-45at%Al-5at%C、Ti-37.5at%Al-12.5at%C(以下各々1%、5%、12.5%と記す)のTi、Al、黒鉛混合粉末とTi、Al、TiC混合粉末を作り、振動ボールミル装置でミリング処理した。ミリング容器は内径54mm、深さ40mmの円筒(SUS304製、水冷式)で、この中に混合粉末と直径9.5mmボール(SUS304製)を充填し容器内部をアルゴン雰囲気置換後ミリングを行った。容器への混合充填量は3.5g、ボール充填率は60%とした。所定時間ミリングした後に粉末を回収し、走査型電子顕微鏡(SEM)による粉末形状の観察及びX線回折による組

\* 化学部

\*\* 金属材料部

織の同定を行った。(黒鉛混合粉末のミリング粉末については既に調査、報告済みであるため<sup>7)</sup>、今回はTiC混合粉末についてのみ調査した。)次に、回収した粉末を直径12mm、高さ10mmに金型成形後、HIP法により温度1273~1473K、圧力147MPa、保持時間3.6ksで焼結し、X線回折による焼結組織の同定、光学顕微鏡によるマイクロ組織観察ならびに微小ピッカース硬度計による硬さ測定を行った。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 ミリング粉末性状

図1にTiC混合粉末のミリング時間180ks及び360ksにおけるSEM像を示す。5%C混合粉末はミリング180ksで粒径は約50 $\mu$ mであり360ksになると20~40 $\mu$ mとやや小さくなっている。一方12.5%混合粉末でもミリング時間180ksより360ksの粒径が小さく10 $\mu$ m以下の微細粉が多く見られ、いずれも5%C混合粉末のミリング粉末より小さい傾向にある。なお、どちらの混合粉末においてもミリング時間が180ksより短い場合、粉末は容器及びボール表面にコーティングされた状態となり回収できなかった。

図2にTiC混合粉末の各ミリング時間におけるX線回折パターンを示す。TiC混合粉末の炭素濃度やミリング時間に依らず、いずれもブロードなバックグラウンド上にTiCの回折ピークが現れたパターンとなっておりTi、AlおよびTiAlなどのピークは見られない。よって、各ミリング粉末は、TiC相とほぼ非晶質状態(あるいは超微細結晶粒)のTi-Al相との複合組織になっていると推定できる。また、TiCの回折ピーク強度(対バックグラウンド)に着目すると、炭素濃度が高い(TiC含有量が多い)12.5%C混合粉末の方が大きく、さらにミリング時間に伴う強度変化がほとんど無いことから、混合粉末中のTiCはミリングにより分解あるいは微細化し難いことが分かる。

以前行った黒鉛混合粉末の調査では<sup>7)</sup>、ミリング粉末の粒径は混合粉末の炭素濃度が高い(黒鉛含有量が多い)程小さくなる傾向がみられ、これについては黒鉛粉末が多い程ミリング粉末が硬化し(微細化した黒鉛粉末の分散あるいは固溶強化による)脆くなるためと考察した。今回のTiC混合粉末でも炭素濃度の高い方がミリング粉末粒径は小さくなっており、これもTiC粉末の分散量の差による結果と考えられる。実際、ミリング粉末の硬度を測定してみると、ミリング時間360ksで5%C粉末が660Hv、12.5%Cでは716Hvとなり、前記考察を裏付ける結果である。また、TiとAlの混合粉末に比べ黒

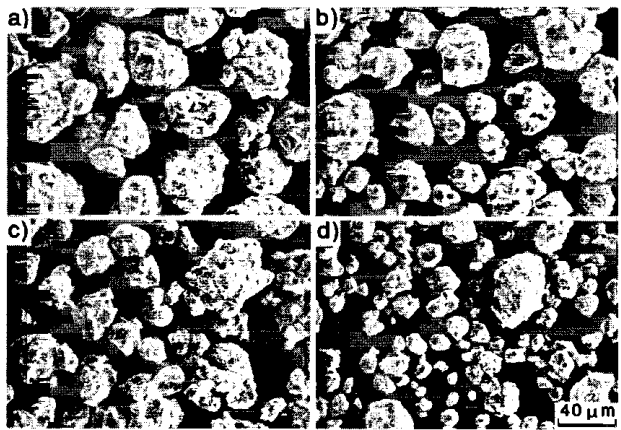


図1 TiC混合粉末のミリング後における形状

- a) 5%C混合粉末、ミリング時間：180ks
- b) 5%C混合粉末、ミリング時間：360ks
- c) 12.5%C混合粉末、ミリング時間：180ks
- d) 12.5%C混合粉末、ミリング時間：360ks

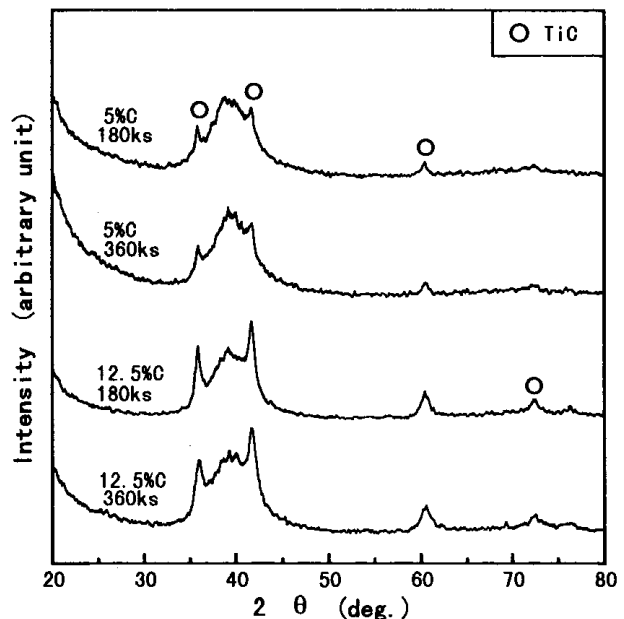


図2 TiC混合粉末のミリング後におけるX線回折パターン

鉛混合粉ではより短時間のミリング(180ks)で非晶質粉末が合成されることを確認しており、図2で示した通りTiC混合粉末の場合でも180ksのミリングでTiC相/Ti-Al系非晶質相複合粉末が合成されることから、TiC及び黒鉛粉末にはミリング粉末の非晶質化を促進させる作用があると言える。このメカニズムは明らかではないが、これら粉末の分散に伴うミリング粉末物性の変化あるいは格子欠陥の蓄積が関与していると推察する。

#### 3-2 焼結組織

5%C黒鉛混合粉末及びTiC混合粉末を360ksミリングした後、HIP法（1473K、147MPa）で焼結した試料のX線回折パターンを図3に示す。両試料のパターンにはともにTiAlとTi<sub>2</sub>AlCの回折ピークのみが認められる。1%Cと12.5%Cの混合粉末についても同じ条件で焼結体を作製し調べたところ、5%Cの場合と同じくいずれのパターン

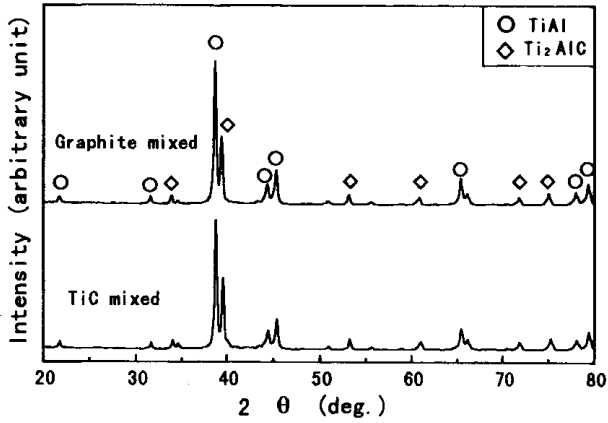


図3 5%C混合粉末から作製したHIP焼結体のX線回折パターン（ミリング時間：360ks）

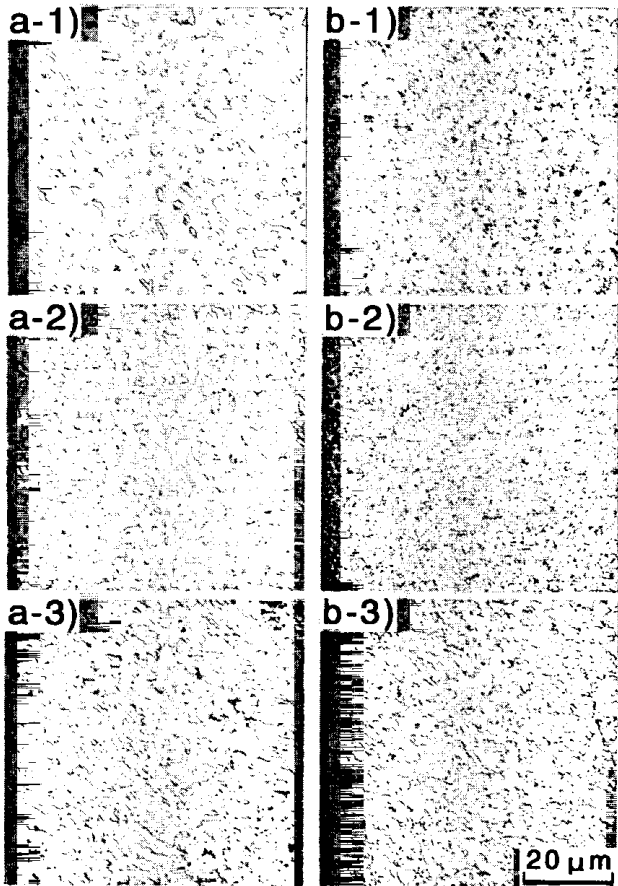


図4 各HIP焼結体のマイクロ組織  
 a-1) 1%-TiC    b-1) 1%-黒鉛  
 a-2) 5%-TiC    b-2) 5%-黒鉛  
 a-3) 12.5%-TiC    b-3) 12.5%-黒鉛

にもTiAlとTi<sub>2</sub>AlCの回折ピークしか確認できず Ti<sub>3</sub>AlやTiCなどのピークは見られなかった。また、炭素濃度が高くなるほどTi<sub>2</sub>AlCのピーク強度比は大きくなっていった。これらの結果より、今回作製した各混合粉末の焼結体はすべて炭化物系セラミックスTi<sub>2</sub>AlCとTiAlの2相のみから構成される複合体であることが分かった。

図4に各焼結体のマイクロ組織を示す。TiC混合粉末の焼結組織は明確な2相組織となっている。1%Cにおいてはマトリックス中に数μmの粒子が分散した組織を呈しているが、X線回折の結果よりマトリックスはTiAl、分散粒子はTi<sub>2</sub>AlCと考えられる。このTi<sub>2</sub>AlC粒子は炭素濃度とともに増加し5%Cでは結合、成長し、さらに12.5%Cになるとネットワークを形成している。一方黒鉛混合粉末の焼結組織は非常に微細であり、1%C及び5%Cではサブμmオーダーとなっている。これらより、TiCに比べ層状構造の黒鉛はミリングで十分微細化、分散し、焼結時にTi<sub>2</sub>AlCがより均一かつ微細に析出すること、つまり分散相を形成する原料粉末の粒径や機械的特性が、焼結組織ひいては物性に影響を及ぼすものと考えられる。

図5に各焼結体の常温硬度測定結果を示す。いずれの混合粉末の場合も炭素濃度の増加とともに焼結体は硬くなり、相対的に黒鉛混合粉末の方が硬い傾向にある。すなわち、Ti<sub>2</sub>AlC相が大量かつ微細に分散する程硬度は高くなる事が分かる。また、Ti<sub>2</sub>AlC相の体積比率が最も高い（計算上では約50%）12.5%C混合粉末の焼結体硬度は650Hv程度であることから、Ti<sub>2</sub>AlC単体はセラミックスとしては非常に軟質であり、TiAl材料の分散強化への寄与は小さいと予想される。

本検討当初は、焼結時に硬質のTiCが析出あるいは残存することを期待していたが、実際はTi<sub>2</sub>AlCのみが析出する結果となった。間違って、Ti粉末、Al粉末、黒鉛粉

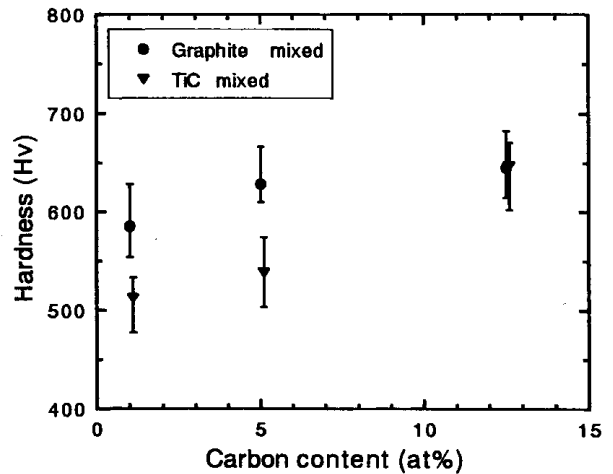


図5 混合粉末炭素濃度とHIP焼結体硬度の関係（試験荷重：0.98N）

末の混合粉末から自己燃焼法による複合材料の作製を試みているがやはり同様な結果を得ており<sup>4)</sup>、TiCより熱的に安定(生成熱が大きい)であろうTi<sub>2</sub>AlCがTi-Al燃焼反応時の激しい発熱で生成したと考察している。MA及びHIP法による複合材料作製プロセスにおいて、炭化物生成に関与する主な熱源はHIP焼結時の非晶質粉末の結晶化に伴う発熱及び炉熱である。そこで、これらの熱を低減した場合、すなわちTiAl結晶質粉末とTiC粉末の混合粉末(ミリングはしない)及び黒鉛混合粉末(ミリング時間360ksの非晶質粉末)を低温(1273K)でHIP焼結した場合にTiCが析出するかどうか確認してみた。図6に両試料のX線回折パターンを示すが、いずれにもTiCの回折ピークは認められず図3で示した焼結温度1473Kの場合と同様なパターンである。これらの結果より、Ti-Al-C系混合粉末の焼結時には、粉末の種類や性状及び焼結条件に依らず炭化物としてTi<sub>2</sub>AlCが析出し易く、粉末原料からTiC/TiAl複合材料は作製できないと考えられる。

#### 4 結 語

MA法及びHIP法を用いた炭化物系セラミックス分散TiAl基複合材料の作製技術に関し、原料粉末種の複合組織への影響を確認するため、Ti-Al-黒鉛混合粉末及びTi-Al-TiC混合粉末のMA後の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)MAすなわちボールミリングにより、黒鉛混合粉末からTi-Al-C系非晶質粉末、TiC混合粉末からはTiC相と非晶質相の複合粉末が合成され、黒鉛及びTiCにはミリング粉末の非晶質化を促進させる作用がある。

(2)ミリング粉末のHIP焼結体はいずれの混合粉末の場合も分散相Ti<sub>2</sub>AlCとマトリックスTiAlの2相から構成される複合体であるが、黒鉛混合粉末の方が微細な組織であり常温硬度も高い。この差はミリング粉末中のTiCと黒鉛の分散状態、つまり分散相を形成する原料粉末の粒径や機械的特性の違いによるものと考えられる。

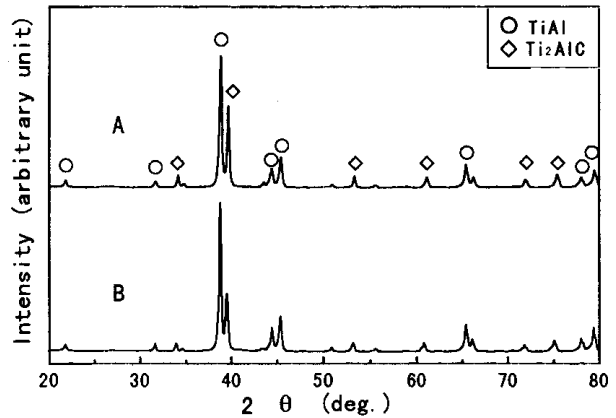


図6 1273KHIP焼結体のX線回折パターン

- A) 5%C-TiAl-TiC混合粉末(ミリング無し)
- B) 5%C-黒鉛混合粉末(360ksミリング)

(3)Ti-Al-C系混合粉末の焼結時には、粉末の種類や性状及び焼結条件に依らず炭化物としてTiCよりTi<sub>2</sub>AlCが優先的に析出する。

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氏からご助言いただいたことを記し、謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 坂本 昭：金属、62,48(1995)
- 2) J.M.Panchal and T.Vela：Metal Powder Industries Federation, 2,497(1990)
- 3) 鎌田政智、高木節雄、徳永洋一：粉体および粉末冶金、39,830(1992)
- 4) 間瀬 博、津田 大、中山 豊：粉体および粉末冶金、39,468(1992)
- 5) 時実正治：工業材料、40,54(1992)
- 6) 吉田敏裕、鎌田公一：岩手工技セ研報、1,61(1995)
- 7) 吉田敏裕、鎌田公一：岩手工技セ研報、2,69(1995)
- 8) 小泉、西原：等方加圧技術、日刊工業新聞社(1988)