

## MA 処理したTi-Al-セラミックス混合粉末の特性

吉田 敏裕\*、鎌田 公一\*\*

メカニカルアロイング (MA) を用いたセラミックス分散TiAl基耐熱材料の製造技術を構築するため、Ti、Al及び各種セラミックス (SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の混合粉末を振動型ボールミル装置でMAし、得られた合成粉末の形状、組織あるいは焼結組織などを確認した。いずれの混合粉末からも、ミリング時間180ks以上でセラミックス相/非晶質相複合組織の粉末が合成された。また、これら合成粉末中のSiC及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は焼結時にTiあるいはAlと反応するが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は安定でありAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl複合組織の焼結体となることが分かった。

キーワード：メカニカルアロイング、TiAl基複合材料、セラミックス、非晶質

## Properties of MA Powder Synthesized from Ti-Al-Ceramics Mixed Powder

YOSHIDA Toshihiro and KAMADA Koichi

The synthesis of TiAl-based ceramics dispersed powder during mechanical alloying (MA) of 3 kind of mixed powder of Ti, Al and ceramics (SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by using a tumbling ball mill is studied. When the milling time is 180ks over, all mixed powders make a formation of ceramics / amorphous complex. However, this SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles in MA react with Ti or Al during sintering using HIP method. In the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the sintered microstructure makes a formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiAl composite, because the reactivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Ti and Al is lower in comparison with other ceramics.

key words : mechanical alloying, TiAl-based composite, ceramics, amorphous

### 1 緒 言

多くの産業分野においてより高性能 (高比強度、耐熱性、耐食性など) の素材が求められている状況下、この要求特性を満たす新素材として金属間化合物あるいはセラミックスと金属間化合物の複合材料が注目されており<sup>1)~3)</sup>、これら材料の一製造技術としてメカニカルアロイング (MA)<sup>4)</sup> で合成した粉末を焼結固化するという手法が検討されている<sup>5)</sup>。MAとは異種粉末を高エネルギーミルで混合・化合する技術であり、ミルの条件により合成粉末あるいはその焼結体のマイクロ組織を制御できる可能性があることから、微細均質な組織を必要とする複合材料などの粉末製造技術として有効と考えられる。著者らもこの微細組織制御に有効とされているMA及び

粉末冶金技術に着目し、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べく、これまでに Ti-Al-黒鉛混合粉末と Ti-Al-TiC 混合粉末を原料とした場合について種々検討を行ってきた<sup>6)~8)</sup>。

今回は、一般的な構造用セラミックスであり金属系複合材料の分散材としても利用されている炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含んだ各混合粉末をMAし、これら合成粉末の性状とミリング条件との関係及び焼結組織などを確認したので報告する。

### 2 実験方法

原料にはTi粉末 (99.9%、-45 μm)、Al粉末 (99.9%、-100 μm)、SiC粉末 (0.6 μm)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末 (-10 μm)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\* 化学部

\*\* 金属材料部

粉末(0.9, 13  $\mu\text{m}$ )を用い、これらを調合してTi-Al-各セラミックス(2~25vol%)混合粉末とした後ミリングに供した。ミリング処理は、ミリング容器(SUS304製、内径54mm、深さ40mm)に混合粉末3.5gとミリングボール(SUS304製、直径9.5mm)60個を入れ容器内部をアルゴン置換し、振動ボールミル装置で所定時間ミリングした。得られた合成粉末については、走査型電子顕微鏡(SEM)による粉末形状の観察及びX線回折による組織の同定ならびに微小ビッカース硬度計による硬さ測定を行った。次に、回収した25vol%セラミックス混合粉末を直径12mm、高さ10mmに金型成形後、熱間等方圧加圧法(HIP)により温度1473K、圧力147MPa、保持時間3.6ksで加圧焼結し、X線回折による焼結組織の同定を行った。

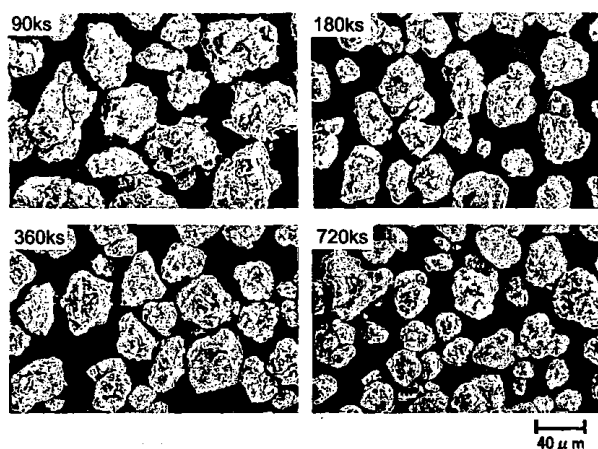


図1 SiC混合粉末のミリング後における形状

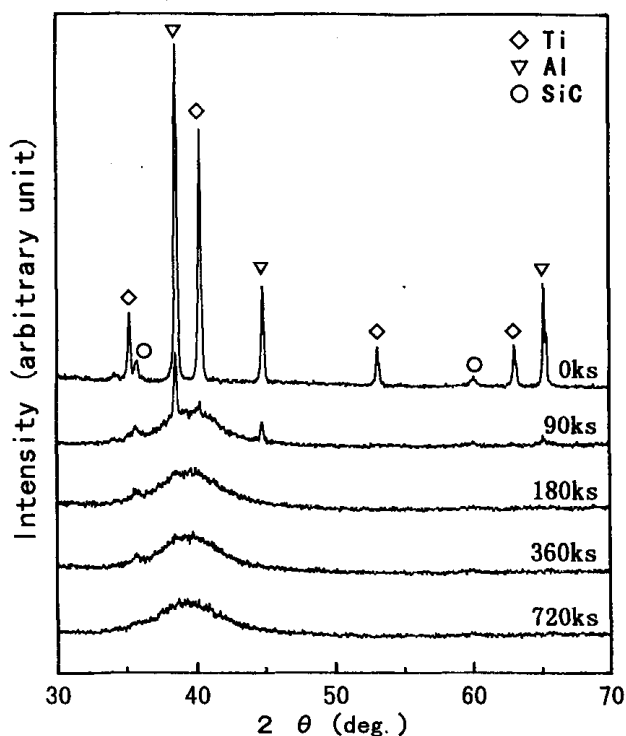


図2 SiC混合粉末のミリング後におけるX線回折パターン

### 3 結果及び考察

#### 3-1 合成粉末の形状及び組織

図1に10%SiC混合粉末のミリング時間90、180、360及び720ksにおけるSEM像を示す。ミリング90ksの粉末回収率(原料混合粉末に対する回収できた粉末の重量割合)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ていたためである。回収した粉末は粒径30~80  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ 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、各合成粉末のX線回折パターンを図2に示すが、原料であるTiとAlの回折ピークはミリング時間180ks以降でほぼ消滅しブロードなバックグラウンドにSiCのピークが現るパターンとなり、720ksではSiCのピークも不明瞭になっている。つまり、ミリング時間180ks以降でSiC相とTi-Al系非晶質相から成る複合組織となり、720ksでは非晶質単相に近い組織であると考えられる。一方この合成粉末の形状及び組織の変化傾向はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>混合粉末及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末の場合でも同様であった。図3に10%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>混合粉末及び10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末のミリング時間360ksにおけるX線回折結果を示す。TiとAlのピークは確認できず、また、各セラミックスのピークも非常に弱いことから、各セラミックス混合粉末からMAにより比較的容易に非晶質粉末を合成できることが分かる。なお、非晶質粉末の焼結体は以前の検討で大きい高温硬度を示したことから<sup>6)</sup>、これら合成粉末は耐熱材料の原料として有効と推察する。

図4に2%、10%及び25%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>混合粉末のミリング時間360ksにおけるSEM像を示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>含有量が

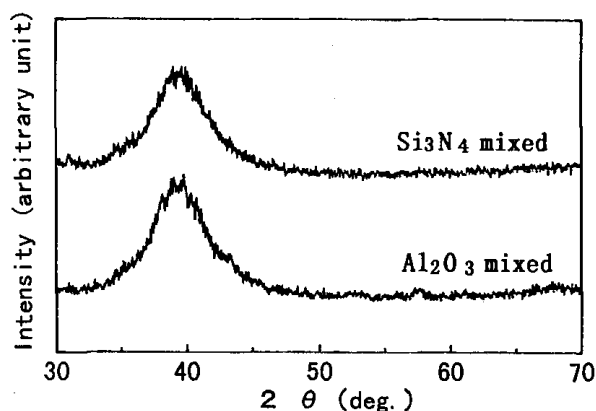


図3 10%セラミックス混合粉末のミリング時間360ksにおけるX線回折パターン

多くなる程合成粉末の粒径は小さくなる。また、表 1 はミリング時間 360ks の各混合粉末を篩い分けし、粒径 45 μm 以下の重量割合を調べた結果だが、いずれのセラミックス混合粉末もセラミックス含有量の増加に伴い微細粒が増える傾向にある。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。表 2 に各合成粉末の硬度(試験荷重: 0.25N)を示すが、セラミックス含有量が多い程硬くなっており延性低下によって微細化し易い事が分かる。

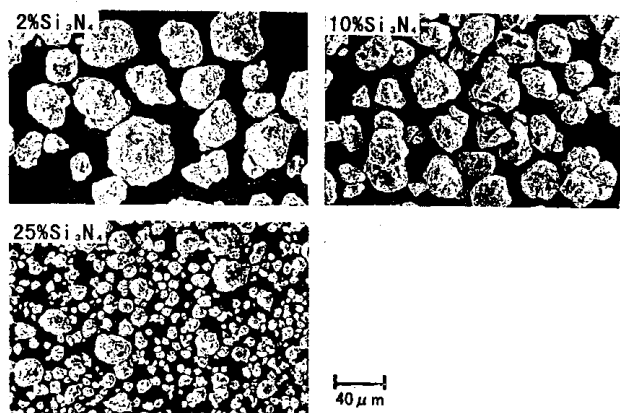


図 4 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>混合粉末の形状(ミリング時間: 360ks)

表 1 各混合粉末の粒径 45 μm 以下の重量割合 (ミリング時間 360ks)

	(wt%)		
セラミックス含有量	5vol%	10vol%	25vol%
SiC 混合粉末	50	76	96
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 混合粉末	53	82	96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合粉末	54	92	97

表 2 各混合粉末の常温硬度(ミリング時間: 360ks)

	(Hv)		
セラミックス含有量	5vol%	10vol%	25vol%
SiC 混合粉末	591	607	720
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 混合粉末	553	647	691
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合粉末	578	610	664

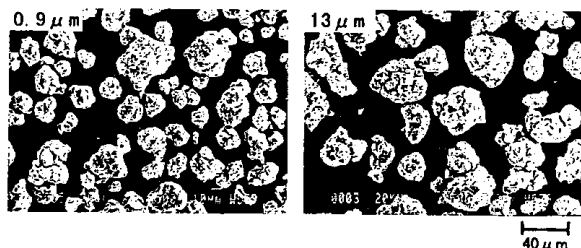


図 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末の形状(ミリング時間: 360ks)

図 5 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均粒径 (累積重量百分率 50% の粒径) が 0.9 μm と 13 μm の 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末のミリング時間 360ks における SEM 像を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径の大きい方が合成粉末粒径も大き目であるが、これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径が大きいとミリング時の分散効果が小さいと考える。また、ミリング時間の増加により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が微細化あるいは分解するに従い、粒径は小さくなっていくものと推察する。なお、X線回折パターンには明瞭な違いは認められなかった。

以上の結果より、Ti-Al-セラミックス混合粉末を MA することにより、耐熱材料に適するセラミックス相/非晶質相複合組織の粉末を合成でき、合成粉末の形状は原料セラミックスの含有量と粒径及びミリング時間に、組織は主としてミリング時間に依存することが分かった。

### 3-2 焼結組織

各混合粉末から作製した焼結体の X線回折パターンを図 6 に示す。回折ピークからこれらの組織を同定すると、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 混合の場合には AlN/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl<sub>3</sub> 組織、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合の場合には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl 組織、SiC 混合の場合にはピークの帰属が困難ではっきりしないが Ti-Si-C 系及び Al-Ti 系化合物相から成る組織と思われる。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 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は TiAl 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分かった。また、SiC については、SiC 繊維と TiAl の複合化を検討した事例において接合

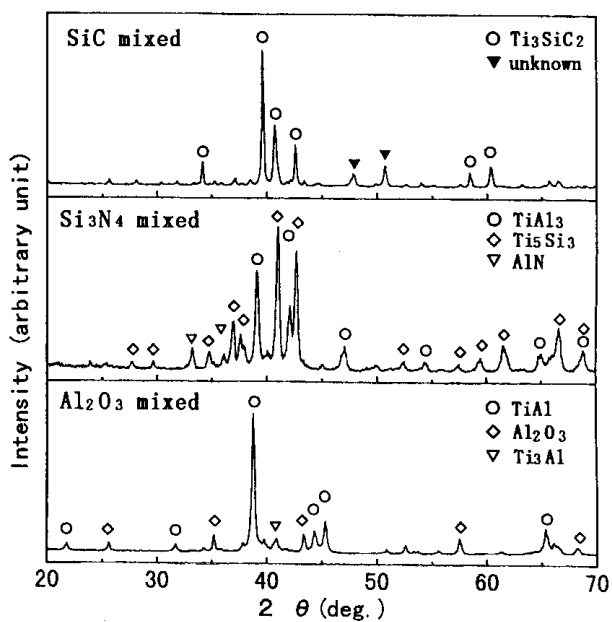


図 6 25%セラミックス混合粉末から作製したHIP 焼結体の X線回折パターン (焼結温度: 1473K)

界面に珪化物や炭化物の反応層が形成されポイドも発生することが報告されており<sup>2)</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ についても焼結組織である $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{TiAl}_3$ は耐高温酸化性には優れるが強度の小さい化合物であることが知られている。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ においては $\text{TiAl}$ 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。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は熱膨張係数が比較的大きい( $\text{SiC}$ の約2倍)ため金属系素材との界面に発生する熱応力が小さいと考えられることより、今後は $\text{Ti-Al-Al}_2\text{O}_3$ 混合粉末のミリング条件及び焼結条件についてさらに細かく検討し、適正化を図っていきたい。

#### 4 結 語

Ti、Al及びセラミックス( $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の混合粉末をMA後、合成粉末の性状及びHIP後の焼結組織を確認した。その結果、以下の知見を得た。

(1)合成粉末の形状(大きさ)は原料セラミックスの含有量と粒径及びミリング時間、組織は主としてミリング時間に依存しており、セラミックスの種類によらず、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)合成粉末中の $\text{SiC}$ 及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ はHIP焼結時にTiやAlと反応する為に $\text{TiAl}$ 相は形成されないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は安定でありTi-Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合粉末からは本研究の目標であるセラミックス/ $\text{TiAl}$ 複合組織の焼結体が作製できる。

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) 間瀬 博, 津田 大, 中山 豊: 粉体および粉末冶金, **39**, 468(1992)
- 2) 坂本 昭: 金属, **62**, 48(1995)
- 3) 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦: 粉体および粉末冶金, **43**, 433(1996)
- 4) 時実正治: 工業材料, **40**, 54(1992)
- 5) 鎌田政智, 高木節雄, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, **39**, 830(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) 吉田敏裕, 鎌田公一: 岩手工技セ研報, **3**, 89(1996)