

TiAl PREP 粉末焼結体の超塑性変形と酸素含有量の効果

磯西和夫*

1. 緒言

従来から使用されている種々の合金が達成し得なかった特異な性質を金属間化合物は有しており、中でも、高温耐熱材料として比強度の高いTi-Al系の金属間化合物、特にTi-richの(TiAl(γ)とTi₃Al(α_2))とのラメラ組織を示す)が注目をあびている⁽¹⁾⁽²⁾。しかしTiAlは室温延性が劣り、引張試験において数%の伸びしか示さず⁽³⁾加工面で実用化への障害となっている。したがって、このような合金においては高温化での塑性加工が重要な手段となる。

TiAlの延性に大きな影響を及ぼす材料の内的因子として、合金組成、組織(Morphology)、固溶酸素量などが挙げられる。本合金は極めて活性であるため合金中の酸素量の制御が重要であり、酸素固溶量の増大に伴い、室温延性は大きく低下することが知られている。したがって、これらの金属間化合物の成形法として恒温鍛造が有望視されている。しかし、溶製材は偏析が著しく、結晶粒径が粗大なことから動的再結晶により結晶粒が微細化するまで高い応力を必要とする。これに対して、粉末冶金法による素材は結晶粒径がはるかに微細であることから、恒温鍛造中の応力はより低くなり、さらには超塑性変形を示すことも可能である。

TiAl粉末は、Ti溶解用の設備を用いたガスアトマイズ法、プラズマ回転電極法(PREP)燃焼合成法(SHS)で主に製造されている。本研究においては、製造効率が悪いが、既存の粉末製造法では最も清浄な球形金属粉末が得られる

PREP法を用いて所定の合金粉末の作成を行った。製造したPREP粉末をHIP処理した焼結体を恒温鍛造し、さらに微細な($\gamma + \alpha_2$)等軸組織とした材料の高温変形特性について、特に超塑性変形挙動に注目して検討した。さらに、PREP粉末の純度は製造に用いた素材の化学組成に大きく依存する(ほとんど同一の化学組成の粉末が得られる)⁽⁴⁾ことから、酸素量の異なる素材を用いて含有酸素量をコントロールしたPREP粉末を作成し、酸素含有量の機械的性質に及ぼす影響について検討した。

2. TiAl粉末のPREP法の作成

PREP法は精密加工した被溶解材を高速回転させ、その一端をプラズマで溶解することにより熔融金属の小滴を飛散かつ凝固させる方法である。被溶解材を陽極として、高電流を供給しつつ10000rpmを越える一定速度の回転を与える。この時、溶解中のプラズマ電流を一定に保ち、さらに、電極の溶解に伴って増大するプラズマ電圧を一定値に保つために自動制御によりプラズマトーチを前進させて、溶解速度、すなわち粉末の製造速度を一定とする。その結果、粒度のそろったほぼ真球状の粉末が得られる。PREP法の特徴として、被溶解材の電極の端面の縁から遠心力により振り飛ばされる時、溶解条件が適切ならば、飛び出した一つの液滴(一次粒子)の直後に数分の一の直径の二次粒子が必ず一つ生成する⁽⁵⁾。

図1に研究に用いたPREP装置の概略図を示す。He雰囲気中でHeプラズマを用いた。溶融し飛散した溶液は

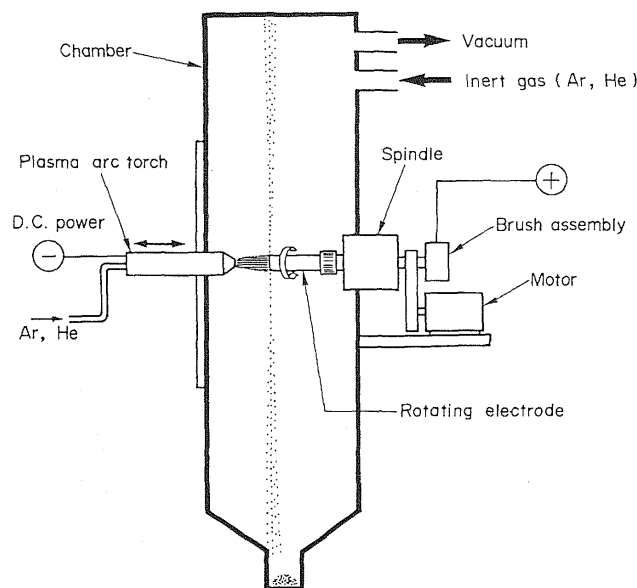


図1 PREP装置の概略

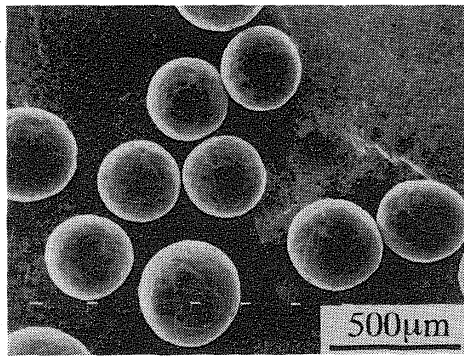


図2 Ti-50mol % Al PREP 粉末

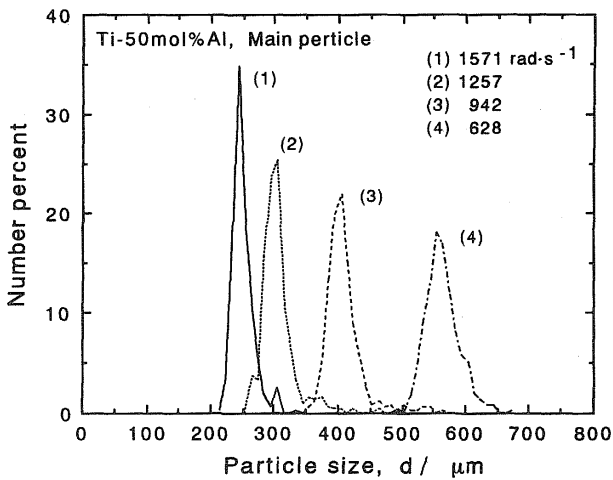


図3 PREP 法により作製した Ti-50mol % Al 粉末の一次粒子の粒度分布の回転速度による変化

He 中を飛行中に凝固する。すなわち、被溶解材は耐火物等に全く触れずに溶解、凝固することになる。代表例として、作成した Ti-50mol % Al 組成の PREP 粉末を図2に示す。直径30mmの電極を用いて種々の回転速度で作成した粉末の一次粒子の粒度分布を図3に示す。他の粉末製造装置ではなし得ない極めて狭い粒度分布の球形粉末が得られる。この特徴は、HIP 法などの加圧焼結法により固化成形する際に、カプセルに一樣に粉末を充填できる。また、粉末の径に依存する冷却速度によって異なる粉末の組織もほぼ一樣とすることができる。したがって、焼結体の場合による組織の違いとその結果としての機械的性質の不連続もなくなると予想される。

3. Ti-47および50mol %Al PREP粉末焼結体の恒温鍛造と超塑性変形

まず、Ti-47mol % Al 組成と Ti-50mol % Al 組成の焼結体を用いて、Al 量の変化と超塑性変形挙動の関連を恒温鍛造の効果を含めて検討した。HIP 材は溶製材と比較して微細組織を有しているが、ラメラ粒と単相粒からなることから、等軸微細な2相混合組織とするために恒温鍛造を施した⁽⁶⁾。PREP 粉末と粉末製造に用いた素材の化学組成を表1に示す。前述のように PREP 前後でほとんど組成の変動がなく、むしろO量の減少が認められる。得られたPREP粉末をTi製のカプセルに真空封入し、1423K-176Mpa-10.8ksでHIP処理した。このHIP材からφ12、ℓ22の形状の円柱状の試験片を切り出し恒温鍛造に用いた。Ar雰囲気中で1223Kにおいて、初期ひずみ速度 $3.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で圧下率最大78%まで恒温鍛造した。

表1 PREP 粉末と粉末製造に用いた素材の化学組成 (mass %)

(a) Ti-50mol%Al

	Al	O	N	Fe	Si	Ti
Electrode	35.90	0.370	0.041	0.02	0.02	bal.
Powder	35.37	0.274	0.022	0.02	0.06	bal.

(b) Ti-47mol%Al

	Al	O	N	Fe	Si	Ti
Electrode	33.70	0.446	0.019	0.02	0.02	bal.
Powder	33.67	0.387	0.016	0.02	0.07	bal.

恒温鍛造前と50および78%変形後の試験片の形状を図4に示す。このように大きな変形を与えても、試験片周囲には割れなどは全く認められず、良好な加工が行われた。その時の焼結体の応力-ひずみ線図を図5に示す。同図より、両組成ともピーク応力を示した後に軟化し定常変形する。

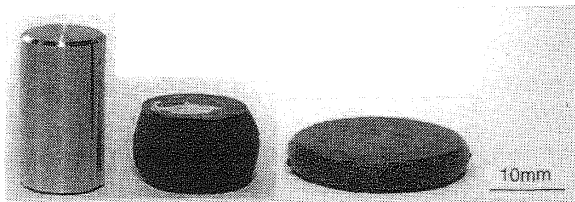


図4 恒温鍛造前後における試験片の形状の変化
(鍛造用試験片、50%変形、78%変形)

恒温鍛造前後の焼結体の組織変化は後に述べるが、この応力ひずみ線図と併せて、両組成の焼結体は恒温鍛造下での変形により動的再結晶し、ほぼ全面が等軸粒 ($\gamma + \alpha_2$ の2相混合組織) となる。

それぞれの組成の鍛造材から、5mm角、高さ7mmの試験片を加工し、圧縮荷重下で1223Kにおけるひずみ速度と流れ応力との関係を検討した(図6)。as-HIP材と50%恒温鍛造した焼結体のひずみ速度依存性指数(m値)と組成との関係を示す。同図より、HIP処理のままの焼結体は $m=0.15$ となり、超塑性変形を生じる基準となる0.3よりはるかに低い値しか得られなかったが、50%の圧下率まで恒温鍛造を施すことにより、0.37まで向上した。同一の50%の圧下率を与えた場合においても、 α_2 体積率の低いTi50mol%Alは0.3以下の0.28でしかなかった。

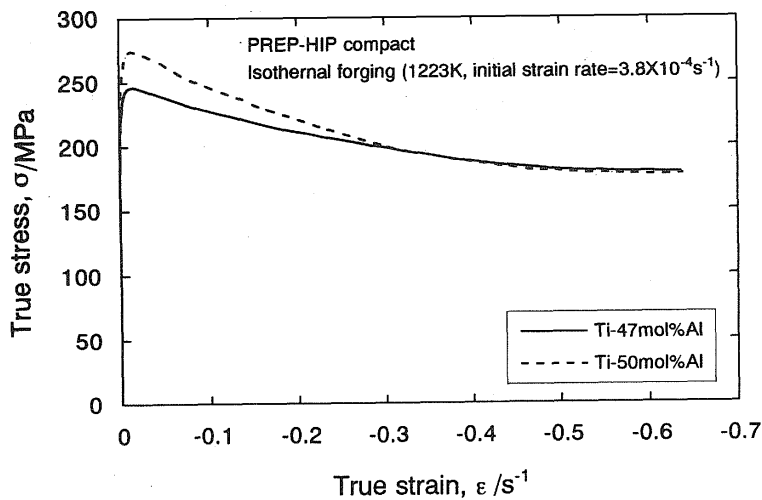


図5 恒温鍛造時の応力-ひずみ線図

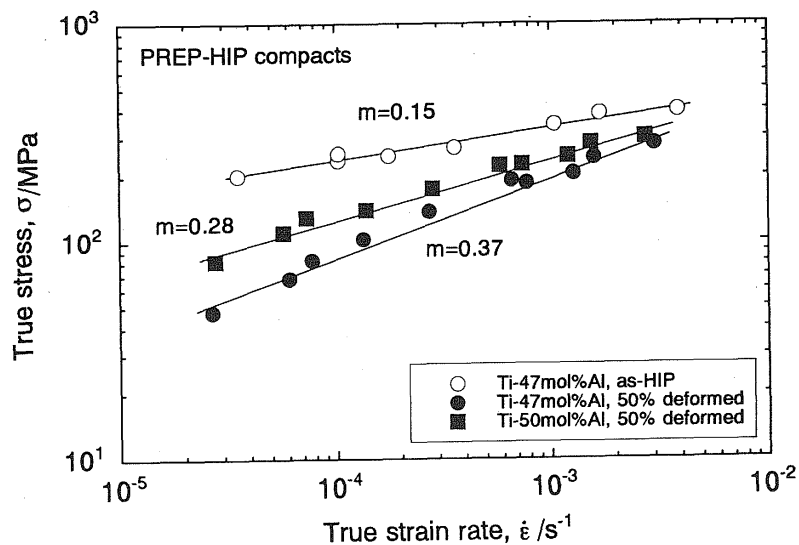


図6 50%恒温鍛造材の真応力-真ひずみ速度線図

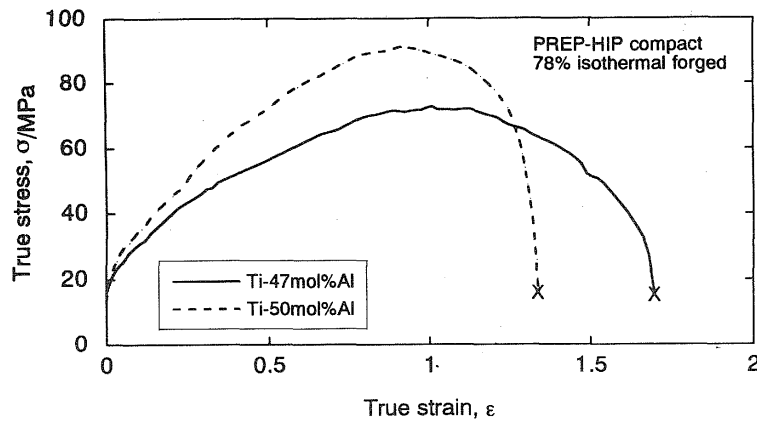


図7 恒温鍛造材の恒温引張試験における真応力-真ひずみ線図

また、78%恒温鍛造した材料から引張り試験片を作成し初期ひずみ速度 2.78×10^{-4} 、1223Kで引張り試験を行った結果を図7に示す。Ti-47mol%Al恒温鍛造材は50mol%Al材より低応力で良好な破断伸び446%を示した。

したがって以上のように、50%程度の変形量でも m 値の向上が認められること、すなわち、高い変形量を必要とせずに組織の微細化が容易に図れた。また、本研究で用いたPREP粉末焼結体は恒温鍛造を用いて組織調整することにより超塑性変形挙動を示すために必要な材料的特性（微細2相混合組織）を有するようになり、第2相である α_2 体積率の高いTi-47mol%Al材が良好な超塑性変形挙動を示した。

4. 超塑性変形に及ぼす酸素含有量の影響

前述のように、化学両論組成のTiAlよりも、TiリッチなTiAl金属間化合物の方が優れた超塑性変形挙動を示した。室温延性の向上と同様に2相化の効果である。したがって、Ti-47mol%Al組成のHIP材を用いて、超塑性変形挙動に対する酸素量の影響について検討した。

4.1 酸素含有量と組織との関連

酸素含有量の異なる3種のTi-47mol%Al合金（含有する酸素量により、高酸素材料から順にHO、MO、LOとする）を用いた。これらのPREP粉末の化学組成を表2に示す。平均粒径は約270nmである。X線回折から、PREP粉末の組織について以下のことが明らかになった。

粉末の組織は、粉末製造時の急冷凝固により α -Tiからの γ 相の生成が抑制され、準安定な α_2 相が大部分を占める。これらの粉末を1423K-176MPa-10.3ksの条件でHIP処理することにより、 $(\gamma + \alpha_2)$ 2相材が得られた。HO材を例にとると、等軸な γ 粒（平均粒径約5 μ m）とより粒径の大きなラメラ粒が認められた。

HIP材の形状は直径60mm、高さ100mmである。上記の焼結条件において、100%の相対密度の焼結体を得られたHIP材をそのままの形状で1223Kで前項と同様に78%まで恒温鍛造した。1273Kで真空ホットプレスした焼結体と合わせて、HO材の恒温鍛造前後の焼結体の光学顕微鏡組織を図8に透過電子顕微鏡写真を図9に示す。真空ホットプレスを用いて低温で加圧焼結した焼結体はHIP材より微細な結晶粒を示した。同図より恒温鍛造により組織が微細化された。また、HIP材には高い体積割合でラメラ組織が認められたが、高温鍛造を施しその圧下率が増加するにつれてラメラ組織の割合が減少し、78%変形した場合には等軸粒がほぼ全体をおおうようになる。HO、MO、LO材の恒温鍛造後の組織の走査電子顕微鏡写真（反射電子像）を図10に示す。HIP材を78%恒温鍛造した結果、大部分が γ と α_2 （明るいコントラストの部分）の等軸晶となった。3種の材料ともほぼ同一のAl量であるにもかかわらず、酸素含有量の増加に伴い α_2 相の体積割合が増加し、結果として結晶粒径は減少した。 α_2 相の体積割合はHO、MO、LO材それぞれ20%、14%、7%であった。

表2 酸素含有量の異なるPREP粉末の化学組成 (mass%)

Element	Al	O	N	H	Fe	Si	Ti
HO	33.7	0.387	0.016	0.0005	0.02	0.07	bal.
MO	33.3	0.133	0.0050	0.0009	0.033	0.013	bal.
LO	34.5	0.033	0.0028	0.0003	0.028	<0.005	bal.

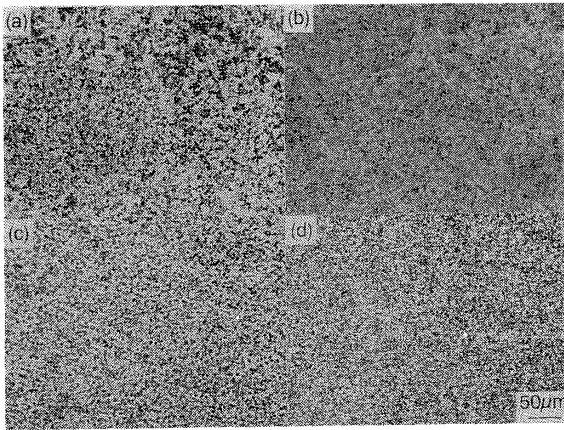


図8 HO材の恒温鍛造後の組織の変化(光学顕微鏡写真)
(a)HIP材、(b)真空ホットプレス材、
(c)50%恒温鍛造材、(d)78%恒温鍛造材

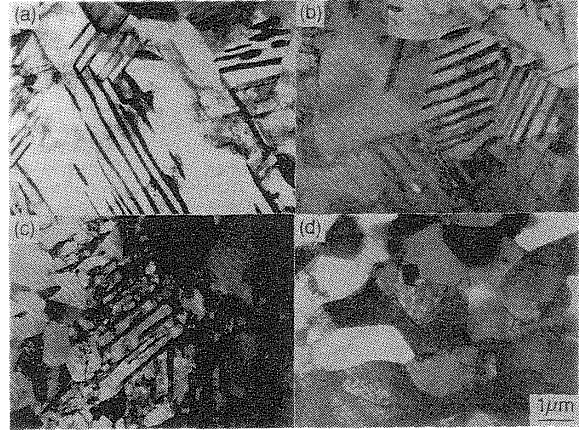


図9 HO材の恒温鍛造後の組織の変化(透過電子顕微鏡写真)
(a)HIP材、(b)真空ホットプレス材、
(c)50%恒温鍛造材、(d)78%恒温鍛造材

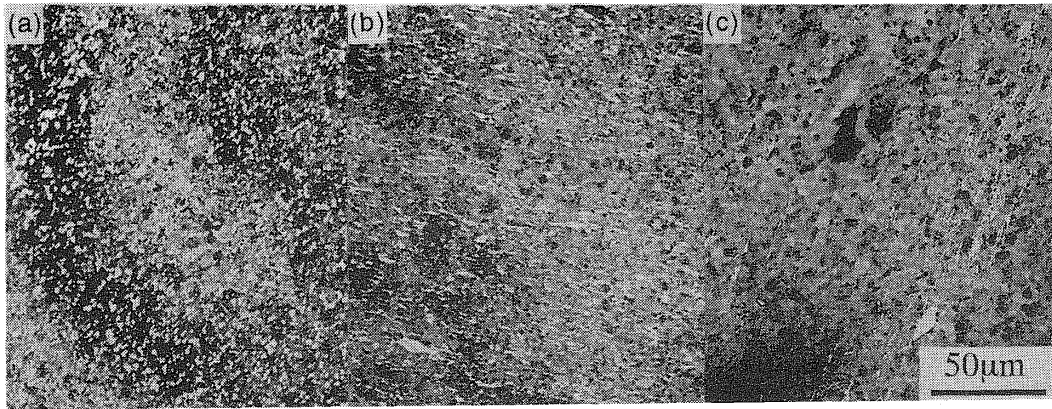


図10 HO材の恒温鍛造後の組織の変化(走査電子顕微鏡写真)(a)HO材、(b)MO材、(c)LO材

また、 γ 粒径はHO、MO、LO材でそれぞれについて2.1 μm 、2.9 μm 、5.5 μm を示した。本研究においては、本来Al量の少ないMO材が最も高い α_2 相の体積率を示すはずであるが、よりAlの多いHO材が最大の α_2 量を示している。また、その量はO含有量と相関関係を持っている。Ti-Al系金属間化合物において酸素は γ 相よりむしろ α_2 に優先的に固溶するとの報告がある⁽⁷⁾。すなわち、材料中のOが α_2 の生成を促進し上記のようなO含有率に伴う α_2 体積率の増加を示したのではないかと推察される。

4.2 酸素量と超塑性変形挙動との関連

前項で示した組織を有するTi-47mol%Al鍛造材の高温変形挙動について検討した。図11に 2×10^{-4} から $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度におけるHO材の真応力-真ひずみ速度線図を示す。1223Kにおいて、ラメラ相の占める割合が高いas-HIP材のm値が0.15であるのに対して、50%および78%鍛造を施すことによりm値は0.37、0.44と増加した。すなわち、高温鍛造の圧下率の増加に伴い、組織の微細化とラメラ相の減少による等軸化が進行し、その結果としてm値の増大が認められた。また、同図より、実

験温度の上昇にともないm値も同様に増大し、1323Kにおいては0.70と高い値を示した。以上の検討結果より、恒温鍛造を施すことにより、HIP材はm値が超塑性材であるための条件($m > 0.3$)を満足するような組織状態(等軸かつ微細粒)に変化した。

図12にHO、MO、LOの3種の恒温鍛造材の1273Kにおけるm値測定結果を示す。いずれの試験片とも78%恒温鍛造したものである。同図より、酸素量が0.133mass%であるMO材が最も大きなm値0.70を示した。 γ 粒径が大きく、 α_2 体積割合が少ないLO材が最も小さなm値0.38を示した。

3種の材料の高温引張破断試験を行った。初期ひずみ速度 2.8×10^{-4} 下での1223~1323KにおけるHO材の実験結果を図13に示す。1273Kにおける初期ひずみ速度 2.8×10^{-4} 下での伸びに対する酸素含有量の影響を図14に示す。実験条件内において試験温度が高温であるほど変形抵抗が低く大きな伸びが得られた。HO、MO、LO材は1273Kにおいてそれぞれ、310%、560%、190%の破断伸びが得られた。

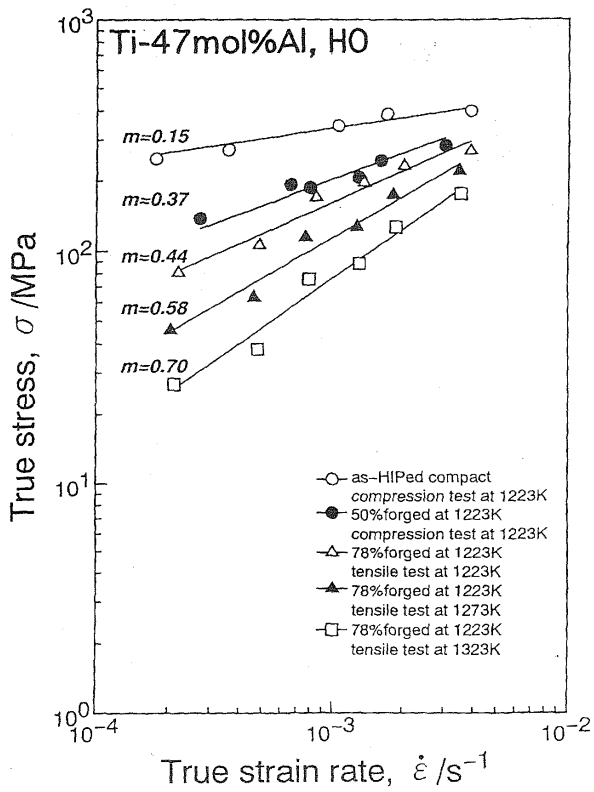


図11 恒温鍛造したHO材の真応力-真ひずみ速度線図

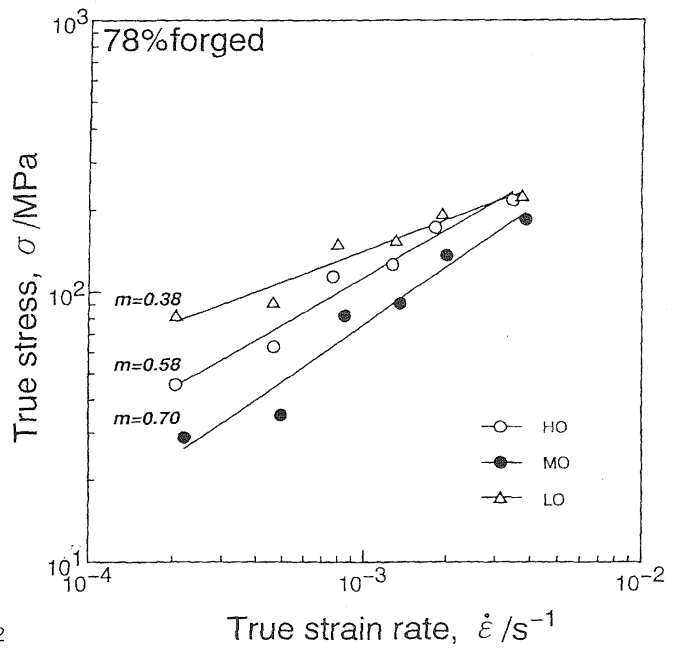


図12 鍛造材の真応力-真ひずみ速度線図の酸素含有量による影響

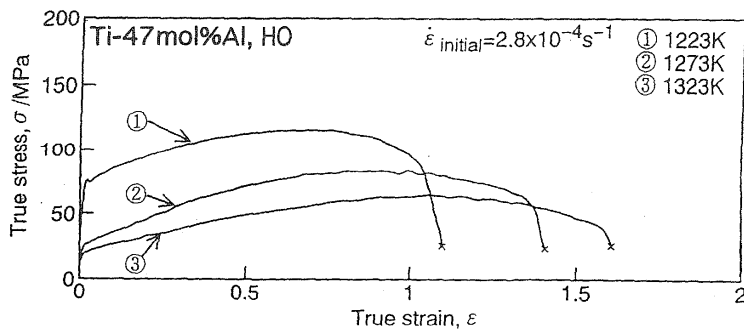


図13 恒温鍛造したHO材の高温引張試験における真応力-真ひずみ線図

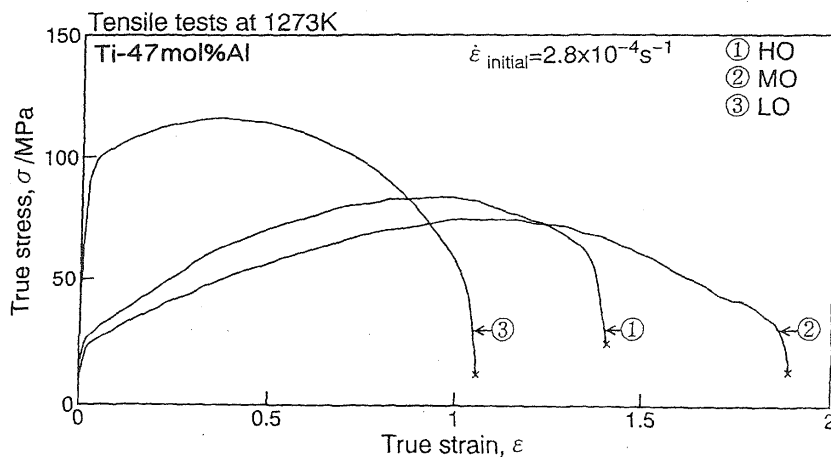


図14 高温引張試験の真応力-真ひずみ線図におよぼす酸素含有量の影響

一般に、酸素含有量が高いほど材料の硬度が上昇し、したがって脆化し室温延性が低下する。しかし、組織調整した材料が超塑性変形挙動を生ずるような高温域においては、一概に低酸素含有量の材料が優れた延性（超塑性変形）を示すとは言えない。すなわち、以上に述べたように、 m 値および破断伸びから、0.133mass %の酸素を含むMO材が最も優れた超塑性変形挙動を示した。これは、結晶粒径の効果（高酸素材の方が小さな結晶粒径を示す。超塑性変形挙動を促進する。）と第2相として存在している γ 相より高硬度である α_2 相の体積割合（高酸素材の方が多い。悪影響を及ぼす。）の2つの要因の変形挙動への寄与の割合によると考えられる。すなわち、HO材は最も小さな結晶粒径を有するか α_2 相を多く含むために、LO材は α_2 相は少ないが結晶粒径が大きいので、MO材よりも超塑性変形挙動が劣っているものと考えられる。TiAlの超塑性変形挙動は上記のように組織状態に大きく影響される。したがって、酸素含有量の影響について、同一の組織を有し、かつ、酸素量の異なる素材について検討することが今後の課題となる。

4. 結言

Ti-47~50mol %Al組成のPREP粉末を作製し、HIP法にて焼結、さらに1223Kにおいて恒温鍛造を施した焼結体の高温変形特性について、特に超塑性変形について検討を行った。これらの組成のHIP材は1223Kという比較的低温下においても、78%までの変形率まで割れ等を生ずることなく良好な恒温鍛造が可能であった。

まず、焼結体のAl量の影響について検討した。恒温鍛造を施すことにより、焼結体は動的再結晶を生じ、ラメラ

を含む組織から等軸的な($\gamma + \alpha_2$)微細2相混合組織へと変化した。Ti-50mol %Alよりも α_2 体積率の高いTi-47mol %Alのほうが良好な超塑性変形挙動を示した。鍛造時の組織変化に伴って、Ti-47mol %Alの1223Kでの m 値はHIP材の0.15から鍛造材の0.31に向上した。また、破断伸びも446%と高い値を示した。

次に、Ti-47mol %Al組成の焼結体を用いて含有酸素量の超塑性変形挙動に及ぼす影響について検討した。PREP-HIP法で作製したTi-47mol %Al粉末焼結体は恒温鍛造を施すことにより、ラメラ相は動的再結晶し($\gamma + \alpha_2$)微細2相混合組織となった。酸素量の増加に伴い α_2 相の体積率が増加し結晶粒径は減少した。HO材で α_2 相の体積率は20%、 γ 粒径は2.1 μm であった。恒温鍛造することにより本焼結体は超塑性変形挙動を示すようになった。超塑性変形挙動はMO材が最も優れており、1273Kにおいて $m=0.70$ 、破断伸び560%を示した。これは結晶粒径(2.9 μm)と、抑制する α_2 の体積率(14%)が超塑性変形挙動に対して他の材料よりも好ましいバランスを示したためであろう。

引用文献

- (1) S.R.Schun on and A. P. Dduschitz: J. Met., 39-5(1987),36.
- (2) Y.M.Kim: J. Met., 41-6(1989),24.
- (3) T.Tsujimoto, K.Hashimoto and M.Nobuki: Mat. Trans. JIM, 33(1992),989.
- (4) M.Tokizane, T.Fukami and T. Inaba: ISIJ Int., 31(1991),1088.
- (5) 磯西和夫、貴戸信治、時実正治: 鉄と鋼, 76(1990),735.
- (6) T.Wajata, K.Isonishi, K.Ameyama and M. Tokizane: ISIJ Int., 31(1993),884.
- (7) A. Denquin, S.Naka, A.Huguet and A.Menand: Scr. Metall., 28(1993),1131.