

HDDR とホットプレスとの組合わせプロセスによる TiAl のマイクロ組織の超微細化

北見工業大学機能材料工学科

教授 青木 清

(平成 8 年度研究開発助成 AF-96028)

キーワード: TiAl, HDDR, 組織制御

1. 研究の背景

金属材料の機械的性質や磁気的性質などはマイクロ組織にきわめて敏感である。この性質を利用してマイクロ組織の制御により上記特性を改善でき、さらに新機能の発現も期待できる。従来、組織制御は一般に溶解・凝固、加工・熱処理などの金属工学的手法によって行われている。これに対して最近、従来とは著しく異なる、水素の吸蔵・放出を利用したマイクロ組織の制御法が脚光を浴びている。本研究では水素雰囲気中ミリングとその後の加熱により生じる HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Dehydrogenation-Recombination) とホットプレスとを組合わせた新しいプロセスにより TiAl のマイクロ組織を超微細化し、機械的性質を改善する方法を開発することを目的とする。

2. 目的と意義

軽量耐熱構造材料として有望な TiAl は、室温近傍で脆いことが実用化の大きな障害であり、近年、常温延性の改善を目指して活発に研究が行われている。一般に組織の微細化は金属材料の延性改善に有効である。本研究では Fe-Nd-B 永久磁石の組織の微細化 (1) に適用されて有用なことが実証されている HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Dehydrogenation-Recombination) による TiAl のマイクロ組織の超微細化とそれによる機械的性質の改善を試みる。ここで HDDR の仕組みを簡単に述べる。まず金属間化合物 AB_x (A は水素化物形成元素、B は非形成元素) を水素化して、 AH_x と B に分解させる (不均化反応による分解、つまり HD 過程)。次に、この混合粉末を加熱すると AH_x が分解して生じる A と残相 B とが再合金化してナノ結晶 AB_x が生成する (DR 過程)。この HDDR を TiAl に適用しようとしても通常の条件下で TiAl は水素を吸蔵しないので、 TiH_2 と Al への分解、つまり HD は起こらない。ところが、 H_2 中でメカニカルグライディング (MG) すると、TiAl は TiH_2 と残相に分解し、HD が起ることを筆者らが見出した。こ

の混合粉末を加熱すれば、再合金化によりナノ結晶 TiAl 粉末が生成すると期待される。

3. 結果および考察

図 1 と図 2 は TiAl を 2MPa の H_2 中で所定の時間、遊星型ボールミルを用いて MG したときの、X線回折 (XRD) 図形と水素濃度の変化を示す (2-4)。元の試料は TiAl の他に若干の

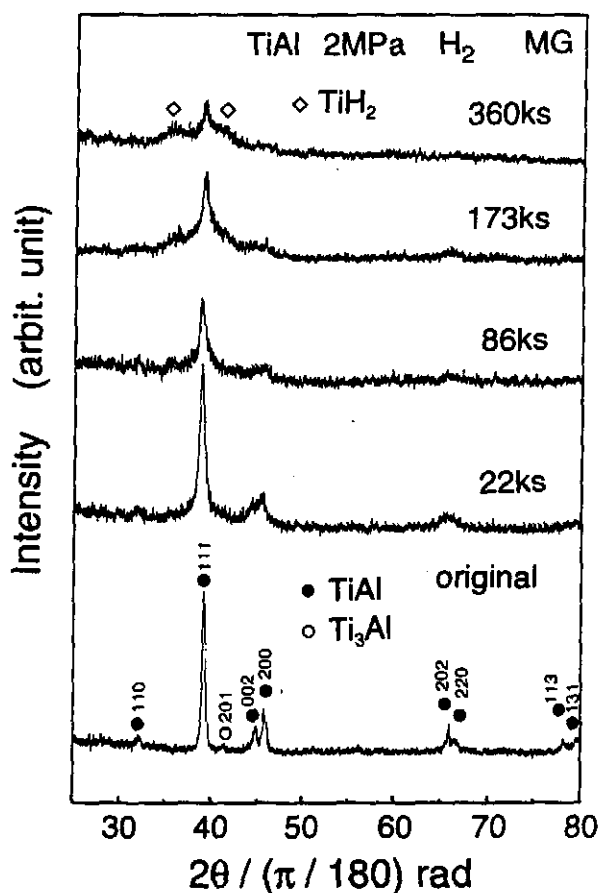


図1 TiAl を 2MPa の H_2 中で MG した場合の、XRD 図形の変化

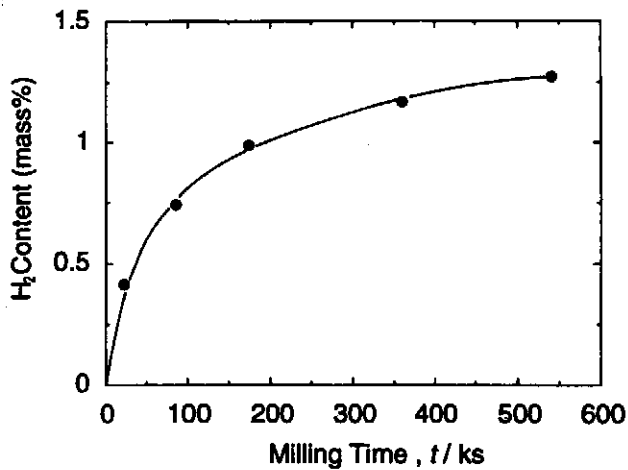


図2 TlAlを2MPaのH₂中でMGした場合の、水素吸蔵量の変化

Tl₂Alが混在する。MG時間につれて、TlAlのブラッグピークは弱く、幅広くなり、代わりにアモルファスの存在を示唆するハローが現れる。また、MGしたすべての試料において幅広く弱い

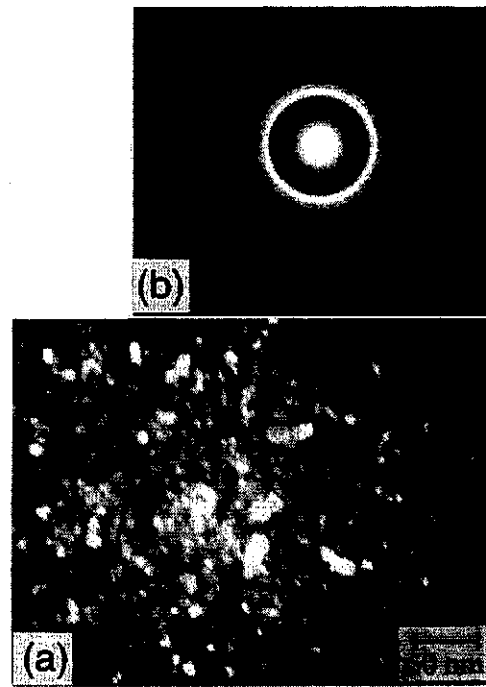


図4 D点まで加熱した試料の透過電顕(TEM)暗視野像

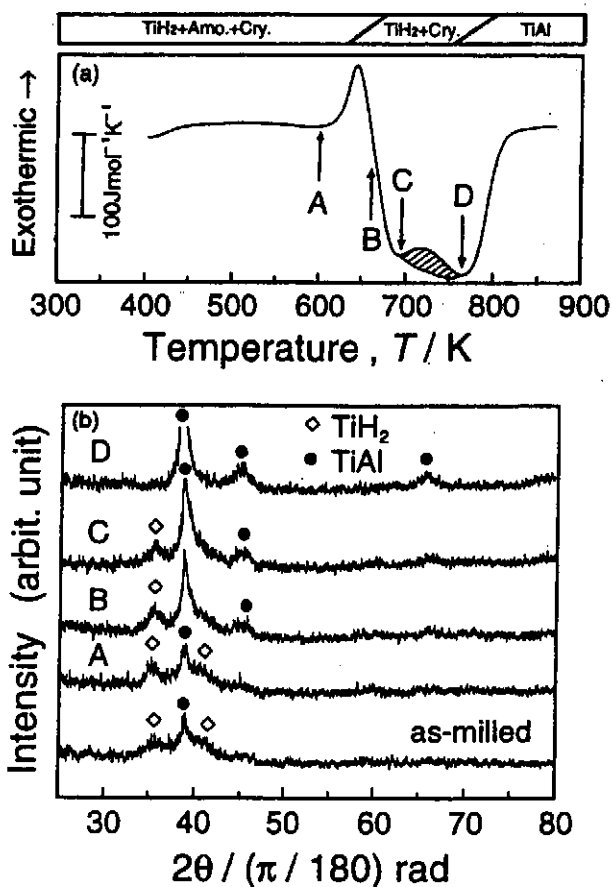


図3(a) 2MPaのH₂中で360ks間MGしたTlAlをAr雰囲気中で昇温したDSC曲線、図3(b)前図のA, B, CおよびD点まで昇温した後、室温まで冷却した試料のXRD図形

TlH₂のブラッグピークが観察される。他方、MG時間につれて、水素吸蔵量は増大し、最大で1.25mass%の水素が吸蔵される。以上のXRDと水素分析の結果より、水素中のMGによりTiH₂が生成する、つまりHDが起こることが分かる。

図3(a)は2MPaのH₂中で360ks間MGしたTlAlをAr雰囲気中で昇温したDSC曲線を示す。図3(b)は前図のA, B, CおよびD点まで昇温した後、室温まで冷却した試料のXRD図形を示す。XRD図形から、AとB間の発熱ピークは部分的にアモルファス化した相の結晶化により生じ、BとD間の広範囲の吸熱ピークはTiH₂の分解により生じ、そしてCとD間の発熱ピークはTiH₂が分解して生じたTiと残相が発熱的に再合金化することより生じることが分かる。図4はD点まで加熱した試料の透過電顕(TEM)暗視野像であり、5-30nm粒径のTlAlが生成している。溶解・凝固法で得られる通常のTlAlの平均結晶粒径は3-50μmであることを考えると(5)、HDDRにより従来の1/1000程度の微細結晶粒が得られることが特に注目される。以上に示したTlAlのH₂中のMGとその後の昇温により生じるHDDRでナノ結晶TlAl粉末が得られる様子を模式的に示すと図4のようになる。

次に、通常のアトマイズおよび本研究のHDDRにより得られたTlAl粉末をホットプレスするとどのような違いが生じるか比較検討する。図5は三種類のホットプレスに関する圧力-温度-時間図である。ここで

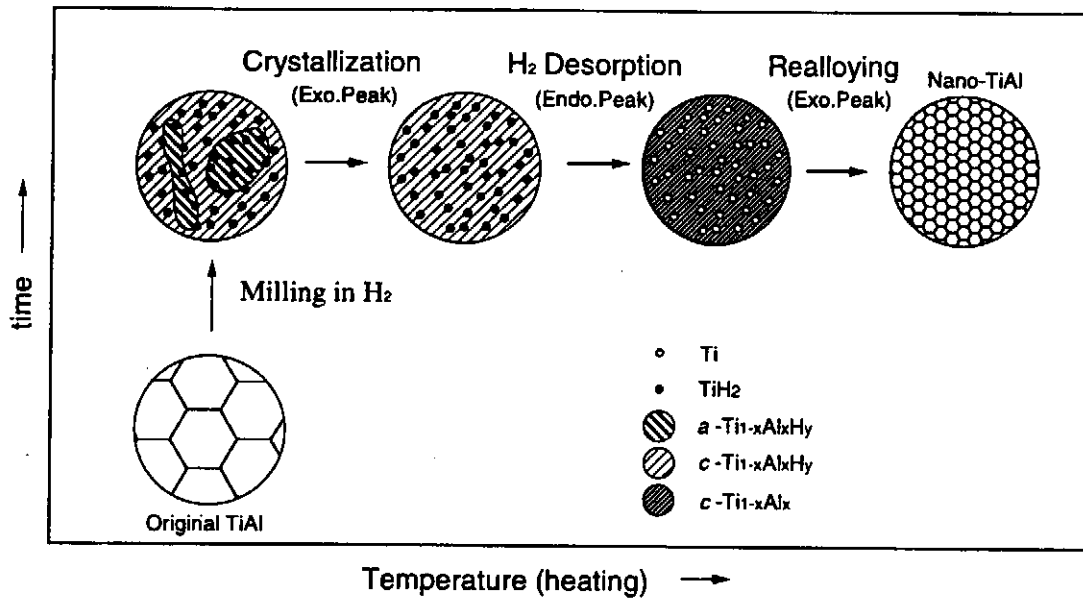


図4 H₂中のTiAlのMGとその後の昇温により生じるHDDRでナノ結晶TiAl粉末が得られる様子を示す模式図。

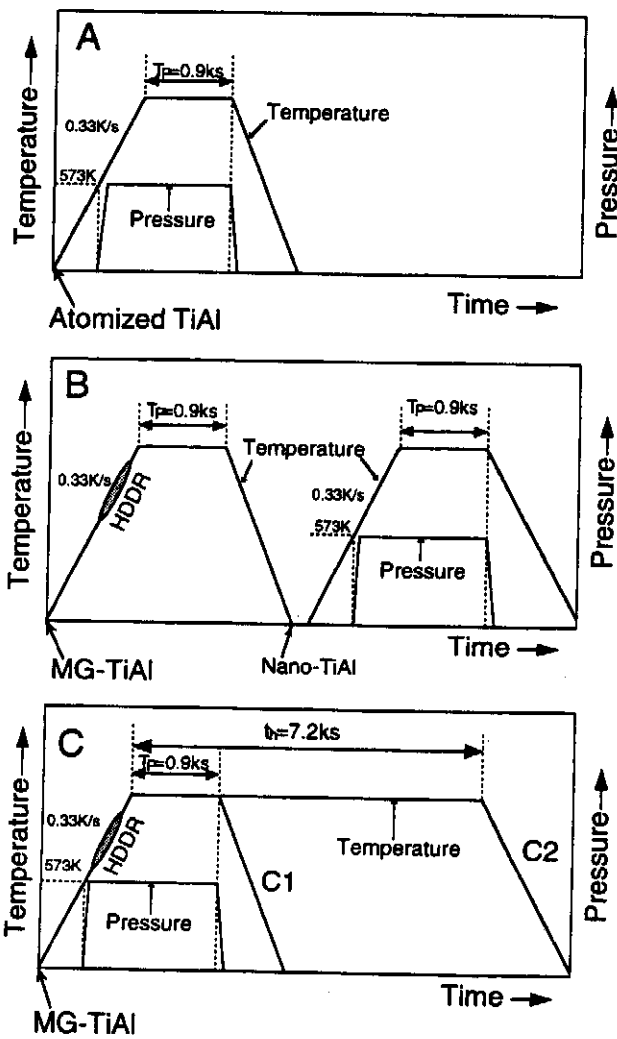


図5 種類のホットプレスに関する圧力-温度-時間図

1. プロセスAは通常のアトマイズ法によって得られたTiAlを真空ホットプレスする。
2. プロセスBはHDDRで得られたTiAl粉末を空気に晒した後、真空ホットプレスする。
3. プロセスCはHDDR中、あるいはその後、空気に晒すことなくホットプレスする方法である。

プロセスA,BおよびCにより、 $T=873\text{ K}$ 、 $P=1.5\text{ GPa}$ 、 $t=0.9\text{ ks}$ の条件でホットプレスした結果、相対密度がそれぞれ94.5、97.0および97.5%のTiAlバルク材が得られた。したがって、同一プレス条件下では、アトマイズで作製した粉末に較べて、

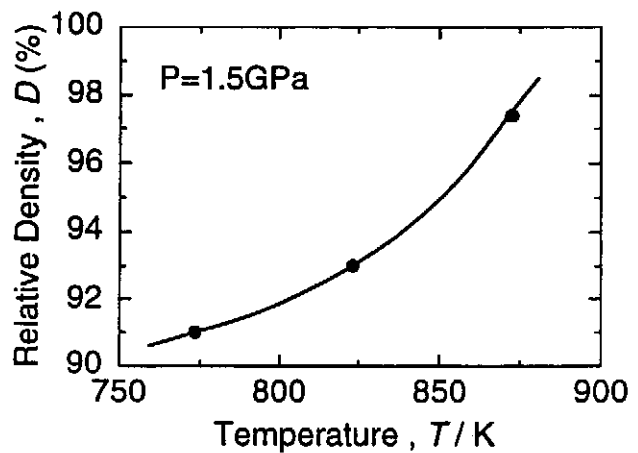


図6 C1プロセスにより、 $P=1.5\text{ GPa}$ 、 $t=0.9\text{ ks}$ の条件でTiAlをホットプレスした場合の相対密度のプレス温度依存性

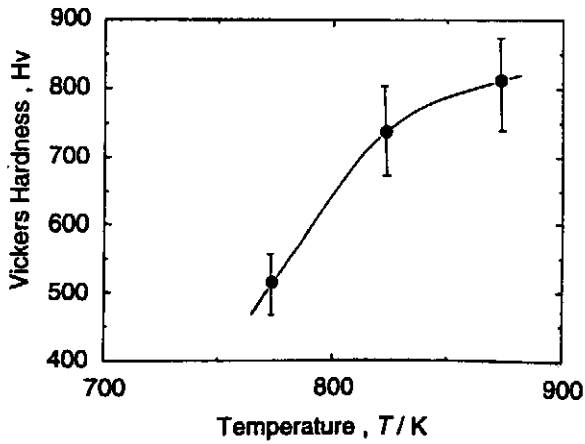


図 7 C1 プロセスにより、 $P=1.5$ GPa, $t=0.9$ s の条件下で TiAl をホットプレスした場合の硬度のプレス温度依存性

HDDR とホットプレスの組み合わせで作製した方が、より緻密なバルク材が得られる。そこで、プロセス C に焦点を当て、ホットプレス処理する。プレス治具の高温強度の制約から、本研究ではプロセス C はさらに C1 と C2 に分けた。ここで、C1 は一定時間 (0.9 ks) ホットプレスした後、応力を除去する方法である。これに対して、C2 では応力除去後も、その温度にさらに一定時間保つ。図 6 と図 7 は C1 プロセスにより、 $P=1.5$ GPa, $t=0.9$ s の条件下で TiAl をホットプレスした場合の、相対密度と硬度のプレス温度依存性を、にそれぞれ示す。図に見られるように、823 K 以上で緻密化が急速に進行し、873 K で相対密度が 97.5%

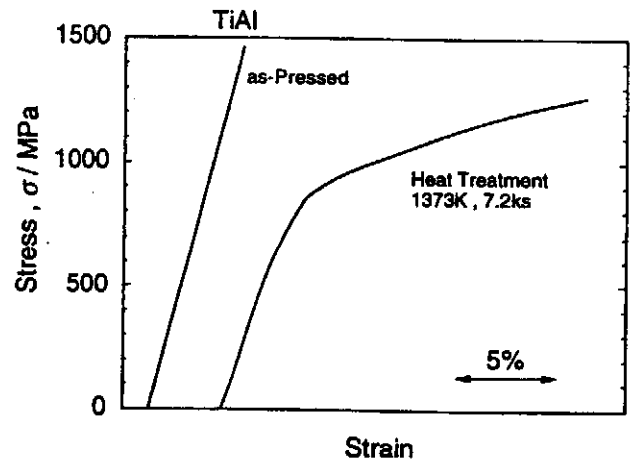


図 8 C2 プロセスにより作製した TiAl, およびそれを 1373 K で 7.2 ks、真空熱処理した試料の圧縮応力-歪み曲線

の TiAl が得られた。また、硬度はプレス温度につれて、特に 823 K 以上で急速に増大する。本研究では、プレス治具の高温強度の制約から、873 K 以上でのプレスは不可能であったが、高温で使用可能な治具が入手できれば、一層の緻密化が期待できる。次に、応力除去後さらに 873 K で 6.3 ks 間保持する、つまり C2 プロセスによりプレス処理を行った。その結果、相対密度が 99%、平均粒径が 20-30nm の TiAl バルク材が得られた。従来、MA により作製した TiAl 粉末を $P=100$ MPa, $T=1173$ K の条件下でホットプレスして、ほぼ真密度のバルク材が得られたと報告されている (5)。HDDR により、従来より約 300 K も低温でほぼ真密度

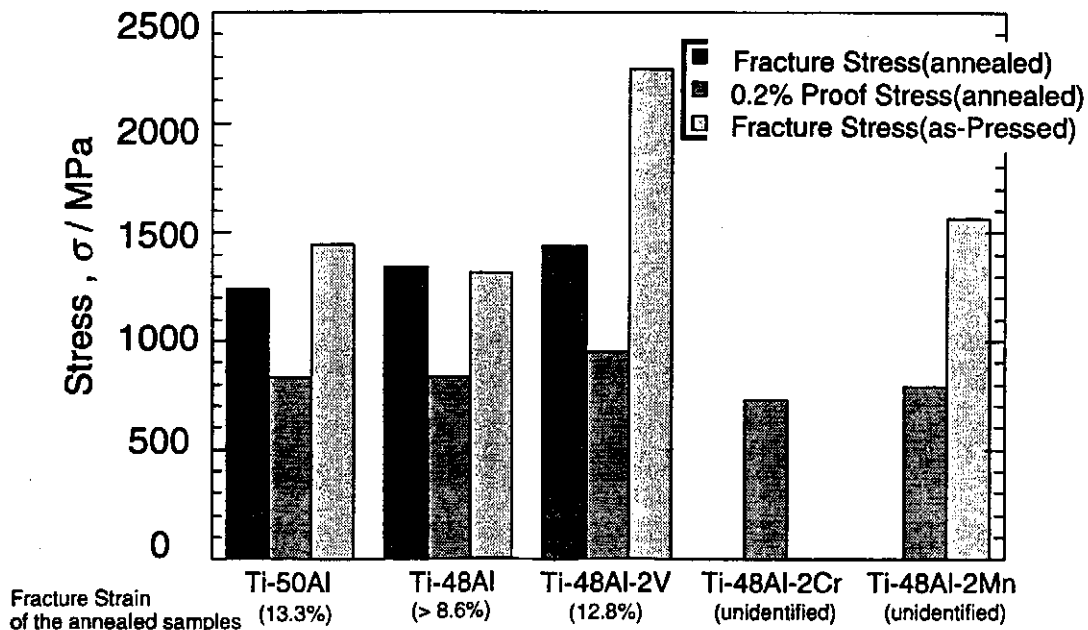


図 9 C2 プロセスにより作製した、2 元および 3 元 TiAl 化合物の圧縮破壊応力およびそれらを 1373 K で 7.2 ks、真空熱処理した試料の 0.2% 耐力、圧縮破壊応力、および圧縮ひずみ (括弧内)

のバルク材が得られることが注目される。この事実は HDDR 法で得られる TiAl 粉末が高活性なことを意味し、HDDR 法の有用性が支持される。図8は HDDR とホットプレスとの組み合わせの C2 プロセスにより作製した TiAl, およびそれを 1373K で 7.2 ks、真空熱処理した試料の圧縮応力-歪み曲線を示す。プレスしたままの試料の硬度は約 800 で、脆くて圧縮変形しない。ところが、熱処理によって 13% の圧縮歪みを示すようになる。熱処理により延性が改善されるのは、合金組成の均一化や残存水素の減少が原因と考えられる。

図9 は C2 プロセスにより作製した、2元および3元 TiAl 化合物の圧縮破壊応力およびそれらを 1373K で 7.2 ks、真空熱処理した試料の 0.2% 耐力、圧縮破壊応力、および圧縮ひずみ (括弧内) を示す (6)。熱処理して 10% 前後の圧縮ひずみを示す試料の破壊応力は 1200-1450MPa 程度であった。これに対して、Ti-48Al-2Cr, Ti-48Al-2Mn 合金は圧縮によっては破壊せず、ひずみ量を測定することは出来なかった。

4. 結び 以上述べたように、HDDR とホットプレスとの組み合わせプロセスにより作製した TiAl 粉末は高活性で、従来より 300 K 低温でもナノ組織を保持して、固化成形できることが明らかに

なった。今後、引張延性を有するナノ結晶 TiAl バルク材が得られるように、HDDR、プレスおよび熱処理条件を検討することが必要である。

参考文献

- 1) T. Takeshita and R. Nakayama, 10 th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Kyoto(1989)551.
- 2) K. Aoki, Y. Itoh, and T. Masumoto, Scripta Metall. Mater., 31(1994)1271.
- 3) K. Aoki, Y. Itoh, J. Park, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto, Intermetallics, 4(1996) S103
- 4) Y. Itoh, K. Aoki and T. Masumoto, Mater. Sci. Forum 225/227(1996)889.
- 5) M. Hosomi, T. Maeda and M. Okada, ISIJ, H. Sugimoto, K. Arneyama, K. Inaba and M. Tokizane, J. Inst. Met., 53(1989)628.
- 6) K. Aoki, Y. Itoh, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto Mater. Res. Soc. Symp. Vol. 460(1997)153.