



爆発衝撃固化したTiAl合金粉末圧縮材の微細組織と機械的性質

友重竜一*, 千葉 昂**, 西田 稔**, 今村喜八郎**
小玉正雄*, 松下 徹*

新しく開発した水中衝撃固化装置を用いて、プラズマ回転電極法 (P-REP法) により作製されたTiAl合金粉末の衝撃固化を行ない、得られた圧縮材の微細組織観察及び機械的性質を調べた。また、その圧縮材に973K~1623Kで熱処理したものについても同様な観察・試験を行なった。その結果、衝撃圧縮材はほぼ真密度に近い値を示し、TiAl原料粉末同士の摩擦や粒子間に残留していた空気の断熱圧縮による、薄い溶融層を介して、強固な結合が達成されていることが解かった。1623Kの熱処理材は $\gamma+\alpha_2$ の微細duplex組織を有し、室温において圧縮強度1280MPa、伸び約32%の高い値を示した。以上の結果から、衝撃固化と熱処理を併用したことにより、優れた機械的性質を持つ圧縮材が得られた。

1. 緒 論

これまでに多くの研究者により、TiAl金属間化合物の種々の優れた性質が見いだされてきた。このTiAl金属間化合物は軽量で、優れた耐酸化性および高温強度等の特徴を有するため、ガスタービンエンジンやターボチャージャー用の動翼としての応用が期待されている。

しかしながら、この化合物には室温における延性や加工性能が乏しいという欠点がある。これらの欠点は加工熱処理やV, Mn, Cr等の第3元素を化合物に添加することにより多少改善されることが知られている¹⁻³⁾。

一方、爆薬の爆発力を応用した衝撃固化は急冷凝固合金、セラミックス、アモルファス材料のような種々の材料粉末の高密度圧縮材を製造するための有効な技術として多方面で研究されている⁴⁻⁶⁾。この方法の一つとして、円筒収束衝撃波法等があり⁷⁾、装置作製が簡便で、加工時間が短く、そして高圧力が容易に得られるという利点がある。その一方で、精密な圧縮材を

作る困難さ、クラックや溶融孔の形成等の改善しなければならぬ基本的な問題が残されている。

我々は上記の難点を改善すべく、水中衝撃圧力を直接、そして均一に粉末へ作用させる新しい粉末固化技術を開発した。特に、窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックス粉末の固化に関して、良好な機械的性質を持つ圧縮材が得られることをすでに報告した⁸⁾。

本研究では、水中衝撃固化法を利用してプラズマ回転電極法 (P-REP法) により作製されたTiAl合金粉末の緻密な圧縮材を作製し、その微細組織と機械的性質の関係を明らかにすることを目的とする。得られた圧縮材と熱処理された圧縮材は密度測定、光学顕微鏡観察、走査型及び透過型電子顕微鏡観察 (SEM及びTEM)、X線回折 (XRD)、硬度ならびに圧縮試験の各種測定および試験に供した。

2. 実験方法

本実験で用いた衝撃固化装置は爆薬、水槽、粉末充填容器の3つの部品で構成されている。図1にその模式図を示す。各容器は軟鋼で作製した。用いた爆薬は硝酸エステルを主成分とする可塑性爆薬SEP (旭化成焼製、爆轟速度=約6500m/s) である。爆薬は直径34mm、高さ50mmのディスク状に成形した。水槽は頂角を45度に加工した円錐形とした。爆薬の爆発により生じた衝撃波を水中で伝播させる、いわゆる水中衝撃波は水槽の上から下へ伝播するが、そのエネルギーは水槽壁面での衝撃波の反射により増大していく。この高い衝撃圧力は直接粉末を固化するために用いられる。

1994年6月14日受理

*熊本工業大学工学部工業化学科
〒860 熊本市池田4-22-1
TEL 096-326-3111 内線2134
FAX 096-326-3000

**熊本大学工学部材料開発工学科
〒860 熊本市黒髪2-39-1
TEL 096-344-2111 内線3718
FAX 096-345-1585

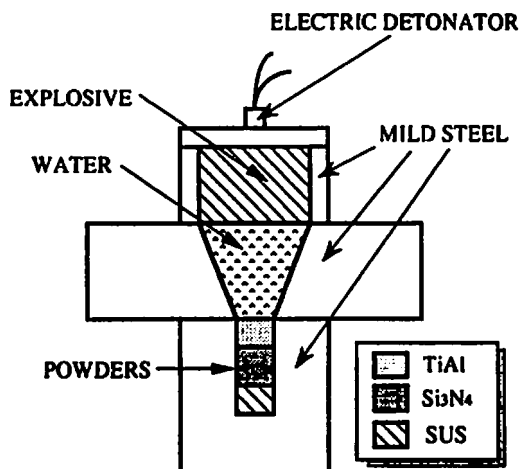


Fig. 1 A schematic illustration of underwater shock compaction assembly

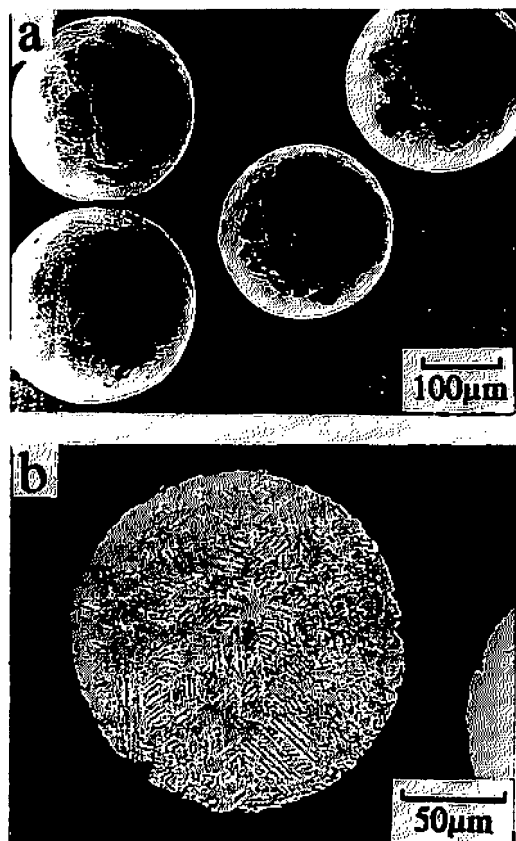


Fig. 2 (a) SEM micrograph of surface view and (b) optical micrograph of cross-sectional view of TiAl alloy powder

衝撃圧力の大きさと持続時間は爆轟速度の異なる爆薬を用いること、そして爆薬量を調節することで容易に

変化させることができる。上に記した寸法の爆薬ディスクを用いた場合の粉末充填容器内での衝撃圧力はイオンギャップ法により約8 GPaであることが確かめられている⁸⁾。この水中衝撃固化技術は軽ガス銃等を用いる手法よりも取り扱いが簡便で、経済性の点で有利である。

本実験で用いたP-REP法によるTiAl粉末は大同特殊鋼製で、その組成はTi-48at%Alであった。図2にTiAl粉末の(a)表面と(b)断面の光顕写真を示す。この写真から原料粉末は金属材料の急冷凝固粉末にしばしば観察される dendritic 構造を持っており、平

Table 1 Chemical analysis of TiAl alloy powder (wt%)

Ti	Al	O	H	N	Fe	Si
65.79	33.70	0.446	0.0033	0.019	0.02	<0.03

均粒径は約150µmであることがわかる。このTiAl粉末の化学組成分析結果を表1に示す。窒化ケイ素(平均粒径0.9µm)粉末とステンレス鋼(SUS)粉末(同150µm)をモーメントトラップとして用い、両粉末とも粉末容器の下部にタッピングにより充填した。また、試料のTiAl粉末も最上層にタッピング充填した。各粉末はTiAl:Si₃N₄:SUS=3:4:3の体積分率で充填した。この時のタップ密度は約60%であった。衝撃実験後、得られた圧縮材は機械的性質を改善するために熱処理を施した。熱処理用の試料を2×10⁻⁵ Paの真空度の石英管中に封じ、973Kから1623Kの各温度で1時間保持し、その後水焼入れした。また、1423Kから1623Kで熱処理する試料については、石英管中の雰囲気真空引き後、アルゴンガスで置換した後、熱処理を施した。

得られた熱処理材は圧縮材と共に、微細組織観察と機械的性質の測定に供した。微細組織は光学顕微鏡、SEM(日本電子製、JSM-6100)およびTEM(日本電子製、JEM-2000FX)を用いて観察した。密度値はアルキメデス法により測定し、媒体には水を用いた。機械的性質の評価は微小ビッカース硬度と圧縮試験について行なった。硬度試験における荷重と荷重時間はそれぞれ4.9Nと15秒であった。圧縮試験用の試片の寸法は直径5mm、高さ6~9mmの円柱形とした。圧縮試験はインストロン型引張試験機を用いて行ない、初期ひずみ速度を2~3×10⁻³/sとした。

X線回折実験(CuKα線)は構成相の同定のために行ない、TiAl粉末とその圧縮材の組成分析はエネルギー分散型X線分光器(EDS)を備えたSEMを用い

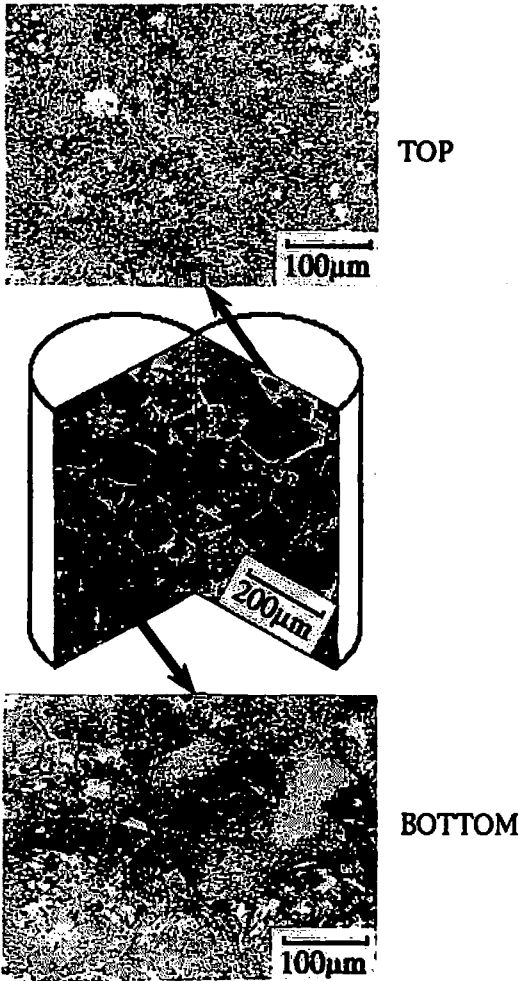


Fig. 3 Optical micrographs of top and bottom regions on the cross section in as-compacted specimens

て行なった。

3. 結果と考察

3.1 衝撃圧縮材および熱処理材の組織

衝撃圧縮材の光顕組織を図3に示す。中央の写真は試料の衝撃波の進行方向に平行な面の低倍率写真、また、その上下にある写真は、それぞれ断面の上部と下部を拡大したものである。固化した圧縮材中のTiAl粉末粒子は粒子間の溶融相を介して強固に結合している。各粒子はかなり変形し、良好に結合できるように互いに積み重なった形態をしている。

図4は衝撃圧縮材の密度測定結果を示す。衝撃圧縮材の密度は高衝撃圧力の作用により、ほぼ理論密度に達しており、本プロセスが十分緻密な圧縮材を作製する簡便な方法として有効であることがわかる。試料内の各領域の組織(図3)は原料粉末と同様にデンドラ

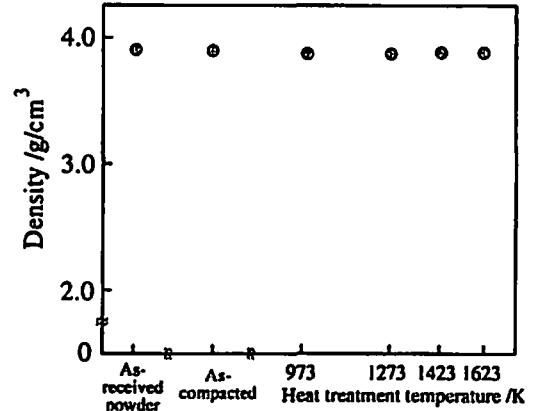


Fig. 4 Variation of relative density of as-compacted and heat-treated specimens

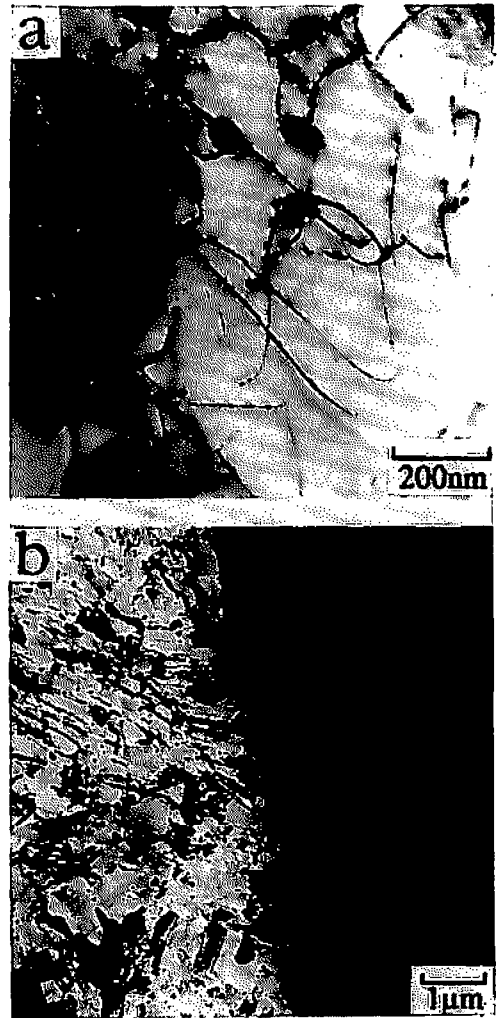


Fig. 5 TEM micrographs of (a) internal microstructures of a powder particle and (b) interface between melt layer and powder matrix

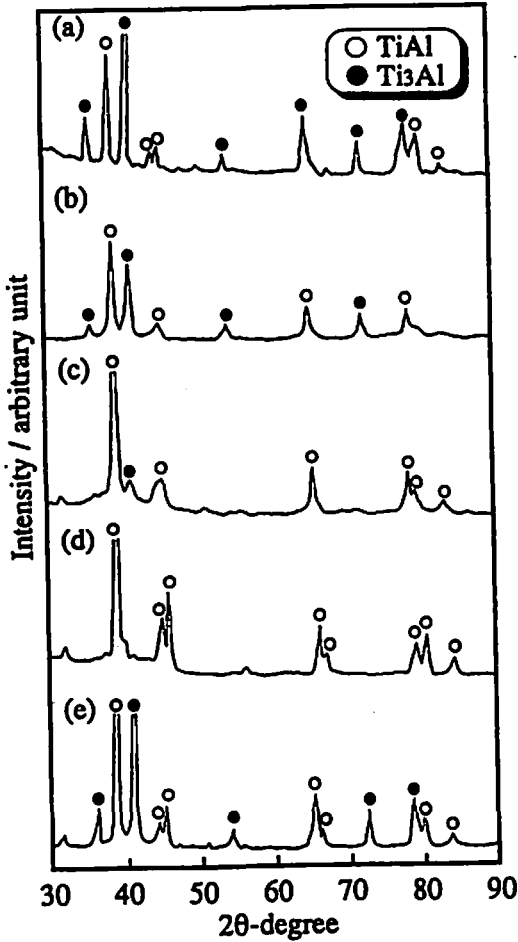


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (a) as-received powder, (b) as-compacted specimen, specimens (c) heat treated at 973K, (d) 1423K and (e) 1623K

イト構造を呈している。衝撃波の通過に伴い、元の粉末粒子表面に沿って、溶融相が白く薄い層として観察される。この白色層は粉末粒子同士の摩擦と、粉末間に残留した空気が衝撃固化中に断熱圧縮されることにより形成されたと考えられる。また、機械的性質の劣化の原因となるマイクロポイドやクラックは圧縮材中に観察されなかった。これらの組織の特徴から、水中衝撃圧力により原料粉末が有するP-REP後の機械的特性を失うことなく、良好に衝撃固化が行なわれていることがわかる。

図5は圧縮材内の (a) 粉末粒子内部および (b) 粉末粒マトリックスと溶融相の界面のTEM写真である。衝撃波の通過に伴い、大量の転位が粉末粒子内部へ導入されているのが観察される (図5 (a))。このことは図6に示すX線回折の結果からも理解できる。

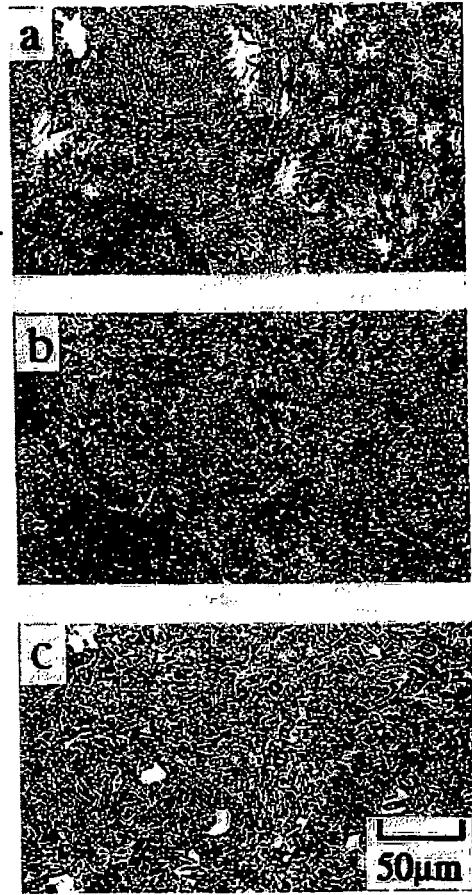


Fig. 7 SEM micrographs of TiAl compacts heat-treated at (a) 973K, (b) 1423K and (c) 1623K

通常、 γ 相の単相領域にある組成Ti-48at%Alの原料粉末は急冷凝固のため準安定状態となり (図6 (a)), α_2 相とわずかな γ 相という構成になっていることが両相のピークの高さの比からわかる。しかしながら、衝撃圧縮材の γ 相の量は原料粉末に比べ増加し、 α_2/γ 相の比率が変化している (図6 (b))。また、衝撃圧縮材のX線回折チャートにおいて、多量の欠陥が導入されていることを示唆する、ブロードなピークが観察され、TEM観察結果と一致する。

一方、溶融相中の組織は変形組織のない等軸サブミクロンの結晶粒で構成されている (図5 (b))。写真から、粉末粒子表面が断熱圧縮変形と粉末粒同士の摩擦熱を受けた後、急激な熱の拡散に伴う粉末の表面の急速な凝固が生じたことがうかがわれる。さらに、加工の程度が圧縮材中で最も大きいと思われる溶融相に隣接した粉末粒子内の組織には内部欠陥がほとんど観察されないことから、導入された欠陥は衝撃固化過程

(A) SINTERING



(B) SHOCK COMPACTION + SINTERING

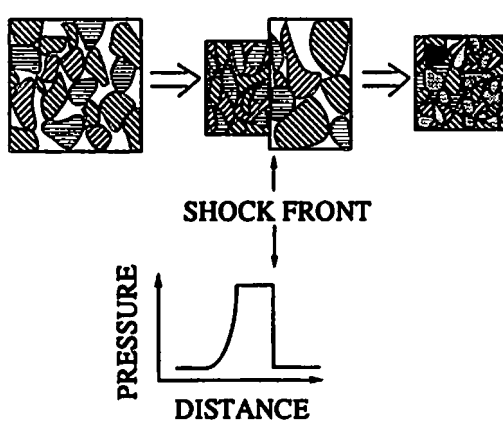


Fig. 8 Schematic illustrations of growth of crystal grains after heat treatment in (a) static and (b) dynamic compaction

中に摩擦熱の発生により排除されたと推察される。しかしながら、強く変形された組織が粉末粒子中心部に残留していることから、その高温の持続時間はごくわずかであると思われる。

以上の巨視的および微視的観察結果から、圧縮材における強固な粒子間結合は粉末表面の溶融によって達成されていることが明らかになった。

図4に示す熱処理材の密度測定結果から、熱処理温度によらず、いずれも95%以上の高い相対密度が得られた。

図7は973K~1623Kの温度域で熱処理した試料の断面のSEM写真を示す。973Kでの熱処理材は圧縮材と同じデンドライト組織を有しているのに対し(図7(a)), 1273K以上の熱処理材(図7(b,c))では、粒径が約数 μm の微細粒が生成し、特に1623Kの試料では約1 μm からサブミクロンオーダーの微細結晶粒が観察される。

熱処理材のX線回折実験の結果を図6(c~e)に示す。973Kで熱処理したもの(図6(c))は、衝撃圧縮材のものと同様では顕著な差は認められず、また、X線回折ピークの高さから判断して、973Kから1423Kへ熱処理温度を上昇させても、試料内の構成相は主に γ 相であることには変わりはないものの、 α_2 相の体積分率はかなり減少している(図6(d))。しか

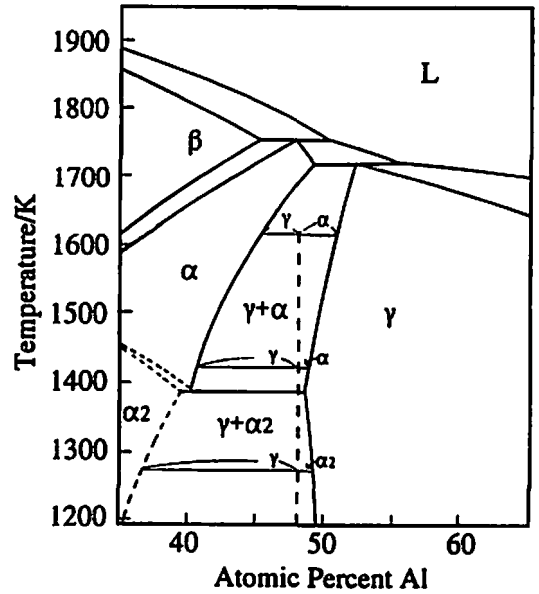


Fig. 9 A partial phase diagram of Ti-Al system

しながら、1623Kの熱処理温度における構成相は、図6(e)に示されるように、他の熱処理材と異なり圧縮材の相構成と類似しており、 α_2 相と γ 相の体積分率はほとんど等しくなっているのがわかる。

以上のSEM観察とX線回折の結果から1273Kと1423Kの熱処理材は主に等軸 γ 相の微細結晶粒で構成されており、1623Kで熱処理材は γ と α_2 の両相を持つ微細なduplex組織を形成していることがわかった。これらの微細結晶粒の生成は次のように考えられる。衝撃固を行なった時、その衝撃圧力により多量の内部欠陥が粉末粒内に導入され、その後、熱処理により試料内の内部欠陥は再結晶の核生成サイトになることが知られている(図8)⁹⁾。内部欠陥は試料内にランダムに存在するので、再結晶粒の核生成もまたランダムに生じて、微細組織が形成されるものと思われる。特に、微細duplex組織の発生の理由については、図9に示すTi-Al系状態図を用いて次のようなことが推察される。本研究で用いた粉末の組成は $\alpha_2 + \gamma$ の2相混合域に位置しており、この原理を用いて両相の体積分率を考えると、1423Kの熱処理温度までは試料内の組織が γ 相で占有され、 α_2 相の量は非常に少ないが、1623Kに熱処理温度を上昇させると、 γ 相と α_2 相の比率はほぼ同量になり、結果としてduplex組織を生成するものと思われる。さらに、Huangらは、 γ 相粒子の成長は α_2 相の存在で抑制されると報告していることから¹⁰⁾、 α_2 相の生成に伴い、 γ 相の粒成長を抑制していることも考えられ、これら二重の要因が作用し合って、微細duplex組織を生成しているものと考えられる。

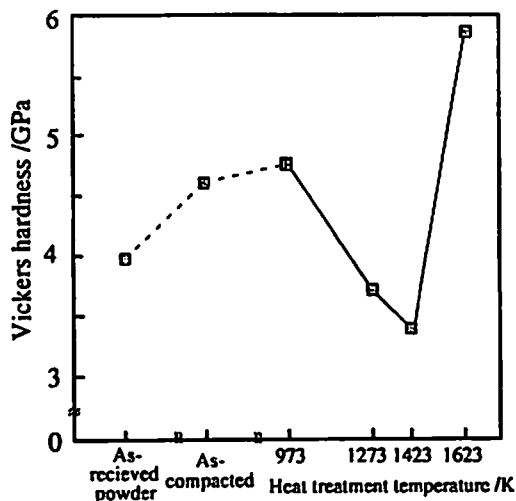


Fig. 10 Variation of Vickers hardness of as-compacted and heat-treated specimens

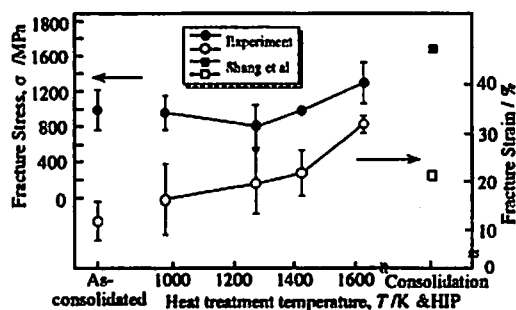


Fig. 11 Compressive fracture stress and strain changes of TiAl compacts produced by various conditions

このようなduplex組織は下に述べる機械的性質に大きく影響を与えることが予想される。

3.2 圧縮材および熱処理材の機械的性質

圧縮材と熱処理材の硬度値の変化を図10に示す。なお、図中には試料粉末自体の硬度値も示した。粉末粒子の平均硬度値は約3.9GPaで、圧縮材は4.4GPaを示している。先に示した図5のTEM写真に見られたように、この硬度の上昇は多量の転位が粉末粒内部へ導入されたことによるものである。

973Kでの熱処理材は4.6GPaの硬度値を示し、その後、熱処理温度が1423Kまで上昇するに連れて、硬度値は次第に低下し、粉末の硬度値とほぼ等しくなっている。これは1423Kまでの熱処理により試料中のひずみが開放され、軟化したためである。

しかし、1623Kで熱処理を行なうと、硬度は約6GPaへ急激に増大している。Bumpsら¹¹⁾、Tsujiyoto

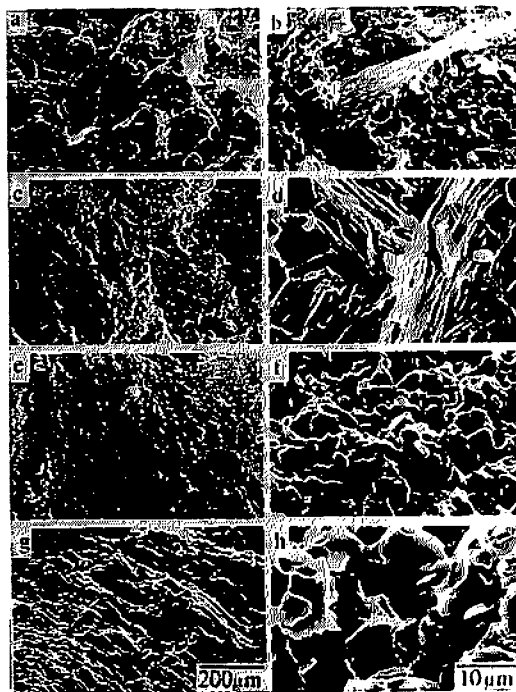


Fig. 12 Fracture surfaces of as-compacted and heat-treated TiAl compacts

ら¹²⁾そしてOgdenら¹³⁾は α_2 相の割合が増大するにつれて硬度値が増大することを報告している。 α_2 相の割合が1623Kで増加することは、X線回折の結果から確認されており(図6)、1623Kでの硬度値の上昇はBumpsらが報告した結果と同一のものと考えられる。

次に、圧縮試験から得られた結果を図11に示す。また、図中にはShangら¹⁰⁾により報告されたTiとAlの金属粉末および Ti_3Al 合金粉末の混合物を衝撃硬化した後に1273KでHIP処理した試料の結果も示してある。本実験で作製した衝撃圧縮材は1000MPaの圧縮応力を示した。その後、応力は1273Kまで熱処理温度が上昇していくにつれて、若干低下している。しかしながら、熱処理温度が1423K以上では逆に圧縮応力は上昇し、1623Kにおいて本実験で作製した全試料のうちで最も高い値である約1280MPaを示した。

圧縮ひずみは衝撃圧縮材で約10%を示し、Shangら¹⁰⁾の作製した衝撃圧縮材のひずみの約2倍の値であった。熱処理材のひずみは熱処理温度と共に次第に増大し、1623Kで最も大きな約32%の圧縮ひずみを示した。また、973Kと1273Kでの熱処理材および1423Kでの熱処理材は、Shangらによるそれぞれ焼鈍後の混合 Ti_3Al 圧縮材¹⁰⁾および1273KでのHIP処理材のひずみ値に匹敵する値を示した。このことは高強度で室温でも延性のある圧縮材が水中衝撃波と熱処理を組み合わせ

た方法により容易に得られることを示唆している。

図12(a)–(h)は衝撃圧縮材と973K, 1273Kそして1623Kで熱処理した圧縮材の圧縮試験後の破面のSEM写真である。図の(a), (c), (e), (g)は低倍率、そして(b), (d), (f), (h)は高倍率の写真である。衝撃圧縮材(図12(a))において、破壊モードは粒間破壊であることがわかる。しかしながら、図12(b)に見られるように、部分的に粒内破壊の形態も観察される。これらの写真からも、圧縮材の粒子間結合が粉末表面の溶融により達成されていることがわかる。一方、973K以上で熱処理したいずれの試料もほとんど粉末の内部で破壊している。

図12(c)と(d)の破面写真は、973Kの熱処理材内にラメラ構造が存在していることを示している。1273Kの熱処理材(図12(e, f))の破面は、この温度で結晶粒の微細化が始まっていることを示しており、その時の平均粒径は約 $2\mu\text{m}$ であることが解かる。

以上の圧縮試験と破面観察の結果から、圧縮ひずみの改善は結晶粒の微細化と密接に関連していると考えられ、特に1623Kの熱処理材では平均粒径が約 $1\mu\text{m}$ からサブミクロンオーダーに微細化したduplex組織の生成も特性改善の重要な要因になっているものと思われる。

4. 結 論

新しく開発した水中衝撃波収束装置を利用して、P-REP法によるTiAl合金粉末の爆発衝撃圧縮を行なった。作製した衝撃圧縮材および熱処理材の各測定結果をもとに次の結果を得た。

1. 本衝撃固化法を用いることで、真密度に近い十分緻密で強い結合をもつ衝撃圧縮材を作製することができた。その圧縮材は断熱圧縮変形や粒子間の摩擦により生じた薄く白い粒子間溶融層を介して結合する形態を取っていた。
2. 衝撃圧縮材を1273K以上で熱処理したとき、微細な等軸粒の生成が認められた。それら試料の相構成は1423Kまでの熱処理材では主に γ 相であり、1623Kでの熱処理材では γ 及び α_2 相の2相で構成される微細duplex構造を持っていることが明らかになった。これらの微細結晶粒の生成、特に微細duplex組織は衝撃固化中の大量の内部欠陥の導入と、その後の熱処理の両者が試料に作用したために生じると考えられる。
3. 衝撃圧縮材の機械的性質は熱処理後の試料で大き

く改善され、特に1623Kでの熱処理材は室温で1280MPaの圧縮強度と、約32%の大きな圧縮ひずみを示し、高強度と延性のバランスが取れた材料が得られた。

4. 衝撃処理と熱処理の両方による微細duplex構造の形成メカニズムは現在調査中であるが、衝撃波の通過の間に導入された内部欠陥が再結晶核として作用し、微細結晶が得られたことによると思われる。

本実験を行なうに当たり、衝撃固化用装置素材は合同製鉄㈱より、また、爆薬は旭化成㈱より御提供頂いた。記して謝意を表す。爆発衝撃固化実験は熊本大学工学部衝撃エネルギー実験所で行ない、石谷助手に御協力頂いた。

文 献

- 1) W. Wunderlich, T. Kremser and G. Frommeyer, *Z. Metallk.*, **81**, 802 (1990)
- 2) 杉本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, *日本金属学会誌.*, **52**, 816 (1988)
- 3) M. J. Blackburn and M. P. Smith., U. S. Patent, Oct., 63 (1988), No. 4294615
- 4) N. M. Page and D. Raybould, *Mater. Sci. Eng.*, **118**, 179 (1989)
- 5) J. J. Petrovic, B. W. Olinger and R. B. Roof, *J. Mater. Sci.*, **20**, 391 (1985)
- 6) K. Yamada and S. Tobisawa, *J. Appl. Phys.*, **66**, 5309 (1989)
- 7) M. Nishida, A. Chiba, R. Tomoshige and M. Uchida, *Shape Memory Materials*, *Mater. Res. Soc. Int'l. Mtg. Adv. Mats.*, **9**, 617 (1989)
- 8) 友重竜一, 千葉昂, 西田稔, 今村喜八郎, 藤田昌大, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1230. (1992)
- 9) 近藤健一, 熱処理, **28**, 262. (1988)
- 10) S. C. Huang and E. L. Hall, *Metall. Trans.*, **22A**, 427. (1991)
- 11) E. S. Bumps, H. D. Kessler and M. Hansen, *Trans. AIME*, **194**, 609 (1952)
- 12) T. Tsujimoto, K. Hashimoto, M. Nobuki and H. Suga, *Mater. Trans.*, *JIM*, **27**, 341 (1986)
- 13) H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Findlay and R. I. Jaffee, *JOM*, **2**, 267 (1953)
- 14) S. S. Shang and M. A. Meyers, *Metall. Trans.*, **22A**, 2667 (1991)

Microstructures and mechanical properties of shock consolidated TiAl alloy powder compacts

by Ryuichi TOMOSHIGE*, Akira CHIBA**, Minoru NISHIDA**
Kihachiro IMAMURA**, Masao KODAMA*, and Toru MATSUSHITA*

Shock consolidation of TiAl alloy powder produced by plasma rotating electrode process (P-REP) was carried out using underwater-shock consolidation assembly newly developed. Microstructures and mechanical properties were investigated for the obtained compacts. The compacts heat-treated at 973K to 1623K were also observed and tested as well as the as-compacted specimens. As the result, the as-compacted specimens have nearly theoretical density, and attained strong bonding through the thin melting layer generated by friction of the powder particles and adiabatic compression of residual air between the particles. Further, specimen heat-treated at 1623K have microduplex structures with $\gamma + \alpha_2$ phases. The specimen showed high compressive strength of 1280MPa and high strain of about 32%. From above results, it is concluded that the compacts with excellent mechanical properties were obtained by operating both shock consolidation and heat treatment.

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto Institute of Technology 22-1 Ikeda 4 chome Kumamoto-shi Kumamoto 860

**Department of Materials Science and Resource Engineering, Faculty of Engineering, Kumamoto University 39-1 Kurokami 2 chome Kumamoto-shi Kumamoto 860)
