

プラズマ回転電極法 (PREP) で作製した Ti50Al45Mo5 合金粉末の焼鈍に伴う相変化

沙, 達
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

波多, 聰
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

桑野, 範之
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

沖, 憲典
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17336>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 16 (2), pp.185-189, 1994-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

プラズマ回転電極法 (PREP) で作製した $Ti_{50}Al_{45}Mo_5$ 合金粉末の焼鈍に伴う相変化

沙 達*・波多 聰**
桑野 範之**・沖 憲典**

(平成6年5月31日 受理)

Annealing Behavior of $Ti_{50}Al_{45}Mo_5$ Alloy Powder Prepared by the Plasma-Rotating-Electrode-Process (PREP)

Sha DA*, Satoshi HATA**, Noriyuki KUWANO** and Kensuke OKI**

The phase-changes in rapidly quenched powder specimens during annealing have been studied by X-ray diffraction. The powder specimens of $Ti_{50}Al_{45}Mo_5$ prepared by the plasma-rotating-electrode-process were divided into three groups according to the particle size and shape. It was found that the as-prepared specimens consist of α : *hcp* (or α_2 : Ni_3Sn -type) and β : *bcc* (or ordered in $CsCl$ -type) phases and that the volume fraction of α phase is larger in smaller particle specimen. After annealing at 700 or 900°C, the volume fraction of β -phase once decreases by a small amount, while that of α -phase once increases and then decreases. The decrease in the fraction of α is due to formation of γ ($CuAu$ -type)-phase. After annealing for 10^5 s, the specimens have almost reached their thermoequilibrium state of (α (α_2) + β + γ), irrespective of the sizes of the powder particles.

1. 緒 言

Ti-Al 系金属間化合物材料は、その軽量性、耐熱性、耐食性などの優れた特性が注目され、高温構造材料として有望視されている。しかしながら、広い実用化のためには常温脆性や難加工性などの欠点が問題となっている¹⁾。Ti-Al 合金の常温延性を高めるために、合金に適当な熱処理を施して γ -TiAl ($CuAu$: $L1_0$ 型)と少量の α_2 - Ti_3Al (Ni_3Sn : DO_{19} 型)から成る微細複合組織としたり²⁾、TiAl 粉末粒子と延性をもつ粒子を混合して粉末冶金法で複合材料とするなどの工夫がなされている。後者において、TiAl 粉末をボールミル法やアトマイズ法、プラズマ回転電極法 (PREP) で製造する方法があるが、このうち PREP 法は坩堝やノズルからの汚染が少ない、表面酸化の影響が少ない、サイズが均一な真球状の粉末が得られるなどの特長があり、特に注目を集めている³⁾⁻⁵⁾。しかしながら、PREP 法で得られる粉末は本質的に急冷試料なので、その後の熱処理で合金相や組織が変化する。豎山⁶⁾お

よび西田ら⁷⁾は Ti-47at% Al 合金の PREP 粉末試料の熱処理に伴う相分解を詳細に調べている。その結果、表面形態がデンドライト状の粉末試料は、700°C までは顕著な硬度変化は認められず、800°C で軟化を始める。これに対し、表面形態がラス状のマルテンサイト粉末試料は700°C で最高硬度に達し、800°C になると軟化することを明らかにしている。一方 Ti-Al 系合金では主に、常温延性の向上、耐酸化性の向上、高温強度の向上を目的として第3元素の添加が試みられており、3元合金の相安定性についての研究もなされている⁸⁾⁹⁾。したがって、高機械的性質を引き出すためにも、急冷した Ti-Al-X 3 元合金試料の焼鈍効果を明らかにすることはきわめて重要である。本論文では種々の初期状態をもつ Ti-Al 系合金試料の相状態に関する研究の一環として、Mo を多量に含有させた $Ti_{50}Al_{45}Mo_5$ を例にとり、PREP 法で急冷して作製した粉末試料の焼鈍過程を X 線回折法で検討した結果を報告する。

2. 実験方法

純度 3N~4N の純金属 (Ti, Al, Mo) から焼結法で

*材料開発工学専攻博士後期課程

**材料開発工学専攻

バルク状 Ti₅₀Al₄₅Mo₅ 合金を作製し、それからアルゴン中での PREP 法により急冷粉末試料を作製した。急冷チャンバー内のアルゴン圧力を大気圧より僅かに高く保ち、酸素分圧は約 2.5Pa よりかなり低くなるように制御した。なお、バルク合金は共立窯業原料(株)から供給されたものを用い、PREP 粉末試料は福田金属箔粉工業(株)において作製した。粉末試料は、その粒径と形状により Table 1 に示すように 3 種類に区分した。径が小さい粉末粒は真球に近く、径が大きくなるにしたがって歪形となる。平均粒径は、粒の形状を回転楕円体と見なして、同一体積を与える球の直径で近似した。

Table 1 Particle sizes of PREP-powder specimens

Specimens	2a	2b	\bar{d}
F-particles	0.44	0.43	0.43
M-particles	0.56	0.44	0.47
C-particles	1.08	0.64	0.76

2a : averaged major diameter

2b : averaged minor diameter

$$\bar{d} = \sqrt[3]{2a \cdot (2b)^2}$$

それぞれの粉末試料を石英管に真空封入し、500, 700, 900℃で所定の時間焼鈍した後氷塩水中に焼き入れた。各試料について通常の X 線ディフラクトメーター法により回折パターンを測定した。用いた X 線種は CuK α /Ni である。回折線の積分強度比から次のようにして各相の相対的な量比を求めた。hkl 反射の構造因子を F_{hkl} 、多重度因子を m_{hkl} 、ローレンツ偏光因子を $L(\theta)$ とすると、単位体積当たりの積分強度 I_{hkl} は

$$I_{hkl} = KL(\theta) m_{hkl} |F_{hkl}/v|^2 \quad (1)$$

となる。ただし、 K は比例定数、 v は単位格子の体積である。試料中の i -相の体積分率を $p^{(i)}$ とすると、 i -相からの反射強度 $I_{hkl}^{(i)}$ は

$$I_{hkl}^{(i)} = p^{(i)} KL(\theta) m_{hkl} |F_{hkl}/v|^2 \quad (2)$$

となる。ただし、X 線の吸収、温度因子の影響は無視した。ここで、各相の組成はほとんど同じであると仮定して、しかも hkl 反射としてできるだけブラッグ角

が近いものを選ぶと、

$$p^{(i)} = \frac{I_{hkl}^{(i)}}{(KL(\theta) m_{hkl} |F_{hkl}/v|^2)} \quad (3)$$

と置くことができるので、 $I_{hkl}^{(i)} \equiv I_{hkl}^{(i)} / (L(\theta) m_{hkl} |F_{hkl}/v|^2)$ と置いて

$$p^{(i)} = \frac{I_{hkl}^{(i)}}{\sum_i I_{hkl}^{(i)}} \quad (4)$$

を得る。これから各相の体積分率を求めることができる。今回は、 $2\theta = 35 \sim 45^\circ$ 付近に含まれる回折線を選んだ。すなわち、 α (hcp) あるいは α_2 (Ni₃Sn 型) には $hkl=101$ 、 β (bcc) あるいは β_2 (CsCl 型) には $hkl=110$ 、 γ (CuAu 型) には $hkl=111$ を採用した。ただし、回折線の指数はそれぞれの基本格子を基準として表した。 γ 相の $hkl=111$ 回折線は α (α_2) 相の $hkl=002$ 回折線と重複するので、 α (α_2) 相の $hkl=101$ 回折線の強度から見積もられる $hkl=002$ の強度を差し引いた値を γ 相の $hkl=111$ 回折線の強度と見なした。各相の基本格子の体積には本研究で得た格子定数の値から、概値として $v=0.33\text{nm}^3$ (α)、 0.32nm^3 (β)、 0.65nm^3 (γ) を用いた。Ti, Al, Mo の原子散乱因子の値は文献値¹⁰⁾を用いた。

本実験で用いた粉末粒径は、後に述べるように大きいものでは 0.5mm 以上に達するので、もし相状態が粉末の表面と中心部とで異なると、観測される強度比は必ずしも各相の体積分率を示さない。また、X 線実験に供する粉末粒数が少ない場合は、各相領域のもつ優先方位も正しい体積分率を与えない。しかしながら、今回の方法でも定性的には体積分率変化の傾向は得られるものと考えられる。

3. 結果および考察

3.1 初期状態

Fig. 1 に粒径の異なる各試料の X 線回折パターン (一部) を示す。いずれも、 α 相: hcp (あるいは α_2 相) と β 相 (あるいは β_2 相) から成ることが確かめられた。今回用いた試料と同じ合金組成をもつ試料を 1100℃から焼き入れると γ 相が現れるが、Fig. 1 において γ 相の回折線が全く観察されないのは、PREP 過程において冷却速度が十分に大きかったことを示している。しかし、粉末粒表面はデンドライト組織をもつ粒がほとんどであったので、この α 相は β 相から発生

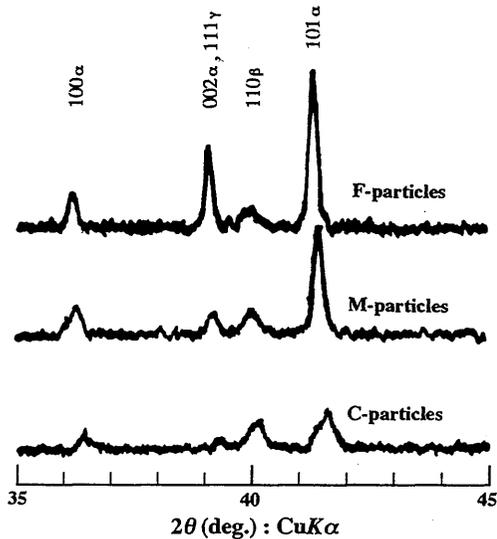


Fig. 1 Partial X-ray diffraction patterns for PREP powder specimens

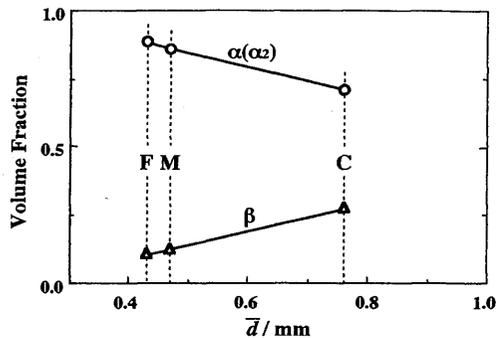


Fig. 2 Volume fractions of α (α_2)- and β -phases as a function of the averaged diameter of PREP powder specimens
F: fine particles, M: medium particles
C: coarse particles

した α' マルテンサイトではない。 α 、 β 両相の規則格子反射はほとんど認められなかったので、これらは不規則相(α 、 β)もしくは低規則度をもつ α_2 、 β_2 である。規則化は高温材料ではきわめて重要な因子ではあるが、規則度の定量的な解析は将来の研究に残すことにして、規則相と不規則相を区別せずに議論することにする。Banerjeeら⁸⁾によれば、本研究で用いた試料の組成では、約1300℃以下では(α (α_2) + β + γ) 3相共存、約1450℃までは(α + β) 2相共存、

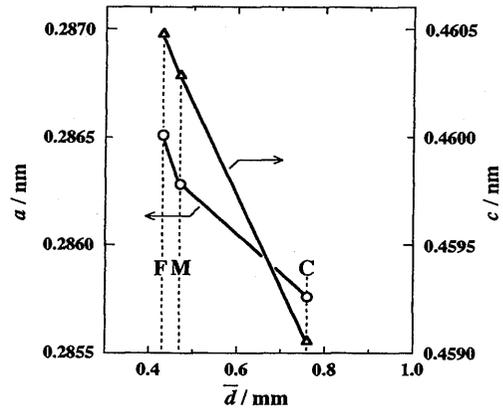


Fig. 3 Variations in lattice parameters of α (α_2)-phase as a function of the averaged diameter of PREP powder specimens
F: fine particles, M: medium particles
C: coarse particles

さらに高温域では β 単一相が熱平衡状態である。したがって、本試料は1300~1450℃の状態が焼き入れられたものか、あるいは1450℃以上の状態である β 相の冷却途中でマルテンサイト変態により α' 相(すなわち、 α 相)が形成したものかのいずれかであるが、本研究で用いたPREP粉末試料の粒表面はほとんどデンドライト組織を示すことから、前者の(α + β) 2相共存状態が保持されたものと考えられる。各相の体積分率と α 相の格子定数をFig. 2とFig. 3に示す。粉末粒径が小さいほど、すなわち冷却速度が大きいほど α 相が多くなり、 α 相の格子定数は大きくなることが判明した。Ti-Al-Mo 3元系において組成と格子定数の関係は明白ではないが、Ti-Al 2元系合金に限れば、低Al組成ほど格子定数は大きい¹¹⁾。すなわち、本合金においても α 相の格子定数が大きいほどAl組成が低いものと予測されるが、このことは α 相の体積分率が高いこととよく対応する。しかしながら、格子定数は規則度などによっても変化すると思われるので、さらに検討する必要がある。

Fig. 1に示したX線回折パターンのプロファイルに注目すると、粉末粒径が大きいほど α 相からの回折線の幅が広いことがわかる。これはおそらく、粒径が大きな粉末では冷却速度がそれほど大きくなかったためか、あるいは粉末粒によって冷却速度が異なるために、生成した α 相の組成にばらつきが生じたことが原因であろうと考えられる。粒内部の組織観察および組成分析

が望まれる。

3.2 焼鈍挙動

Fig. 4 に700°Cおよび900°Cで焼鈍した試料における各相の体積分率の時間変化を示す。500°Cで10⁵sの焼鈍では α 、 β 相の量比に僅かな変化が見られたが、 γ 相の出現は認められなかった。500°C焼鈍の結果はFig. 4には含めなかった。最も細かい粉末粒試料(F-試料)の結果を見ると、700°Cにおいては、600sの焼鈍では γ 相は現れていないが、 β が減少し、その分 α 相が増加している。その後は β 相の量はほとんど変化なく、 γ 相の出現にしたがって α 相が減少している。すなわち、焼鈍初期で一旦 $\beta \rightarrow \alpha$ の転移が進行し、その後に $\alpha \rightarrow \gamma$ の変化が生じ、最終的には熱平衡状態の($\alpha + \beta + \gamma$) 3相共存組織となっている。これらの相がどのような過程で形成されたか、またどのような微細組織となっているかについては別の機会に報告する。900°C焼鈍では、600sで既に $\alpha \rightarrow \gamma$ の反応が進行していることがわかる。600s以降では β 相の量には大きな変化がなかったが、焼鈍後期には γ 相がわずかに減少する傾向が見られた。

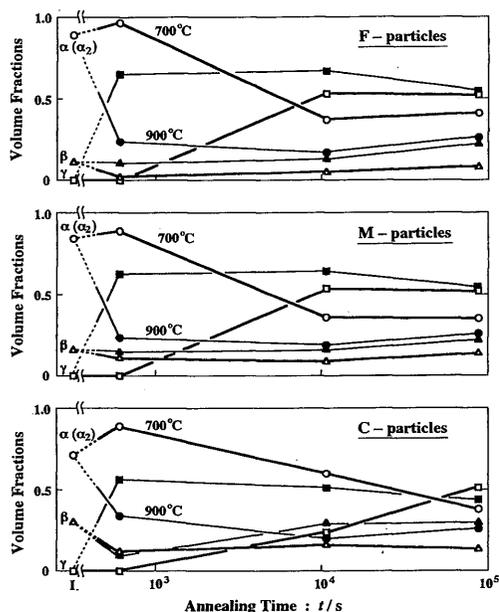


Fig. 4 Variations in volume fractions of α (α_2), β - and γ -phases in PREP powder specimens as a function of annealing time
 ○△□ : 700°C
 ●▲■ : 900°C

粒径が大きいC試料では、特に700°C焼鈍において $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の進行が遅れる傾向が見られるが、それ以外では粉末粒径が異なる試料においても、上で述べた相転移過程と大体において同じ焼鈍挙動を示すことがわかる。

4. 結 論

PREP法で作製したTi-45at%Al-5at%Mo合金の急冷粉末試料についてX線回折実験を行い、次のような結論を得た。

(1) PREP法で得た試料は($\alpha + \beta$) 2相共存状態であった。これは1300~1450°Cの高温状態が保持されたものである。

(2) 粉末粒径が小さいものほど冷却速度が大きく、より多くの α 相が生成し、かつその α 相のAl組成は低くなる傾向がある。

(3) 700~900°C焼鈍により、まず初期段階で β 相の一部が α 相に変化し、その後 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が進行する。最終的には熱平衡状態の(α (α_2) + $\beta + \gamma$) 3相共存組織となる。

(4) 粉末試料の粒径の相違によって、相変化の速度に差が出るなどのほかには焼鈍挙動に大きな差異は認められなかった。

謝辞：本研究の一部は文部省科学研究費補助金重点領域研究「金属間化合物」(05223228, 06215223)によった。PREP粉末試料の作製には福田金属箔粉工業(株)の熊谷良平氏の協力を得た。

参 考 文 献

- 1) 例えば, H. A. Liprith, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, C. C. Koch et. al. (eds.), M. R. S. Symp. Proc., **39** (1985), 351.
- 2) S. M. L. Sastry, R. J. Lederich and T. C. Peng, *J. Metal.*, **40** (1988), 11.
- 3) J. A. Graves, J. H. Perepezko, C. H. Ward and F. H. Froes, *Scrip. Metall.* **21** (1987), 567.
- 4) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian, *Mater. Sci. Eng.*, **A124** (1990), 83.
- 5) M. Nishida, T. Tateyama, R. Tomoshige, K. Morita and A. Chiba, *Scrip. Metall.*, **27** (1992), 335.
- 6) 堅山智直, 熊本大学修士論文 (1993)
- 7) 西田稔, 千葉昂, 堅山智直, 日本金属学会秋期シンポジウム講演概要 (1993), 50.
- 8) D. Banerjee, T. V. Krishnan and K. I. Vasu, *Metall. Trans.*, **11A** (1980), 1095.

-
- 9) M. Kimura, K. Hashimoto and H. Morikawa, Mater. Sci. Eng., **A152** (1992), 54.
- 10) 仁田勇, X線結晶学, 丸善(株), (1959), p9. 748.
- 11) W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, (1958), p. 385.