

延性と高温強度に優れた Ti-Al 金属間化合物

Alloy Design of Gamma Titanium Aluminides Intermetallics

橋 本 敬 三^{*(1)} 木 村 正 雄^{*(2)} 壽 山 竜 之^{*(3)}
Keizo HASHIMOTO Masao KIMURA Ryuji SUYAMA

抄 録

金属間化合物 TiAl は軽量耐熱材料として注目され、第三元素の添加によって機械的特性の向上が図られている。Ti-Al-X (X=Mo, Nb, Cr) 系について、急冷実験、高温 X 線回折、示差熱分析、拡散対実験を組み合わせて、高温における相平衡について研究を行った。実験結果を基に、Ti-Al-X (X=Mo, Nb, Cr) について合金設計の指針となる三元系平衡状態図を提案する。更に三元系状態図を基に、第三元素を添加した TiAl 基金属間化合物を溶製し、その基本特性(常温及び高温における機械的性質)について研究を行った。その結果 TiAl 基金属間化合物の機械的性質は、相、組織に依存して大きく変化する事が明かとなった。機械的特性と相、組織の関連について検討し、常温延性を支配する因子、高温強度に影響を及ぼす因子を抽出し、機械的性質向上のための指針を得た。状態図を基礎とした合金設計によって、TiAl 基金属間化合物の組織制御を行い、常温延性及び高温強度ともにこれまでの材料を凌ぐ材料が開発された。

Abstract

To improve the mechanical properties of γ titanium aluminides (TiAl) which are attracting wide attention as light-weight, heat-resisting materials, research has been conducted on the addition of third element to TiAl. The phase equilibrium of Ti-Al-X (X = Mo, Nb, Cr) at high temperature was examined by combining quenching experiment, high-temperature X-ray diffraction, differential thermal analysis and diffusion couple experiment. Based on the results of experiments, the ternary phase diagrams for Ti-Al-X (X = Mo, Nb, Cr) are proposed as indices to alloy design. Various compositions of Ti-Al-X were melted based on the ternary phase diagrams, and their fundamental mechanical properties (at room and high temperatures) were examined. As a result, it was found that the mechanical properties of TiAl depend largely on their phases and microstructures. Studying the relationship among mechanical properties, microstructure and phase, the factors which affect the ductility at room temperature and the strength at high temperature were clarified and indices to improvement of mechanical properties were obtained. A material having higher ductility at room temperature and higher strength at elevated temperatures than those of conventional materials has been developed by controlling the microstructure of TiAl through alloy design on the basis of the phase diagrams.

1. 緒 言

将来の航空機あるいは、エネルギーの効率的利用のために、従来の耐熱材料を凌ぐ温度において、高強度をもつ材料が求められている。セラミックスと金属の中間的性質を持つ金属間化合物は、近年高温構造材料として注目されている。金属間化合物は異種原子が規則的に配列し、結晶構造が複雑であることから、一般に脆く難加工材である^{1,2)}。この中で TiAl 基金属間化合物は、低密度かつ高温強度に優れている等の特徴があり、軽量耐熱構造材としてジェットエンジン、自動車用排気バルブ等への適用を目指して活発な研究がなされている。TiAl は1960年代に米国空軍研究所において精力的な研究

がなされたが³⁾、脆さを克服できず実用化されなかった。しかしながら、最近の研究において溶解法、熱間加工等のプロセス改善により、材料の組成を変化させ、相、組織を制御できるようになり、加工性あるいは延性の面において著しい改善がみられた。TiAl の相・組織形態と機械的性質の関連について多くの研究報告がなされている³⁻⁷⁾。TiAl 金属間化合物に第三元素を添加して特性を改善した例が数多く報告されているが、なぜ特性の第三元素が有効なのか、どの組成範囲が最適かについては明らかになっていない。より効率的に材料設計を行うためには、平衡状態図からの知見が特に重要である。第三元素を添加した材料系を表現できる Ti-Al-X 三元系状態図については、これまで十分な研究蓄積がなく、材料設計に必要な平衡状態図

*⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部
主任研究員 Ph. D

*⁽²⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究所
主任研究員 工博

*⁽³⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 未来領域研究部
主任研究員

が整備されていない。

本研究においては、TiAl 金属間化合物の材料設計を行うために必要な状態図を実験データをもとに作成した。得られた状態図を活用して TiAl 基金属間化合物の相・組織変化と機械的特性の関連について研究を行ってきた⁹⁾。

2. Ti-Al-X 系状態図

2.1 平衡状態図作成方法の検討

高温での Ti-Al 系基金属間化合物の平衡状態図を作成するための方法を検討し、最適な方法を確認した。特に、TiAl 基金属間化合物が 1) 高温で非常に活性である、2) 高温での状態を凍結することが困難、という同材料の特性を考慮し、以下の方法を組み合わせて状態図作成のための基礎データとした。1) 急冷法：石英管中に封入した試料を高温で加熱し水中に投下して冷却し、試料の組織、構造、硬度等を調べた。特に高温での状態が凍結されず冷却過程の状態に影響されていることを考慮して解析を行った。2) 熱分析：特殊な熱分析装置により示差熱分析を行った。高温での反応を避けるために十分な雰囲気制御を行い、He+5% H₂中で測定した。3) 拡散対実験：三元系平衡状態図の等温面での、濃度に関する相境界を明らかにするために、拡散対による平衡濃度決定を行った。濃度決定には EPMA を用いたが、通常の ZAF 補正の他に、化学組成値との外標準法を用いて補正する方法を併用した。4) その場 (in situ) 観察法：雰囲気制御の範囲が最も広い X 線回折法を用いた専用装置を作製し利用した。高温での反応性の問題を解決するため、ヒータの材料、形状に工夫を加えると共に、短時間での測定が可能な光学系を考案した。高温における試料の構造解析による相決定に主眼を置いた。

2.2 Ti-Al-Mo 系の平衡状態図

Ti-Al-X 三元系の中で Mo 添加は他の遷移元素に比べて β 相安定化能が大きく特徴的な系である。種々の組成の Ti-Al-Mo 試料を 1573, 1473, 1373K において焼鈍し、水中に急冷し、相、組織を観察した。高温からの急冷実験の結果から数%の Mo 添加により、 β 相が γ 相の粒界に析出すること、同一組成の試料においては 1473K からの急冷によって β 相の分率が最大になること、これらの傾向は Ti 濃度が増大するほど著しいこと等が明かである。更に、急冷実験においては、高温での状態をそのまま凍結している確証はなく、準安定状態を観察している可能性がある。平衡状態を更に直接的に確認するために、示差熱分析と高温 X 線回折装置を用いて、その場観察法により高温での相状態を直接同定した。図 1 は Ti_{51.4}Al_{45.6}Mo_{3.0} で得られた各温度での回折パターンを示している。加熱とともに試料

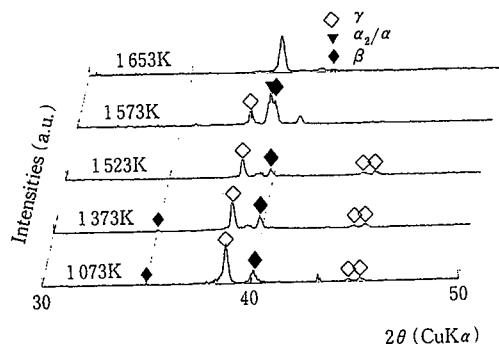


図 1 高温 X 線回折によって得られた Ti_{51.4}Al_{45.6}Mo_{3.0} 試料の温度による回折パターンの変化

の相状態が、 $\gamma + \beta \rightarrow \gamma + \alpha + \beta \rightarrow \beta$ へと変化していること、 β 相の分率が 1473K 付近で最大になっていることが確認できる。

平衡状態図の等温面の関する直接的情報を与える実験として、拡散対による実験がある。図 2 は Ti_{63.5}Mo_{36.5} と Ti_{53.4}Al_{46.6} を拡散接合し 1473K において 72 時間焼鈍した後の拡散対接合面の断面組織写真と EPMA 分析結果を示す。EPMA による元素の定量に際しては、100×100μm の全領域を 1 μm 刻みで測定したデータを化学分析値と比較し、更に ZAF 補正を行い定量性を向上させた。拡散によって α 相が生成し、更に β 相中に Mo の拡散領域が存在する。

図 3 は in situ X 線回折、DTA 等の結果も併せて作成した 1473K における Ti-Al-Mo 三元状態図である。図中、点線は拡散対実験による組成変化を示す。又、実線部分が示す三角形は、 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相領域を示す。図 3 に示す Ti-Al-Mo 系は β 相の領域が α 相領域に張り出していること、Mo の α 相及び γ 相への固溶度がそれほど多くないこと等の特徴が明らかになっている。更に 1573K における状態図を作成し、1473K, 1573K の等温断面図を二元系状態図上に重ねた状態図を図 4 に示す。図 4 から TiAl 化学量論近傍の組成で γ, β, α の各相領域が入り組んでいること、温度によりその平衡相が著しく変化することが明かである。平衡状態図から予測されるように、熱処理により得られる相、組織は温度に大きく依存することになる。第三

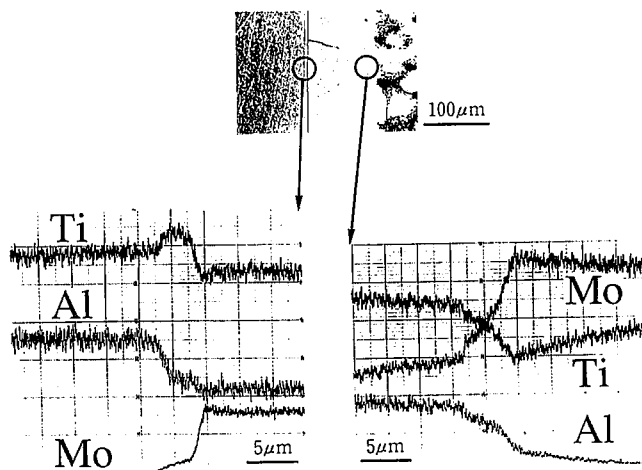


図 2 Ti_{63.5}Mo_{36.5} と Ti_{53.4}Al_{46.6} 拡散対接合面の断面組織写真と組成分析

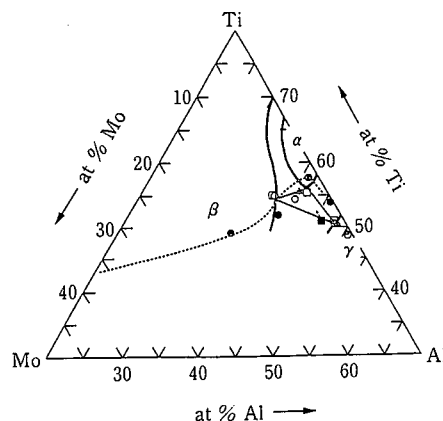


図 3 Ti-Al-Mo 系三元平衡状態図 (1473K の等温断面)

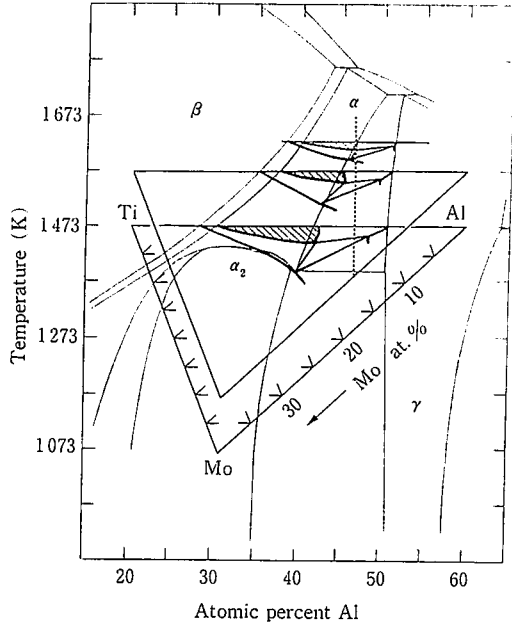


図4 Ti-Al二元系状態図上へのTi-Al-Mo三元状態図の投影

元素としてMoを選択した場合の特徴としてはMo添加による β 相安定化及びその領域の変化である。 $\gamma+\beta+\alpha$ の三相領域がTi-Al二元系に数at% Moを添加した位置にあり、 β 相安定化傾向が大きいことが理解できる。

2.3 Ti-Al-Nb系平衡状態図

Ti-Al-Nb系についてもMo系と同様な方法で状態図に関する研究を進めている。Nb添加は耐酸化性の改善、強度向上の面から第三元素として有力な元素の一つである。図5は実験結果に基づき熱力学的に妥当であるように計算された平衡状態図⁹⁾とともに、実験データをプロットし、実験結果から予想される相境界を示す。熱力学的パラメータを用いて計算した状態図が定性的に正しいことが今回確認された。しかし相境界の定量性については疑問があり修正する必要があることを示唆できる。更に $(\gamma+\alpha)$ 相領域にbccの結晶構造を有する相が存在することが急冷実験により示唆されている。これが安定相であるのか、又は近接する β 相領域が張り出しているのかについての問題が残されており、現在研究を進めている。Ti-Al-Nb

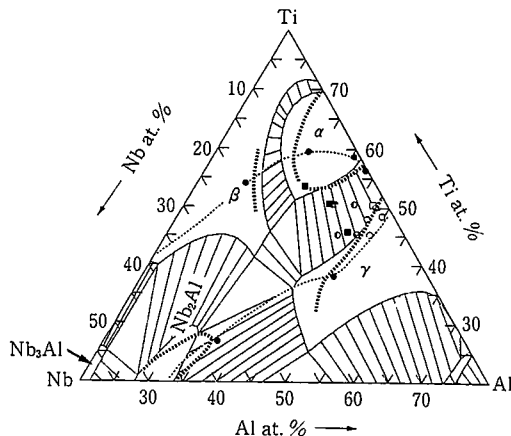


図5 Ti-Al-Nb系三元平衡状態図 (1473Kの等温断面)

三元系の特徴は、図3に示すTi-Al-Mo系と比較してNbの固溶度が α 相と γ 相ともに大きい点である。従って $\alpha+\beta+\gamma$ 三相領域はTi-Al二元系から10%以上Nbを添加した位置に存在する。

2.4 Ti-Al-Cr系平衡状態図

Ti-Al-Cr三元系について状態図に関する研究を進めてきた。Cr添加は強度、高温での超塑性変形の点から有力な元素の一つである¹⁰⁾。1373K, 1473K, 1573Kからの急冷試料の組織観察の結果、その組織形態、各相の相分率を解析した。Moの場合と比較して、高温で相平衡が複雑に変化している可能性がある。示差熱分析の結果から、1564~1640Kのピークが二つのピークの重なりである可能性が大きく、 γ, α, β の三相の相領域が入り組んでいることが考えられる。又、Cr添加により融点が決定的に約20K近く低下していることも大きな特徴である。これらの結果から定量的な結論は出せないが、報告されている状態図が大きすぎて可能性のあることが初めて確認された。図6に1473KにおけるTi-Al-Cr三元状態図を示す。Cr添加により β 相が安定化されているが、その相境界の張り出しは、他の系ほど大きくない可能性がある。更に特徴的なことは、Crは α 相に対して固溶範囲が大きい、 γ 相に対しては固溶範囲が小さいことが提案した三元系状態図より明かである。

3. Ti-Al-Xの基本特性

3.1 実験方法

状態図より決定された種々の組成を持つTiAlをプラズマアーク溶解によって溶製し、インゴットをHIP処理した後、恒温鍛造によって組織制御を行った。組織制御材から最適組織を得るための熱処理条件を検討し、それぞれ熱処理した後、丸棒引張試験片(ゲージ部 $\phi 20\text{mm}$)を放電加工、旋盤加工によって作製した。引張試験はインストロン型引張試験機を用い、大気中で初期至み速度 $1 \times 10^{-3}/\text{s}$ の条件で行った。室温破断伸びについては、歪ゲージによる測定、突合わせによる破断伸びの測定を行った。破断した試料は、破断面のSEM観察、横断面の光学顕微鏡観察を行い、破面と微細組織の関連を詳細に観察した。高温における機械的特性は、室温引張試験と同一条件プロセスで作製した試料を用いた。高温引張試験は真空中で至速度 $1 \times 10^{-3}/\text{s}$ の条件で1273Kにおいて行った。

3.2 Ti-Al-Xの室温引張特性

TiAl基金属間化合物の機械的特性は組成と組成変化に伴う相、組

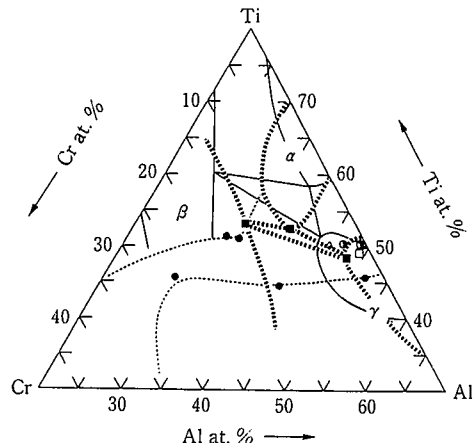


図6 Ti-Al-Cr系三元平衡状態図 (1473Kの等温断面)

組織の形態変化に大きく依存する。特に二元系状態図から予測されるように、Al 濃度に大きく依存する事が知られている。図 7 (a)に室温での引張試験において各添加元素 (1at % から 4at % 第三元素を添加) が耐力に及ぼす影響を Al 組成について解析を行い、プロットした。室温において高強度を示す添加元素として TiAl+ Nb が比較的高い破断強度を示す。Ta 添加材については、へき開破壊を起こし弾性限内で破断を起こしたため、強度としては低い値しか得られていない。Al 濃度について整理すると、明らかに Al 量に依存しており、46-48 at. % Al が高強度を示す。図 7 (b)に破断伸びについて各元素の影響、Al 組成をプロットした。第三元素としては V, Cr, Mn, Nb 添加材が常温において 2.0% 以上の伸びをしめす。Cr 添加材については広い Al 組成範囲で高延性を示すことが特徴的である。Nb, Mn, V では、47at. % Al 以上で高い伸びを示す。常温における機械的性質は、組織に大きく依存し、第二相の体積率、組織形態、結晶粒径の影響について更に詳細な解析を行う必要がある。これらの相、組織は熱処理条件によって制御が可能であり、同一成分においても機械的性質が大きく変化する。

室温引張試験後、破断した試料は SEM によって破面観察を行った。破面は脆性材料に見られる破壊源を起点にした破壊様式ではなく、へき開が支配的である。しかし、試料により、へき開破壊に特徴があり、ほぼ同じ大きさの破面単位が観察される。破壊は歪がある臨界値を超えた時、へき開破面がクラック伝播の単位となり、急激に起こったと考えられる。図 8 に SEM 写真より実測した破面単位の高さと破断伸びとの間の相関関係を示す。図 8 から破面単位の高さが小さくなるに従って、引張破断伸びは増加する傾向を示す。破面単位の高さは等軸粒組織を有する試料では結晶粒径の 1/2 程度となり、相関関係があるため、2.0% 以上の室温延性を確保するためには、結晶粒径を 20 μ m 以下に制御することが必要である。

クラックの発生、伝播について観察するために、破断した試料の横断面を光学顕微鏡観察した。室温引張試験の場合、クラックが非常に短い時間の間に伝播するが、クラックパスは組織と良い対応を示す。更に、図 9 に示すように、ゲージ部の側面を観察した結果、試料表面からのクラックの発生が観察された。クラックはラメラ層状組織に平行に進入しているが、途中から他のへき開面に変化しており、転位反応によってへき開が起こったことを示唆するものである。更に、粒界第二相に沿ってクラックが進展している部分も観察され、粒界相の存在が、常温延性改善に有効に働かないことを示すものである。

3.3 Nb, Ta 添加による高温強度の向上

三元系状態図の知見と高温引張試験結果を解析すると、高温強度発現には第三元素の固溶による効果が重要であると結論される。V,

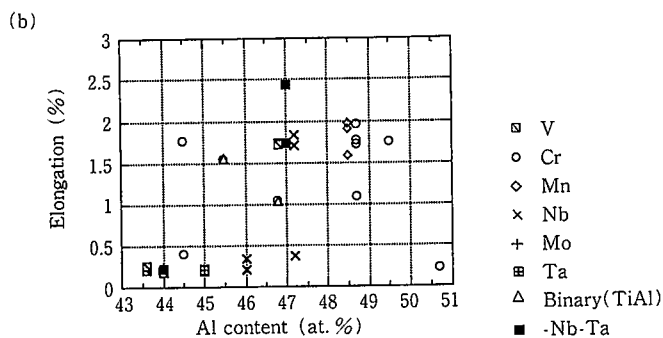
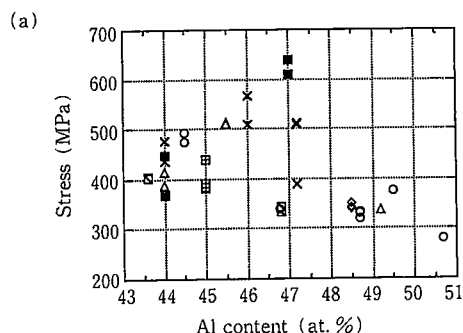


図 7 室温における引張耐力におよぼす第三元素と Al 組成の影響(a)及び室温における引張伸びにおよぼす第三元素と Al 組成の影響(b)

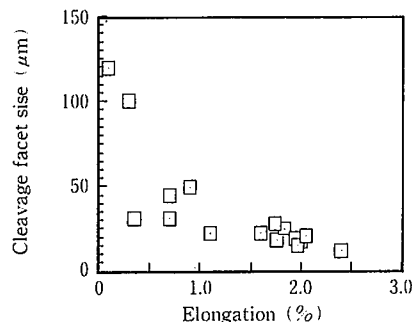


図 8 破面観察より得られた破面単位の高さと引張伸びの関係

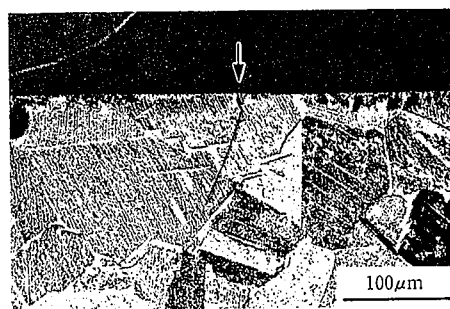


図 9 Ti_{50.0}Al_{48.4}Mn_{1.6}の引張試験後の断面組織 (矢印はクラックの発生を示す)

Cr, Nb, Ta を TiAl 基金属間化合物に添加したインゴットを溶製し、恒温鍛造・熱処理による組織制御を行い、1273K において歪速度 1×10^{-3} /s で引張試験を行った。図 10 にピーク応力と伸びを各試料条件について示した。強度においては Ti-43.6at%Al-4.04at%V, Ti-44.0 at%Al-4.7at%Nb 試料が引張強さ 300MPa 以上を示した。V, Nb とともに、 γ 相と α 相の固溶限が大きい系である。図 10 より、高温における伸びは Al 組成に依存する。45at% 以下の Al 組成を持つ試料は層状組織 (ラメラ組織) を示し、高温での引張伸びは低いが、45at% Al 以上の場合、等軸組織との混晶組織 (Duplex 組織) となるため、高温延性は改善される。更に、第三元素を添加し β 相を析出させた材料については超塑性変形も確認されている¹⁰⁾。常温延性、高温強度ともに優れた合金系を開発する目的に対して、Ti-47.0at%Al-2.3 at%Nb-1.0at%Ta の組成を持つ材料は常温延性 2.4%, 1273K における強度 271MPa を示し、バランスのとれた材料が得られた。

4. 合金設計

4.1 TiAl の組織と特性の関係

状態図の知見を基に、機械的性質と相、組織を関連づける試みは

Ti-Al 二元系については多くの実験データがあり、整理されてきている。しかしながら、Ti-Al-X 三元系については、三元系状態図が十分整備されていない点もあり、相、組織と機械的特性の関連については研究が進んでいない。

Ti-Al 二元系においては、Ti-rich TiAl 基金属間化合物は、熱処理によって組織が著しく変化することが明かとなっている。これは $\alpha + \gamma$ 二相領域が温度とともに変化していること、1373K において $\alpha \rightarrow \alpha_2$ の規則変態を起こすことに起因している。代表的組織として針状組織、ラメラ組織、Duplex 組織、等軸粒組織を加工熱処理あるいは熱処理によって作り出すことができる。更に、最近マッシュ変態も報告されている¹⁾。本研究においては、Ti-Al-X 三元系試料において、組織制御を行い、1373, 1373, 1593K から氷水中に急冷、空冷、炉冷等の条件で熱処理を行い組織変化を観察した。冷却速度を変化させることにより、変態を制御することができ、多様な組織形態を出現させることができる。これらの結果は、平衡状態図だけでなく、冷却過程を考慮した CCT 図 (Continuous Cooling Transformation) が必要であることを示唆している。これまでの研究により、TiAl 基金属間化合物の大きな課題であった常温における延性向上のために以下の改善策を提案する。

- (1) 破面単位を小さくするために、均質な等軸微細結晶組織とする。
- (2) 第二相はクラックパスとなるので、微細に分散した状態、あるいは第二相が粒界及び粒内に析出しない加工熱処理を行う。
- (3) 表面からのクラック進展を抑えるために、表面仕上げを電解研磨等で行い、平滑な面に仕上げる。

4.2 組織と高温強度との対応

高温引張試験を行い破断後、試料の横断面を観察した。図11は高い破断伸びを示した Ti-47.2at.%Al-2.1at.%Nb 試料の組織を示す。結晶粒の成長が起こっておらず、動的再結晶によって生成した粒も変形前の結晶粒径と変化していない。粒界に第二相が延伸しているのが観察され、X線回折の結果 β 相であることが明かとなった。Ti-Al-X 三元状態図に示すとおり、添加元素の量、熱処理温度によって β 相の体積率を変化させることができる。 β 相のコントロールは高温における加工性付与に重要であることが明かとなった。

TiAl 基金属間化合物は高温において、構造材料として使用されることを目指して開発が進められている。これまで構造材として必要な常温延性・加工性については、第三元素を添加し、組織制御を行



図 11 Ti-47.2at.%Al-2.1at.%Nb 試料の 1473K 引張試験後の断面組織 (粒界に黒くエッチングされている部分が β 相)

うことで課題が克服されつつある。しかし、使用環境下での機械的特性、たとえば、高温強度、耐クリープ特性、耐酸化特性等については未解決な課題が多い。本研究からは高温強度を向上させる因子として、組織と添加元素の効果に注目して解析を行った。組織による影響は、ラメラ組織が等軸組織よりも強度が高いことが示され、更に、 γ 相と α 相への第三添加元素の固溶が高温強度を向上させることが三元系状態図と高温引張試験のデータより示唆された。

5. 結 言

TiAl 基金属間化合物において第三元素の添加効果を組織及び相安定性の観点から研究を行った。急冷実験、高温 X 線回折、示差熱分析、拡散対実験を用いて、高温における相、組織についての基礎的データを蓄積し、Ti-Al-Mo, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr 三元系状態図を提案した。

三元系状態図の知見を基に、第三元素を添加した TiAl 基金属間化合物を溶製し、その基本特性 (常温及び高温における機械的性質) について研究を行った。その結果、TiAl 基金属間化合物の機械的性質は、相、組織に依存して大きく変化する事が明かとなった。機械的特性と相、組織の関連について検討し、常温延性を支配する因子、高温強度に影響を及ぼす因子を抽出し、機械的性質向上のための指針を得た。

本研究開発は産業科学技術研究開発の一環として、新日本製鐵が (財) 次世代金属・複合材料研究開発協会を通して、新エネルギー・産業技術総合開発機構により委託を受けて実施したものである。

参 照 文 献

- 1) 和泉修: 熱処理. 24(6), 310(1984)
- 2) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物. 日刊工業新聞社, (1984)
- 3) Lipsitt, H. A., Shechtman, D., Schafrik, R. E.: Met. Trans. 6A, 1991 (1975)
- 4) Kim, Y-W: JOM. (7), 24 (1989)
- 5) Kim, Y-W: Microstructure Properties Relationships in Titanium Aluminides and Alloys. TMS Fall Meeting Detroit Michigan. 1990-10, TMS
- 6) O. Izumi, ed.: Proc. of Int. Symp. on Intermetallics Compounds. Sendai, 1991, JIM
- 7) R. Darolia et al. ed.: Structural Intermetallics. 1993-09, TMS
- 8) Hashimoto, K., Kimura, M.: Proc. of 4th Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments. RIMCOF, 207 (1993)
- 9) Katter, U. R., Boettinger, W. J.: Mat. Sci. & Eng. A152, 9 (1992)
- 10) Masahashi, N. et al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 213, 795 (1991)
- 11) Takeyama, M. et al.: Structural Intermetallics. ed. R. Darolia et al. 1993-09, TMS, 167

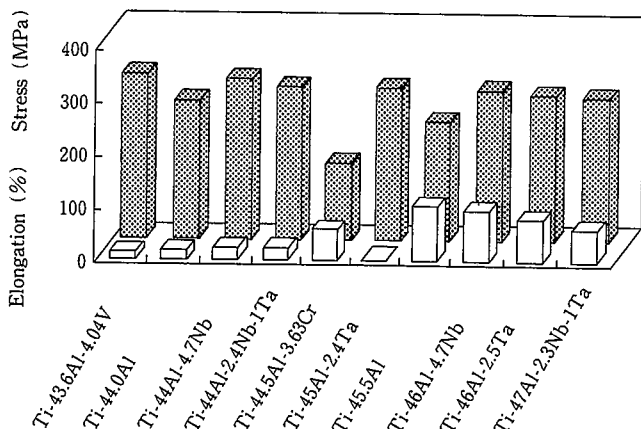


図 10 第三元素を添加した TiAl の 1473K における引張強度と伸び