解 説

金属間化合物TiAl基軽量耐熱材料

辻本得藏*

Light Heat-Resistant Alloys Based on an Intermetallic Compound TiAl

Tokuzou Tsujimoto

Synopsis

An intermetallic compound TiAl has been recognized as a material which has intermediate properties between metals and ceramics in this article. Fundamental properties of the compound TiAl such as plasticity and effects of composition and alloying elements are described. Courses in order to improve room temperature ductility of TiAl-based alloys are discussed. Ductility of Ti-34.5 % Al-1.5 % Mn alloy is displayed as an example of success derived by the courses. Fabrication techniques and uses of the TiAl alloys are described. The present state of research and development for TiAl alloys is summarized briefly.

1. 結 言

金属間化合物には、金属結合が100%に近い金属的化合物から共有結合が100%に近いセラミック的化合物まで存在し、その性質は広く変化する。構造用材料として金属間化合物を眺めるとき、類推から直ちにわかるように金属的原子結合は材料に展延性を与え、共有結合は高温強度や耐食性・耐摩耗性を付与する。したがって適当な金属間化合物を選べば、金属の限界を越える苛酷環境下における使用に耐え、かつ金属に対して開発された技術の延長線上で処理できる材料が得られる。

金属間化合物 TiAl は70%程度の金属結合と30%程度の共有結合をもち、さらに成分元素から由来する軽量性(比重3.8)をかねそなえた材料であ

る。この化合物はNi基耐熱合金に匹敵する高温強度をもつので、そのセールス・ポイントを一口でいえば、軽量耐熱材料である。欠点は常温延性の乏しさと高温塑性加工の困難さであるが、これらの難点は次第に克服されつつある。本稿では化合物 TiAl の特性とそれぞれをベースとした合金の開発状況を述べるとともに、難点克服のため様々な工夫を紹介する。

2. 化合物 TiAl の基本的性質

第1図に Ti-Al 2元系平衡状態図を示す^{1),2)}。本2元系には3つの金属間化合物がある。このうち Ti_3Al は稠密六方晶である α 相の a 軸を2倍にした単位格子をもつ規則相 D0_{19} 型である。 L1_0 型である TiAl の結晶構造を第2図に示す。Ti原子面とAl原子面が交互に積み重なった結果、面心立方晶は少し変形して軸比は1.02となっている。 D0_{23} 型である TiAl_3 も面心立方晶を基本としてい

昭和61年7月24日 受付

*科学技術庁金属材料技術研究所, 工博

第1図 チタン-アルミニウム2元系状態図。辻本と足立による^{1),2)}

第2図 化合物 TiAl の結晶構造 ($L1_0$ 型) と送り系

るが、その結晶構造はもう少し複雑である。3つの化合物を比較すると TiAl が最も延性に富み、 Ti_3Al 、 $TiAl_3$ の順に硬く脆くなる。

TiAl 相は化学量論組成 (Ti-36% Al 合金*) から高 Al 側に広い固溶範囲をもっている。Al の過剰は格子欠陥の導入によってでなく、Ti 原子を Al が置換することによって起るので、化学量論からの組成のずれは TiAl に激しい硬化や脆化をひ

第3図 化合物 TiAl 単結晶の圧縮強度とその方位依存性¹⁾

き起こさない^{3),4)}。また TiAl は各種の金属元素を置換型として固溶する。第3元素の固溶により、TiAl 相の軸比や規則度および物性はある程度変化する⁵⁾。

化合物 TiAl の電気伝導度、熱伝導度は純 Ti と同程度である⁶⁾。耐酸化性は良好であり、1000℃における酸化は600℃における純 Ti と同程度である。

面心立方金属と同様に化合物 TiAl のすべり面は {111}、すべり方向は $\langle 110 \rangle$ である。ただしすべり方向の [110] と [011] は等価でない。すなわち [110] 方向へのすべりでは結晶になんらの乱れも生じないが、c 軸が関与する [011] 方向への単位転位の移動は逆位相境界を造る。これまでに知られている変形様式としては、

(a) a [101] あるいは a [011] 型超転位によるすべり変形

(b) $a/2$ [110] 型単位転位によるすべり変形

(c) $\langle 112 \rangle$ {111} 型双晶変形

である⁷⁾。

川端・和泉らは単結晶を用いて TiAl の降伏応力は第3図のように正の温度依存性をもつことを示した⁸⁾。この特異な温度特性こそ TiAl を耐熱材料として好適なものにしている原動力の端的な表現である。一方、多結晶の降伏応力は常温から800℃までほぼ一定 (約400MPa) であり、さらに

*本稿では重量%を用いる。

高温では低下するがその度合いは小さく1050℃でもなお200MPaの降伏応力をもつ⁹⁾。

引張変形では700℃程度に脆性—延性遷移があり、伸びは遷移温度を境に1%以下から10%以上に変化する⁹⁾。遷移温度より高温で引張延性が大きくなる理由は、 $a/6 \langle 112 \rangle$ 型部分転位が固着からはずれることと、双晶変形が活発になるためと考えられている¹⁰⁾。遷移温度以下では加工硬化が非常に大きく、一方遷移温度以上では変形抵抗と変形能に強い歪速度依存性があるのがTiAlの塑性の一つの特徴である。破壊機構は低温ではへき開であり、温度上昇とともに擬へき開、粒界破壊と変化する。

化合物TiAlのビッカース硬さは低く、化学量論組成では180程度である。この硬さはAl含有量とともに増加し、40% Alで210程度になる。引張変形と異なり、化学量論組成の化合物は圧縮試験では割れ発生なしに10%を越える常温変形が可能である。この変形能はAl含有量増加とともに減少し、40% Alを越えると1%以下となる。つまりAl含有量の多いTiAl相は圧縮試験においても脆弱である⁴⁾。高温における耐クリープ性は第4図のように優れている¹¹⁾。高温における疲労限も大きく、引張強さの50~80%の値をもつといわれている¹²⁾。

3. TiAl 基合金の常温延性改善

化合物TiAlの遷移温度以下における破壊様式はへき開であるから、結晶粒微細化は常温延性向上に有効である。恒温鍛造により結晶粒を微細化したTi-36% Al合金は1%の引張延性を確保できる。第2相の分散による組織の微細化も結晶粒微細化と同じ意味で延性向上に有用である。TiAl

第4図 比強度(強度/比重)で表わした各種合金のクリープ破断応力の比較¹¹⁾

基合金においては、分散すべき第2相としては Ti_3Al が通常用いられる。そしてこれは合金中のAl含有量を減少させることによって容易に達成できる。影響する諸因子を無視して粗っぽくいえば、 Ti_3Al の形状は微細な方がよく、その量は容積比で10%以下であることが望ましい。 Ti_3Al の量が多くなれば、 Ti_3Al の脆さがTiAl基合金の延性を阻害する。

TiAlに固溶した第3元素は結晶構造の異方性や規則度を低下させたり、積層欠陥エネルギーや逆位相境界エネルギーを変化させるので、当然変形機構や破壊様式、変形応力、加工硬化率に影響をおよぼし、常温延性を変化させると考えられる。延性向上に最適な合金元素を選定するためにも、第3元素の働きに関する系統的な研究は必要であり、これはまた金属間化合物を対象とした合金学を築いて行く道でもあろう。

第3元素添加効果としては、TiAl相そのものにおよぼす上記影響以外に

- (1) TiAl相の結晶粒界に偏析し、粒界ポテンシャルを下げる効果。
- (2) TiAl相と Ti_3Al 分散相の整合性の改善。
- (3) 熱処理性の改善。
- (4) 新しい分散相の形成。

などが挙げられ、これらも延性に関与する。

常温延性が最も高いと現在考えられているTiAl基合金は Ti_3Al を少量分散させると同時に、第3元素としてVまたはMnを含んでいる^{11), 13)}。現在までの実験結果では、それぞれの合金系の最適組成はTi-34.5% Al-1.5% MnとTi-35.0% Al-1.8% Vであると思われる。このうち特に前者の常温延性は大きく、焼鈍処理をした1mm厚の板材は写真1のように10mmφ程度の曲率半径をもった輪に容易に曲げられる。Mn添加効果としてはTiAlの軸比を1.01以下に下げるとともに、超格子の規則度(第2図参照)を最も効率的に低下させることが判明している。この合金では双晶変形が常温でもよく起るが、この現象はTiAl相における上記結晶構造の変化と密接に関連していると考えられる。写真2において結晶粒を直線的に横切る模様は変形双晶である。

4. TiAl 基合金の製造法

活性金属であるTiを相当量含む合金の溶解

写真1 常温で曲げ変形をしたTi-34.5%Al-1.5%Mn合金薄板。比較の円板は1円硬貨

写真2 写真1に示した曲げ試験片の表面組織（×100）

は、小規模には非消耗式W電極を用いたArアーク溶解法またはプラズマ・アーク溶解法により行われる。また大容量の溶解には真空アーク溶解法が用いられる。これらの溶解工程には本質的な困難は存在しない。

TiAl 基合金の溶湯はTi合金の溶湯に比べてはるかに不活性である。この点を利用して石灰るつばを用いて真空高周波炉でTiAl 基合金を溶製する方法が開発された¹⁴⁾。この方法を用いればTiAl 基合金の溶解は安価にかつ容易になる。

TiAl 基合金は金属的であるものの、在来金属材料に比べると極端に難加工性である。TiAl 基合金開発に際しての第1の難関は鑄造欠陥の除去、組成の均一化、組織の微細化を目的に行なう高温塑性加工にあった。従来はこの工程が困難であったため健全なTiAl 基合金は得られず、材料がもつ本来の特性を発揮できなかった。しかし最近の加

写真3 Ti-37wt%Al合金側圧付加押出材¹⁶⁾。
押出比R=5:1，押出速度50mm/min

工技術の進歩はTiAl 基合金の高温塑性加工を可能にした。

具体的な手法は、

- (a) 温度・ひずみ速度・ひずみ分布の精密制御による加工
- (b) 側圧付加押出し
- (c) 恒温鍛造

である。(a)に属するものとして低速度で行うシース圧延がある。ただTiAl 基合金は高強度材料であるので、Co 基合金(S 816)のような高価な耐熱シース材を必要とする¹⁵⁾。(b)、(c)を行うには特殊な装置を必要とするが、これらを用いる時にはTiAl 基合金は容易に加工し得る。写真3に側圧付加押出しにより作成した棒材を示す。TiAl 基合金の塑性加工に関する今後の研究は、実用部品の成形性という面に焦点が移ると考えられる。加工能率から見て大型部材は恒温鍛造で、小型部材は側圧付加押出しで行うのが一つの方策であろう。

粉末冶金は近年いちじるしく進歩した技術の一つである。米国ではTiAl 基合金はしばしば粉末冶金的手法により製造される。このさい、合金粉末はREPによって造られ、焼結と成形にはHIP、粉末押出し、粉末鍛造などが用いられる。また精密鑄造により製品を造る工程も当然考えられる。Ti合金の鑄造にはスカル溶解が通常用いられるが、TiAl 基合金では前述のように石灰るつばを用い得る。またこの方法で溶湯を作成する時には、遠心噴霧法による粉末作成も可能となろう。実際この方法である程度の成功が収められている¹⁷⁾。

TiAl 基合金の切削性はやや特徴的であるものの、通常の耐熱合金に比べて切削加工が特に困難な材料ではない。

5. 用 途

軽量・耐熱という TiAl 基合金の特徴を最も有効に生かせる用途は宇宙・航空機用エンジンである。米空軍研究所では TiAl 基合金を組み込んだ航空機用タービン・エンジンの実用化研究を行っている¹⁰⁾。エンジンの軽量化は数十倍にはねかえる機体の軽量化になり、また燃焼温度の高温化が図られればエンジンは著しく高性能化される。ところで航空機用エンジンはクリープや疲労強度に最もきびしい信頼性が要求される部品である。さらに他のエンジン部品と異なり、耐衝撃性が良好であることも要求される。米空軍における実用化試験では、高温における耐衝撃性という点に難が生じたと著者は聞いている。通常の引張試験では延性領域であるにも拘らず高温靱性を失った原因は、変形能に対する強い歪速度依存性にある。航空機用エンジンという用途では、この問題は克服すべき新しい課題である。

航空機用エンジンのような高級な用途への利用は当面成功しなくても、TiAl 基合金には軽量耐熱材料として多くの用途があると思われる。例えば自動車用エンジンや発電用ガス・タービンへの利用も可能であろう。元来軽量という因子は高速回転体に適用して有利なことを意味している。さらに耐熱という因子が加わっているので、その用途は大きく広がっていると思われる。

高温で高強度という特性のみを専ら利用した用途も考えられる。高温で使用する型材やダイス、インゴット・ケース、ロールなどである。石炭液化やゴミ発電のような資源利用関連分野では、材料は高温かつ激しい腐食と摩耗雰囲気で使用される。既存の金属材料ではこのような用途に耐えるものがなく、機器開発の大きい隘路になっている。TiAl 基合金はこのような用途にも使える可能性をもっている。また同様な環境にある化学工業用装置の反応炉や電極、攪拌器などへの適用も考えられる。

6. 結 言

TiAl 基合金は米国で生まれた材料であるが、現在までのところ実用化に成功していないようである。この原因は航空機用エンジンという最も高級な用途を指向し、かつ軍需優先の秘密主義のもとに研究を進めた点にあるように思われる。

我国において TiAl 基合金の重要さに最初に着目し、塑性に関する研究を開始したのは東北大金研の和泉研究室である。その後金材技研において工業用材料としての開発を目ざした研究が始められた。関西大学でも独自の観点からこのテーマを取り上げている。一方企業では神戸製鋼所や大同特殊鋼などの材料メーカーが本合金の溶解や加工法および粉末冶金法を研究している。ユーザーとしては川崎重工がこの材料の用途開発を熱心に行っている。このような情勢を見ると、我国でも TiAl 基合金を世に出すための一応の態勢は整ってきているといえよう。

TiAl 基合金は在来の構造用金属材料に比べていささか癖が強い。このような新素材には慣れることがまず必要であろう。いかに小さい用途でも、それが使用され慣れられれば、設計家たちの積極的な知恵や需要家たちの幅の広い創造性を引き出し、TiAl 基合金の性能から見て用途はより高級な分野に必らず拡大すると思われる。

(文 献)

- 1) T. Tsujimoto and M. Adachi: J. Inst. Metals, **94** (1966), 358; **95** (1967), 146, 221.
- 2) 辻本得藏, 足立正雄: 日本金属学会誌, **33** (1969), 606, 612.
- 3) R. P. Elliott and W. Rostoker: Acta Met., **2** (1954), 884.
- 4) 辻本得藏, 橋本健紀, 信木 稔, 菅 広雄: 日本金属学会誌, **48** (1984), 435.
- 5) 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得藏: 日本金属学会1985年秋期大会, 講演予稿集, 470.
- 6) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニツキー: 高融点化合物便覧, 1977年, 日・ソ通信社(和歌山市).
- 7) 川端 武: 先端金属材料・加工技術報告書(VI), 金属間化合物部会報告, 和泉 修編,

- (1983年9月), 総合鋳物センター, 173.
- 8) T.Kawabata, T.Kanai and O. Izumi: *Acta Met.*, **33** (1985), 1355.
- 9) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: *Met. Trans.*, **6 A** (1975), 1991.
- 10) D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt: *Met. Trans.*, **5** (1974), 1373.
- 11) W. J. Blackburn and M. P. Smith: *U.S. Patent* 4, 292, 077, Sep. 29, 1981年.
- 12) S. M. L. Sastry and H. A. Lipsitt: *Met. Trans.*, **8 A** (1977), 299.
- 13) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得藏: 日本金属学会1985年秋期大会, 予稿集, 550.
- 14) 三井達郎, 佐久間信夫, 菅 広雄, 本間一広, 大越恒雄, 中野 理, 辻本得藏: 日本金属学会1985年春期大会, 予稿集, 173
- 15) 中野 理, 小黒信高, 西本直博, 加藤忠男, 辻本得藏: 日本金属学会1984年秋期大会, 予稿集, 571.
- 16) 辻本得藏: *材料科学*, **22** (1985), 81
- 17) 中村森彦, 海江田義也: 私信.
- 18) H. A. Lipsitt: *J. Metals*, **8** (1983), No. 8, TMS Fall Meeting (1983), 予稿集, 32.