TiAl 基合金の繰返し引張変形特性に及ぼす試験雰囲気の影響

金野 泰幸*・今藤 敏和**・高杉 隆幸*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 9 (2008), pp. 428–432

Effect of testing atmosphere on cyclic tensile deformation of TiAl-based intermetallic alloys

Yasuyuki KANENO*, Toshikazu KONDO** and Takayuki TAKASUGI*

TiAl-based intermetallic alloys with a lamellar microstructure and β containing duplex microstructure were cyclically tensile deformed in various environmental media as a function of temperature. Environmental media used in this study were vacuum, air and a mixture gas of H_2 gas + Ar gas. The environmental embrittlement, i.e., reduction of number of cycles to failure was observed when deformed in air as well as in Ar gas including H_2 gas. The severe environmental embrittlement was observed not only at room temperature but also at ~ 873 K. Fracture patterns and the associated fracture mode were not affected by the environmental media. The possible species causing the environmental embrittlement is suggested to be hydrogen atoms decomposed from water vapor (H_2O) or hydrogen gas (H_2). The feature observed in the present study was similar in both TiAl-based intermetallic alloys and, also to the previous observation, i.e., the feature of the environmental embrittlement observed in simply tensile deformed specimens.

(Received January 7, 2008 Accepted June 26, 2008)

Keywords: titanium aluminide, hydrogen embrittlement, cyclic tensile deformation, environmental embrittlement

1. 緒 言

昨今の二酸化炭素ガス排出等の環境問題に対する関心の高まりから、自動車のターボチャージャーやジェットエンジンあるいは産業ガス燃焼タービンの高温・高速運転を実現するための耐熱温度の向上や軽量化が求められている。これらの現用材である Ni 基超合金の代替として、比重が半分程度の TiAl 基合金が 20 年ほど前から注目されている¹⁾。

主に TiAl ($L1_0$) と Ti_3Al ($D0_{19}$) 相によって構成されている TiAl 基合金は、熱処理により層状構造 (ラメラ組織) に制御することにより、低温での靱性と高温強度を発現させている。また、TiAl 基合金は疲労特性にも優れ²⁾、加えて Nb を添加することにより、耐酸化性の向上が可能である。

近年、 β 相を含んだ熱間鍛造性に優れる TiAl 基合金も開発されはじめているが^{3,4)}、TiAl 基合金は、一般には、延性に乏しく、塑性加工によって製品形状に仕上げるのが困難である。金属間化合物の脆さは、複雑な結晶構造や原子間結合の異方性に由来して、転位の運動が困難になることや割れ感受性が高いといった本質的な理由に加えて、環境脆化により引き起こされると言われている^{5)–10)}。環境脆化とは、応力負荷によって合金表面にできるすべりステップ等の活性界面において、雰囲気中に含まれる水蒸気や水素分子の分解により生成した水素原子が材料内部に取り込まれることによって機械的特性の低下が生じる現象である。TiAl 基合金でも室

温付近において、大気中および水素ガス中で環境脆化が生じること、そして、この脆化は合金組織に依存することが報告されている^{11)–15)}。さらに、近年、室温付近のみならず 1000 K までの広い温度域で環境脆化が生じることが報告された^{16),17)}。

最近、TiAl 基合金を高温燃料電池発電システムのタービン用材料として使用することが検討されている。この場合、タービンを高温・高圧ガス中で作動させることが必要となる。したがって、TiAl 基合金の実用化に際しては、種々の雰囲気下で非連続応力負荷すなわち繰返し変形試験による評価が必須になる。そこで本研究では、異なる微細組織を有する 2 種の TiAl 基合金、すなわち、Ti–46Al–7Nb–0.2C (at%) 合金および Ti–42Al–5Mn (at%) 合金について、繰返し引張試験に及ぼす試験雰囲気の影響を広範な温度域で調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究では、2 種類の合金組成からなる TiAl 基金属間化合物を使用した。Ti–46Al–7Nb–0.2C 合金は高周波スカル溶解後、1523 K で押出比が 6.4 の条件で熱間押出を行い作製した。Ti–42Al–5Mn 合金は高周波スカル溶解後、1573 K で恒温鍛造、その後 1473 K で 2 時間焼なましを行って作製した。Ti–46Al–7Nb–0.2C 合金は高温強度と耐酸化性に優れた特性を示す合金である。一方、Ti–42Al–5Mn 合金は、Ti–Al 系におい

* 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻マテリアル工学分野 (〒599–8531 大阪府堺市中区学園町 1–1)。Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (1–1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599–8531).

** 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻工学マテリアル分野 博士前期課程院生 (堺市)。Graduated Student, Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka).

Fig. 1 SEM microstructures of (a) Ti-46Al-7Nb-0.2C (SEI) and (b) Ti-42Al-5Mn (BEI) alloys.

て β 相領域を拡大させる元素である Mn を添加することにより、高温鍛造性の向上を狙った合金である。

放電加工機 (EDM) によって繰返し引張試験片を切出し、表面を SiC ペーパーで #1500 まで研磨した。繰返し引張試験片のゲージ寸法は約 $10 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ であり、ゲージ部から肩部にかけては 3.0 mm 半径の円弧からなる形状を有していた。

2.2 組織観察

各供試材をエメリー研磨紙 #1500 まで湿式研磨後、電解研磨、化学エッチングを順に施し、光学顕微鏡 (OM) および走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて組織観察を行い、X 線測定 (XRD) により相の同定を行った。

2.3 繰返し引張試験

本研究では荷重制御の繰返し引張試験を行った。電気炉で覆われたメタルチューブ内に試片をセットして、0.05 (Hz) の周波数で、最大引張荷重の 20% を最小引張荷重とする繰返し引張条件下で行った。1000 回を上限回数として、それを超えた場合は打ち切りとした。試験雰囲気としては、真空 ($< 3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)、大気 (5 vol% 水素 + アルゴン混合ガス) を用いた。後者の雰囲気は、メタルチューブ内のガスバージを 3 度繰返すことによって得た。試験温度としては、室温、573 K、873 K、1173 K を採用した。ただし、室温試験は Ti-42Al-5Mn 合金のみ行った。また、Ti-42Al-5Mn 合金の室温試験においては、(10 vol% 水素 + アルゴンガス) と 100 vol% 水素ガス雰囲気中においても試験を行った。真空と大気を除いたいずれの環境媒体も市販の高純度ガスを使用した。極微量の水分 ($< 5 \text{ ppm}$) が含まれている。そこで、100 vol% 水素ガス雰囲気中に極微量存在する水蒸気 ($< 5 \text{ ppm}$) の影響を調査するため、100 vol% 水素ガスを液体窒素に浸した銅管の中に通すことにより、微量水蒸気をトラップ除去した乾燥 100 vol% 水素ガス (以下では 100 vol% 水素ガス (DRY) と呼ぶ) 雰囲気中においても試験を行った。

試験後、SEM を用いて、それぞれの試験条件における破面および破断面近傍の側面平滑部に現れたすべり帯や割れ等の変形模様の観察も行った。

3. 実験結果

3.1 組織観察

Fig. 1 に Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金および Ti-42Al-5Mn 合金の二次 (SEI) あるいは反射 (BEI) 電子像を示す。Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金は平均粒径 $45 \mu\text{m}$ のフルメラ組織であった (Fig. 1a)。一方、Ti-42Al-5Mn 合金はラメラ粒 (γ/α_2) と γ 粒からなる Duplex 組織と β 相が混在した組織であった (Fig.

Fig. 2 Maximum cyclic stress vs. number of cycles to failure curves of Ti-46Al-7Nb-0.2C alloy at (a) 573 K, (b) 873 K and (c) 1173 K.

1b)。点算法により求めたラメラ粒, γ 粒, β 相の体積率はそれぞれ 47, 38, 15% であった。

3.2 繰返し引張試験結果

Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金の 573 K, 873 K, 1173 K における応力と寿命 (破断に至った繰返し回数) との相関を **Fig. 2** に示す。ここで, 応力としては最大引張応力を用いた。この図より, ① 3 種の環境媒体による寿命の低下は, 真空 < 大気 < (5 vol% 水素 + アルゴンガス) の順に大きくなること, 次に, ② 大気あるいは (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 雰囲気による脆化 (寿命の低下) の程度は, 573 K < 1173 K < 873 K の順に大きくなること等の特徴をみることができる。このように, 寿命の低下が顕著に現れる温度域があることは興味深い。ここで, 本合金に関する室温でのデータが欠落しているのは, 本合金は極めて延性能に乏しいため¹⁵⁾, 真空中での繰返し試験ですら, 室温では再現性のある有意なデータを取得できなかったためである。

Ti-42Al-5Mn 合金の室温, 573 K, 873 K, 1173 K における応力と繰返し寿命との相関を **Fig. 3** に示す。室温では, 真空中と比べ大気中および (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 中で寿命の低下が明瞭に見られた (**Fig. 3a**)。573 K では, 寿命は試験雰囲気に依存せずほぼ一定であった (**Fig. 3b**)。873 K では, 大気と (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 雰囲気中での寿命の低下は室温より顕著に観察された (**Fig. 3c**)。一方, 1173 K では再び試験雰囲気の違いによる寿命の変化は見られ

なかった (**Fig. 3d**)。このように, Ti-42Al-5Mn 合金でも, 顕著な環境脆化が室温および 873 K において確認できた。

このように, 実験に供した 2 種類の合金は組成も組織も大きく異なるが, 寿命の低下は大気中よりも (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 中の方が顕著であること, さらに, 873 K で最も顕著な寿命の低下を両合金に共通して観察した。

Fig. 4 には, Ti-42Al-5Mn 合金に関して, 室温において (10 vol% 水素 + アルゴンガス), 100 vol% 水素ガス, 100 vol% 水素ガス (DRY) 雰囲気中で試験を行ったデータを **Fig. 3** に加えてプロットしている。これらの雰囲気でも水素濃度の増加に伴い寿命の低下が生じていることに加えて, 100 vol% 水素ガス (DRY) 雰囲気中での寿命は 100 vol% 水素ガスよりも向上していた。

3.3 破面観察

Fig. 5 は, Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金について, 環境脆化を起こした温度, すなわち, 873 K における真空中および (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 雰囲気中で繰返し変形し, 破断した試料の SEM 破面模様と破断部近傍の平滑側面部に現れた変形模様を各々示す。破面模様はいずれの試験雰囲気においても粒界破壊 (ラメラコロニー境界破壊) と一部ラメラを横断する破壊形態を示していたが, 脆化による ((5 vol% 水素 + アルゴンガス) 中で変形した試料の) 破面様式の明瞭な変化は見られなかった。しかしながら, 破断近傍の平滑側面部に着目すると, 真空中では比較的大きな亀裂が少数観察された

Fig. 3 Maximum cyclic stress vs. number of cycles to failure curves of Ti-42Al-5Mn alloy at (a) RT, (b) 573 K, (c) 873 K and (d) 1173 K.

Fig. 4 Maximum cyclic stress vs. number of cycles to failure curves of Ti-42Al-5Mn alloy at RT.

Fig. 5 Fractographs (a, b) and deformation markings in the side surface adjoining to fracture path (c, d) of Ti-46Al-7Nb-0.2C alloy that was cyclically deformed at 873 K in vacuum (a, c) and 5% H₂+Ar (b, d).

のに対し、水素が存在する雰囲気中では、破壊経路面に平行に微細な亀裂が多数観察される特徴を観察した。

Fig. 6 と Fig. 7 は、Ti-42Al-5Mn 合金について、環境脆化を起こした室温および 873 K における真空中および (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 雰囲気中で繰返し変形し、破断した試料の SEM 破面模様と破断部近傍の平滑側面部に現れた変形模様を各々示す。破面はいずれの試験温度と雰囲気においても擬劈開状破壊模様を呈しており、一部に、ラメラを横断する破壊模様を示していた。この合金でも、脆化による (5 vol% 水素 + アルゴンガス) 中で変形した試料の破面様式の明瞭な変化は見られなかった。再び破断近傍の平滑側面部に着目すると、先の Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金で観察したと同様な特徴を、すなわち、真空中では比較的大きな亀裂が少数観察されたのに対し、水素が存在する雰囲気中では、破壊経路面に平行に微細な亀裂が多数観察される特徴を観察した。

4. 考 察

本研究で、組成および組織の異なる 2 つの TiAl 基金属間

Fig. 6 Fractographs (a, b) and deformation markings in the side surface adjoining to fracture path (c, d) of Ti-42Al-5Mn alloy that was cyclically deformed at RT in vacuum (a, c) and 5% H₂+Ar (b, d).

Fig. 7 Fractographs (a, b) and deformation markings in the side surface adjoining to fracture path (c, d) of Ti-42Al-5Mn alloy that was cyclically deformed at 873 K in vacuum (a, c) and 5% H₂+Ar (b, d).

化合物合金を用いて、繰返し引張試験により得られた主要な結果をまとめてみると、

(1) 水蒸気のみならず水素ガスを含む雰囲気中で環境脆化が生じている。

(2) 室温域のみならず高温域でも環境脆化が顕著に生じる温度域が存在している。

(3) 環境脆化により破壊様式ならびに破面模様は大きくは変化しない。

(4) 上記 (1) ~ (3) の特徴は、組成および組織に依存せずにおおむね共通して現れている。

また、これらの特徴は、本研究で使用したと同じ合金を用いて引張試験を行って観察した環境脆化の特徴¹⁵⁾とおおむね共通していることが指摘される。

(1) について見ると、TiAl を含む金属間化合物での環境脆化は、『変形による表面活性界面の形成』→『水素ガスおよび水蒸気の合金表面への吸着』→『水素ガスおよび水蒸気の

分解による水素原子の生成』→『水素原子の試料内部への浸透, 拡散, 凝集』→『凝集水素原子による粒界結合力や格子間結合力の低下あるいは塑性変形能を変化させることで破壊』, というプロセスを経る動的現象であると主張されている^{16)~19)}。本研究結果と引張試験による結果¹⁵⁾において, 大気に含まれる水蒸気媒体より水素ガス媒体による脆化が大きいことは明らかである。ところで, 室温における Ti-42Al-5Mn 合金の 100 vol% 水素ガス (DRY) 雰囲気中における繰返し寿命が, 100 vol% 水素ガス雰囲気中よりも長いことは興味深い。このことから, 水素ガスと水蒸気のそれぞれが分解される表面サイトあるいは分解速度が違うことが示唆される。具体的には, 水素ガスは遷移金属元素である Ti によって, 水蒸気は酸化物形成能の高い Al によってもっぱら分解されると仮定すると, 水素ガスと水蒸気が混在する場合は, 試料内部に浸透・凝集し, 結果として破壊を起こすのに必要な臨界水素濃度に早く到達する。あるいは, 表面における水蒸気の分解が, 水素の分解よりも速いと仮定すれば, 極微量の水蒸気存在によって, 破壊を起こすのに必要な臨界水素濃度に到達する時間が, 水素のみが雰囲気中に存在するときと比べ, 早くなっている, と考えることができる。実際に Gleason 等は紫外光電子分光 (UPS), X 線光電子分光 (XPS), 昇温脱離 (TPD) を用いて, TiAl, FeAl, NiAl に対して水蒸気, 水素を極微量照射したときに表面で起きる反応を調査している。それによると水蒸気の分解に伴ってアルミナイド中のアルミニウムが酸化され, 水素の吸着や脱離は遷移金属成分によって支配される等の報告をしている^{20),21)}。

(2) についてみると, 以前の引張試験結果の解釈で, 高温環境脆化ならびに低温環境脆化ともに, 脆化の原因元素は同じであると考えられるが, その機構は両者で異なっている可能性がある¹⁵⁾。高温環境脆化では, さらなる高温や低ひずみ速度で脆化の消失傾向が観察された。高温や低ひずみ速度では転位のすべりや上昇運動が活発に働き塑性変形能が増大する。転位運動による塑性変形能の増大が水素による作用を消失させているのかもしれないとされた。現在のところ依然として, 高温環境脆化の機構は不明であり, さらなる調査が必要である。

(3) に関して, 環境脆化により破壊様式の大きな変化がみられないものの, 脆化を受けている条件では, 破断部近傍の平滑側面部で多くの 2 次クラックの発生を観察している。この事実は, 分解した水素は少なくとも亀裂発生の促進に寄与していることを示唆している。水素原子はまた, 亀裂の進展速度を高める働きをすることも想像される。このように, 水素原子は, 亀裂の発生と進展あるいは双方に寄与した結果, 寿命の低下が起きたと考えられる。今後は原子スケールでの水素ガスや水蒸気の分解モデルの検討や, 分子分解反応の速度論的なアプローチをもって脆化の機構解明がなされるべきである。

さいごに, 本現象に及ぼす組織あるいは成分の効果についてみると, Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金の方が Ti-42Al-5Mn 合金より環境脆化感受性が高い傾向を観察した。同様な傾向は引張試験結果¹⁵⁾でもみた。この理由として, ① Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金の方が変形に要する応力レベルが高い, ② Ti-42Al-5Mn 合金は β 相含有組織である, といったことを挙げることができる。 β 相は本質的に環境脆化感受性を低減させる働き

を持っていると想像されるが即断することはできない。今後の詳細な研究が待たれる。

5. 結 言

ラメラ組織からなる Ti-46Al-7Nb-0.2C 合金と β 相を含む duplex 組織からなる Ti-42Al-5Mn 合金を用いて, 種々の雰囲気 (真空, 大気, 水素ガス, 水素ガス + アルゴンガス) 下で, 室温から高温までの広範な温度域で繰返し引張試験を行い, 以下の結果を得た。

(1) 水蒸気のみならず水素ガスを含む雰囲気中で疲労寿命の低下すなわち環境脆化が生じることを観察した。

(2) 室温および $\sim 873\text{K}$ で寿命の低下すなわち環境脆化が顕著に生じることを観察した。一方, 環境脆化が生じない温度域が存在することも観察した。

(3) 環境脆化により破壊様式ならびに破面模様は大きくは変化しないが, 亀裂の発生が促進されている特徴を観察した。

(4) 合金種によらず, すなわち, 組成および組織に依存せず, 上述の (1)~(3) の特徴が共通して現れていることを観察した。

謝 辞

本研究の一部は財団法人軽金属奨学会 教育研究資金援助により行われたものであり感謝申し上げます。また, 2 種類の合金を快く提供して頂いた三菱重工業株式会社 (現 東北大学金属材料研究所) 鉄井利光博士に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 鉄井利光: 日本金属学会誌, **64** (2000), 971-976.
- 2) G. Henaff and A. L. Gloanec: *Intermetallics*, **13** (2005), 543-558.
- 3) 鉄井利光: 日本金属学会誌, **66** (2002), 81-86.
- 4) T. Tetsui, K. Shindo, S. Kaji, S. Kobayashi and M. Takeyama: *Intermetallics*, **13** (2005), 971-978.
- 5) G. L. Chen and C. T. Liu: *Int. Mater. Rev.*, **46** (2001), 253-270.
- 6) T. Takasugi, S. Hanada and M. Yoshida: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 2739-2746.
- 7) T. Tsuyumu, Y. Kaneno, H. Inoue and T. Takasugi: *Metall. Mater. Trans. A*, **34** (2003), 645-655.
- 8) G. Henaff: *Proc. 8th Int. Fatigue Congress (Fatigue 2002)*, Vol. 1, (eds. A. F. Blom), EMAS, (2002), 683-690.
- 9) C. Mabru, D. Bertheau, S. Pautrot, J. Petit, G. Henaff: *Eng. Fract. Mech.*, **64** (1999), 23-47.
- 10) A. Zeller, F. Dettenwanger and M. Schutze: *Intermetallics*, **10** (2002), 33-57.
- 11) C. T. Liu and Y. W. Kim: *Scripta Metall.*, **27** (1992), 599-603.
- 12) M. Nakamura, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and T. Suzuki: *J. Mater. Res.*, **8** (1993), 68-77.
- 13) M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and T. Suzuki: *Metall. Mater. Trans. A*, **25** (1994), 321-330.
- 14) M. Nakamura, E. Abe, K. Gao, L. Qiao and W. Chu: *ISIJ International*, **43** (2003), 489-495.
- 15) 金野泰幸, 堀田泰弘, 高杉隆幸, 鎌田政智: 軽金属, **55** (2005), 405-411.
- 16) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Metall.*, **34** (1986), 607-618.
- 17) C. T. Liu and W. C. Oliver: *Scripta Metall.*, **25** (1991), 1933-1937.
- 18) T. Takasugi: *Acta Metall.*, **39** (1991), 2157-2167.
- 19) C. T. Liu, E. H. Lee and C. G. McKamey: *Scripta Metall.*, **23** (1989), 875-880.
- 20) R. R. Gleason, C. A. Gerken and D. R. Strongin: *Appl. Surf. Sci.*, **72** (1993), 215-225.
- 21) Y. Chen, X. Wan and W. Xu: *J. Mater. Sci. Technol.*, **19** (2003), 334-336.