特 集 号

解 説

Ti-Al 系軽量金属間化合物の相安定性と
構造用材料としての基礎的特性

小林 郁夫*・三島 良直**

Phase stability of intermetallics in the Ti-Al system
and their properties for structural materials

Equo KOBAYASHI* and Yoshinao MISHIMA**

1. はじめに

金属間化合物が構造用材料の候補として期待を集めるようになって久しいが、十分実用に供されているとはいえない状況がなお続いている。形状記憶合金として利用されている TiNi などはむしろ機能的側面から実用化されているが、他の多くの金属間化合物はいまだ開発途上にあるものばかりである。その最大の理由は、各種の強度、ことに高温強度には優れるものの、室温での延性・靱性の欠如という大きな欠点があることによる。遷移金属同士の金属間化合物である TiNi は多分に金属的な性質を示し、従来から金属材料に行われてきた製造・加工のプロセスがそのまま応用可能であった。しかし、高温構造用材料として期待されている金属間化合物の多くは耐酸化性への要請によりアルミナイドであり、アルミニウム元素に由来する半金属性が化合物となっても維持されるといわれている。むしろ、いわば金属材料とセラミック材料の中間的な性質を有するということが各種アルミナイドの高温材料としてのポテンシャルそのものであることを考えれば、これらアルミナイドを合金設計やその他の手法で積極的に利用可能なものにしていかなければならない。その際の知的手法ならびに技術的手法は、これまで冶金学分野で積み重ねてきたものが有効に応用できるが、ときとして新しいアプローチが必要とされることもある。

近年、古くからその研究・開発に多くの努力が傾けられてきた Ni₃Al を始めとする L1₂ 型に代わって、Ti-Al 系の金属間化合物がその主流になりつつある。構成元素である Ti, Al とともに比較的軽量の金属元素であり、耐

酸化性はもとより比強度などの点で有利であることがその主な原因である。もちろん克服しなければならない問題点も多く、実用化までに越えなければならないハードルは多い。本稿ではそれら Ti-Al 系金属間化合物に関する研究・開発動向の中で、相安定性と種々の性質とのかかわりを中心に述べる。熱力学的な考察こそ、多くの冶金学的知識の中で新しい分野、状況に適応しうる、もっとも基礎的で有効なものだと考えるからである。

2. Ti-Al 系合金の相安定性と平衡状態図

Ti-Al 二元系状態図の歴史をひもとくと、高 Al 側と高 Ti 側で研究の始まった時代に大きな開きがある。これは工業規模での精錬開始時期の時間的な差がその原因となっている。アルミニウムの工業的生産は1886年、Hall および Héroult によって始められており^{1),2)}、やがて、1906年に Wilm が Cu と Mg を含むアルミニウム合金に時効硬化性があることを発見してからは³⁾、Al を主成分とする種々の二元系状態図の研究がさかに行われるようになった。Ti-Al 二元系状態図の最初の報告は、80 at%Al 以上の高 Al 側だけの部分的なものではあるが、1923年に Erkelenz によって行われている⁴⁾。これ以降、1950年ごろまでに報告されたもの^{5)~8)}はいずれも高 Al 側だけの部分的な状態図である。

一方、チタン精錬の歴史を振り返ってみる。General Electric 社の Hunter が TiCl₄ を Na で還元し、少量のチタンの精錬に成功したのが1910年であり、その後アメリカ鉱山局の Kroll がいわゆるクロール法 (TiCl₄ をマグネシウムで還元する方法) を発表したのが1940年である。最初の工業的生産はこの方法で DuPont 社によって

* 東京医科歯科大学医用器材研究所 (東京都)。Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University (Chiyoda-ku, Tokyo).

** 東京工業大学精密工学研究所 (横浜市)。Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa).

受理日:平成6年5月31日

1949年に始められた⁹⁾。アルミニウムの精錬に比べ、およそ60年ほど遅れてのことである。Ti-Al 二元系状態図の研究が全組成領域にまで拡張されるのは、1951年のOgden らの報告まで待つことになる¹⁰⁾。当時の研究の主眼は実用チタン合金の開発を目標とし、 α Ti 相と β Ti 相の相安定性に添加元素が及ぼす影響を調べることであった。このような努力の結果として、たとえば代表的な α/β 二相合金である Ti-6Al-4V 合金などが誕生した。

本稿の後の部分で述べるように、今日でのこの系に対する興味はいくつかの金属間化合物相（たとえば Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 など）に移ってきており、必然的に、その付近に注意を払った状態図が求められるようになった。これまで、Erkelenz の状態図から数えて、実に50種類を超える Ti-Al 二元系状態図が報告、提案されてきている^{11), 12)}。これはこの系が工業的に極めて重要であることを意味するとともに、この系での状態図調査が困難であったことをも示唆している。実用上重要な合金系で、平衡状態図そのものが今なお議論の対象となっているのはこの系を置いてほかにはない。その原因は、科学的・工学的興味の集中した領域が時代によって異なっており、興味の集まる部分だけが熱心に調査されてきたという言わば社会的な背景を除くと、主として金属学的な要因に基づく技術的な限界によるものとして理解できる。すなわち、構成元素の拡散が比較的遅く、平衡化の達成が困難であることや、酸素などの格子間不純物元素が相安定性に著しい影響を与えることなどである。今日では種々の高精度な実験方法が開発されてきており、また原材料の高純度化や実験操作中の汚染を極力少なくすることが可能であるため、今後より正確な状態図が明らかにされる可能性は高い。また、種々のモデルを利用した計算機による検討も、計算機の演算能力を含めた計算技術の高度化や、参照する熱力学的データの精度を高めることによって今後ますます有効なものとなりうる。

現在のところもっとも「確からしい」と考えられる Ti-Al 系平衡状態図を図 1 に示す¹³⁾。言うまでもなく、平衡状態図は合金開発に欠かせないもっとも基礎的な情報であり、熱処理や組織の理解にも重要な役割を果たすため、すべての研究・開発に先立って明らかにされるべきものである。しかし反対に、たとえば機械的性質の試験を行っていく上で、試験結果の熱力学的な考察を経由して、相安定性に関する情報をフィードバックしていくことも考えられる。そのような意味も含めて、今後さらに精度の高い状態図が提案されていく可能性は高い。

現在、この二元系で最も熱い注目を集めている金属間化合物相として化学量論組成 (stoichiometric composition) で Ti, Al をそれぞれ50%ずつ含む、TiAl 相が知られている。この相は γ 相とも呼ばれ L1_0 型規則構造を

図 1 Chang らによる Ti-Al 二元系平衡状態図¹³⁾

持つ。比較的軽量で高い融点を示すため、高温構造用材料としての開発が期待されており、現在様々な研究・開発が熱心に行われている。相安定性の観点から見たこの合金の特徴として、独特な組成幅（非化学量論組成）がある。通常、金属間化合物は化学量論組成以外に組成の幅を持たない Daltonide 型と化学量論組成の両側に組成幅を持つ Berthollide 型および Kurnakov 型の三者に分類される。なお、Berthollide 型は融点までその規則構造を維持し、Kurnakov 型が規則・不規則変態点を持つことと区別される。TiAl 相は見掛け上 Berthollide 型に属するが、室温付近の組成幅はおおよそ51%Al より高 Al 側だけに広がっており、そこには高 Ti 側組成域だけでなく、本来の化学量論組成である50%Al さえも含まない。これは隣接する他の相との熱力学的なバランスによって起こることであり、この場合、おそらくは TiAl 相の相安定性が Ti_3Al 相 (D0_{19} 型規則構造を有し、 α_2 相とも呼ばれる) のそれに比較して低いためと考えることができる。

TiAl 相を中心とする合金で、実用上、とくに注目されているのはこの付近の組成を有する二相合金である。後で詳しく述べるが、 γ/α_2 二相合金に適当な熱処理を行うことによって微細なラメラ組織に調整した合金は金属間化合物をベースとする合金としては良好な常温延性を示すことが報告されている¹⁴⁾。この場合、微妙な条件で二相組織を調整する必要がある、そのためには状態図の正確な理解が不可欠なのである。

図2 Ti-56%Al 単結晶合金の0.2%流動応力の温度依存性^{15),16)}

図3 二元 TiAl 合金の室温強度の Al 濃度依存性

3. 二元 TiAl 合金ならびに第三元素を添加した TiAl 合金の機械的性質

3.1 TiAl 二元合金の機械的性質

二相合金の機械的性質の検討に先立って、TiAl (γ) 単相合金の機械的性質、とくに強度の Al 濃度依存性（非化学量論組成の影響）や第三元素の影響の系統的評価といった情報を合金設計のための基本的データとして明らかにすることには重要な価値がある。また、この合金を高温構造用材料として利用することを考えるとき、およそ 1400 K 以上で、いわゆる規則-不規則変態を起こし不規則六方晶 (α Ti 相) に変態する Kurnakov 型の Ti_3Al 相の存在は必ずしも好ましいことではないため、あえて TiAl 単相合金に集中した研究も多い。

図2に圧縮試験によって評価した Ti-56%Al 単結晶合金の0.2%流動応力の温度依存性を示す^{15),16)}。室温以下の低温での顕著な強度の上昇と、およそ 400 K から 900 K 付近の範囲で、多くの L_{12} 型金属間化合物に認められるような強さの正の温度依存性が認められる。これら二つの温度域での強度増加の原因については、これまでのところ十分明らかにされてはいない。同様の傾向が多結晶合金の場合でも見いだされている。

著者らの調べた Al 量を変化させた TiAl 合金の室温での強さを図3に示す¹⁷⁾。前述のように、TiAl 相は化学量論組成より高 Al 濃度側にしか存在しないため、50% Al 以上の組成域でしか単相合金としての強度を評価できない。TiAl 二元合金の Al 濃度依存性は、室温においては、高 Al 側で強度が低く、化学量論組成に近づくに

つれて増加する傾向を示している。これは他の多くの金属間化合物とは異なる性質である。一般に、組成幅を有する Berthollide 型および Kurnakov 型の金属間化合物は化学量論組成でもっとも強度が低く、そこから離れるのに従って強度が増加する傾向を示す。これは欠陥強化 (defect hardening) として知られている¹⁸⁾。TiAl 合金がこれに反するような性質を示すことは、ここで比較している室温での強度が必ずしも単純に比較できるような本質的なものではないことによるものと考えられる。すなわち、前述のような低温でのなんらかの強化機構が存在し、それがこの温度域の強度に影響を与えているため、他の金属間化合物の例に反するような結果が現れた可能性が考えられる。詳細については単結晶を使用した、より精度の高い実験による調査が必要である。

3.2 第三元素を添加した TiAl 三元合金の機械的性質

純金属に添加元素を加えて機械的性質を改善することは合金設計の際の第一の手法である。金属間化合物である TiAl の場合も同様で、そのためには TiAl 相に対する種々の添加元素の固溶限を評価し、その範囲の中で添加量を検討しなければならない。固溶体合金の固溶限と同様に、金属間化合物への第三元素の固溶限も周辺他相との相安定性のバランスに影響される。たとえば Si は TiAl 相にはほとんど固溶せず、2% 程度の添加量でも平衡する Ti-Si 系化合物が出現する¹⁹⁾。一方、Cr, V, Ta, Nb などの元素ではかなりの量の第三元素を固溶することができ、とくに Va 族の $\text{V}^{20)$, $\text{Ta}^{21)$, $\text{Nb}^{22)$ の場合は、同じ bcc 構造を有する β Ti との類似性に関連し、添加元素が Ti と相互に置換する強い傾向が認められる。

図4 Ti-13.5V-55Al合金の0.2%流動応力の温度依存性

第三元素を添加したTiAlの機械的性質を示す一例として、Ti-13.5V-55Al合金の強さの温度依存性を図4に示す¹⁷⁾。Ti-Al二元合金に比べ、全温度域にわたってかなり高い強度を示している。この強化は主として固溶強化によっているものと考えられる。

4. ラメラ組織化によるTiAl基二相合金の延性化

化学量論組成ならびにそれよりも高Ti組成を有するTi-Al系合金はTiAl(γ)相単相ではなく、 $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 相との二相組織を呈する。通常この二相組織はラメラ（層状）組織をなしている。このとき、両相は互いの稠密面と稠密方向が平行、すなわち $\{111\}_\gamma // (0001)_{\alpha_2}$, $\langle 110 \rangle_\gamma // [1120]_{\alpha_2}$ なる方位関係を持って積層している²³⁾。 γ 相の結晶構造は L_{10} 型であり、化学量論組成付近では c 軸方向に約2%ほど伸びた正方晶である。したがって六方晶の底面に平行に γ 相の $\{111\}$ 面が積層したとしても、 c 軸の方向性に三種類のバリエーションが存在することになる。

ところで、相平衡と反応過程の観点からラメラ組織の形成過程を詳しく調べている山邊らによると、高温相の不規則 α 相から冷却過程に層状の γ 相の析出が始ま

図5 TiAl合金PST結晶の降伏応力とラメラ組織方位との関係¹⁴⁾
 ϕ はラメラ組織と圧縮軸のなす角

り、さらに低温の共析反応点にいたって残余の α 相が規則相である α_2 相に規則-不規則変態を起こすとされている²⁴⁾。初期 α 相の結晶方位に従ってラメラ組織が形成するため、ひとつの初期 α 相結晶粒中に形成したラメラは一樣な方向性を持っており、初期 α 相の結晶粒界は、ラメラ組織化した後もラメラ方位の異なる境界として残り、観察される。

浮遊帯溶融（floating zone melting）法などの方法を利用して初期 α 相の組織を単結晶化した場合、冷却後の組織は試料全体にわたって一樣なラメラ組織となる。山口らはこのような組織を持った結晶をPST結晶（polysynthetic twinned crystals）と呼び、その機械的性質を詳細に検討している¹⁴⁾。

図5はPST結晶からラメラ組織の層境界と圧縮軸のなす角度 ϕ が 0° , 31° , 51° , 68° および 90° となるように試験片を作製し、圧縮試験を行ったときの降伏応力と ϕ の関係を示したものである。これによると、降伏応力は角度 ϕ に強く依存し、圧縮が境界に対して垂直に行われたときに最大となり（図中のN）、平行に行われたときそれに次ぐ大きさとなる（図中のA）。中間の方位（図中のB, C, D）の場合には、前二者に比べ圧倒的に小さい降伏応力を示している。変形後の試料の表面を観察すると、ラメラ組織に平行（あるいは垂直）に圧縮した場合、せん断変形がラメラ組織を越えて伝播しているのに対し、ラメラ組織が圧縮軸に対して傾斜している場合には、せん断変形がラメラ組織に平行に進行しているのが認められる。この違いが降伏応力のラメラ組織方位に対する強い依存性の原因である。つまり、せん断変形がラメラ界面を越えて伝播するとき界面が

図6 PST結晶試料の冷間圧延試験の模式図²⁵⁾
θはラメラ組織の界面と圧延面のなす角

強力な抵抗となるためである。

したがってラメラ組織の変形には *hard mode* (ラメラ界面を横切るせん断変形) と *easy mode* (ラメラ界面に平行するせん断変形) の二つのモードが存在することになる。実際、*easy mode* の変形だけが起こる方位の変形では、引張試験によっても十数%の室温延性が認められる²⁵⁾。そのため、*easy mode* の変形だけを積極的に利用することによって、かなり大きな塑性変形が可能となる。図6は方位を調整したPST結晶試験片を冷間圧延したときの模式図である。ラメラ組織の界面と圧延面のなす角θが適当であると(この場合θ=40°~60°)、圧下率50%を越える変形が可能であった²⁶⁾。この結果は、将来的にTiAlをベースとした合金を実用に供するとき、有効な加工法の一つとして大いなる可能性を秘めている。

5. 第三元素の添加によるTiAl₃相のL1₂化

Ti-Al系には少なくとも四種類ないしは五種類の金属間化合物相の存在が知られているが、なかでももっとも高Al側に認められるのがD0₂₂型規則構造を有するTiAl₃である。Al濃度が高いということは比重が小さく、良好なAl酸化物皮膜による優れた耐酸化性が期待できる。D0₂₂型構造とは図7に示したように、fccを二つ積み重ねた正方晶構造であり、(002)面上で1/2[110]ベクトルだけ原子を移動させるとL1₂型規則構造になる。言うまでもなくfccを基調としてc/aが2に近いD0₂₂型構造よりも、fccを基調としたL1₂型構造の方が原子配列の対称性が高く、考えられるすべり系などの点から塑性変形能では優れている可能性が高い。

もしここで、D0₂₂型構造であるTiAl₃に第三添加元素を加え、相安定性を変化させる、すなわち具体的には(002)面上の規則化エネルギーを変化させることにより、L1₂型構造の金属間化合物相に変えることができれば、実用合金として利用できる可能性が向上するものと考えられる。

種々のTi-Al-X三元状態図を調査すると、Zn²⁷⁾、Cu^{28), 29)}、Ni²⁸⁾、Fe³⁰⁾などを8~12.5%程度添加することによってL1₂型構造を有する三元化合物が出現するとする報告は古くからある。さらに比較的最近ではCr³¹⁾、

図7 D0₂₂型構造からL1₂型構造への結晶構造の変化の例

Mn³²⁾あるいはAg³³⁾などを添加した場合でもL1₂型金属間化合物が出現するという報告がなされている。

実際にこれらのL1₂型三元化合物をアルゴンアーク溶解などの手法で溶製すると、二相組織あるいは第二相が融解もしくは拡散によって消滅したものと思われる無数のポイドを含んだ組織として得られることが多い³⁴⁾。これは通常参照する三元状態図よりも低温側ではL1₂相の組成範囲がかなりせばまり、合金組成の調整が困難であるためと考えられる。したがって、この合金についてより詳細な検討を行うためには状態図的な情報を含め、凝固過程を正確に検討する必要がある。

表1に種々のL1₂型三元金属間化合物の硬さと格子定数をTiAl₃、TiAlのそれと比較して示す³⁴⁾。Cr、Mn、PdあるいはAgを添加した三元化合物の硬さはTiAlのそれにはほぼ匹敵しており、Fe、Ni、Cuを添加したものはそれをしのいでいる。現在のところ、延性の点では必ずしも十分改善されているとはいいがたい状況ではあるが、組織の適正化を含めて、今後に大きな期待が持てる化合物である。

6. おわりに

「Ti-Al系軽量金属間化合物の相安定性と構造用材料としての基礎的特性」と題し、Ti-Al系の金属間化合物のいくつかについて、相安定性と種々の性質(具体的には強度、組織、延性ならびに結晶構造)とのかかわりを中心に概観した。いずれも高温構造用材料としての利用に向けた努力である。この系の金属間化合物が現在もっとも注目を集めているのは、それらの持つ高温構造用材料として有望なポテンシャルによっていることは言うまでもない。これまでのところ、TiAl基合金は実用化に最も近い位置を占めているようであるが、それにしても、解明・克服しなければならない問題点がまだ多々残されている。

金属間化合物を利用した合金開発は固溶体合金の設計に比べ、要件の選択の自由度(たとえば、単相合金とし

表1 種々の L1₂ 型三元金属間化合物の硬さと格子定数の比較³⁴⁾

化合物	ビッカース硬さ	格子定数 (nm)
Ti-67%Al-8%Cr	200	0.3960
Ti-66%Al-9%Mn	210	0.3955
Ti-66%Al-9%Fe	325	0.393
Ti-67%Al-8%Ni	305	0.394
Ti-62.5%Al-12.5%Cu	300	0.3927
Ti-67%Al-8%Zn		0.392
Ti-67%Al-8%Pd	190	0.393
Ti-67%Al-8%Ag	215	0.3990
TiAl ₃	500	a=0.3848 c=0.8596
TiAl	220	a=0.4005 c=0.4770

ては非化学量論組成の利用や第三元素の選択、多相合金として利用する際には平衡する他相の種類の豊富さなど)が高く、その中で固溶体合金では考えられなかったような性質が発現する可能性がある。しかし、選択の自由度の高い分だけさらに多量の情報を蓄積する必要がある。そのためには、さらなる基礎的研究の積み重ねが肝要である。そのとき、いずれの性質を取り扱うものとしても、その理解と進展のためには「相安定性」を代表とする熱力学的な思考の構築が最もフレキシブルで重要な役割を果たすものと考えられる。

参 考 文 献

- 北川二郎：日本金属学会会報，**18** (1979)，55.
- 谷内研太郎：日本金属学会会報，**25** (1986)，941.
- A. Wilm: Metallurgie, **8** (1911)，225.
- E. Van Erckelenz: Metall. Erz, **29** (1923)，206.
- W. Manchot and A. Leber: Z. Anorg. Chem., **150** (1926)，26.
- W. L. Fink, K. R. Van Horn and P. M. Budge: Trans. AIME, **93** (1931)，421.
- H. Buckle: Z. Metallkde., **37** (1946)，43.
- W. L. Fink and L. A. Willey: Metals Handbook, ASM, (1948)，1167.
- 村上陽太郎：100万人の金属学 材料編，(三島良績編)，アグネ，(1965)，150.
- H. R. Ogden, D. J. Maykuth, W. L. Finlay and R. I. Jaffee: Trans. AIME, **191** (1951)，1150.
- 鈴木朝夫，小林郁夫：第31回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集，(1990)，77.
- 小林郁夫，鈴木朝夫：Ti-Al 2 元系状態図集，平成2年度先進構造材料次世代技術動向調査報告書(上)，日本機械工業連合会，次世代金属・複合材料研究開発協会，(1991)，116.
- Y. A. Chang, J. P. Neumann and S-L.Chen: Alloy Phase Stability and Design, MRS Symp. Proc. Vol. 186, (ed. G. M. Stocks, D. P. Pope and A. F. Giamei), MRS, (1991)，131.
- T. Fujiwara, A. Nakamura, M. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai and M. Yamaguchi: Phil. Mag. A, **61** (1990)，591.
- T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall., **33** (1985)，1355.
- T. Kawabata, T. Abumiya, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall. Mater., **38** (1990)，1382.
- E. Kobayashi, K. Shinmoto, S. Miura, T. Suzuki and Y. Mishima: preparing for submission to Proc. "Intl. Symp. on Gamma Titanium Aluminides", being held at Las Vegas in Feb., 1995 by TMS.
- O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: Metall. Trans. A, **12A** (1981)，1647.
- O. Schob, H. Nowotny and F. Benesovsky: Planseeberichte Pulvermetall., **10** (1962)，65.
- P. K. Chaudhury and H. J. Rack: Scripta Metall. Mater., **26** (1992)，691.
- S. Das and J. H. Perepezko: Scripta Metall. Mater., **25** (1991)，1193.
- J. H. Perepezko, Y. A. Chang, L. E. Seizman, J. C. Lin, N. R. Bonda, T. J. Jewett and J. C. Mishurda: High Temperature Aluminides & Intermetallics, Proc. Symp. High Temp. Aluminides & Intermetallics, TMS, (1990)，19.
- M. J. Blackburn: Science, Technology and Application of Titanium, (ed. R. I. Jaffee and N. E. Promisel), Pergamon Press, (1970)，633.
- 山邊容子，菊池 實：日本金属学会会報，**30** (1991)，37.
- H. Inui, A. Nakamura and M. Yamaguchi: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, MRS Symp. Proc. Vol. 213, (ed. L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler), MRS, (1991)，569.
- S. R. Nishitani, M. H. Oh, A. Nakamura, T. Fujiwara and M. Yamaguchi: J. Mater. Res. Soc., **5** (1990)，484.
- A. Raman and K. Schubert: Z. Metallkde., **56** (1965)，40.
- A. Raman and K. Schubert: Z. Metallkde., **56** (1965)，99.
- P. Virdis and U. Zwicker: Z. Metallkde., **62** (1971)，46.
- A. Seibold: Z. Metallkde., **72** (1981)，712.
- H. Mabuchi, K. Hirukawa and Y. Nakayama: Scripta Metall., **23** (1989)，1761.
- H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tsuda and Y. Nakayama: Scripta Metall. Mater., **24** (1990)，505.
- H. Mabuchi, K. Hirukawa, K. Katayama, H. Tsuda and Y. Nakayama: Scripta Metall. Mater., **24** (1990)，1553.
- 間 潤 博，中山 豊：日本金属学会会報，**30** (1991)，24.