研究論文

燃焼合成法による TiAl 基金属間化合物粉の 焼結組織と疲労特性

佐治 重興*・平尾 桂一*・山根 壽己*
目秦 将志**・横手 隆昌**

Microstructure and fatigue properties of sintered TiAl intermetallic
compound prepared by combustion synthesis

Shigeoki SAJI*, Keiichi HIRAO*, Toshimi YAMANE*
Masashi MEHATA** and Takamasa YOKOTE**

Microstructure, fatigue properties, tensile strength, density and phase identification have been investigated for sintered compacts of TiAl base intermetallic compound powders prepared by combustion synthesis from pure titanium and aluminum powders. The results obtained are as follows: Both the TiAl powder prepared by the combustion synthesis and the compacts sintered at 1523~1648 K for 25.2 ks consist of γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al. The microstructure of the sintered compacts is dependent on the sintering temperature. The compacts sintered at 1523 and 1553 K show equiaxed grains of the γ - and α_2 -single phase, and the compacts sintered at 1573 and 1648 K contains α_2/γ lamellar grains in addition to the γ - and α_2 -single phase grains. The amount of voids in the sintered compacts decreases with increasing sintering temperature and the relative density increases with increasing sintering temperature. The compact sintered at 1523 K which contains most voids shows the lowest fatigue strength and the compact sintered at 1553 K consisting of the ($\gamma + \alpha_2$) fine microduplex structure shows the highest fatigue strength. Preferential nucleation of cracks at the α_2/γ lamellar interfaces in the compacts sintered at 1573 and 1648 K brings about decrease in fatigue strength. The ratio of fatigue strength (at 10^7 cycles) to the tensile strength (UTS) is about 0.6 to 1.0, and decreases with increasing temperature. Large value of the fatigue ratio is characteristic of TiAl base intermetallic compounds.

Keywords: fatigue, microstructure, TiAl intermetallic compound, combustion synthesis, sintering

(Received July 29, 1993)

1. 緒 言

金属間化合物 TiAl は難加工材であるが、耐熱性に優れた軽量材として将来の実用化が期待されている。その機械的性質については数多くの研究報告¹⁾がなされているが、その多くは静的試験による結果である。疲労特性については少数の報告^{2)~7)}がみられるが、高サイクル疲労の結果^{2)~4)}はさらに少なく、不明な点が多い。

Sastry ら²⁾は溶解法で作製した TiAl 合金の鋳塊を粉末 (~35 mesh) にした後 1673 K で熱間押出しし、さら

に 1473 K で 2 時間、真空中で焼なました TiAl 基合金 (多くの γ -TiAl 相と少量の α_2 -Ti₃Al 相が層状組織を形成) について室温、873, 973, 1073 および 1173 K の各温度で引張-圧縮疲労試験を行った。彼らが得た重要な結果の一つは疲労比 (疲労強さ/引張強さ) が室温~1173 K の温度域で 0.8~0.5 と高い値を示したことである。高い疲労比の原因は明らかでない。また、疲労強さに及ぼす α_2/γ 層状組織の影響についてはほとんど知られていない。

三田尾ら³⁾は溶解法で作製した Ti-50 at% Al の鋳造の

* 大阪大学工学部 (吹田市)。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka)。

** 東洋アルミニウム(株)研究所 (八尾市)。TOYO Aluminum K.K. Yao R & D Laboratory (Yao-shi, Osaka)。

Table 1 Chemical composition of the elemental titanium and aluminum powders (mass%)

	O	C	Fe	Si	Mn	Mg	Ti	Al
Ti	0.34	0.009	0.12	<0.01	<0.01	0.008	bal.	—
Al	—	—	0.008	0.006	<0.01	<0.01	—	bal.

まま材, および高温鍛造-焼なましにより平均粒径を約 $15\ \mu\text{m}$ (細粒材) と約 $100\ \mu\text{m}$ (粗粒材) の γ 単相等軸粒組織とした各試料の疲労 S-N 曲線 ($R=0.1$, $15\ \text{Hz}$) を示し, 同細粒材の疲労強さはかなり高い値 ($400\ \text{MPa}$) となることおよびその耐力を $70\ \text{MPa}$ も上回っていることなどを報告している。しかし, 疲労比や詳細な報告はなされていない。

南方ら⁴⁾は TiAl 铸造材の回転曲げ疲労試験 ($58.3\ \text{Hz}$) を室温, 600 , 973 , $1073\ \text{K}$ で行い, 10^7 サイクルでの疲労強さを示している。また, HIP 処理が室温での疲労強さをかなりの程度向上させると述べている。しかし, 詳細な報告はなされていない。

TiAl 金属間化合物は両金属の融点の差が大きく, 溶製が比較的難しい。また, 常温での加工性はきわめて乏しい。粉末冶金法は加工の困難な材料からニアネットシェイプの製品を作製する方法として有用である。工業用純チタン粉末と純アルミニウム粉末から燃焼合成法によって TiAl 金属間化合物を合成することができ, 合成された TiAl を粉砕して適当サイズの粉末とした後焼結法や HIP 処理などによってニアネットシェイプの製品とすることができる。このような燃焼合成法^{8),9)}と粉末冶金法の組み合わせによって作製された TiAl 基金属間化合物粉末の焼結材の組織と疲労特性に関する研究報告は見当たらない。

本研究では, 燃焼合成法によって作製した TiAl 基金属間化合物をボールミルで粉砕した後, CIP 成形し, $1523\ \text{K}$ から $1648\ \text{K}$ の種々の温度で焼結した試料の密度測定, 構成相の同定, ミクロ組織の観察, 室温での引張強さおよび疲労特性を調べ, 主としてミクロ組織と疲労特性との関係を検討した。

2. 実験方法

Table 1 に示した化学組成の工業用純チタン粉末 ($-35\ \text{mesh}$) と純アルミニウム粉末 ($-250\ \text{mesh}$) を用いて Ti:Al の原子比が $1:1$ となるように秤量し, 両粉末を混合した後 $30\ \text{mm}$ 径の金型に入れて荷重 $5\ \text{t}$ で加圧後, Ar ガス雰囲気中で燃焼合成法によって TiAl 基金属間化合物を作製した。得られた金属間化合物をボールミルで $-80\ \text{mesh}$ の粉末にし, これを $30\ \text{mm}$ 径の金型に入れて $400\ \text{MPa}$ で CIP 成形後 $1523\sim 1678\ \text{K}$ の種々の温度

Fig. 1 Dimensions of fatigue test specimen. **Fig. 2** X-ray diffraction patterns of TiAl base specimens sintered at the indicated temperatures for 25.2 ks. Both γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al phases are detected.

で $25.2\ \text{ks}$, Ar ガス雰囲気中で焼結した後 $0.26\sim 0.3\ \text{K/s}$ の速度で炉冷した。光学顕微鏡 (OM) および走査電子顕微鏡 (SEM) による組織観察, X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$, $40\ \text{kV}$, $30\ \text{mA}$), 密度測定 (JIS Z 2505), 室温での引張試験 (試験片ゲージ長さ $30\ \text{mm}$, 直径 $4.4\ \text{mm}$, 初期ひずみ速度 $3\times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$), **Fig. 1** に示した形状寸法の試験片を用いた平面曲げ疲労試験 (室温, 応力比 $R=-1$, 周波数, $30\ \text{Hz}$), 疲労中のクラックの発生と伝播の OM および SEM による観察, SEM による破断面観察などを行った。

3. 実験結果および考察

3.1 焼結材の組織と構成相

焼結前の燃焼合成粉および Al-Ti 系共析温度 (約 $1398\ \text{K}$)^{10),11)} 以上の各温度での焼結材の X 線回折図形を **Fig. 2** に示す。焼結前, 後の回折図形はいずれも γ と α_2 相の存在のみを示し, 焼結の前後でほとんど差異は認められない。

Fig. 3 SEM micrographs of TiAl base specimens sintered at 1523 K (a), 1553 K (b), 1573 K (c) and 1648 K (d) for 25.2 ks.

Fig. 3 は1523 K (a), 1553 K (b), 1573 K (c)および1648 K (d)の各温度で25.2 ks 焼結した試料のSEM写真である。白っぽく見える領域はTi原子がより多い α_2 相で、少し暗い灰色の領域はTi原子がより少ない γ 相である。真っ黒な部分はボイドである。1523および1553 K 焼結材中の α_2 相はほとんどが単相で、1573 K 焼結材では単相 α_2 のほかに α_2/γ 相の層状組織がみられ、焼結温度が高くなるほど層状組織の割合が多く、また層状組織は粗大化する傾向を示している。したがって、焼結材は γ 相と α_2 相からなっているが、それらの組織は焼結温度によって大きく異なることがわかる。

Hallら¹²⁾は $(\alpha+\gamma)$ 2相合金を急冷すると α 相からの γ 相の析出は抑制できるが、 α 相から α_2 相への規則化の変態は阻止できないと報告している。本研究では、焼結後炉冷されているが、焼結温度が1523および1553 Kの場合、 α 相から $(\alpha_2+\alpha)$ 相への共析変態は抑制されている。そして、 α 相は単相のまま規則相の α_2 相に変態している。一方、焼結温度が1573および1648 Kの場合は上記の共析変態が起こっている。これらのことは、焼結温度が高いほど共析の上、下温度域を経過する冷却速度が遅くなり、共析変態を起こしやすいことを示すと考える。

3.2 焼結材の密度と引張強さ

焼結材の相対密度および引張強さ σ_B と温度との関係をFig. 4に示す。密度と引張強さはいずれも1523~1573 Kまで焼結温度の上昇とともに高くなり、1573~1648 Kの焼結温度ではほぼ一定となっている。一方、Fig. 3で示したように焼結温度が高くなるほどボイド量は減少し、1573 Kと1648 Kでの焼結材中のボイド量は

Fig. 4 Change in tensile strength (UTS) and relative density of TiAl base sintered compacts with sintering temperature.

○: tensile strength, ●: relative density

ほぼ同じであった。焼結材の引張強さはボイド量の減少、したがって密度の増加に対応して高くなるといえる。

本研究で得られた1573および1648 K 焼結材の引張強さは、前述のSastryら²⁾のTiAl基金属間化合物の引張強さ310 MPaより約110 MPaも高い。このことは、彼らの試料組織が約35 μm の α_2/γ 層状粒から成るのに対し、本研究の高温焼結材はより多くの6~10 μm の γ 粒と少ない15~30 μm の α_2/γ 層状粒とから成る、より微細な混合組織を有することに因ると考える。

3.3 焼結材の疲労特性

種々の温度で焼結したTiAl基金属間化合物の疲労S-N曲線をFig. 5に示す。図中矢印は 10^7 を超える実験の繰返し数で破断していないことを示している。1523 Kでの焼結材の疲労強さは最も低く、その繰返し寿命も短い。1553 Kの疲労強さが最も高く、その繰返し寿命は最も長い。焼結温度が1573, 1648 Kと高くなると、再び疲労強さは低下し、繰返し寿命も短くなる。図中の破線はSastryら²⁾によるTiAl基金属間化合物の引張-圧縮疲労試験(室温、応力比 $R=-1$ 、周波数: 5 Hz)の結果を示す。彼らの試料の疲労寿命は周波数が二桁上昇すると疲労寿命がおよそ一桁長くなると報告されている。また、両振り引張-圧縮試験による疲労強さは両振り平面曲げ試験による疲労強さよりわずかに低く評価されることが知られている¹³⁾。これらのことを考慮すると、彼らの試料の繰返し寿命は数倍長くなり、その疲労強さは若干高くなるが、本実験材の疲労特性は彼らのそれより相対的に優れている。その原因は、最も高い疲労強さが得ら

Fig. 5 Fatigue S-N curves of TiAl base specimens sintered at the indicated temperatures. Broken line shows the data obtained by Sastry et al.²⁾

Fig. 6 Change in fatigue strength and fatigue ratio of TiAl base sintered compacts with sintering temperature.
 Δ : fatigue strength, $\bullet$: fatigue ratio (fatigue strength/UTS)

れた1553 K 焼結材では粒径が約 $6\sim 10\ \mu\text{m}$ の微細な γ 粒と約 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ の α_2 単相粒から成り、ポイドも比較的小さいことにあると考える。もし、発熱燃焼合成法によって得られた TiAl 粉末に適切な HIP 処理を施し、 γ 粒や α_2 粒を成長させることなく、密度を100%に限りなく近づけることができるなら、さらに高い疲労強さがさらに高い引張強さとともに得られると期待できる。

Fig. 6 は疲労強さと引張強さとの比、すなわち疲労比 σ_w/σ_B の焼結温度依存性を示す。疲労強さは1553 K で最大となり、焼結温度の上昇とともに低下する。この原因については後述する。焼結材の引張強さは、Fig. 4 に示したように、1523~1573 K まで焼結温度とともに高くなり、1573~1648 K ではほぼ一定となっているから、疲労比は焼結温度の上昇とともに低下している。得られた疲労比の値は0.62~1.06であり、高力アルミニウム合

Fig. 7 SEM fractographs of the specimens fatigue-tested, a: 264 MPa- 2.3×10^3 cycles, b: 269 MPa- 2.8×10^5 cycles, c: 265 MPa- 5.06×10^6 cycles and d: 264 MPa- 2.1×10^4 cycles, after sintering at 1523 K (a), 1553 K (b), 1573 K (c) and 1648 K (d) for 25.2 ks.

金の疲労比の一般的な値、0.3~0.4に比べてかなり高い。前述の Sastry らの TiAl 試料²⁾でも室温から1173 K の温度域での疲労比は0.8~0.5と高い値を報告している。TiAl 基金属間化合物の高い疲労比の原因については次のことが考えられる。 γ 相は $L1_2$ 型、 α_2 相は $D0_{19}$ 型の規則構造を有し、これらの結晶のバイエルス応力は高く、すべり系も少ないので転位は活発には動けない。実際、Sastry ら²⁾は TiAl 基試料に室温で引張強さに近いレベルの繰返し応力を加えた後 TEM 観察を行ったとき、残存すべり帯 (persistent slip band) や明瞭な変形帯は見られなかったと述べている。すなわち、金属や合金においては比較的低いレベルの繰返し応力で形成され、疲労クラックの発生をもたらすすべり帯が TiAl 基金属間化合物では形成されにくい。そして、高いレベルの応力を受けて転位が動いても規則格子転位は交差すべりが困難であるので、相境界や粒界ポイドなどに応力集中を起こし、それらの臨界応力に達するとクラックを発生し、それが成長して疲労破壊を起こすと考える。引張試験の場合も破壊の機構は同じであると考えられる。したがって、高い疲労比はこれら基金属間化合物の本質的な特徴であると考えられる。疲労比が1より小さいのは、繰返し応力下では応力がより低くともクラックの発生確率が高くなり、それらが破壊に至るクラックに成長するまでに時間が要するためと考える。次項で示すように、初期のクラックは 3.0×10^5 サイクル後で観察され、疲労破壊は 5.06×10^6 サイクル後に起こっている場合もある。1523 K 焼結材で疲労比が1.06とわずかであるが1を超えたのは、両振り平面曲げ試験の場合、疲労強さは試料表面に

Fig. 8 Optical (a, b) and SEM (c) micrographs showing the initiation of fatigue cracks on the surface of TiAl base specimens sintered at 1573 K for 25.2 ks.

a, b: tested at 265 MPa for 3.0×10^5 cycles, c: tested at 265 MPa for 3.2×10^6 cycles.

かかる最大応力で評価されるためであると考ええる。

3.4 疲労破面と疲労クラックの発生場所

Fig. 7 は種々の温度での焼結材の疲労破面を示す。1523 K 焼結材では非常に多くのポイドが粒界に観察される。結晶粒のより小さい γ 粒 ($6 \sim 15 \mu\text{m}$) は粒界割れを示しているが、結晶粒のより大きい α_2 粒 ($20 \sim 30 \mu\text{m}$) ではへき開割れを示している。後者では破面にリバー・パターン¹⁴⁾がみられる。割れの起点は粒界に存在する大きいポイドであると考えられる。1523 K 焼結材の最も低い疲労強さはこれらの多くのポイドに起因するのであろう。

焼結温度が1553, 1573, 1648 K と高くなるにつれ、破面に観察されるポイド量は減少している。一部の γ 粒で粒界割れを呈しているが多くの γ 粒および α_2/γ 層状粒でへき開割れ、あるいは相境界に沿った割れを示している。粒界に存在するポイドは γ 粒の粒界割れを促進するが、 γ 相は常温でへき開割れを示すことが報告されている¹⁵⁾。また、 α_2/γ 層状粒も常温ではへき開破壊をする²⁾。

1648 K 焼結材ではそのポイド量は1553 K 焼結材のポイド量よりはるかに少ないにもかかわらず疲労強さが低いのは、次に示すように層状組織の相境界に沿った割れの増加に因ると考えられる。疲労クラックの発生は Fig. 8 に見るように、 α_2/γ 層状組織の相境界で優先的に起こっている。

Fig. 8 は1573 K での焼結材の疲労試験における割れ発生の光学顕微鏡写真(a), (b)および SEM 写真(c)である。265 MPa の応力下で(a) と (b) は 3.0×10^5 , (c) は 3.2×10^6 の各繰返し数で試験機を止め、試験表面を観察したものである。成長した層状組織を有する高温焼結材では Fig. 8(a), (b) に見るように疲労クラック (矢印) は α_2/γ 相境界で発生している。そのような場合でも Fig. 8(c) に見るように相境界に存在する大きいポイド (矢印) が疲労クラックの発生を促進しているようであ

る。

層状組織の相境界で疲労クラックが優先的に発生し疲労強さを低下させる原因については、 α_2 相から γ 相が生成するとき3通りの整合関係が起こり、 α_2/γ 層状組織の変形は顕著な方位依存性を示す¹⁶⁾ので、疲労試験における応力の方位と層状組織の方位との関係において、 α_2/γ 相境界での転位のすべりがより困難となる場合には相境界に応力集中が起こり、クラックの発生をもたらすものと考ええる。

4. 結 言

燃焼合成法によって作製した TiAl 基金属間化合物の粉末を Ti-Al 系の共析温度 (1398 K) より高い1523 K から1648 K の種々の温度で25.2 ks 焼結することによって、異なる組織を有する焼結材を得てその密度、引張強さ、疲労特性を調べた。得られた主たる結果と結論は次の通りである。

(1) 燃焼合成法で作製した粉末試料および同粉末を1523から1648 K の種々の温度で焼結した試料はいずれも γ -TiAl 相と α_2 -Ti₃Al 相から成っている。

(2) 焼結材の組織は焼結温度で異なる。1523および1553 K 焼結材ではより多くの γ 相と少ない α_2 相から成り、いずれの相も単相の等軸粒であった。一方、1573および1648 K 焼結材ではより多くの単相 γ 相、少ない α_2/γ 層状粒、さらに少ない単相 α_2 相の混合組織である。いずれの焼結材にもポイドがみられ、焼結温度が高くなるほどその量は減少した。

(3) 焼結材の相対密度は、焼結温度: 1523, 1553, 1573および1648 K において91.0, 93.8, 96.8および97%であった。引張強さは密度に対応して焼結温度とともに上昇した。

(4) 疲労強さは、多くのポイドを含む1523 K 焼結材で最も低く、微細な ($\gamma + \alpha_2$) デュプレックス組織を有

する1553 K 焼結材で最も高くなる。 α_2/γ 層状粒を含む1573および1648 K 焼結材では疲労クラックは α_2/γ 相境界で優先的に発生し、焼結温度が高いほど疲労強さは低下する。得られた疲労強さは高力アルミニウム合金のそれより優れている。

(5) 疲労比は約0.6~1 の高い値を示し、焼結温度とともに低くなる。高い疲労比は TiAl 基金属間化合物の特徴であると考ええる。

参 考 文 献

- 1) たとえば, S. C. Huang and E. L. Hall: *Meta. Trans.*, **22A** (1991), 427.
- 2) S. M. L. Sastry and H. A. Lipsitt: *Meta. Trans.*, **8A** (1977), 299.
- 3) 三田尾真司, 津山青史, 皆川邦典: 講習会テキスト「新しい軽量耐熱材料, 金属間化合物の実用性を考える」, 日本材料学会 (1991), 58.
- 4) 南方俊一, 藤岡順三, 日野春樹, 宮下卓也: 講習会テキスト「新しい軽量耐熱材料, 金属間化合物の実用性を考える」, 日本材料学会 (1991), 142.
- 5) P. S. Pao, A. Pattnaik, S. J. Gill, D. J. Michel, C. R. Feng and C. R. Crowe: *Scripta Meta.*, **24** (1990), 1895.
- 6) D. L. Davidson, J. B. Campbell and R. A. Page: *Meta. Trans.*, **22A** (1991), 377.
- 7) P. B. Aswath and S. Suresh: *Meta. Trans.*, **22A** (1991), 817.
- 8) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya: *Comb. Sci. Tech.*, **10** (1975), 195.
- 9) 太田口稔, 海江田義也, 小黒信高, 志手秀司, 尾家 正: 日本金属学会誌, **54** (1990), 214.
- 10) S. C. Huang and P. A. Siemers: *Meta. Trans.*, **20A** (1989), 1899.
- 11) McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian: *Acta Meta.*, **37** (1989), 1321.
- 12) E. L. Hall and S. C. Huang: *Acta Meta.*, **38** (1990), 539.
- 13) たとえば, 竹内勝治: アルミニウムの疲労強度, 軽金属溶接構造協会, (1990), 59.
- 14) たとえば, 中西昭一: フラクトグラフィ, 北川英夫・小寺沢良一共編, 培風館, (1976), 61.
- 15) H. A. Lipsitt, D. Schechtman and R. E. Schafrik: *Meta. Trans.*, **6A** (1975), 1991.
- 16) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: *Prog. Mat. Sci.*, **34** (1990), 1.