TiAl 金属間化合物の高温変形

信 木 稔* 橋 本 健 紀*
辻 本 得 蔵* 浅 井 義 一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 9 (1986), pp. 840-844

Deformation of TiAl Intermetallic Compound at Elevated Temperatures

Minoru Nobuki*, Kenki Hashimoto*, Tokuzou Tsujimoto*
and Yoshikazu Asai*

In order to study a possibility of hot working of TiAl, tensile and compressive tests of arc melted Ti-37 mass%Al have been conducted at high temperatures up to 1473 K and various strain rates.

On tensile testing, this material shows ductile behaviour above 1200 K and brittle fracture below this temperature. The critical brittle fracture stress was found to be constant and was about 320 MPa. Elongation increases remarkably above 1300 K.

The flow stress of this material at low strain rates coincides well with the hyperbolic relations proposed by Sellars *et al.* The flow stress at high strain rates estimated from this relation exceeds the brittle fracture stress, which means that a usual working process will not be applicable. For the successful hot working of this material, high hydrostatic compressive stress components have to be applied or the temperature and strain rate have to be adjusted so that the flow stress may become less than 320 MPa.

Fine recrystallized grains of average size 18 μm in diameter were obtained for the material strained to a true strain of 1.6 at 1300 K.

(Received April 11, 1986)

Keywords : titanium-aluminum alloy, intermetallic compound, hot workability, flow stress, recrystallization

I. 緒 言

TiAl 金属間化合物には比重 3.8 で温度 1100 K まで耐力が約 400 MPa という特徴がある。このために TiAl 金属間化合物は軽量耐熱材料として実用化を期待されている。

この材料の開発にあたっての現在の問題点は高温塑性加工技術が確立していないことと、常温付近における延性が乏しいことである。

Lipsitt ら⁽¹⁾は TiAl 粉末をチタン製の容器に充てんして熱間押出し加工により固形化した材料の特性を調べた。

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

粉末冶金法では製造工程が複雑であり、ことに活性な金属元素を含む化合物では、その特性が粉末の製法等の影響を大きく受ける。

本研究は TiAl 金属間化合物の溶製材を塑性加工で成形すると同時に加工による組織制御を行って、この金属間化合物の特性改善を図ることを目的としている。ここでは、塑性加工の可能性を調べるためにアーク溶解した小型の材料を用いて、温度やひずみ速度を変えた引張や圧縮の試験を行い検討を加えた。その結果、以下のことが明らかになった。塑性加工を加える前の溶製材は Lipsitt ら⁽¹⁾の行った粉末焼結材と比較してぜい性・延性遷移温度は 200 K 以上高く、ぜい性破壊応力は 160 MPa 以上低い値を示し機械的性質が劣り、通常の熱間加工を適用することも困難である。しかし高温、低ひずみ速度のいわゆる等温鍛造法を適用すれば成形加工の可能性が期待できるばかりでなく、この方法によって、加工による結晶組織の微細化が顕著であり、機械的性質の改善も期待できる。

II. 試料および実験方法

本実験に用いた試料の作製手順と試験片の寸法を Fig.1 に示す。

純度 99.6 mass% のスポンジチタンに 99.99 mass% のアルミニウムチップを 37 mass% 混合し、円筒容器に入れて約 350 MPa の圧力でプレス成形し、直径 40 mm、厚さ約 20 mm のブリケットにした。このブリケットを 67 Pa のアルゴン雰囲気中でくり返しアーク溶解してボタンインゴットにした。このボタンインゴットをさらに小片に切断した後、ポート状の水冷却銅ルツボを用いて棒状のインゴットにした。つぎに透過 X 線による非破壊検査を行って空洞などの欠陥を含まないインゴットを選び出し、以下の試験に用いた。なお用いた試験片の結晶組織はほぼ等軸晶でその平均結晶粒径は約 0.35 mm である。

高温における引張および圧縮試験はインストロン型試験機に Fig.2 に示す工具を組込んで行った。この図に示すように、試料および工具は等温に加熱される構造で、試料が所定の温度に達した後、900 s 保持して試験を開始した。

Fig.1 Briquette to test specimen process by arc melting.

試験中の温度変動は ± 3 K 以内である。引張および圧縮試験はすべて大気中で行われた。

高温圧縮した試験片の中央部を圧縮軸方向に切断し、これを研磨した後、硝酸 2.5 mol%、フッ酸 2.5 mol% の水溶液でエッチングを加え、光学顕微鏡による組織観察を行った。また高温引張破断した試料に対し SEM による破面観察を行った。

III. 実験結果および考察

1. 高温引張特性

破断応力、耐力および破断伸びと試験温度の関係を Fig.3 に示す。試験温度が 1200 K よりも低温ではぜい性

Fig.2 Tensile and compressive testing device in an Instron type testing machine.

Fig. 3 Effect of temperature on tensile properties.

Fig. 4 Fracture surface of tensile tested materials.

- (a) tested at 1100 K and strain rate of $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- (b) prestrained to 20% at 1373 K and $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and then strained at $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- (c) tested at 1398 K and $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

な破断を生じ破断伸びは 0 である。このときの破断応力はおよそ 320 MPa である。1200 K ではぜい性な破断を生ずる場合もあるが、塑性変形後破断した場合の耐力は約 340 MPa である。耐力は 1200 K 以上では、試験温度の上昇と共に単調に減少し、1400 K では 90 MPa となる。破断伸びは 1300 K 以上で試験温度の上昇と共に顕著な増加を示し 1400 K で 50% 以上である。

つぎに高温引張破面の観察例を Fig. 4 に示す。(a) はぜい性的な破断を生ずる 1100 K の場合で、多数のへき開と粒界破壊を生じたことを示している。温度 1373 K、ひずみ速度 $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で破断すると延性破面に特有なディンプルパターンが見られる。ところで、Lipsitt ら⁽¹⁾は TiAl のぜい性 - 延性遷移温度は引張速度に依存することを示している。この現象はへき開応力に対して、温度とひずみ速度の影響は小さいが、変形応力に対しては、これらの影響が大きいためであろう。もし引張変形の途中でひずみ速度を大きくすることによって、変形応力がへき開応力を超えることがあれば、ぜい性破壊を生じるはずである。そこで、延性破壊を呈した温度 1373 K、ひずみ速度 $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の変形の途中でひずみ速度を 100 倍に急変して破断させると、(b) に示すようにへき開を含むディンプルパ

ターンとなった。このときの真破断応力はおよそ 340 MPa であり、1200 K での破断応力とほぼ等しい値であった。(c) は 1398 K、 $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で破断した例で、大気中高温にさらされたことにより破面にはスケールがついているが、破面は全面にディンプルパターンである。

2. 高温変形応力

1423 K における引張試験の途中で、引張速度を $5 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$ から 10 倍および 100 倍に変えた場合の荷重 - 伸び関係の一例を Fig. 5 に示す。図中の点線は初めから $5 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ の速度で引張試験した場合の例である。実線

Fig. 5 Load elongation curves for strain rate change in tensile testing.

で示すように、変形速度を変えても、 $5 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ にもどせば点線で表わされた荷重 - 伸び関係に重なっている。この現象から、この材料の変形応力に対して高温、低ひずみ速度の条件で変形した場合、ひずみの小さい範囲では、変態や析出などの組織変化を含むひずみ履歴の影響は無視できると解釈される。

そこで、本実験では 1 個の試験片でいくつかのひずみ速度における変形応力を求める実験を行った。試験方法は主として圧縮試験であり、求めた条件は温度 1200~1473

K, 真ひずみ 0.1~0.3, ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-5} \sim 8.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲である. この結果から変形応力に対する温度とひずみ速度の関係を検討した.

高温における変形応力と温度やひずみ速度などの関係を数式化する試みは既に多くの研究者により報告されている. その中で, ここでは広範囲の変形応力を表示できるとされている Sellars らが提案した式⁽²⁾を用いて本実験結果の整理を試みた.

Sellars らは, 式(2)で表わされる Zener-Hollomon パラメータ Z と関連づけて, 変形応力を双曲線関係式(1)のように表わした.

$$Z = A \{\sinh(\alpha\sigma)\}^n \quad (1)$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) \quad (2)$$

ここで, $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度, T は温度, σ は変形応力で, これらの $\dot{\epsilon}$, T , σ は変数である. また R はガス定数, Q は変形の活性化エネルギーである. ここで Q , A , n , α はいわゆる材料定数である. これらの材料定数は式(1), (2)から直接求めることはできない. 式(1), (2)の右辺を対数で表示すれば

$$\ln \dot{\epsilon} + Q/RT = \ln A + n \ln \sinh(\alpha\sigma) \quad (3)$$

を得る. 材料定数として正しい値が用いられれば式(3)の左辺は右辺の $\ln \sinh(\alpha\sigma)$ と直線関係にあるはずである. そこで, 実験から求めた $\dot{\epsilon}$, T , σ と Q , α の適当な値を式(3)へ代入し, 直線回帰した場合に相関係数の2乗が1に最も近い Q , α の値を差分法で求める. このようにして各材料定数が決められる. 各材料定数が求まれば式(1)は, 式(4)

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left[\left(\frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \left\{ \left(\frac{Z}{A} \right)^{2/n} + 1 \right\}^{1/n} \right] \quad (4)$$

のようにかきかえられて, 任意の温度, ひずみ速度における変形応力を推定できることになる.

上述の解析方法を本実験の結果に適用して求めた σ と Z の関係を Fig.6 に示す. この方法により求めた各材料定数は α が 0.0049, Q が 416 kJ/mol, A が 1.534×10^{13} , n が 3.622 である. なおこれらの材料定数と実験結果から求めた $\dot{\epsilon}$, T , σ を式(3)へ代入して, 直線回帰したときの相関係数は 0.99 であった. これらの結果から, 実験を行っ

た範囲で, 変形応力は式(1), (2)を用いて十分表示できると言える.

ここで, 実験結果から求めた TiAl 金属間化合物多結晶の材料定数の値を他の類似材料と比較してみよう. Q は例えば α - β 2 相 Ti 合金では 150~270 kJ/mol⁽³⁾ であり, また通常の熱間加工が困難な Sendust 合金で約 410 kJ/mol⁽⁴⁾ である. このことから, 本材料で得られた Q 値は上記 Ti 合金よりは相当大きく, Sendust 合金と同等であるといえる. つぎに変形応力は式(4)で示すようにパラメータ Z を介して指数 $1/n$ の影響を受ける. $1/n$ はこの材料で 1/3.622 であるが, 例えば Al 合金で 1/3.84⁽⁵⁾, SUS 304 で 1/5.53⁽⁶⁾ であり, これらの合金と比較して大きい値を示す. すなわち TiAl 化合物の変形の特徴は活性化エネルギーが通常の合金よりも大きく, かつ変形応力に対する温度, ひずみ速度の影響を強く受けることである. なお TiAl 単結晶では変形応力に対するひずみ速度の影響が 1000 K 以上できわめて大きくなることが明らかにされている⁽⁷⁾.

Fig.5 において, 各種条件で行われた実験結果は 1 本の曲線の上に精度よく載っている. このことは本実験に対して決められた各材料定数は, パラメータ Z が $10^{10} \sim 10^{16}$ の範囲内ならば一定であると見なしてよいことを意味している. そこでこの材料定数を用いて, 1200~1500 K, $10^{-4} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ の条件範囲で変形応力が 60~500 MPa となる温度とひずみ速度を推定した. 得られた結果を Fig.7 に示す.

この結果によれば, 通常の熱間加工, 例えば温度 1400 K, ひずみ速度 50 s^{-1} では変形応力は 500 MPa を超えている. 一方温度やひずみ速度による変化が小さいぜい性破壊応力は引張試験の結果によると約 320 MPa である. 従って通常の熱間加工条件では, 鍛造や圧延などに際して生ずる応力状態により, 材料は破壊すると予想される. すなわち, TiAl 化合物の結晶構造や結晶粒径などに由来するぜい性破壊応力が本質的に小さいことが通常の条件で熱間加工できない主な理由となっている. これを避けるためには結晶粒微細化や第2相の分散など組織の改善によりぜい性破壊応力を高めるのが一方策であるが, この方法は同時

Fig.6 Relationship between flow stress and Z .

Fig.7 Flow stress map of TiAl.

Fig. 8 Optical microstructures of TiAl.

- (a) before testing
 (b) as-deformed to a true strain of 0.5 at 1200 K and strain rate of $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
 (c) as-deformed to 1.6 at 1300 K and $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

に変形応力も高めがちである。これらのことを考慮すれば、この材料を熱間加工するためには、特殊な加工条件が必要となることが推察される。具体策としては、例えば大きな静水圧応力条件の下で加工する⁽⁸⁾のも一方法であり、また変形応力が約 320 MPa を超えないような温度、ひずみ速度の条件の下で加工するのも一方法であろう。

3. 高温変形材の組織

Fig. 8 に組織の代表例を示す。(a)は均質化熱処理を加えた試験前の組織である。(b)は温度 1200 K、ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で真ひずみ 0.5 まで圧縮変形した試料の組織である。この組織には結晶粒内に局部的に変形した部分や双晶が見られる。しかしこの条件で変形した試料には粒界の三重点から生じたクラックも多数見られた。Fig. 3 に示すように、1200 K はこの材料のぜい性-延性遷移温度に相当する。(c)は 1300 K、 $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で真ひずみ 1.6 まで圧縮変形した試料の組織である。この例はほぼ均一な変形と微細な再結晶組織を示している。なお 1200~1300 K で変形した試料には部分的に微細な再結晶組織と(b)に示すような組織が観察された。

圧縮試験後の試料の結晶粒径について調べた結果、1200 K で真ひずみ 0.7 まで変形した場合には局部変形した部分で再結晶粒が観察されたが、変形後の平均結晶粒径は試験前と大差がない。1250 K および 1300 K で真ひずみ 1.0 まで変形した場合には未再結晶部分も観察されたが微細な再結晶を生じた部分が大半であり、平均結晶粒径は 6~10 μm である。さらに 1300 K で真ひずみ 1.5 まで変形した場合は全面に再結晶を生じた。この全面に再結晶した試料の平均結晶粒径は 18~20 μm である。さらに 1450 K で真ひずみ 1.5 まで変形した場合には再結晶粒の粗大化がみられ、平均結晶粒径は 50 μm である。以上のように 1250~1300 K で変形した場合には、局部変形した部分でまず 10 μm 以下の微細な再結晶を生ずるがさらに変形をつづけて大きな変形を与えると、再結晶領域が全面に広がると同時に結晶粒成長により平均結晶粒径は 18~20 μm と大きくなったものと考えられる。一般に結晶粒径を 10 μm 以下の微

細組織とすれば超塑性的な挙動を示すことが知られている。この点で、TiAl 化合物の加工法として、温度、ひずみ速度、応力状態などの加工条件を厳密に制御して結晶粒を微細化することを検討する意義がある。

IV. 結 言

TiAl 化合物材料の高温塑性加工の可能性を調べる目的で、Ti-37 mass% の小型アーク溶解材を用いて基本的な高温特性について調べた結果は以下のとおりである。

(1) 高温引張試験では 1200 K 以上で延性的な挙動を示し、これより低温ではぜい性破断を生じた。この際の破壊応力は約 320 MPa であった。さらに破断伸びは 1300 K 以上で顕著な増加を示した。

(2) 高温の変形応力は Zener-Hollomon パラメータを用いた双曲線関数の形式で精度よく表示することができる。この式で高ひずみ速度まで外そうした変形応力は破壊応力を超える大きな値となり、通常の熱間加工は困難であると推定される。

(3) 温度 1300 K で真ひずみ 1.6 まで変形した材料では平均結晶粒径 18 μm の微細な再結晶組織を生じた。

(4) (2), (3) の結果から、この材料の高温加工には、高い静水圧応力状態かまたは変形応力が 320 MPa を超えないような温度、ひずみ速度の条件が必要である。

終わりに、本研究遂行に当たり御指導いただいた小口醇氏、古林英一氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) H.A. Lipsitt, D. Shechtman and R.E. Schafrik: Met. Trans., **6A** (1975), 1975.
- (2) C.M. Sellars and W.J. McG Tegart: Int. Metall. Reviews, **17** (1972), 1.
- (3) N.E. Paton and C.H. Hamilton: *Titanium, Science and Technology*, Proc. 15th. Int. Conf. Titanium, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V. Germany, (1984), 649.
- (4) 信木 稔, 小口 醇: 日本金属学会誌, **45** (1981), 711.
- (5) T. Sheppard and D.S. Wright: Met. Technology, **6** (1979), 215.
- (6) 田村 学, 亀村佳樹: 鉄と鋼, **65** (1979), 1104.
- (7) 川畑 武: 金属間化合物の塑性変形能調査研究報告書, 素形材センター, (1984), 114.
- (8) 太田口 稔, 信木 稔, 海江田義也, 小口 醇: 塑性加工, **23** (1982), 892.