Ti-Al 系金属間化合物の $\alpha_2 + \gamma$ ラメラ組織の形成に及ぼす冷却速度ならびに時効の影響

細見政功 前田尚志

住友金属工業株式会社未来技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 4 (1996), pp. 433-439

Effects of Cooling Rate and Isothermal Aging on the Formation of Lamellar Structure in Titanium Aluminides

Masanori Hosomi and Takashi Maeda

Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Amagasaki

The formation behaviour of lamellar structure in $\alpha_2 + \gamma$ type titanium aluminides has been investigated on the specimens hot worked in the single α phase followed by a number of cooling processes. The lamellar structure can be formed with cooling rates slower than the critical cooling rate (CCR), and the CCR varies with Al content, with the following empirical equation:

$$\log(\text{CCR}) = 0.36X - 14.5 \quad (X: \text{Al content (at\%)})$$

The faster the cooling rate, the lower the γ phase precipitation temperature, resulting in the finer γ plates, because of the increase of nucleation of the γ phase. In the isothermal process, the nucleation and growth of γ phase was faster at the temperature in the $\alpha_2 + \gamma$ phase region than in the $\alpha + \gamma$ phase region. It was suggested that the ordering of α phase could accelerate the kinetics of γ phase precipitation.

(Received February 13, 1995)

Keywords: intermetallic compounds, TiAl, Ti_3Al , continuous cooling, transformation, lamellar structure, precipitation

I. 緒 言

新しい軽量耐熱材料として、比強度および耐熱性に優れる金属間化合物 TiAl が注目されている。その実用化研究の対象となっている材料は TiAl の他に第2相として Ti_3Al を含んでおり、Ti-40-50 at%Al の範囲にある Al 組成を有している⁽¹⁾。本材料の実用化に際して最も大きな課題は金属間化合物特有の脆さの克服であり、現在、常温延性の改善に大きな努力が払われている。常温延性改善策としては合金設計⁽²⁾⁻⁽⁴⁾および組織設計⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾からのアプローチが挙げられる。

TiAl(γ) + Ti_3Al (α_2) 2 相型金属間化合物の特徴のひとつは、凝固後冷却中に α 単相固溶体領域を経て γ 相 (L_{10} 型構造) と α_2 相 (DO_{19} 型構造) の 2 相域に至る際に、ラメラ組織が形成されること⁽⁸⁾である。したがって、常温延性改善策として組織制御を検討する際には結晶粒の形状やサイズの制御の他にラメラ組織の制御も重要な項目と考えられる。これまで、Yamabe ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾あるいは Kim⁽¹¹⁾によりラメラ組織形成機構が検討されている。Yamabe らは Ti-40 at%Al での γ 相析出機構を詳しく検討し、 γ 相は母相の α 相結晶粒界から優先的に生成すること、生成した組織は層状の規則的な形態

を示すが、ラメラ組織形成過程は境界移動を伴う共析反応でもなければ、セル状析出でもなく、 γ 相板の析出であることを報告している。著者ら⁽¹²⁾もこれまでに Ti-40 at%Al において、ラメラ粒径の微細化条件を検討した報告のなかで、 γ 相の析出によりラメラ組織が形成されるためには α 域で保持された後の冷却速度の制御が必要であることを示した。しかし、その他には、冷却速度を調整した上でラメラ組織形成を検討した報告は見当たらない。

本報では、ラメラ組織制御に対する基本的な指針を得るため、 α 域で熱間加工を加えた後の冷却条件すなわち冷却速度あるいは $\alpha(\alpha_2) + \gamma$ 域での等温時効が、ラメラ組織形成機構にどのような影響を与えるかについて検討を行った。

II. 実 験 方 法

溶解原料として高純度のスポンジチタンと純度99.99%以上のアルミニウム小片を用い、非消耗電極式 Ar アーク溶解により5種類の160 g の鋳塊を溶製した。成分の均質性が向上するように溶解の度に鋳塊を裏返し、各鋳塊につき合計4回の溶解を行った。その後、鋳塊を真空中、1473 K で86.4 ks の均質化処理を施し、油冷した。均質化処理後の鋳塊の Al 組成は各々39.1, 41.1, 43.1, 43.8および45.3 at%で、

Fig. 1 Alloy compositions and hot-working temperatures projected on the Ti-Al phase diagram.

酸素濃度はいずれも 600~800 ppm であった。これら供試材より直径 8 mm, 長さ 12 mm の円柱状試験片を採取し, 高周波誘導法により過熱し, 真空中で加工度 60% の圧縮加工を施した。加工温度は Fig. 1⁽¹³⁾ に示すとおり, いずれも α 単相域となる 1473, 1473, 1548, 1573 および 1598 K とした。加工後の冷却速度は装置の性能上, 0.05 から 30 K/s の範囲内とし, この範囲では冷却速度は約 1073 K までほぼ一定であった。各冷却パターンについては各実験結果とともに明記する。加工後の組織は光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。光学顕微鏡組織は弗酸, 硝酸, 水を体積比で 3 : 10 : 87 の割合で混合した溶液で腐食して観察した。TEM 観察用薄膜は 10% 過塩素酸-20% グリセリン-メチルアルコール溶液 (温度 233 K) を用い, ツインジェット研磨法 (電圧 17 V) により作製した。

III. 実験結果

1. 連続冷却における γ 相の析出挙動

(1) γ 相析出臨界冷却速度の Al 濃度依存性

Ti-41.1 at%Al を α 単相域 (1473 K) で加工した後, 0.1~2 K/s の割合で冷却したときの組織を Fig. 2 に示す。エッチングの状況から白い部分が α_2 相を, 黒い部分が γ 相を示している。冷却速度が 0.1 K/s のとき (Fig. 2(a)), γ 相は試料全域にわたり析出しているが, 0.2 K/s のとき (Fig. 2(b)), γ 相が析出していない部分が存在する。冷却速度が 1 K/s のとき (Fig. 2(c)), γ 相の析出が始まったばかりで中断した不完全なラメラ組織を呈している。2 K/s のとき (Fig. 2(d)), γ 相の析出は完全に抑制され, α 相が規則化した α_2 単相組織となっている⁽¹²⁾。冷却速度の増加により γ 相の析出が抑制されることから, γ 相の析出反応には Ti あるいは Al 原子の拡散が伴った拡散変態が関与しているといえる。また, Fig. 2 で冷却速度が遅いほど α 粒径が大きいのは, 加工後の冷却中に α 単相域に保持される時間が長いためである。Ti-39.1 at%Al, Ti-43.1 at%Al, Ti-43.8 at%Al においても冷却速度域は異なるものの上記と同じ傾向が観察された。Ti-39.1 at%Al では 1 K/s, Ti-43.1 at%Al では 10 K/s, Ti-43.8 at%Al では 15 K/s の冷却速度で γ 相の析出が抑制された。Ti-45.3 at%Al を α 単相域 (1598 K) で加工した後, 5~30 K/s の割合で冷却したときの組織を Fig. 3 に示す。冷却速度が 5, 10 K/s のとき γ 相は試料全域にわたり析出しているが, 20 K/s のとき γ 相の析出は試料全域には至らず中断している。しかし冷却速度をさらに速くし 30 K/s の割合で冷却しても γ 相の析出は抑制できない。30 K/s で冷却したときのラメラ組織 (Fig. 3(d)) は光学顕微鏡組織による観察では不明瞭であるため, γ 相の析出は X 線回折により確認した。

Ti-39.1 at%Al から Ti-45.3 at%Al の範囲における γ 相析出の有無から, γ 相が析出し始める臨界冷却速度を求めた結果を Fig. 4 に示す。 γ 相析出臨界冷却速度の対数 ($\log(\text{CCR})$) が Al 濃度に比例し, 45.3 at% 以下の Al 濃度に

Fig. 2 Optical microstructures of Ti-41.1 at%Al hot worked at 1473 K and cooled by (a) 0.1 K/s, (b) 0.2 K/s, (c) 1 K/s and (d) 2 K/s.

Fig. 3 Optical microstructures of Ti-45.3 at%Al hot worked at 1598 K and cooled by (a) 5 K/s, (b) 10 K/s, (c) 20 K/s and (d) 30 K/s.

Fig. 4 Relationship between cooling rate and Al content on the formation of lamellar structure after deformation in the α phase.

においてその境界線を 1 本の直線で示すことができる。Fig. 4 の境界線を数式で表すと式(1)のようになる。

$$\log(\text{CCR}) = 0.36X - 14.5 \quad (X: \text{Al 濃度(at\%)}) \quad (1)$$

Fig. 4 は、 α 相に含まれる Al 濃度が高くなるにつれて、冷却中に Al 原子を多く含む γ 相の析出が著しく促進されることを示している。なお、本実験方法では Ti-45.3 at%Al 以上の Al 量では γ 相の析出を抑制することができないため、 γ 相臨界冷却速度の測定は不可能であった。

(2) 冷却速度による過冷度の変化

(i) γ 相析出開始温度の変化

Ti-41.1 at%Al で求めた冷却速度の違いによる γ 相析出開始温度の変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) は試験条件を示したヒートパターンであり、 α 単相域(1473 K)加工後、0.1 K/s

Fig. 5 Heat patterns (a) and γ precipitation temperature (b) after deformation at 1473 K in Ti-41.1 at%Al.

s および 0.5 K/s で Fig. 5(b) に示したグラフの縦軸の各温度まで制御冷却し、その後 30 K/s で強制空冷したことを示している。Fig. 5(b) にそのときの γ 相析出の有無を示している。冷却速度が 0.1 K/s のとき 1393 K で γ 相の析出が始まるが、0.5 K/s で冷却すると 1333 K まで過冷されたところで γ 相の析出が始まる。したがって、 γ 相の析出は冷却速度を速くすることにより過冷度が大きくなる核生成・成長機構を示唆している。

(ii) ラメラ組織の層間隔および γ 相の体積率の変化

Fig. 6 に Ti-45.3 at%Al を 5, 10 および 20 K/s の冷却速度で冷却したときに形成されたラメラ組織の暗視野像と各暗視野像に対応する電子回折パターンを示す. 電子回折パターンから既に報告されているように⁽¹⁴⁾, γ 相 $\{111\}$ 面の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向と α_2 相 $\{0002\}$ 面の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向とが整合していることがわかる. Fig. 6 にラメラ界面は紙面に垂直であり, 暗視野像は α_2 相の $2\bar{2}00$ 反射による像で, 明るい部分が α_2 相, 暗い部分が γ 相を示している. Fig. 6 より各冷却速度における γ 相板の厚さおよび γ 相の体積率を求めた. その結果を Fig. 7 に示す. Fig. 7(a) より冷却速度が速くなるとともに γ 相板の厚さが減少していることがわかる. 冷却速度が速くなると過冷度が増大し, γ 相の核生成頻度が増加するため, 薄い γ 相板が数多く形成されるものと考えられる. 冷却速度が 5 K/s から 10 K/s に増加したとき Fig. 7(a) より γ 相板の薄板化が著しいが, Fig. 7(b) より γ 相の体積率の変化は小さいことがわかる. すなわち冷却速度を速くすることによりラメラ組織の層間隔が減少している. ところが冷却速度が 10 K/s から 20 K/s に増加したときには γ 相体積率の低下が著しい. 平衡状態との差が大きく, α_2 相の Al 濃度が過飽和になっていることを示している.

2. 恒温変態における γ 相の析出挙動(1) α 相の規則化と γ 相の析出との関係

Ti-43.1 at%Al の Al 濃度を有する試料について α 単相域 (1548 K) で加工後, 30 s 間保持し, $\alpha + \gamma$ あるいは $\alpha_2 + \gamma$ 2 相域の各温度まで 20 K/s の割合で急冷, 300 s または 3 ks 間保持し, γ 相析出の有無とその形態を観察した. Fig. 8 に具体的な条件を示したヒートパターンを示す. Fig. 8 のなかで 300 s 間等温保持する条件により得られた組織を Fig. 9 に示す. 保持温度が 1353 K 以下 (Fig. 9(a), (b)) の場合, 連続冷却の場合と同様にラメラ組織を形成しながら γ 相が析出している. また, 1373 K 以上の温度 (Fig. 9(c)) で保持されたとき, $\alpha + \gamma$ あるいは $\alpha_2 + \gamma$ 2 相域で保持されているにもかかわらず γ 相の析出は認められず, 保持時間を 3 ks とした後 (Fig. 9(d)) でも γ 相は全く析出せず, Al が過飽和に固溶した状態が保たれている. 以上の条件の恒温変態により得られた γ 相が析出するか否かの区分を Ti-Al 系状態図上で示すと Fig. 10 になる. Fig. 10 の点線で示した曲線は Yamabe ら⁽¹⁰⁾ により求められた α/α_2 相の規則-不規則変態温度を示している. γ 相の析出挙動はこの曲線を境界として変化していると解釈すると, γ 相が析出するにはまず α 相が

Fig. 6 DF images with $(2\bar{2}00)\alpha_2$ and the corresponding SAED patterns of lamellar structures consisting of γ (TiAl) and α_2 (Ti_3Al) viewed along the $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2}$ direction.

(a) cooling rate 5 K/s, (b) 10 K/s and (c) 20 K/s.

Fig. 7 Changes in thickness (a) and volume fraction (b) of γ phase with cooling rate of Ti-45.3 at%Al after deformation at 1598 K.

Fig. 8 Heat patterns of investigated isothermal transformation in Ti-43.1 at%Al.

Fig. 10 Ti-43.1 at%Al specimens directly aged at various temperatures for up to 3 ks after deformation at 1548 K and cooled by 20 K/s, showing the precipitation of γ phase (○) and no precipitation (●).

α_2 相に規則化し、その後形成された α_2 相から γ 相が析出すると考えられる。

(2) γ 相析出挙動に及ぼす Al 濃度の影響

Al 濃度が Ti-43.1 at%Al および Ti-45.3 at%Al のときの γ 相の析出挙動の違いを観察するため、Fig. 9 に示した Ti-43.1 at%Al 材と同様に、Ti-45.3 at%Al において、 α 単相域の 1598 K で加工した後、20 K/s で 1273 K まで冷却し、300 s 間保持した後 5 K/s の速度で室温まで冷却した。得られた組織を Fig. 11 に示す。Ti-45.3 at%Al では、もとの α 粒界を起点とした 2 次粗大化層状組織が形成されている。粒内のラメラ組織は Fig. 6 に示したとおり α 域から 1273 K までの冷却中に形成されたものであり、2 次粗大化層状組織は 1273 K での保持中に形成されたものと推測される。一方、Ti-43.1 at%Al については、Fig. 9(a) に示したとおり 1273 K で保持された場合、2 次粗大化層状組織は形成されず、連

Fig. 9 Optical microstructure of Ti-43.1 at%Al cooled by 20 K/s from 1548 K to each temperature. (a) 1273 K for 300 s, (b) 1353 K for 300 s, (c) 1373 K for 300 s and (d) 1373 K for 3 ks.

Fig. 11 An optical microstructure of Ti-45.3 at%Al deformed at 1598 K, cooled by 20 K/s to 1273 K and held for 300 s.

続冷却時に得られるラメラ組織と同等の組織となっている。Yamabe ら⁽⁹⁾の結果によると Ti-43 at%Al においても 2 次粗大化層状組織が形成されており、本実験結果とは異なる。しかし、Ti-40 at%Al では、ラメラ組織のみが形成されており、 α_2 相の比率が高くなると 2 次粗大化層状組織は形成されない傾向とは一致する。実験条件などにより、2 次粗大化層状組織が形成される Al 濃度に差が生じたものと推測される。また、この点については Kim⁽¹¹⁾により、Ti-45 at%Al 以上の高 Al 側での γ 相析出機構について検討され、Ti-45 at%Al 以下とは異なった機構によりラメラ組織が形成されると推察されているが、詳細は明らかではない。

IV. 考 察

γ 相の析出に及ぼす歪の影響について考察する。本研究では、 α 単相域で試料に加工度 60% の加工を施し、形成した再結晶粒について連続冷却あるいは恒温変態による γ 相の析出過程を観察した。ところが加工により新たな再結晶粒が形成されるまでは加工による歪が結晶粒内に蓄積されていると考えられる。また、Fig. 2(c) に示されるように、特に Al 濃度

が低い試料においては α 相が再結晶せずに残存している領域 (Fig. 2(c), C) が観察される。このような領域においては加工後に歪が残留していると考えられる。これら試料内部に残留する歪が γ 相の析出速度に与える影響を検討する。

Fig. 2(c) には再結晶粒 A, B と未再結晶粒 C が認められる。再結晶粒 A では γ 相の析出は全く認められず、再結晶粒 B では γ 相は析出開始直後で冷却が完了している。それに対して、未再結晶粒 C では粒内全域にわたり γ 相が析出している。したがって、未再結晶粒内部では再結晶粒内部に比べて、 γ 相の析出が促されていると考えられる。また、未再結晶粒内に析出した γ 相は、再結晶粒内のラメラ組織のように析出した γ 相の形態が結晶粒を直線的に横切るのではなく、断続的であるように観察される。Fig. 2(c) の A, B, C に示した再結晶粒、未再結晶粒の Al 濃度を EPMA により分析した結果、未再結晶粒部分の Al 濃度は再結晶した領域となんら違いはないことを確認した。したがって、未再結晶粒内において、残留歪により γ 相の析出形態と析出速度が異なることが推測された。このことは、 γ 相の析出機構や形成された組織の安定性を知るための重要な知見になり得ると考えられる。今後、再結晶部分の微視的組織を観察し、上記の問題解決を試みる予定である。

次に、再結晶粒内の歪が γ 相の析出速度に与える影響を考察する。Ti-43.8 at%Al を 1573 K に昇温後 600 s 保持してから、加工を施さず、そのまま冷却したときの光学顕微鏡組織を Fig. 12 に示す。ラメラ粒径が粗大であるものの、 γ 相析出の臨界冷却速度は 10~15 K/s であり、加工を加えてから冷却した場合とほとんど違いはない。 α 域で加工を施した場合、上述の加工条件では歪速度が遅く、加工後冷却中に $\alpha + \gamma$ 2 相域に達するまで α 単相域に保持される時間が存在することから、再結晶粒内で動的回復が進行していることが考えられる。したがって、再結晶した粒内には、 γ 相析出臨界冷却速度に影響を与えるだけの加工歪は残存しておらず、加工を施さない試料と等しい γ 相析出速度を示す。

Fig. 12 Optical microstructures of undeformed Ti-43.1 at%Al cooled from 1573 K by (a) 5 K/s, (b) 7 K/s, (c) 10 K/s and (d) 15 K/s.

V. 結 論

文 献

Ti-39.1 at%Al から 45.3 at%Al の範囲の Al 濃度を有する Ti-Al 系金属間化合物について、 α 単相域で熱間加工を加え、生成した再結晶粒内部に冷却中あるいは等温変態中に γ 相が析出する挙動を観察した結果、以下の結論を得た。

(1) 冷却中に γ 相の析出が起こるためには臨界冷却速度 (CCR (K/s)) よりも遅い冷却が必要であり、 γ 相の析出には拡散変態が関与している。

(2) CCR は Al 濃度 (X (at%Al)) の増加とともに速くなり、その関係を次式で表すことができる。

$$\log (\text{CCR}) = 0.36X - 14.5$$

(3) 同一 Al 濃度の試料においては、冷却速度が速くなると γ 相析出開始温度が低下し、 γ 相の核生成頻度が高くなる。その結果、ラメラ間隔は短くなり、微細なラメラ組織が形成される。

(4) Ti-43.1 at%Al において、急冷後の保持温度が 1373 ~ 1473 K の場合、3 ks 後でも γ 相の析出は認められないが、1353 K の場合、300 s 後には γ 相が析出している。変化する温度域がこれまでに報告されている α/α_2 相の規則-不規則変態点と一致することから、 γ 相の析出と α 相の規則化に関連性があると推定される。

- (1) 山口正治：金属，7(1990)，34.
- (2) T. Kawabata, M. Tadano and O. Izumi: Scripta Metall., 22(1988), 1725.
- (3) S-C. Huang and E. L. Hall: Acta Metall., 39(1991), 1053.
- (4) 橋本健紀，土肥春夫，笠原和男，中野 理，辻本得蔵，鈴木朝夫：日本金属学会誌，52(1988)，1159.
- (5) Y-W. Kim: Proc. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Suppl. Material Research Society, (1990), 777.
- (6) D. S. Shih, S. C. Huang, G. K. Scarr, J. Jang and J. C. Chesnutt: Proc. Microstructure/Property Relationship in Ti and Ti-Aluminides, Suppl. The Minerals, Metals & Materials Society, (1990), 199.
- (7) T. Maeda, M. Okada and Y. Shida: Proc. Mechanical Behaviour of Materials VI, Suppl. The Society of Materials Science Japan, (1991), 199.
- (8) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: Progress in Materials Science, 34(1990), 1.
- (9) Y. Yamabe, N. Honjyo and M. Kikuchi: Proc. Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds, Suppl. The Japan Institute of Metals, (1991), 821.
- (10) Y. Yamabe, M. Takeyama and M. Kikuchi: Scripta Metall., 30(1994), 553.
- (11) Y-W. Kim: Acta. Metall., 40(1992), 1121.
- (12) 前田尚志，細見政功：日本金属学会誌：56(1992)，1118.
- (13) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta. Metall., 37(1989)，1321.
- (14) H. Inui, A. Nakamura, M. H. Oh and M. Yamaguchi: Ultramicroscopy, 39(1991)，268.