鑄造-HIP プロセスによる Zr 添加 TiAl 基合金の破壊靱性と高温強度

高木 真一[†] 大内 千秋

NKK 総合材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 12 (1997), pp. 1352-1357

Fracture Toughness and High Temperature Strength of Cast and HIP'ed Zr Added TiAl

Shinichi Takagi[†] and Chiaki Ouchi

Materials and Processing Research Center, NKK Corporation, Kawasaki 210

We reported before that cast and HIP'ed TiAl alloys with adequate Zr-addition showed the excellent strength-ductility balance at room temperature. In this study, the tensile strength at high temperatures and the fracture toughness at room temperature of the Zr-added alloys were investigated. Ti-48 at%Al alloy was chosen as the base alloy and Zr was added up to 4 at% in the base alloy with Al/(Ti+Al) of 0.48 atomic ratio. Microstructure of Zr-added alloys consisted of higher volume fraction of the grains in lamellar form and equiaxed γ grains. Equiaxed γ region had the Zr segregated zone which enclosed the lamellar colonies forming like a network. This microstructural feature resulted in the excellent strength-ductility balance at room temperature as discussed in detail previously. In the results of tensile test at high temperatures up to 1073 K, 2 at%Zr-added alloy showed higher strength than that of the base alloy. Fracture toughness at room temperature increased with increasing Zr content. For the binary alloy and the Zr-added alloys, the tensile strength at 1073 K and the fracture toughness at room temperature showed a linear relationship with the volume fraction of the grains in lamellar form. Therefore the advantages of the lamellar structure brought about the higher tensile strength at high temperatures and fracture toughness in Zr-added alloys. 2 at%Zr-added alloy is superior to the base alloy and also well balanced compare with the other binary alloys in the various properties, strength at RT and high temperature, ductility at RT and fracture toughness.

(Received June 2, 1997)

Keywords: intermetallic compounds, TiAl, cast, hot isostatic press, zirconium containing alloy, microstructure, strength, ductility, lamellar structure, fracture toughness

I. 緒 言

TiAl 金属間化合物は、低比重、優れた高温強度や耐酸化性など軽量耐熱材料として有望な特性を有しており米国、日本を中心に活発な研究活動が行われてきた。これまで特に 48 at%程度の Al を含有する TiAl 基合金を中心に、主として常温延性の改善に向けて、種々の第 3 元素の添加および加工熱処理や熱処理による組織制御の両面から精力的な研究が実施されてきた。Ti-Al 2 元系状態図上で $\alpha(\alpha_2) + \gamma$ 2 相域に位置する TiAl 基合金は、Al 量の変化や合金元素の添加により組織形態が大幅に変化するため、常温延性に及ぼす本質的因子を解明するためには化学組成とミクロ組織因子の効果を分離して考察することが必要である。また、選択する製造

プロセスによっても組織形態は強い影響を受けるので留意が必要である。こうしたことから、TiAl 基合金の実用化に際しては、実現性の高い製造プロセスを想定した上で、基本的材料特性に及ぼす種々の因子の影響を系統的に検討することが基本的に重要である。

このような認識から、著者らは精密鑄造-HIP プロセスを生産性、コスト等の面で最も実現性の高い工業的製造プロセスと捉え、基本的材料特性、各種合金元素の影響を系統的に調査してきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。本プロセスによる 2 元系 TiAl 基合金の組織形態は、Al 量が 46 at%から 49 at%までわずかに変化するとき全面ラメラ組織からラメラ組織の体積率が 20 vol%程度の duplex 組織まで著しく変化する。このとき、常温での強度と破壊靱性は全面ラメラ組織が最も高い値を示し、ラメラ組織体積率の減少とともに大幅に低下する。一方、延性は逆にラメラ組織体積率が低い duplex 組織が高い値を示す。また、各種合金元素の添加による著しい機械的性質の変化も、ラメラ組織体積率やラメラ間隔などのミ

[†] 現在：神奈川県産業技術総合研究所(Present address: Kanagawa Industrial Technology Research Institute)

クロ組織因子の変化によるものと解釈することができ、合金元素の固溶による特筆すべき特性改善効果は認められなかった。このように TiAl 基合金の機械的性質はマイクロ組織因子によって決定づけられ、各組織形態が長所と短所を合わせ持つことから種々の特性をバランス良く改善することは容易ではない。

著者らは種々の合金元素添加の効果のうち、唯一 Ti-48 at%Al 合金を基本組成として 1~2 at% 程度の Zr を添加した合金において強度と延性をバランス良く両立できることを発見した⁽³⁾。このような他の 3 元系合金にない優れた特性を発現する理由はこの合金の組織形態の特徴に起因する。Zr の添加によりラメラ組織の体積率は基本組成材と比較してかなり増加し、強度の向上はこれに起因すると考えられるが、さらにこの合金では Zr の濃化した等軸 γ 相が 3 次元のネットワーク状にこのラメラ組織を取り囲んでおり、こうした等軸 γ 相の配置と Zr の濃化による等軸 γ 相自身の延性改善効果によって優れた特性バランスを発現したと考えている。また、この組織形態では高いラメラ組織体積率の持つ長所が有効に作用して、破壊靱性や高温強度にも優れることが予想されることから軽量耐熱材料としてのトータルな特性バランスの向上が期待される。

このような観点から、本研究では Zr を添加した TiAl 基合金の破壊靱性および高温強度を調査し前報と併せて種々の材料特性を検討した。その結果、Zr 添加合金は優れた材料特性バランスを有することが判明したので、その詳細について報告する。

II. 実験方法

本研究では、Ti-48 at%Al を基本組成とし Zr 添加量を 1 at% から 4 at% まで変化させた合金と比較材として Al 量を変化させた 2 元系合金を準備した。Table 1 にこれらの供試材の化学組成を示すが、各 Zr 添加量のもとで Ti と Al の原子比は 52 : 48 の一定値となるよう Al 量を調整した。なお、以後供試材の名称はすべて Table 1 に示した合金名を用いて略記する。

これらの供試材は、まず、誘導スカル溶解 (Induction Skull Melting) により真空中にて溶解後、シェルモールドに鋳造した。本研究では高温引張特性および破壊靱性を評価したが、各評価試験には Fig. 1 に示すような個別の鋳造素材を準備した。なお、図中には前報で評価した常温引張試験の鋳造素材も示す。得られた素材は鋳造欠陥を除去するため、1373 K、196 MPa、4 h の条件で HIP 処理を施した。HIP 処理後の冷却速度は $0.17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ である。高温引張試験は、Fig. 1 に示した鋳造素材の表層部を機械加工し平行部径が 6 mm、ゲージ長さが 24 mm の試験片とした後、初期ひずみ速度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で実施した。なお、延性は破断まで伸び計を装着し塑性伸びを測定し評価した。破壊靱性試験は鋳造素材から 1/2 インチコンパクトテンション型の試験片を機械

Table 1 Chemical compositions of the alloys used in this study.

Alloy name	Al (at%)	Zr (at%)	Al/(Al+Ti) (at%)	Interstitials (mass ppm)			
				O	H	C	N
46Al	45.9	—	—	830	18	140	50
46.8Al	46.8	—	—	510	17	130	53
48Al	47.7	—	—	390	15	110	65
49Al	49.1	—	—	520	20	160	60
48Al-1Zr	47.2	0.85	47.6	450	15	120	55
48Al-2Zr	46.6	2.08	47.6	460	16	130	48
48Al-4Zr	45.1	3.30	46.6	440	17	150	42
46Al-2Zr	44.84	2.08	45.8	430	15	120	43

Fig. 1 Geometries of the as-cast material before machining for each mechanical testing.

加工し、ASTM E399 に準拠して常温にて実施した。疲労予き裂は、ASTM E399 に記載の以下の規定に従って導入した。すなわち、試験片の切欠全長に対して 2.5% の範囲にある最終の先端部分に疲労き裂を導入するとき、以下の条件式を満足するよう実施した。

$$K_{I, \max}/E \leq 0.01 (\text{mm}^{-1/2}) \quad (1)$$

$$K_{f, \max} \leq 0.6K_Q \quad (2)$$

$$K_{f, \min} < 0.1K_{f, \max} \quad (3)$$

ここで, $K_{f, \max}$, $K_{f, \min}$ は最大荷重値および最低荷重値に対する応力拡大係数である.

ミクロ組織観察は, 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いた. ラメラ組織体積率の測定は走査型電子顕微鏡の反射電子像からラメラ組織の面積率を算出することにより評価した.

III. 実験結果

1. 引張特性の温度依存性

Fig. 2 に鋳造-HIP プロセスによる 2 元系 TiAl 基合金の常温引張特性を強度-延性バランスで整理して示す⁽²⁾. 図のように 2 元系合金では強度と延性は負の相関を示し両立は困難であるが, Ti-48 at%Al 合金に 1~2 at% の Zr を添加した場合に常温での強度-延性バランスが大幅に向上することを既に報告した. Fig. 3 に常温で特に優れた強度-延性バランスを示した 48Al-2Zr 合金の引張特性の温度依存性を 2 元系合金と比較して示す. 2 元系合金の高温強度は常温と同様にラメラ組織体積率の高い低 Al 合金ほど高い値を示す. Zr 添加合金の優れた強度は 1073 K までの高温域においても衰えることなく 48Al 合金よりも優れている.

2. 破壊靱性

Fig. 4 に本研究で得られた荷重-開口変位線図のうち代表的な例を示す. 本研究で対象とするいずれの合金の場合も ASTM E399 に示される 3 タイプの線図のうちの TYPE I に該当しており, き裂の安定成長領域が見られる. 特に, 46Al, 48Al-4Zr および 46Al-2Zr の 3 つの合金は, 平面歪み破壊靱性値 (K_{IC}) であることを規定する条件式のうち $P_{\max}/P_Q \leq 1.1$ を満足せず得られた値は K_Q 値となった.

Fig. 2 Strength-elongation balance of Zr-added and Ti-48Al-2X alloys at room temperature⁽²⁾.

Fig. 5 に破壊靱性値と Zr 添加量の関係を示す. Zr 添加量の増加に伴い破壊靱性値は単調に増加する. 常温での優れた強度-延性バランスおよび高温強度を示した 48Al-2Zr 合金は破壊靱性値においても 48Al 合金と比較して優れている.

Fig. 3 Tensile properties as a function of temperature for binary and Zr-added alloys.

Fig. 4 Load-displacement curves for some of the alloys used in this study.

Fig. 5 Fracture toughness as a function of Zr content.

3. Zr 添加合金の材料特性バランス

前報で得られた常温での強度-延性バランスと、本研究で得られた高温強度および破壊靱性の結果より、48Al-2Zr 合金が最も優れた特性を示すことが判明した。そこで、これらの値を 2 元系合金と比較して Fig. 6 に示す。Zr 添加合金は常温での強度-延性バランスに加えて、高温強度、破壊靱性値も高く、他の 2 元系合金と比較してトータルな材料特性バランスに優れている。

IV. 考 察

1. Zr 添加合金の組織的特徴と材料特性の関係

Zr 添加合金の組織形態は、基本的にラメラ組織と等軸 γ 相からなる Duplex 組織であるが、Zr が顕著に濃化した等軸 γ 相領域がラメラ組織をネットワーク状に取り囲む特徴的なものであり、その生成過程については前報で詳細に報告した⁽²⁾。この組織形態においても 2 元系合金と同様にラメラ組織の体積率によって機械的性質も影響を受ける。Fig. 7 に 48Al-2Zr 合金、48Al-4Zr 合金および 46Al-2Zr 合金の HIP 処理後のミクロ組織を示す。Zr 添加量の増加によりラメラ組織体積率は増加し、これに伴い強度や破壊靱性は増加し続けるが、延性は著しく劣化する (Fig. 2 と Fig. 5)。また、Al 量の低い 46Al-Zr 合金も高いラメラ組織体積率を示し、0.2% 耐力が 651 MPa、破壊靱性が 27.6 MPa√m と高い値を示したが、延性は 0.22% と低い値である。48Al-2Zr 合金では、 γ 単相領域のネットワーク状の配置に加えて、ラメラ組織の体積率が最適値であることもトータルな材料特性バランスの向上に大きく貢献している。

2. 高温引張特性と組織の熱的安定性

Fig. 8 に 1073 K で 172.8 ks (48 h) 保持した 48Al-2Zr 添加合金の組織を示す。この程度的高温では、ネットワーク状の Zr の濃化した γ 相域は十分安定に存在していることが

Fig. 6 Comparison of various mechanical properties between 48Al-2Zr alloy and binary alloys.

ら、1073 K までの高温域においても Zr 添加による組織的特徴が強度の向上に寄与していると考えられる。Fig. 9 に 1073 K における強度とラメラ組織体積率の関係を示すが、Zr 添加合金、2 元系合金ともラメラ組織体積率と高温強度の間には正の相関があることから、Zr 添加合金の優れた高温強度は常温強度の場合と同様に高いラメラ組織体積率によるものと言える。一方、高温での伸び値は Zr 添加合金が約 70% の高いラメラ組織体積率を有しているにも関わらず、同程度のラメラ組織体積率を有する 2 元系合金と比較して約 2 倍の延性を示している。これは、ラメラ組

Fig. 7 Back scattered electron images of Zr-added alloys with different Zr and Al content. (a), (b) and (c) are 48Al-2Zr, 48Al-4Zr alloy and 46Al-2Zr alloy.

Fig. 8 Back scattered electron image of the 48Al-2Zr alloy after annealed at 1073 K for 172.8 ks (48 h).

織をネットワーク状に取り囲む Zr の濃化した γ 単相領域が延性向上に寄与したものと思われる。なお、引張試験片の破面近傍のミクロ組織を光学顕微鏡で観察した結果、動的再結晶を生じた形跡は認められなかった。

3. 破壊靱性と組織形態の関係

Fig. 10 に Zr 添加合金および 2 元系合金の破壊靱性とラメラ組織体積率との関係を示す。図中に示す合金はすべて等軸 γ 相とラメラ組織からなる duplex 組織を呈するものである。いずれの合金も破壊靱性とラメラ組織体積率との間に正の相関があり一本の直線上に位置することから、ラメラ組織体積率が高いことが高靱化の主要因と考えられる。

Fig. 11 には 48Al-2Zr 合金のコンパクトテンション型試験片の予き裂近傍におけるき裂の伝搬の様子を示す。図中にはき裂伝搬経路の前方でのマイクロクラックの発生とこれらマイクロクラックの間に存在するリガメントが連結しき裂が進展したと思われる形跡が認められ、Zr 添加合金において

Fig. 9 0.2% proof stress and elongation at 1073 K as a function of volume fraction of the grains in lamellar form.

Fig. 10 Fracture toughness as a function of volume fraction of the grains in lamellar form.

50 μm

Fig. 11 Observation of microcracks and ligaments near the pre-crack of 48Al-2Zr alloy.

も Microcrack Toughening や Shear Ligament Toughening といったラメラ組織に特有の高靱化機構が有効に作用しているものと考えられる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。なお、46Al, 48Al-4Zr および 46Al-2Zr の 3 つの合金は、平面歪み破壊靱性値であることを規定する条件式のうち $P_{max}/P_Q \leq 1.1$ を満足しなかったが、これは上述の高靱化機構の他にき裂がジグザグに進行するいわゆる Crack Deflection⁽⁷⁾の効果も加わり、高いき裂進展抵抗を示したためと推測している。

V. 結 論

铸造-HIP プロセスによる Zr 添加 TiAl 基合金の高温強度と、破壊靱性を評価し、前報と併せて Zr の添加による材料特性のトータルバランスを検討した結果以下の結論を得た。

(1) 1073 K における強度は Zr 添加量の増加とともに上昇した。1073 K での強度は 2 元系合金も含めてラメラ組織体積率と比例関係にあることから、Zr 添加合金の優れた高温強度も高いラメラ組織体積率に起因すると考えられる。

(2) 破壊靱性値も Zr の添加量の増加とともに上昇した。予き裂近傍のラメラ組織内部にはマイクロクラックやリガメントが多く観察され、ラメラ組織に特有の高靱化機構が作用していると考えられる。

(3) 基本組成材に 2 at% の Zr を添加した 48Al-2Zr 合金は、高いラメラ組織体積率に起因する優れた常温、高温強度および破壊靱性値と、Zr の濃化した等軸 γ 相のネットワーク状の配置による優れた常温延性を合わせ持ち、他の合金にはない優れた特性バランスを示した。

文 献

- (1) 高木眞一, 大内千秋: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1001.
- (2) 高木眞一, 大内千秋: 日本金属学会誌, **60**(1996), 155.
- (3) S. Takagi and C. Ouchi: Trans. JIM, **38**(1997), 285.
- (4) S. Tsuchiyama, S. Mitao and K. Minakawa: *Microstructure Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys*, Ed. by Y. W. Kim and R. R. Boyer, TMS, (1990), 213.
- (5) K. S. Chan and Y. W. Kim: Metall. Trans. A, **23**(1992), 1663.
- (6) 榎 学, 藤川眞一, 岸 輝雄: 日本金属学会誌, **58**(1994), 418.
- (7) W. O. Soboyejo, D. S. Schwartz and S. M. Sastry: Metall. Trans. A, **23A**(1992), 2039.