フルメラ組織を有する TiAl 合金の不連続粗大化反応を利用した粒径制御

鈴木友喜治[†] 鈴木 徹也 辻本 得蔵

茨城大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 8 (1997), pp. 678-683

Grain Size Control of TiAl Alloy with Fully Lamellar Microstructure Using Discontinuous Coarsening Reaction

Yukiharu Suzuki[†], Tetsuya Suzuki and Tokuzou Tsujimoto

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316

Discontinuous coarsening reaction have been used to obtain the microstructure of fine-grained lamellae in a Ti-46 mol%Al alloy, which is expected to improve ductility at room temperature. The process was very simple because the structure change was performed only by aging subsequent to quenching. The refinement mechanism was investigated by optical and scanning electron microscopy.

The nuclei of discontinuous coarsening reaction were coarsely spaced lamellae which were generated at grain boundaries and inside grains of finely spaced lamellae. The nucleation of coarsely spaced lamellae during aging increased with increasing cooling rates from the liquid phase and the alpha single phase. When the aging temperature was below 1473 K, the discontinuous coarsening reaction occurred preferentially and the microstructure was refined. The refinement by this process was achieved *via* the following steps: (1) nucleation of coarsely spaced lamellae, (2) changing the growth direction and (3) suppression of the grain growth. Thermal stability of the fine-grained microstructure obtained by this process was quite high.

(Received March 17, 1997)

Keywords: intermetallic compound, grain boundary diffusion, residual strain, interfacial energy, microstructural stability, volume diffusion

I. 緒 言

TiAl 基合金に見られるフルメラ組織は、 α Ti 単相領域からの冷却中に γ -TiAl が板状に析出することにより形成される⁽¹⁾。この組織を有する材料は、高温強度と常温における破壊靱性、および耐クリープ性能に特に優れており⁽²⁾⁻⁽⁸⁾、TiAl 基合金の実用化に際して最も有用と考えられている組織の一つである。しかし、常温延性の不足が大きな欠点である⁽³⁾⁽⁴⁾。その改善のために、Chan と Kim⁽⁴⁾、前田と細見⁽⁹⁾はラメラ粒径を微細にする方法を検討し、成功している。しかし、Chan と Kim の方法は必ずしも再現性が十分ではなく、前田と細見の方法は実用的ではない特殊な組成でしか成立しない。

高温においては、ラメラ界面エネルギーを減少させるために二つの反応が生じる。一つは、そのままの組織形態で層間隔のみが広がる連続粗大化反応であり、もう一つは、新た

に層間隔の広いラメラ粒が形成される不連続粗大化反応である。山邊と菊池は、後者を用いたラメラ粒の微細化に成功している⁽¹⁰⁾。その手法は、Ti-43 mol%Al 合金に対し、 α Ti 単相化後に($\alpha_2 + \gamma$)二相領域において時効処理を施すものである。しかし、微細粒化の機構については詳細には述べられていない。

そこで本研究では、実用化が期待される Ti-46 mol%Al 合金(以後 46Al と略記)において、鑄造後に時効処理のみを施す手法によるラメラ粒の微細化を試み、成功した。そして、この場合の微細粒化に大きく寄与をした不連続粗大化反応について詳細に調査した。また、得られた微細粒組織の熱的安定性についても調査した。なお本報では、区別のために反応前のラメラを微細層間隔ラメラ、不連続粗大化反応により新しく形成される層間隔の広いラメラを粗大層間隔ラメラと呼ぶことにする。

II. 実験方法

純度 99.8 mass% のスポンジチタンと 99.99 mass% のアルミニウムを用いて、100 g のボタンインゴットを水冷銅ルツ

[†] 茨城大学大学院生、現在：イズミ工業(株)(Graduate Student, Ibaraki University, Present address: Izumi Industries, Ltd.)

ボを用いた非消耗電極式アルゴン雰囲気アーク溶解により作製した。この時、原料が溶けきりよく混ざりあうように、溶解時に 3 回インゴットを裏返した。いくつかのインゴットに対しては、 α Ti 単相領域で溶体化処理を施した。溶体化後の冷却方法は、水冷および炉冷とした。本研究に用いた供試材の名称とその前歴を Table 1 に示す。Material A, B, C を、和文では A 材, B 材, C 材と呼称する。

これらの供試材に、 $(\alpha+\gamma)$ あるいは $(\alpha_2+\gamma)$ 二相領域で時効処理を施した。必要な場合には、数%の常温圧縮加工の後、に時効した。この時の冷却方法はすべて炉冷とした。

時効処理を施したいくつかの材料に対して、常温圧縮試験を行った。圧縮試験片の形状は直径 6~8 mm、高さ 9 mm であり、ワイヤー放電加工機により切り出した。放電加工時に形成された表面の酸化膜をエメリー研磨により約 200 μ m 研磨して除去し、その後過塩素酸 30 ml、ブタノール 170 ml、エタノール 300 ml を配合した溶液を用いて電解研磨を施した。圧縮加工と圧縮試験にはインストロン型試験機を用い、初期歪み速度を $9.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。

組織観察には、ノマルスキー型と偏光型の光学顕微鏡、および走査型電子顕微鏡を用いた。組織観察用の試料には、#1200 までエメリー研磨した後、電解研磨を施した。

III. 実験結果

1. 供試材のミクロ組織

三種の供試材の光学顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。どの供試材も微細層間隔ラメラのみからなるが、その組織には以下のような差異がある。

A 材のラメラ粒の形状は、凝固時に α デンドライトが成長してその中に γ 相が析出したため、等軸粒状ではなくデンドライトの形状を継承している。これに対して B 材と C 材

Table 1 Ti-46 mol%Al alloys used in this study.

Name	Process of materials preparation
Material A	As-cast (comparatively rapid cooling*)
Material B	Material A + 1623 K, 3.6 ks $\rightarrow$ Furnace cooling
Material C	Material A + 1623 K, 3.6 ks $\rightarrow$ Water quenching

* cooling through water-cooled copper crucible

のラメラ粒は、粒径が数 100~1000 μ m の等軸粒状である。

熔融状態や α Ti 単相からの冷却速度が増加するにつれて、ラメラ層間隔は狭くなる。すなわち、冷却速度が一番速い C 材のラメラ層間隔が最も狭く、次に A 材, B 材の順である。

A 材と C 材の粒界は、すべて直線的である。B 材に見られる直線的な粒界には、Fig. 2(a) に示したように厚い γ 相が形成されており、粒界に γ 相が形成されていない A 材や C 材とは異なる。また、B 材には Fig. 2(b) に示したように入り組んだ粒界も見られる。これは、冷却中に不連続粗大化反応が生じた結果形成されたものである。また、Fig. 1(c) に矢印で示したように C 材には粒界に沿う大きな割れが見られたが、A 材と B 材には全く見られなかった。

2. 時効処理後のミクロ組織

三種の供試材に、 $(\alpha+\gamma)$ 二相領域となる 1473 K で時効処理を施した組織を Fig. 3 に示す。

Fig. 3(a) の A 材では、試料全域で不連続粗大化反応が生じており、粗大層間隔ラメラのみからなるフルメラ組織に

Fig. 2 Two kinds of grain boundary in lamellar Material B. (a) flat grain boundary and (b) serrated grain boundary.

Fig. 1 Optical micrographs of Materials (a) A, (b) B and (c) C.

Fig. 3 Structures of Materials (a) A and (b) B aged at 1473 K for 86.4 ks, (c) C aged at 1473 K for 21.6 ks.

変化している。時効処理前の組織の痕跡は見られない。平均粒径は 100 μm である。

Fig. 3(c)のC材も同様に、試料全域で不連続粗大化反応が生じている。C材ではA材よりも粗大層間隔ラメラの核生成量が多いため、A材の4分の1の時間で試料全面が微細粒で覆われる。矢印で示した粒界近傍の粗大層間隔ラメラは、粒径とラメラ間隔が粒内よりも小さい。粒径が小さい理由は、粒界における核生成が主たる起点となって進行する不連続粗大化反応では、粒界で核生成量が多いことによる。ラメラ間隔の微細さについては、拡散が関与すると思われるが詳細は不明である。粗大層間隔ラメラは、パーライトノジュールと同様に半球状に成長するので、成長方向が途中で変化した場合には、等軸粒状となり、核生成時と同じ方向に成長を続けた場合には、板状になる。粒径のパラッキは大きい、平均粒径はA材よりも細かい50 μm である。

一方、Fig. 3(b)のB材では、不連続粗大化反応は微細層間隔ラメラの粒界近傍にしか生じていない(図中矢印)。そして残留した微細層間隔ラメラの層間隔は、時効前と比べてほとんど変化していない。また、1473 K以外の温度で時効しても不連続粗大化反応はやはり粒界近傍でしか生じず、もとの微細層間隔ラメラは残留した。

以上の結果から、A材とC材では、 $(\alpha+\gamma)$ 二相領域における時効により、微細粒径のフルメラ組織となるが、B材では、ラメラ粒の微細化は困難であることが明らかになった。また、ラメラ層間隔が一番狭いC材を用いた場合に、最も微細な組織が得られた。

3. 粗大層間隔ラメラの熱的安定性

不連続粗大化反応は、 α/γ ラメラ界面エネルギーを減少するために生じることから、粗大層間隔ラメラは熱的に安定であると考えられる。そこで、以下の実験を行った。

Fig. 4(a)は1473 Kで259.2 ksの時効を施した組織であり、Fig. 3(a)に示した86.4 ks時効組織との比較からラメラ粒は成長していないと言える。これは、隣接するラメラ粒が粒成長を抑制したからである。一方、Fig. 4(b)に示した反射電子像では、粗大層間隔ラメラを構成する γ 相の成長によ

Fig. 4 Microstructures of Material A aged at 1473 K for 259.2 ks (a) Optical, (b) BEI.

り、白く見える α 相が分断されて球状化している場所も見られる(図中矢印)。しかし、細かい組織変化を除けば、粗大層間隔ラメラの形態は、保持時間の影響をほとんど受けていない。

次に、時効時間が異なる上記の材料に対して常温圧縮試験を行った。Fig. 5は真応力-真歪み曲線であり、ほぼ同じ変形挙動を示している。また、圧縮後の試験片の表面状態や内部の組織にも違いは見られなかった。

これらの結果から、不連続粗大化反応により微細粒化されたフルメラ組織は、熱的な安定性に優れていること。またこの組織を有する材料は、高温で長時間保持しても力学的特性が変化しないことが明らかになった。

IV. 考 察

1. 粗大化機構に与える温度の影響

本研究の目的は、時効時に生じる不連続粗大化反応を利用して、ラメラ粒を微細化することにある。しかし、時効時に連続粗大化反応が優先的に生じて、もとなる微細層間隔ラメラの層間隔が広がると、不連続粗大化反応のための駆動力が減少してしまい目的を達成することはできない。そこで、C 材を用いて粗大化機構と時効温度の関係を調査した。その結果 1473 K 以下では不連続粗大化反応が試料全域に生じるのに対し、1550 K では連続粗大化反応が生じることが判明した。

1550 K における時効組織を、Fig. 6 に示す。粒界近傍では、不連続粗大化反応が生じている場所もあるが、もとの微細層間隔ラメラが残留しているように表面的には見える。残留した微細層間隔ラメラには、Fig. 7(a) に矢印で示したように、もとの微細層間隔ラメラとは方位の異なる粗大層間隔ラメラ粒が見られた。これは、粒内で新たに生じた不連続粗大化反応によるものである。また、微細層間隔ラメラの中に

Fig. 5 True stress-true strain curves of aged Material A by the compression test at RT.

Fig. 6 Effects of aging at 1550 K for 86.4 ks on the microstructure in Material C.

は典型的な連続粗大化反応を示す部分も観察されるが、Fig. 7(b) に示したような箇所も存在した。α 相が γ 相に溶けていく形態を持つこと、およびラメラの方位関係から考えて、この組織は、連続粗大化反応により層間隔が広がったものと推測される。

不連続粗大化反応の初期段階は、微細層間隔ラメラの粒界における γ 相の核生成であると考えられている⁽¹¹⁾。すなわち、この反応は γ 相が主導するものである。しかし、Fig. 8 に示した状態図では、1550 K は (α+γ) 二相領域ではあるが、α 相の割合が高い。それにもかかわらず、Fig. 7 に示し

Fig. 7 BEIs of Material C aged at 1550 K for 86.4 ks. (a) coarsely spaced lamellae formed in finely spaced lamellae, (b) plate-like gamma formed by a continuous coarsening reaction.

Fig. 8 The center portion of the Ti-Al binary phase diagram.

たように α 相ではなく、黒く見える γ 相が主導する組織変化が多く見られたのは、C材の冷却速度が非常に速く、 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 変態時の γ 相の析出が不完全なためと考えられる。

2. 不連続粗大化反応に与える歪みエネルギーの効果

これまで不連続粗大化反応の起点となるのは、微細層間隔ラメラの粒界であると一般的に考えられており、粒内が粗大層間隔ラメラの核生成サイトになるという報告はされていない。しかし、1550 Kで時効したC材では、Fig. 7(a)に示したように粗大層間隔ラメラが粒内でも核生成した。このようなこれまでにない結果が得られたのは、C材の冷却速度が非常に速く、微細層間隔ラメラの粒界だけでなく、粒内にも多量に残留歪みが存在するためと考えられる。そこで、粒界近傍でしか不連続粗大化反応が生じないB材に、常温圧縮加工を加えてから時効処理を施すことにより、不連続粗大化反応に与える歪みエネルギーの影響を調査した。

この結果をFig. 9に示す。(a)ではもとの微細層間隔ラメラとは、明らかに方位の異なる組織が粒内に形成されているのがわかる。また、(b)の反射電子像がFig. 7(a)と類似していることから、不連続粗大化反応により生じた粗大層間隔ラメラであることがわかる。

以上の結果から、歪みエネルギーが粗大層間隔ラメラの核生成に大きく関与していることは明らかである。冷却速度が速いA材とC材において、試料全域で不連続粗大化反応が生じたのは、冷却時に生じた多量の残留歪みにより、粗大層間隔ラメラの核が粒内にも多量に生成したためと考えられる。

3. 不連続粗大化反応による微細粒化機構

不連続粗大化反応によりフルメラ組織が微細粒化する機

Fig. 9 Microstructures of Material B 5%-compressed and heat treated at 1473 K for 86.4 ks. (a) Optical, (b) BEI.

構については、この反応を核生成と粒成長、および成長停止の三つの段階にわけて考える必要がある。急冷した46Alでは、それぞれ次のような特徴を持っている。

核生成の特徴は、急速な冷却により生じた残留歪みにより、粒界だけでなく粒内からも粗大層間隔ラメラが多量に核生成することである。

粒成長の特徴は、エネルギー的に最も有利な方向に成長方向が変化しながら粗大層間隔ラメラが成長することである。このような現象は、パーライトの成長過程でも見られる。成長方向が変化するか否かは、粗大層間隔ラメラの前進する界面と微細層間隔ラメラのラメラ方向との間の角度により決まるとされている⁽¹¹⁾。

成長停止段階における特徴は、二つの粗大層間隔ラメラが接触した時に、粒成長は停止することである。すなわち、成長粒のさらなる食い合いが起こらず、ラメラ粒径が粗大にはならないことである。このことは、粗大層間隔ラメラのみからなる組織が、高温において粒成長することなく、熱的に安定であったことからわかる。

以上のことから、不連続粗大化反応によるフルメラ組織の微細粒化は、核生成サイトの増加と成長方向の変化、および隣接する粗大層間隔ラメラの粒成長抑制効果により達成されたと推論される。

4. 溶融状態や α Ti単相領域からの適度な冷却速度

Fig. 1(c)に矢印で示したようにC材には、微細層間隔ラメラの粒界に沿う割れが見られた。割れ発生の原因は、水冷時の熱収縮により α Ti粒界の強度を越える応力集中が生じたためと思われる。また、時効組織には粒界近傍にFig. 10に示したような γ 単相領域(図中矢印1)と、それに隣接した不連続粗大化反応が生じていない領域(図中矢印2)が見られた。未反応領域が生じた原因は、粒界に γ 相が析出する時にその近傍の過剰な溶質原子と空孔が消費されて、これらの領域では粗大層間隔ラメラの形成を主導する γ 相の核生成が阻害されたためと考えられる。

溶融状態や α Ti単相領域からの冷却速度の増加は、より

Fig. 10 BEI of precipitation free zone near the lamellar grain boundary of Material C aged at 1473 K for 21.6 ks.

微細粒径のフルメラ組織に制御可能であるメリットを含んでいる。しかし、デメリットとして割れが発生したり、不連続粗大化反応が生じない場所が形成される可能性があるため、冷却は適度な速度で行わなければならない。微細粒化可能なこの最適前処理条件は、今回の実験においてはアーク溶解後の水冷銅ルツボによる冷却であった。形成される冷却組織をもとに Takeyama らの CCT 図⁽¹²⁾から推測すれば、この時の冷却速度は 0.2~3.7 K/s であると思われる。なおこの推測に際しては、Takeyama らの結果が Ti-48 mol%Al 合金に対するものであることを十分に考慮した。

V. 結 論

TiAl 二元系合金において、不連続粗大化反応を利用したフルメラ組織の粒径制御を試みた。また、その組織変化機構と得られた微細粒組織の熱的安定性について調査して、以下の結論を得た。

- (1) 焼き入れ後に時効を施す新手法により、実用上重要な 46Al 合金のフルメラ組織を、再現性よく微細粒化できた。
- (2) 微細粒化が可能な時効温度は、1473 K 以下である。それよりも温度が高い場合には連続粗大化反応が支配的になる。
- (3) 本手法によるフルメラ組織の微細粒化は、次の三つの段階を経て達成される。
 - (a) 粗大層間隔ラメラの核生成。
 - (b) 粗大層間隔ラメラの成長方向の変換。
 - (c) 隣接する粗大層間隔ラメラの粒成長抑制。
- (4) 熔融状態や α Ti 単相領域から急速に冷却を行うと、核生成量が増加する。この原因は、ラメラ界面エネルギーと

残留歪みの増加による。

(5) 時効によるラメラ粒の微細化は、前処理としての α Ti 単相領域からの冷却速度に強く依存する。水冷銅ルツボを用いたアーク溶解により作製された材料は、き裂を生じることなく微細粒化が可能であり、本研究では最適条件であった。

(6) 本手法により得られた微細粒組織は、熱的な安定性に優れている。

本研究の一部は(財)谷川熱技術振興基金の平成 5 年度助成金を受けて行われました。ここに付記して感謝の意を表します。

文 献

- (1) 山邊容子, 菊池 實: 日本金属学会会報, **30**(1991), 37.
- (2) Y-W. Kim and D. M. Dimiduk: JOM, **43**, No.8, (1991), 40.
- (3) Y-W. Kim: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, Ed. by L. A. Jhonson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, MRS, Pittsburgh, (1991), 777.
- (4) K. S. Chan and Y-W. Kim: Metall. Trans., **23A**(1992), 1663.
- (5) S. Mitao, T. Isawa and S. Tsuyama: Scripta Metall., **26**(1992), 1405.
- (6) M. F. Batholomeusz, Q. Yang and J. A. Wert: Scripta Metall., **29**(1993), 439.
- (7) M. F. Batholomeusz: Metall. Trans., **25A**(1994), 2371.
- (8) K. S. Chan and Y-W. Kim: Acta Metall., **43**(1995), 439.
- (9) 前田尚志, 細見政功: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1118.
- (10) 山邊容子, 菊池 實: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 264.
- (11) S. Mitao and L. A. Bendersky: *Gamma Titanium Aluminides*, Ed. by Y-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Warrendale, (1995), 181.
- (12) M. Takeyama, T. Kumagai, M. Nakamura and M. Kikuchi: *Structural Intermetallics*, Ed. by R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Marin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, TMS, Warrendale, (1993), 167.