Ti 含有量に富む $L1_2$ -(Al, Mn, Cr) $_3$ Ti 合金の常温延性*

山本 恭永¹ 橋本 健紀² 木村 隆² 中村 森彦² 河野 紀雄¹

¹千葉工業大学工学部金属工学科

²金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 5 (2000), pp. 327-330

Papers from JIM Fall Meeting (1999)

© 2000 The Japan Institute of Metals

Room Temperature Ductility of $L1_2$ -(Al, Mn, Cr) $_3$ Ti Alloys with Ti-Rich Composition

Yasuhisa Yamamoto¹, Kenki Hashimoto², Takashi Kimura²,
Morihiro Nakamura² and Norio Kohno¹

¹Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology,
Narashino 275-0016

²National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

To evaluate the room temperature ductility of Ti-rich titanium aluminide of $L1_2$ -type (Al, Mn) $_3$ Ti, (Al, Cr) $_3$ Ti and (Al, Mn, Cr) $_3$ Ti alloys (where the composition changed from the $L1_2$ -type (Al, Mn) $_3$ Ti to the $L1_2$ -type (Al, Cr) $_3$ Ti ternary region), porosity distribution and bend ductility were examined for specimens heat-treated at 1500 K for 84.6 ks, by laser optical microscopy and a three point bending test, respectively. All of the specimens were confirmed to consist of a $L1_2$ single-phase microstructure, by laser optical microscopy. The area fraction and the average pore-size decreased with increasing Ti content, while both area fraction and pore size increased with increasing Cr content. The ternary (Al, Cr) $_3$ Ti alloys containing low Ti and high Cr contents exhibited a maximum bend ductility of 0.49% strain. On the fracture surface of the specimens where the bend ductility exceeded 0.3% strain, a few band-like contrast regions were observed which were parallel to the direction of the thickness of the test piece.

(Received December 16, 1999; In Final Form February 7, 2000)

Keywords: titanium trialuminide, intermetallic compound, quaternary $L1_2$ phase, porosity, residual strain, bend ductility

1. 緒 言

軽量で優れた高温耐酸化性を有し、高温構造材料として期待されている金属間化合物 Al_3Ti は $D0_{22}$ 型結晶構造であり常温ではきわめて脆性である。この Al_3Ti に遷移金属元素を添加すると対称性の良い $L1_2$ 型結晶構造に変わる¹⁻³⁾。しかし、常温引張り延性は依然として低い水準にあり、曲げひずみで1%を越えた報告は見られない。

我々はこれまでに常温延性改善の試みの一つとして4元系に着目した。まず3元系 $L1_2$ 型 (Al, Mn) $_3$ Ti 合金に第4元素として Zr, V, Ag および Ga を添加した時、 $L1_2$ 単相となる組成範囲や添加元素の最大固溶量および $L1_2$ 相の格子定数の変化を明らかにした⁴⁾。つぎに、第4元素として V を添加した (Al, Mn) $_3$ Ti(V) 合金については曲げひずみと粉末化試料中に残留するひずみの間には良好な相関があることを報告した⁵⁾。最近、3元系 $L1_2$ 型 (Al, X) $_3$ Ti と (Al, Y) $_3$ Ti (X, Y=Mn, Cr, Ag, Fe) 領域を直線的に連結した4元組成

合金を検討し、4元系における $L1_2$ 単相領域は両 $L1_2$ 相をほぼ精円筒形状で連結していることを明らかにするとともに、単相組織に観察されるポアの組成依存性を確認した⁶⁾。

ところで Mabuchi *et al.* は、高 Cr の (Al, Cr) $_3$ Ti および高 Mn の (Al, Mn) $_3$ Ti はそれぞれ 26 mol% および 29 mol% Ti の組成近傍でも比較的大きな曲げひずみを生ずると報告している⁷⁾。そこで、本研究では $L1_2$ 型 (Al, Cr) $_3$ Ti と (Al, Mn) $_3$ Ti の両3元系合金および4元系 $L1_2$ 型 (Al, Mn, Cr) $_3$ Ti 単相域のうち 26 mol% 以上の Ti を含有する20組成を選定し、曲げひずみを検討した。組織の定量化にはレーザー顕微鏡、光学顕微鏡を、また残留ひずみの測定には X 線回折を用いた。曲げ延性の組成依存性を検討した結果、Ti 含有量の低い (Al, Cr) $_3$ Ti において最大曲げひずみ 0.49% が得られた。しかし、Ti に富む4元系 $L1_2$ 型 (Al, Mn, Cr) $_3$ Ti 合金の曲げひずみには明瞭な組成依存性は認められなかった。また、ポアは Ti および Cr 含有量に対して組成依存性を示すことが明らかになった。

* 1999年11月22日日本金属学会秋期大会において発表

2. 実験方法

4 元系の基礎となる 2 種類の 3 元系として L_{12} 型 (Al, Cr) $_3$ Ti と (Al, Mn) $_3$ Ti を選定した。4 元系 Ti-Al-Cr-Mn 合金の組成は Fig. 1 に示すような手法で定めた。すなわち、1423 K 等温断面図⁶⁾の両 L_{12} 相中に化学量論組成の 25 mol% より比較的 Ti 含有量の高い 4 組成を選び、それぞれに 1~4 の番号を付した。4 組成はいずれも 4 元系 L_{12} 単相域の楕円筒形状の内側にある⁶⁾。3 元系 L_{12} 型 (Al, Cr) $_3$ Ti と (Al, Mn) $_3$ Ti の同一番号を直線で結び、この直線上に選定した。すなわち、この直線上で組成比が 1/2 となる位置および両 3 元系組成からそれぞれ組成比が 1/4 となる位置の組成を選んだ。Table 1 にはこれらの合金名と配合組成を示した。Ti 含有量は比較的高い 26.39~27.88 mol% となっている。なお合金名の文字列のうち先頭の T に続く 2 文字は組合せ元素名 (M=Mn, R=Cr), 中間の数字は 3 元系に付した組成番号, 末尾の文字は両 3 元系組成を結ぶ直線上の組成比を表し, C は 1/2 の組成点を, 末尾の M, R はこれら Mn および Cr を含む 3 元系組成から 1/4 離れた組成点を意味する。

溶解原料には市販純度 99.7 mass% Ti, 99.9 mass% Al, 99.7 mass% Mn および 99.9 mass% Cr の純金属を使用した。これら原料を総量 120 g 秤量後, アルゴン雰囲気中・アーク溶解によりボタンインゴットに溶製した。その際の蒸発による最大損失量は 0.05% であった。溶製後, 曲げ試験片加工のため放電加工機で厚さ 2 mm × 幅 5 mm × 長さ 35 mm に切り出した。切断に際しては気泡の混入を避けるためインゴットの底面側から試験片を採取した。その後, 加工ひずみ除去のためにエメリー研磨 (#240) と電解研磨 (1A-5 min) を施した。鋳塊の一部と曲げ試験片を Ta 箔に包み, 真空雰囲気中で 1500 K-86.4 ks の均質化熱処理を行い, 冷却は前回の報告⁶⁾と同様に 1500 K から室温まで約 2.0 K/s の速度で行った。得られた熱処理材は表面層の除去のために電解研磨

Fig. 1 The composition diagram of the alloys used in the Al-Ti-Mn-Cr quaternary system. The two gray ellipses exhibit the ternary L_{12} -type (Al, Mn) $_3$ Ti and (Al, Cr) $_3$ Ti single-phase regions. Numerals in the gray ellipses indicate the number of the ternary alloys used. Solid circles on the linear line connected with number 4 in both ternary systems exhibit the composition of the quaternary alloys used.

(1A-9 min)を施し, 試験片にひずみゲージを張り付け, ひずみ速度 0.2 mm/min で 3 点曲げ試験を行った。各合金に 3 本の曲げ試験片を用意し, 今回はその最大値を曲げひずみとして採用した。その後, レーザー顕微鏡によるポアの測定および光学顕微鏡による破断面観察を行った。また, #270メッシュ以下に粉末化した試料には残留ひずみが形成されている。この残留ひずみは X 線回折によって求めた⁵⁾。

3. 結果

3.1 組織観察

ポア並びに粒径の定量化のために観察した組織を Fig. 2 に示す。いずれの合金も L_{12} 単相組織であった。Fig. 2(a), (b)に示すように粒径は約 500~1000 μm の大きさであり, 明瞭な組成による違いは認められない。組織中の黒い点はポアである。(a)と(b)を比較すると明らかなようにポアの密度は試料により異なる。そこで, これら合金についてポア面積率とポアサイズ(円相当径)の組成依存性を検討した結果の一例を Fig. 3(a), (b), (c), (d)にそれぞれ示す。ポア面積率およびポアサイズは Fig. 3(a), (b)に示すように Ti 量増加と共に減少する。一方, Cr 量に対しては Fig. 3(c), (d)に示すようにポア面積率およびポアサイズはそれぞれ増大する。

3.2 残留ひずみおよび曲げひずみ

試料の粉末化過程で導入される加工ひずみによって粉末試料に残留したひずみ量および三点曲げ試験による曲げひずみ量と Ti 量の関係を Fig. 4(a), (b)にそれぞれ示す。残留ひずみは Ti 量増加と共に減少している。しかし, Fig. 4(b)の

Table 1 Nominal compositions of alloys used (mol%).

Alloys	Ti	Al	Mn	Cr
TMn-1	27.38	62.40	10.24	—
TMn-2	27.51	61.69	10.82	—
TMn-3	27.88	60.93	11.21	—
TMn-4	27.77	60.26	11.97	—
TCr-1	26.38	63.42	—	9.92
TCr-2	26.38	63.27	—	10.35
TCr-3	26.55	62.78	—	10.68
TCr-4	26.39	62.39	—	11.22
	Ti	Al	Mn	Cr
TMR-1M	27.13	62.73	7.68	2.48
TMR-2M	27.23	62.09	8.12	2.59
TMR-3M	27.54	61.39	8.41	2.67
TMR-4M	27.42	60.79	8.98	2.81
TMR-1C	26.88	63.06	5.12	4.96
TMR-2C	26.95	62.48	5.41	5.18
TMR-3C	27.21	61.85	5.60	5.37
TMR-4C	27.08	61.32	5.99	5.61
TMR-1R	26.63	63.39	2.56	7.44
TMR-2R	26.66	62.88	2.71	7.76
TMR-3R	26.88	62.31	2.80	8.01
TMR-4R	26.73	61.86	2.99	8.42

Fig. 2 Laser optical micrographs viewing the electro-polished surface of (a) TCr-3 and (b) TMR-3M alloys heat-treated at 1500 K for 86.4 ks. Black dots in the figures were confirmed to be pores by laser microscopic analysis.

Fig. 3 Variation in the fraction (a), (c) and the size (b), (d) of porosity with Ti and/or Cr content, respectively.

曲げひずみには Ti 量と明瞭な関係が見られない。図中に試料名を附した TCr-4, TMR-3M および TMR-4C の曲げひずみはそれぞれ 0.49, 0.37 および 0.30% である。また, Fig. 5 には代表的な試料の荷重-ひずみ線図を示す。曲げ延性の大きい試料ほど弾性限の傾きは小さくなっている。

Fig. 4 Variation in the residual strain (a) and the bend ductility (b) with Ti content. TCr-4, TMR-4C and TMR-3M alloys exhibit a bend ductility exceeded 0.3% strain.

Fig. 5 Load-strain curves of the typical samples.

3.3 破断面観察

三点曲げ試験後の破断面組織を Fig. 6(a), (b) に示す。図中の組織は破断した試料の左右を対にして、曲げ試験の引張り側を内側にして並べてある。Fig. 6(a) と (b) はそれぞれ曲げひずみの大きな TCr-4 合金および曲げひずみの小さい TMR-2M 合金の組織である。Fig. 6(a), (b) のいずれの組織にも引張り側の表面から試料厚さの約 2/3 までリバー模様が見られる。このリバー模様はすべての試験片に観察される。一方、曲げひずみの大きな Fig. 6(a) TCr-4 の組織には矢印で示すように数本の帯状の模様が厚さ方向に沿って並んでおり、リバー模様に重複して認められる。この帯状模様の幅は広いものでも 300 μm 程度であり最小結晶粒の約 500 μm よりも小さい。この帯状模様はひずみが 0.3% 以下の試料には認められない。

4. 考 察

3.1 節の実験結果で述べたようにポア量は Ti 含有量の減少

Fig. 6 Fracture surfaces of (a) TCr-4 and (b) TMR-2M alloys after bend testing. The arrows indicate the band-like contrast regions.

またはCr含有量の増加に伴って増加する。Mabuchi *et al.* は、3元系Al-Ti-Cr合金では凝固の際に第二相として $Al_{17}Cr_9$ 相や Cr_2Al 相が晶出し、熱処理後にはKirkendall機構により多くのポアが形成されるとし、また、Cr-richの $Ti_{26}Al_{60}Cr_{14}$ 組成では、凝固の際に晶出する第二相はラーベス相の $AlTiCr$ であり、熱処理後の組織にはポアは観察されないと報告している⁷⁾。一方、本実験のTCr-4組成のCr量は試料中では最も多い11.22%であるが $Ti_{26}Al_{60}Cr_{14}$ 組成の14%に比べて低い。このため熱処理後の組織には多くのポアが観察されたものと考えられる。ところで、TCr-3, 4合金のポア量はそれぞれ2.70, 2.79%と同程度の値であるが、結果としてTCr-4だけが大きな曲げひずみを示している。一方、TMR-4Cのポア量は1.99%であるがTCr-4に比べて小さなひずみを示している(ポア量2.31%のTMR-4Rのひずみは非常に小さい)。このことから、TCr-4の大きな曲げひずみはポア量の多寡だけではなく組成にも影響を受けているものと推定される。

ところで、本実験では残留ひずみと曲げひずみの変化の傾向は同じではない。この原因としては以下のことが考えられる。すなわち、残留ひずみは加工により粉末粒子の表面近傍に蓄積するひずみであり¹⁰⁾ $L1_2$ 相固有の延性を与える。しかし、曲げひずみ量は $L1_2$ 相固有の変形能以外にポアや介在物などの欠陥にも依存するために両者に差異が認められると推察される。Morris *et al.* はTi-richの組成では逆位相境界(APB)エネルギーが大きいと、転位が動きにくいと報告

している⁹⁾。本実験のTi含有量は比較的大きいため、APBエネルギーも大きいと推察される。このため、多くの試料は小さな曲げひずみを示したものと推定される。しかしながら、TCr-4の場合はTi含有量が試料中では最も少ない部類に入りポア量が多いにもかかわらず大きな曲げひずみを示したものと推定される。4元系においても常温延性はTi含有量の低い組成で良いと推察される。

一方、曲げひずみの大きな試料の破断面組織に見られる数本の帯状模様は試料面の引張り側から圧縮側まで連続している。この帯状模様はリバー模様の部分にも重複して認められる。き裂の伝播は数本の帯状模様の領域において変化するのので帯状模様の無い試料と比較して低速度で進行すると考えられる。それゆえ、破断に至るまでの過程で塑性変形の可能性が増し、大きな曲げひずみが得られたものと推察される。ところで、均質化熱処理を施した多くの曲げ試験片には熱腐食により生じた約200 μm 程度の柱状結晶粒が厚さ方向に沿って観察される。この柱状結晶粒は電解研磨後に化学腐食を加えても出現しないことから亜粒界ではないかと考えられる。帯状模様の幅はこの柱状結晶粒と同程度の大きさである。それゆえ、亜粒界と帯状模様は関連すると考えられる。曲げひずみ量が小さい試料でも柱状結晶粒は観察されるが、帯状模様は観察されない。したがって帯状模様が出現する原因の究明には今後の検討が必要である。

5. 結 言

- (1) 連結合金のポア面積率およびポアサイズはTi量増加と共に減少する。一方、Cr量に対してはポア面積率およびポアサイズは増加する。
- (2) Ti-rich組成側の合金で得られた最大曲げひずみは3元系TCr-4合金の0.49%であり、多くの合金は0.3%以下のひずみを示す。したがって、Ti-rich組成側の合金では延性改善の効果は期待できない。
- (3) 曲げひずみの大きい試料の破断面組織には厚さ方向に平行な数本の帯状模様が明瞭に認められる。この帯状模様はリバー模様の中に重複して認められる。

文 献

- 1) H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tuda and Y. Nakayama: Scripta Met., **24**(1990), 505-508.
- 2) H. Mabuchi, K. Hirukawa and Y. Nakayama: Scripta Met., **23**(1989), 1761-1766.
- 3) A. Seibold: Z. Metallkde., **72**(1981), 712-719.
- 4) Y. Yamamoto, K. Hashimoto, T. Kimura, H. Moriya, M. Nobuki and N. Kohno: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 844-852.
- 5) K. Hashimoto, Y. Yamamoto, T. Kimura and M. Nobuki: Mater. Trans., JIM, **40**(1999), 400-403.
- 6) Y. Yamamoto, K. Hashimoto, T. Kimura, M. Nobuki and N. Kohno: J. Japan Inst. Metals, **63**(1999), 1317-1326.
- 7) H. Mabuchi, H. Tuda, T. Matui and K. Morii: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 560-565.
- 8) H. Mabuchi: Materia Japan, **35**(1996), 637-641.
- 9) D. G. Morris, S. Gunter, R. Lerf and J. C. Joye: Structural Intermetallics, ed. by R. Dalolia *et al.* TMS, Warrendale, PA, (1993), pp. 97-106.
- 10) K. Hashimoto *et al.*: to be announced to spring meeting of JIM (2000).