γ 基 TiAl 金属間化合物の強度および 破壊じん性の温度依存性[†]

R. Gnanamoorthy* 武 藤 睦 治**

正 橋 直 哉*** 水 原 洋 治***

Temperature Dependence of Strength and Fracture Toughness in γ -Base Titanium Aluminides

by

R. GNANAMOORTHY*, Yoshiharu MUTOH**, Naoya MASAHASHI***

and Yoji MIZUHARA***

Bending strength and fracture toughness tests were carried out on four kinds of gamma base Titanium Aluminides with different microstructures in the temperature range from room temperature to 1000°C. Both bending strength and fracture toughness at room temperature were highest for the one with lamellar structure and lowest for the one with equiaxed structure. Fracture toughness increased with an increase in temperature up to a critical temperature and then decreased. Chromium addition, which stabilizes ductile β phase, significantly improved high temperature fracture toughness. The critical temperature at the maximum fracture toughness, which corresponds to recrystallization temperature, was around 800°C for binary and chromium added TiAl, while that for niobium added one was about 1000°C.

Key words : Strength, Fracture toughness, Temperature dependence, Fractography, Microstructure, TiAl, Intermetallic compound

1 緒 言

TiAl 金属間化合物は、室温での低延性および低じん性に問題はあるが、高温特性に優れかつ軽量であり、ガスタービン等の高温構造材料として期待されている^{1)~5)}。これまでの報告によると、アルミニウム含有率、微視組織、第3添加元素あるいは製造条件などがTiAl 金属間化合物の機械的性質に大きな影響を及ぼすことが知られている。例えば、Alの含有率が48から52%の範囲で延性に優れている³⁾。 γ -TiAlの破壊じん性は等軸粒の含有割合の減少とともに増加し、全面層状組織になると最大の室温強度およびじん性を示す⁵⁾。しかし、全面層状組織になると2相組織に比べ低延性を示すので、単相組織に比べ2相組織($\gamma + \alpha_2$)の方が機械的特性のバランスがよい^{3)~5)}。第3元素として、Cr, Mn, VあるいはNbなどを添加することにより機械的特性が改善され、4%の伸びが達成されている^{6)~10)}。しかし、依然として室温延性およびじん性は実用のためにはまだ十分なレベルには至っていない。破壊じん性特性や破壊のメカニズムに関する詳細な検討は

じん性改善のための基本と考えられる。これまでも、2元素TiAlの破壊メカニズムに関する研究は行われつつある^{11)~14)}。しかし、じん性に及ぼす第3添加元素の影響や高温における破壊じん性についてはほとんど報告例がなく、明らかではない。

本研究では、全面層状組織、2相組織および等軸組織を有する γ -TiAl 金属間化合物の曲げ強度および破壊じん性試験を室温から1000°Cまでの高温で行い、強度および破壊じん性に及ぼす微視組織の影響、ならびにそれらの温度依存性について調べるとともに、破壊のメカニズムについても検討した。さらに、CrおよびNbの添加の影響についても検討した。

2 実験方法

2.1 供試材

γ 基の4種類のTiAl 金属間化合物 Ti-50Al, Ti-46Al, Ti-47Al-3Cr および Ti-47Al-3Nb を供試材として用いた。まずプラズマーク溶解法により高純度の铸塊を作製し、その後真空中で1050°C 96時間の均質化熱処理を加えた。供試材の化学組成および組織

[†] 原稿受理 平成5年4月9日 Received Apr. 9, 1993

* 長岡技術科学大学大学院 〒940-2 長岡市上富岡町, Graduate Student, Nagaoka Univ. of Tech., Kamitomioka-cho, Nagaoka, 940-21

** 正 会 員 長岡技術科学大学機械系 〒940-21 長岡市上富岡町, Dept. of Mech. Eng., Nagaoka Univ. of Tech., Kamitomioka-cho, Nagaoka, 940-21

*** 新日本製鉄(株) 〒211 川崎市中原区, Nippon Steel Co., Nakahara-ku, Kawasaki, 211

Table I. Chemical composition and microstructural parameters for the materials used.

Material	Chemical composition					Second phase	Micro-structure	Grain size (μm)
	Ti	Al	Cr/Nb	O	H			
	(in at. pct)			(in wt. ppm)				
Ti-50Al	49.1	50.9	—	170	5.0	α ₂	Equiaxed	200
Ti-46Al	55.3	44.7	—	120	1.6	α ₂	Lamellar	500
Ti-47Al-3Cr	48.1	49.2	2.75	250	7.0	α ₂ +β	Duplex	60
Ti-47Al-3Nb	53.5	43.5	3.06	170	8.9	α ₂	Lamellar	60

特性を Table I に示す。Ti-50Al はほぼ γ 相でごくわずかに α_2 相を含む全面等軸組織であった。Ti-46Al はほぼ全面層状組織 (α_2/γ) であった。Ti-47Al-3Cr の組織は、等軸の γ 粒と層状の α_2/γ コロニーからなっており、X 線回折結果によれば β 相をわずかに含んでいた。この材料における β 相の存在は透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察によっても確認されている¹⁵⁾。Ti-47Al-13Nb は全面層状組織であった。これらの供試材の組織観察例を Fig. 1 に示す。

2・2 曲げ強度試験

曲げ強度試験には供試材から切出した寸法が $3 \times 4 \times 35$ (mm) の角柱状の試験片 (Fig. 2(a)) を用いた。試験は真空電気炉を設置したインストロン型の万能試験機を用い、3 点曲げ (スパン長さ 30 mm) でクロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で行った。真空度は 4 mPa 以下であり、所定の試験温度に達してから 15 分間保持し、その後試験を開始した。試験後走査電子顕微鏡による破面の詳細な観察を行った。

2・3 破壊じん性試験

試験に先立ち、Ti-47Al-3Cr について、寸法が $5 \times 10 \times 55$ (mm) の疲労予き裂を導入した試験片を用い室温で破壊じん性試験を行ったところ、ASTM E399 にある板厚条件を満足できなかった。そこで、板厚が 20 mm の CT 試験片を作製し、疲労予き裂を導入し破壊じん性試験を行ったところ、ASTM 規格に準じた K_{Ic} が得られ、その値は約 34 MPa であった。しかし、この板厚の場合でも高温においては、大きな塑性変形のため荷重・変位曲線が非線形となり、また安定き裂伝ばを伴うようになるため、規格に準じた有効な平面破壊じん性値 K_{Ic} を求めることはできなくなる。そのため、高温における破壊じん性値の温度依存性を調べるためには、J 積分を用いた評価が必要となる。そこで本研究では、著者の一人が提案している単一の側溝付きの試験片を用いた簡便 J_{Ic} 試験法¹⁶⁾に基づき J_{Ic} 破壊じん性値を求めた。この簡便 J_{Ic} 試験法では、き裂発生点と最大荷重点が一致するような所定の深さ

(a) Ti-50Al, (b) Ti-46Al, (c) Ti-47Al-3Cr, (d) Ti-47Al-3Nb

Fig. 1. Micrographs of materials used.

Fig. 2. Specimens.

の側溝と予き裂を導入した試験片を用意し、じん性試験で得られた最大荷重点から J_{Ic} を求める。本試験法は多くの構造材料に適用され、日本機械学会基準 JSME S001 に準じた R 曲線法による J_{Ic} 値との比較からその有効性が確認されている^{(17), (18)}。

簡便 J_{Ic} 試験には、供試材より切出した $5 \times 10 \times 55$ (mm) の曲げ試験片 (Fig. 2 (b)) に、予き裂長さと同板厚の比 a/W が 0.6 となるよう疲労予き裂を導入した後、板厚の 25% の側溝を厚さが 0.3 mm のダイヤモンド砥石により加工し用いた。じん性試験には、曲げ試験と同一の真空電気炉付きの試験機を用い、3 点曲げ (スパン長さ 40 mm)、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で行った。試験後、SEM による破面の詳細な観察を行った。

3 実験結果

3.1 曲げ強度試験

曲げ強度と温度の関係を図 3 に示す。なお図中には、荷重増加中に破断した場合と最大荷重までに破断しなかった場合を区別して示している。いずれの供試材とも曲げ強度は 400°C までは顕著な増加を示さないが、400°C あるいは 600°C を越えると顕著な増加を示すようになる。さらに温度が上昇すると曲げ強度は最大値を示した後、温度とともに低下する。曲げ強度

Fig. 3. Relationship between bending strength and temperature.

Fig. 4. Relationship between K_{Ic} and temperature.

はこれまでの報告と同様、等軸組織が最も低く、2 相組織、層状組織の順に高くなっている。

3.2 破壊じん性試験

簡便 J_{Ic} 試験の際の最大荷重を用いて形式的に求めた K_{Ic} 値と温度の関係を Fig. 4 に示す。なお、この場合の K_{Ic} はき裂発生時の K 値を意味している。また、図中には最大荷重までに破壊しなかった場合を * 印を付けて示した。Ti-47Al-3Cr の側溝付きの曲げ試験片から求めた K_{Ic} 値が CT 試験片を用いて求めた K_{Ic} 値と一致していることから、少なくとも室温においては側溝付きの本試験片により K_{Ic} 値と同等の値が得られているものと考えられる。図からわかるように、室温における破壊じん性値は層状組織、2 相組織、等軸組織の順に低くなるが、本供試材の場合層状組織と 2 相組織のじん性値の差は小さい。

J_{Ic} 値と温度の関係を Fig. 5 に示す。 J_{Ic} 値の温度依存性は材料によらずほぼ同様であり、温度とともに J_{Ic} は徐々に増加するが、600°C 前後を越えると J_{Ic} 値の増加は顕著となる。さらに温度が上昇すると J_{Ic} 値は最大値を示し、その後低下する。

各試験片の破面観察例を図 6~9 に示す。等軸組織の Ti-50Al の場合、室温ではほぼ全面擬へき開破壊であるが、600°C 程度になるとすべり帯あるいは双晶変形の形跡が多く認められるようになり、また粒界割れも観察されるようになる。最大のじん性値を示す

Fig. 5. Relationship between J_{Ic} and temperature.

Fig. 6. Fractographs of Ti-50Al fracture toughness specimens.

Fig. 7. Fractographs of Ti-46Al fracture toughness specimens.

800°C になると粒界破壊が支配的となるとともに、粒界破面上にディンプルが認められるようになる。1000°C になると全面ディンプル破面となった。

層状組織の Ti-46Al の場合、室温では層状組織と応力方向の関係により比較的平坦な層間のはく離破面

と層状組織を横切った層状割れのある破面が混在している。温度の上昇とともに粒界破面が観察されるようになり、800°C になると粒界破面が支配的となる。また、粒界破面上にディンプルも観察されるようになる。1000°C になると全面ディンプル破面となった。

Fig. 8. Fractographs of Ti-47Al-3Cr fracture toughness specimens.

Fig. 9. Fractographs of Ti-47Al-3Nb fracture toughness specimens.

2相組織のTi-47Al-3Crの場合、室温では層状に割れのある破面と擬へき開破面が混在しているが、温度の上昇とともに粒界破面が観察されるようになる。

800°Cになると、一部に粒内破壊も観察されるが、粒界破壊が支配的な破面となる。

層状組織のTi-47Al-3Nbの場合、室温ではTi-

46Al の場合と同様に層状割れのある破面と層間はく離破面が混在している。温度の上昇とともに粒界破壊が観察されるようになるが、その様相は延性的であった。800°C で他の 3 つの材料は粒界破壊が支配的となったが、Nb 添加材は粒内および粒界破壊が混在した破面であった。さらに温度が上昇すると、粒界破壊が支配的となり、1000°C では粒界破面上にディンプルが観察されるようになる。

以上のように、Nb 添加材と他の 3 種の材料ではじん性が最大値を示し、破面が粒界破壊支配となる温度に 200°C 程度の差があるが、破壊じん性値の温度依存性と破壊形態の全般的様子はいずれの材料とも同様であった。

4 考察

4・1 曲げ強度

Fig. 3 中に示したように、600°C を越える温度ではいずれの材料の場合も最大荷重を越え荷重低下中に破断するか、あるいは変形が極端に大きくなり破断までの実験が不可能であった。したがって、図中に示している実験点は 600°C よりも低温側では破壊強度を意味しているのに対し、高温側では最大荷重点の応力に対応しており、単純には全温度範囲にわたり曲げ強度の温度依存性を議論することはできない。600°C 以下の温度範囲でみると、第 3 元素の添加に関わらず、微視組織の影響が顕著であり、硬い α_2 相と γ 母相で形成された全面層状組織材が最も高強度を、また γ 相の等軸組織材が最も低強度を示し、両者を含む 2 相組織材がそれらの中間となっている。このことをさらに検討するため、Ti-47Al-3Cr 材について、さらに熱処理加工を加え γ 単相の等軸組織材（平均結晶粒径 40 μm ）を作製し曲げ試験を行った。その結果曲げ強度は 712 MPa と、結晶粒径の大きな Ti-50Al 材よりも高いが、2 相組織の同一組成を有する Ti-47Al-4Cr 材より低かった。したがって、破壊強度には微視組織の影響がきわめて大きいものと考えられる。第 3 添加元素は、室温近傍の強度に対しては、直接的な影響は小さく、むしろ例えば Nb 添加により層状組織を形成するように、間接的な影響を及ぼしているものと考えられる。

4・2 破壊じん性

室温における破壊じん性値 (K_{IC} , J_{IC}) は曲げ強度の場合と同様、等軸組織、2 相組織⁵⁾および層状組織の順に高くなっている。Kampe らは 2 相組織材の等軸粒の割合が低下するとじん性が高くなることを報告しており、本実験結果と同傾向の結果と考えられる。これは曲げ強度でも説明したように、硬い α_2 相が増加する、すなわち層状組織を形成するにともない、き裂の発生・伝ば抵抗が増加するためと考えられる。

J_{IC} 値は温度の上昇とともに 600°C まで徐々に上昇するが、Cr 添加材は他の材料に比べこの温度域でも顕著な上昇を示した。2 元系および Nb 添加材の場合、温度の上昇とともに、すべり系がわずかずつ活性化され、粒内の応力が緩和されるようになって考えられる。このため、じん性値は徐々に上昇し、破面も室温の全面的粒内破壊が粒界破壊を含む破面へと移行したものと推察される。Cr 添加材のじん性値の上昇が顕著であるのは、軟質の β 相を含んでいるためと考えられる。 β 相の延性は温度とともに増加し、高温での超塑性現象^{15), 19)}の要因になっていることが知られている。したがって、Cr 添加材が顕著なじん性の上昇を示すのは、予き裂先端におけるき裂鈍化に β 相が寄与し、それが温度とともに顕著となるためと推察される。

600°C を越えると、いずれの材料とも急速なじん性値の増加を示し、2 元系および Cr 添加材の場合 800°C 前後で、また Nb 添加材の場合 1000°C 前後で最大値を示した後、温度とともに低下する。破面観察によると材料によらず最大値を示す温度になると破面形態は粒内破壊から粒界破壊へと移り、粒界破面上にはディンプルが観察されるようになる。TiAl 金属間化合物は 800°C 程度で動的再結晶を示すことが知られており²⁰⁾、破面形態の遷移や破壊じん性値の最大値はこの現象と対応した現象と考えられる。本実験結果によれば、Cr の添加はこの動的再結晶温度に影響を与えないが、Nb の添加は動的再結晶を抑え、約 200°C ほど高温側に最大値を示す温度が移動したものと考えられる。

より高温でじん性値が温度とともに低下するのは、再結晶の進行に加え、母相が軟化するためと考えられる。

以上の実験結果および考察に基づくと、次に示すような材料設計のための指針が得られる。

- ① 室温じん性を高めるためには層状組織にする。
- ② 高温でのじん性を高めるためには β 相安定化元素（例えば Cr など）を添加し、 β 相を生じさせる。
- ③ 高温での動的再結晶を抑えるための元素（例えば Nb など）を添加する。

なお、結晶粒寸法の影響あるいは層状組織の層間隔や α_2/γ 比率の影響などは、今後検討を要する興味深い問題である。

5 結 言

微視組織の異なる 4 種類の材料の室温から 1000°C までの高温で曲げ強度試験および破壊じん性試験を行い、それらに及ぼす組織の影響ならびに第 3 添加元素の影響について検討した。得られた結論を要約すると以下のとおりである。

(1) 室温における曲げ強度および破壊じん性値ともに等軸組織が最も低く、2相組織、層状組織の順に高くなった。

(2) 温度とともに破壊じん性は徐々に増加し、600°Cを越えると急速に増加するようになる。Cr添加材は β 相を有しているため他の材料に比べ温度にともなうじん性値の増加が顕著であった。

(3) さらに温度が増加し800°C前後でじん性値は最大値を示し、その後低下した。この温度は動的再結晶温度とほぼ一致していると考えられ、破面もそれまでの粒内破壊からディンプルをともなった粒界破壊へと移行した。なお、Nb添加材はじん性値が最大値を示す温度が約1000°Cと他の材料より200°Cほど高かった。これは、Nbが動的再結晶を抑える効果があるためと考えられる。

(4) 以上の結果から、破壊じん性の観点からは、①室温じん性を上げるために層状組織とし、②高温じん性の改善のために β 相を生じさせ、③高温での動的再結晶を抑えるための元素を添加することが有効であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) H. A. Lipsitt, Proc. of Mat. Res. Soci. Sympo., Mat. Res. Soci., **39**, 351 (1985).
- 2) Y. W. Kim and D. M. Dimiduk, J. Metals, **43**, 40 (1991).
- 3) S. C. Huang and E. L. Hall, Met. Trans. **22A**, 427 (1991).
- 4) W. O. Soboyejo, S. J. Midea, D. S. Schwartz and M. J. Parzuchowski, "Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys", Ed. Y. W. Kim and R. R. Boyer, The Mineral Metals and Mat. Soci., 197 (1991).
- 5) S. L. Kampe, P. Sadler, D. E. Larsen and L. Christodoulou, "Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys", Ed. Y. W. Kim and R. R. Boyer, The Mineral Metals and Mat. Soci., 313 (1991).
- 6) S. C. Huang and E. L. Hall, Met. Trans., **22A**, 2619 (1991).
- 7) T. Hanamura R. Uemori and M. Tanino, J. Mater. Res., **3**, 656 (1988).
- 8) S. C. Huang and E. L. Hall, Acta Metall., **39**, 1053 (1991).
- 9) Y. W. Kim, J. Metals, **41**, 24 (1989).
- 10) T. Tsujimoto and K. Hashimoto, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Vol. 133, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, MRS, 391 (1989).
- 11) S. A. Court, V. K. Vasudevan and H. L. Fraser, Phil. Mag., **61A**, 141 (1990).
- 12) H. A. Lipsitt, D. Schechtman and R. E. Schafrik, Met. Trans., **6A**, 1991 (1975).
- 13) D. Schechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt, Met. Trans., **5A**, 1373 (1974).
- 14) G. Hug, A. Loiseau and A. Lasalmonie, Phil. Mag., **54A**, 47 (1986).
- 15) N. Masahashi, Y. Mizuhara, M. Matsuo, K. Hashimoto, M. Kimura, T. Hanamura and H. Fujii, Proc. of Mat. Res. Soci. Sympo., Mat. Res. Soci., 213, 795 (1991).
- 16) 武藤睦治, 坂本 勲, 野村敬一, 綾 健次, 日本機械学会論文集, A-**51**, 2008 (1985).
- 17) 武藤睦治, 坂本 勲, 野村敬一, 日本機械学会論文集, A-**52**, 455 (1986).
- 18) 武藤睦治, 坂本 勲, 竹田 忍, 日本機械学会論文集, A-**55**, 1613 (1989).
- 19) N. Masahashi, Y. Mizuhara, M. Matsuo, T. Hanamura, M. Kimura and K. Hashimoto, ISIJ International, **31**, 728 (1991).
- 20) H. Fukutomi, C. Hartig and H. Mecking, Z. Metallkde., **81**, 272 (1990).