TiAl の変形と回復・再結晶

山口 正治* 乾 晴行** 呉 明勲***

1. 注目されている“TiAl”とは

化学量論組成近傍あるいはそれより Ti-rich 組成の TiAl は、図 1⁽¹⁾に示すような層状組織を持っている。この層状組織は、TiAl 相と Ti₃Al 相がたがいの最稠密面と最稠密方向が平行、たとえば $(111)_{\text{TiAl}} // (0001)_{\text{Ti}_3\text{Al}}$, $[\bar{1}10]_{\text{TiAl}} // [11\bar{2}0]_{\text{Ti}_3\text{Al}}$ の方位関係を持って積み重なってできている。したがって一般に用いられている“TiAl”という名称は必ずしも TiAl 相単相からなる物質を指すのではなく、かなり広い意味で用いられている。もちろん $(\text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl})/\text{TiAl}$ 相境界がほぼ Ti/Al 原子比 ≈ 1 のところにあるため、化学量論組成近傍の組成を持ついわゆる TiAl の場合、TiAl 相の体積率が Ti₃Al 相のそれよりはるかに大きいことは言うまでもない。現在、新軽量耐熱材料

図1 TiAl の層状組織。

* 京都大学教授；工学部金属加工学科

** 京都大学助手；工学部金属加工学科

*** 京都大学大学院生

Deformation, Recovery and Recrystallization of TiAl;
Masaharu Yamaguchi, Haruyuki Inui, Myung-Hoon
Oh (Department of Metal Science and Technology,
Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: intermetallic compound, deformation,
recovery, lamellar structure, recrystallization, twinning,
titanium aluminide, rolling

1990年10月12日受理

として注目されている TiAl とは、このような層状組織を持った結晶粒あるいは層状組織粒と TiAl 相の等軸粒からなる、平均組成がやや Ti よりの素材である。Al-rich 組成の単相の TiAl ではなく、2 相状態の Ti-rich TiAl が注目されているのは、前者に比して後者が延性に優れているためであり、2 相組織を持つ TiAl の場合、すでに 2~3% 程度の常温延性を示すまでに延性改良が進んでいる。

本稿では、2 相状態の TiAl の変形特性を理解するために、Ti₃Al 相と平衡する TiAl 相、すなわち 2 相組織 TiAl 中の TiAl 相の強さと延性、さらに 2 相組織 TiAl の加工・熱処理過程を考える上で欠かせない TiAl 相の回復・再結晶過程について述べる。

2. TiAl 相の変形だけを取り出すために

2 相組織を構成する TiAl 相の変形挙動を知るためには、変形が TiAl 相で選択的に起こるように試験片を作成しなければならない。そのために、我々は図 1 のようにさまざまな方位を持った層状組織粒からなる多結晶ではなく、1 つの層状組織粒からなる大きな結晶(約 $\phi 10 \text{ mm}$, 長さ 100 mm)を育成し、それより、層状組織の層境界と圧縮軸のなす角度 ϕ が 0° , 31° , 51° , 68° , 90° となる試片を切り出し、圧縮試験を行った。その結果、図 2 に示すような結

図2 TiAl PST 結晶の降伏応力と層状組織方位の関係⁽²⁾。φは層境界面と圧縮軸のなす角。

果が得られた。降伏応力は角度 ϕ に著しく依存し、圧縮が層境界に垂直に行われたとき最大となり(図中の N) 平行になされたときそれに次ぐ大きさとなる(図中の A)。中間方位(図中の B, C, D)の場合には、前 2 者に比べ圧倒的に小さい降伏応力が得られる⁽²⁾。

変形後の試料表面を観察すれば、図 3 (a), (b) に示すように層状組織に平行に圧縮した場合(垂直に圧縮した場合も同様)、せん断変形が層状組織を越えて伝播するに対し、層状組織が圧縮軸に対して傾斜している場合には、せん断変形が層状組織に平行に進行することが分かる。この違いが、降伏応力の層状組織方位に対する強い依存性の原因である。言い換えれば、せん断変形が層境界を越えて伝播するとき、層境界が強力な抵抗となることと共に、せん断変形が層境界に沿って進行すれば、TiAl は極めて容易に変形することを示している。

すなわち、層状組織を持つ TiAl の変形には、hard mode(層状組織を横切るせん断変形)と easy mode(層状組織に沿って起こるせん断変形)の 2 つのモードが存在する。Easy mode の変形応力は TiAl 相の層厚に依存するから(多結晶のホールペッチの関係のように)、easy mode の変形と言えども Ti₃Al 相の分布の影響を受ける。しかし、直接的には、easy mode の変形は Ti₃Al 相と平衡する TiAl 相の変形そのものであり、層状組織の層境界と圧縮軸のなす角 ϕ を選ぶことによって、hard mode と easy mode の変形を分離すれば、Ti₃Al と TiAl 2 相からなる層状組織の試料であっても、TiAl 相の変形だけを分離して観察することが可能である。図 2 で見る限り、Ti₃Al 相と平衡する TiAl 相には、少なくとも硬くて脆いというイメージはあてはまらない。事実、引張変形によっても 10 数% の室温延性を観測していると共に、easy mode の変形を積極的

図 4 圧延試料の形状⁽³⁾。θ は層状組織の層境界面と圧延面のなす角。

に活用し得る図 4 のような試片($\theta=40^\circ\sim 60^\circ$)であれば、圧下率 50% を越える冷間圧延が可能である⁽³⁾。それでは、この Ti₃Al 相と平衡する TiAl 相にはどのような変形が起こっているのだろうか。まず 2 相組織の内容について述べ、次いで TiAl 相そのものの変形のメカニズムについて考えてみる。

3. 2 相組織を解剖すれば

Ti/Al 原子比 ≈ 1 組成では、凝固の過程で Ti₃Al 相からすでに述べた格子関係を持って TiAl が層状に生成し、最終的に図 1 のような層状組織が形成される。ところで、図 5 から明らかなように Ti₃Al 相の (0001) 面上の 3 種の最稠密充填方向(α, β, γ) はすべて同等であるに対し、TiAl 相の {111} 面上の 3 種の最稠密充填方向(A, B, C) の内、A は他と同等ではない。したがって TiAl 相が Ti₃Al 相から生成するとき、互いに 120° ずつ回転した $A//\alpha, A//\beta, A//\gamma$ の 3 通りの整合関係が起こり得る。したがって、異なった整合関係を持って別々に生成した TiAl 相が成長し、互いに接すれば、それぞれの最稠密充填方向 A, B, C と A', B', C' の間には、

$$\left. \begin{array}{l} A//A', A//B', A//C' \\ A//A', A//B', A//C' \end{array} \right\} \quad (1)$$

図 3 室温圧縮変形後、試料表面に認められる変形組織⁽²⁾。(a) $\phi=0^\circ$, (b) $\phi=51^\circ$ 。

図5 TiAl 相と Ti_3Al 相における最稠密面上の原子配列と最稠密方向⁽¹⁾。

の6通りの方位関係が生じ得ることになる。ここで $\nearrow$, $\nwarrow$ はそれぞれ2つの方向が平行または反平行であることを示している⁽¹⁾⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。なお、規則化した Ti_3Al 相ではなく、不規則状態の hcp 相から TiAl が生成すると考えても、全く同様のことが起こり得る。

さて、たとえば図6(a)に示す $A \nearrow C'$ の場合には、相

図6 TiAl 相中の相隣接する2つの domain の方位関係。(a) $A \nearrow C'$ の場合、(b) $A \nwarrow A'$ の場合。

隣接する TiAl は、互いの c 軸が直行する ordered domain, したがってその境界は ordered domain 境界と言ってもよい関係となる。このことは、TiAl 相の軸比が1よりずれていることを無視し、Ti と Al 原子を区別しなければ、このように隣接する TiAl 相の間には界面が形成され得ないことから明らかである。このような domain は、層状組織の境界に垂直に試料を研磨、腐食すれば図7(a)のように、TiAl 相を層状組織の境界、すなわち TiAl 相の $\{111\}$ 面に沿って研磨、腐食すれば図7(b)のように見え

図7 TiAl 相中の domain.

(a) 層状組織の層境界面に垂直に観察、(b) 層状組織の層境界面に平行に観察、(c) 薄膜面が層境界面と平行な試料の電子顕微鏡観察。

る。図7(b)のように見える domain が互いに 120° ずつ回転していることは、TiAl 相の層状組織境界に平行な $\{111\}$ 面を薄膜面とする試料の電子顕微鏡観察の結果(図7(c))から明らかである。

一方、反平行たとえば図6(b)に示す $A \nparallel A'$ の場合には、双晶が形成される。別々に生成した TiAl 相が、各々の層状境界に平行な界面(図の網がけの面、すなわち $\{111\}$ 面)で $A \nparallel A'$ の関係をもって接したと考えていただきたい。ただし、 $A \nparallel A'$ 以外の反平行の場合には、原子の並び方だけを考えれば双晶であるが、Ti と Al 原子の配列を考えれば双晶とは言えない、いわゆる pseudo-twin が形成される。このように、図1の層状組織を構成する TiAl 相の中には式(1)の関係に基づく微細構造が存在する。このことが次に述べる TiAl 相の変形のメカニズムと密接に結び付いている。

4. Ti_3Al 相と平衡する TiAl はどのように変形するのか

すでに述べたように、図2の B, C, D のような方位の試料を圧縮すれば、層状組織の境界に沿ってせん断変形(easy mode)が進行する。図8(a)はこのような試料の変形前、(b)は変形後の電子顕微鏡組織を示している(薄膜面は層状組織に垂直かつ TiAl 相の $\langle 110 \rangle$ にも垂直である)。図8(a)には、層状組織を呈する TiAl 相が明瞭に観察されるが、互いに隣接する層状 TiAl 相の間には、式(1)に示す6種の方位関係のいずれかがあてはまる。一般には双晶関係にあることが多く、結晶全体にわたって図8(a)のような組織を持つ単結晶状の我々の結晶を、薄い双晶が積

図8 Easy mode によって変形した試料の変形組織。
(a)変形前、(b)変形後。

み重なって構成される鋳物結晶に用いられる polysynthetic twinning という言葉を借用し、polysynthetically twinned crystal (PST 結晶)と呼んでいる。

さて、図の変形前と変形後の組織を比較すれば、変形後の組織では、T とマークした部分の TiAl 層の幅が非常に小さくなっていることが分かる。電子線回折とその解析の結果、これらの部分では、層状組織の境界に平行に変形双晶が形成されていることが分かっている。変形双晶はすべて、TiAl 相中の Ti と Al 原子の規則配列を乱さないタイプの双晶((111) 面を双晶面とすれば、 $(111)[11\bar{2}]$ 系)であり、式(1)の $A \nparallel A'$ に対応する。T とマークした部分以外では、このような双晶変形が起こっていないが、これらの部分では、層状組織の境界と平行なこのようなタイプの変形双晶が起こり得ない方位となっているためである。我々は、このような部分では、層状組織の境界に平行な $\{111\}$ 面上を $1/2[110]$ タイプの普通転位が運動して変形が進行すると考えている。もちろん一つの層状 TiAl 相をとりあげても、その中には少なくとも相互に 120° 回転した domain が含まれているから、双晶で変形する部分と転位の運動によって変形する部分があり得る。

以上のことから、2相組織を持つ TiAl の easy mode の変形とは、2相組織を構成する TiAl 相中で層状組織の境界に平行に起こる主として双晶変形、あるいは $1/2[110]$ タイプの転位によるすべり変形であるということが出来る⁽⁷⁾。図2の結果は、 Ti_3Al 相と平衡する TiAl 相におけるこれらの変形が、十分低応力で起こり得ることを示している。同時に、我々の予備実験の結果によれば、この TiAl 相は室温の引張変形によっても10数%塑性変形する能力を持っていることが分かっている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。このように Ti_3Al 相と平衡する TiAl 相に関する限り、決して脆くはないし、活動し得る変形モードの数は限られているものの、変形モード自体も特異なものではない。

それでは、

(1) 2相組織を構成する TiAl 相自身決して脆くないとすれば、2相組織を持つ多結晶材の常温延性がなぜ2~3%程度に留まっているのだろうか？

(2) TiAl 相単相になった時、言い換えれば Al 濃度が1~2%増加するだけでなぜ急速に脆くなるのだろうか？

以上は、PST 結晶を用いて Ti_3Al 相と平衡する TiAl 相の変形を分離し、その変形挙動を明らかにすることを試みる過程で生じた疑問である。今後 TiAl を本格的に実用化し TiAl を幅広く用いるために、是非とも解決しなければならない問題である。我々のグループでは、(1)の問題を考えるための基礎として、層状組織を持つ2つの結晶粒からなる双結晶の変形挙動の研究をつづけている。

5. 変形した層状組織を焼鈍すれば

凝固状態では図1のような層状組織を持つ TiAl も、

1273 K 前後で恒温鍛造, その後焼鈍することによって微細な等軸粒組織に変えることができる. PST 結晶のような特殊な結晶でなければ, このような微細等軸粒組織, あるいは等軸粒と層状組織粒が混在する状態の方が, 凝固のままの層状組織状態より常温延性に優れている. しかし, 高温強度や靱性を問題にすれば, 層状組織の方が優れている場合も多い. したがって, いずれ常温延性, 靱性, 高温強度等のバランスのいい TiAl を開発するためには, 層状組織, 等軸粒組織を含めた組織制御が必要である. しかし, 層状組織が高温における加工中あるいはその後の焼鈍によってどのように変わっていくのか, 現在のところ必ずしもよく分かっていない. ここでは, 我々の PST 結晶を冷間圧延した後焼鈍した時, 層状組織の回復と再結晶がどのようにして起こるのか, 実験結果と我々の推論を交えて説明する.

すでに述べたように, 図 4 のような試片の冷間圧延は, 圧下率が 20% 以下であれば層状組織の境界に平行に起こる双晶とすべりによるせん断変形によって進行する. ただし層状組織を形成する層状 TiAl 相には, 相互に式 (1) で表わされるような方位関係を持った domain が含まれているため, 1 枚の層状 TiAl 相であっても, domain によって双晶で変形している部分とすべりによって変形している部分とが存在する. 層状組織の境界に平行な変形双晶を T_p , すべりによって導入される転位を D と表わせば, たとえば 1 枚の薄い TiAl 相の圧下率 20% 以下における変形状態を, 図 9(a) のように模式的に表わすことができる. 硬度

の回復は, このような場合, 2 段階にわたって起こり, 回復過程の電子顕微鏡観察によれば, 第 1 段階の回復は, 主にすべりによって変形した部分の転位密度が減少するプロセスに対応することが分かっている⁽⁹⁾. もし, 図 9(a) の domain II の転位密度が減少すれば, domain I と domain II の蓄積エネルギーの差が大きくなるため, domain II が domain I を侵食することによって成長し, 変形組織全体の回復が起こる. 硬度の第 2 段階の回復は, このようにして加工によって導入された変形双晶が消滅することによって起こると考えている. 変形組織の回復が, 上述のようなプロセスを経て起こるならば, 焼鈍後も Ti_3Al 相の (0001) 面と TiAl 相の {111} 面の整合性は保存されるはずであり, 焼鈍によって試片の組織を圧延前と同じ層状組織にもどせるはずである. 事実, 圧下率 20% の冷間圧延後, 1173 K-38.4 ks の焼鈍によって得られた組織 (図 10(a)) は, 依然として層状組織であり, 圧延面の集合組織を測定した結果, 確かに TiAl 相の {111} 面が圧延前の試料と同様に層状組織の境界と平行に配向している. ただし, 冷間圧延のあと焼鈍すれば, 層状組織を構成する層状 TiAl 相

図 9 冷間圧延後の変形状態 (模式図).
(a) 低圧下率の場合, (b) 高圧下率の場合.

図 10 冷間圧延後, 焼鈍した試料の組織.
(a) 圧下率 20%, 1173 K-38.4 ks 焼鈍, (b) 圧下率約 50%, 1173 K-38.4 ks 焼鈍.

中の同じ c 軸配向を持った領域(ただし A/A' の双晶を含む)が大きくなる。このような現象は、すでに述べた変形組織の回復機構によって必ずしもうまく説明できない。さらに詳細な回復過程の組織観察とその考察が必要である。

圧下率が20%を越えると、層状組織の境界面と平行でない{111}面を双晶面とする変形双晶(やはり Ti と Al の原子配列を乱さないタイプの双晶)が発生する。同時に、層状組織の境界と平行でない{111}面のすべりも活性化し、どのタイプの domain でも転位密度が高くなり、模式的に表わせば図9(b)のような変形組織が得られる。図中の T_c は層状組織と交わるように発生する変形双晶を表わしている。このような状態になれば、焼鈍が進行しても domain 間の蓄積エネルギーの差は大きくならず、図9(a)のような回復過程は起こり得ない。したがって無秩序な方位を持った再結晶核が発生し、最終的に図10(b)のような再結晶組織が得られる。冷間圧延後のヴィッカーズ硬度は380(圧下率20%)~515(圧下率50%)、図10(a), (b)の組織を持つ試片のそれは共に約270で、as-grown の PST 結晶の硬度にまで完全に回復している。圧下率が上昇すれば、図10(b)のような再結晶が起こる理由として、変形組織の均一化と共に、層状組織の境界に平行でない双晶やすべりによって層状の Ti_3Al 相が屈曲、分断され、TiAl 相と Ti_3Al 相の整合性がくずれるため、 Ti_3Al 相と TiAl 相が層状で存在する必然性がなくなることも考えなければならない。回復・再結晶の過程にはまだまだ未知の部分が多いが、とにかく上記の実験結果は、加工と焼鈍をうまく組み合わせることによって TiAl にさまざまな組織と機械的性質を付与し得ることを示している。多分 TiAl の恒温鍛造あるいはその後の焼鈍過程でも、上記と類することが起こっているに違いない。TiAl にとって適切な加工・熱処理プロセスを開発するためには、恒温鍛造とその後の焼鈍の過程を詳細に追及する必要がある。

6. 頑 張 れ TiAl

超耐環境性先進材料を開発するためのナショナルプロジェクトが走り出し、その候補材料として金属間化合物、特に TiAl と Nb_3Al が取り上げられてすでに2年になる。この間の国内外における TiAl の研究者と研究報告の激増ぶりには目を見張るものがある。TiAl の実用化には、並々ならぬ期待がかけられているのである。TiAl に対して投入されている研究量の大きさを考えれば、もはや失敗は許されない。“TiAl ガコケタラ金属間化合物皆コケル”ことになりかねないからである。今後、金属間化合物の世界から次々と新しい材料を生む素地を作るためにも“TiAl 頑張り”と心から声援を送りたい。

文 献

- (1) M. Yamaguchi, S. R. Nishitani and Y. Shirai: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Ed. by S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, The Minerals, Metals and Materials Society, (1990), p. 63.
- (2) T. Fujiwara, A. Nakamura, M. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai and M. Yamaguchi: *Phil. Mag. A*, **61**(1990) 591.
- (3) S. R. Nishitani, M. H. Oh, A. Nakamura, T. Fujiwara and M. Yamaguchi: *J. Mater. Res. Soc.*, **5**(1990), 484.
- (4) 山口正治: 金属, **60**(1990) No. 7, 34.
- (5) 山邊容子, 菊池 實: 日本金属学会会報, **30**(1991), 37(本特集号).
- (6) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: *Prog. Mater. Sci.*, in press.
- (7) H. Inui, A. Nakamura and M. Yamaguchi: *Proc. MRS Symp. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Boston, Nov. 27-30 (1990).
- (8) 中村 敦, 呉 明勲, 乾 晴行, 山口正治: 日本金属学会春期講演概要, (1990), p. 408.
- (9) M. H. Oh, H. Inui, S. R. Nishitani and M. Yamaguchi: *Proc. MRS Symp. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Boston, Nov. 27-30 (1990).