講演

TiAl 基合金 — タービンエンジン用材料？*

Young-Won Kim**

訳 及 川 洪†

1. はじめに

fct 結晶系($c/a \sim 1.02$)に属する金属間化合物 γ -TiAl は、密度が小さく (3.76 Mg/m^3)、高温の耐酸化性もかなり良く、弾性率も比較的高く、良好な高温強度を示す⁽¹⁾⁽²⁾。このような魅力的な特徴があるので、Ti-48(mol%)Al+V-(0.1C) という 2 相合金(室温伸び 2%)が 10 年以上前に開発された。しかし、この合金は、強度や延性、破壊靱性、耐クリープ性などという主要な性質について、当時のエンジン用材料に対抗できるものではなかった。1980 年代後期に入ってからこの種の研究は再び盛んになり、Ti-(46~49)Al を基としたいくつかの合金が開発され、それらでは室温の塑性伸びも 4% あり、強度も改善されている。最近の 3 年の間に破壊靱性やクリープ特性も改善され、 γ -TiAl は工業用合金としての可能性が見え始めた⁽³⁾⁽⁴⁾。ただし、破壊靱性やクリープ特性の向上は、引張特性を低下させるのが普通である。両者の間の相反する関係は現在完全には理解されておらず、本系合金が高温材料として広く用いられるようにならないのは、このことが一因でもある。したがって、組成、組織、機械的性質の間の関係を理解するための系統的な研究が早急に求められている。

2. 合金の開発

γ -TiAl 基合金の延性は化学成分と組織によって支配されており、組織が一定なら 2 相領域の 47~48%Al 付近で最高

の延性を示すことがわかっている⁽¹⁾⁽⁵⁾。合金組成が一定なら、室温での延性は組織変化と直接的に結び付き、組織によって塑性伸びは 0.4~4% に変化する⁽³⁾。

これらの合金の添加元素はつぎのように X, Y, Z に分類される⁽⁴⁾。

Ti-(45~49)Al-(1~3)X-(1~6)Y-(0~2)Z

X=Mn, V, Cr(単独あるいは複合)

Y=Nb, Ta, W, Mo(単独あるいは複合)

図1 Ti-Al-M(M=X₁, X₂あるいはY) 3元系状態図の等温切断図。合金元素Mによって変わる3種の γ 領域と代表的な γ 合金の組成(C)を示す。

* 1992年10月7日日本金属学会秋期講演大会(富山大学人文学部)における外国人特別講演“TiAl Alloys as Turbine Engine Materials?”の要旨。

** Chief Scientist, Materials Research Division, Universal Energy System (UES), Inc. (4401 Dayton-Xenia Road, Dayton, OH 45432)

† 東北大学教授；工学部材料物性学科

1992年11月11日受理

Z=Si, C, B, Fe, Ni, Se(単独あるいは複合)

図1にはTi-Al-M(M=X₁, X₂あるいはY)3元系における γ 相領域と、代表的な合金組成Cを示してある。グループXの合金元素(X₁あるいはX₂)は γ 相領域をTi側に移行させるので、合金Cにおける γ 相中のAl含有量を低下させる。このことは共有結合性を低減させ⁽¹⁾⁽⁶⁾、またパイエルス力の大きさや異方性を減少させるので、通常転位の活動を活性化する。グループYの合金元素は固溶硬化に有効であるとともに⁽⁴⁾、析出硬化をももたらす。Wは恐らく両方の意味で最も有効な元素であろう。このグループの元素は酸化抵抗も向上させることが知られており、この目的のために多くの場合Nbが用いられている。

展伸用合金においては少量のCはクリープ抵抗を高め、また少量のBは組織を微細化することが知られている⁽⁴⁾。合金中のBは微細析出物として存在し、展伸合金の完全層状組織を微細化したり⁽⁷⁾、比較的多量の粗大分散粒(たとえばXD加工法⁽⁸⁾)として存在し、铸造組織を微細化する。

3. 製造加工と組織

γ 基合金は铸造法、展伸用铸造法(IM)、粉末や金法(PM)など種々の手法によって製造されるが、図2に示すようにそれぞれの方法についていくつかの経路がある。

铸造組織は完全層状組織が普通であって、組成偏析があり、時として凝固収縮空洞(量や位置は溶解/铸造条件による)が認められる。したがって、铸造材は高温静水圧(HIP)処理され、空洞の消滅と組織の安定化が図られるのが普通である。铸造法は基本的にニアネットシェイプ(NNS)素材を作るもので、自動車⁽⁹⁾や航空機⁽¹⁰⁾のために铸造技術や特性向上について著しい進歩があった。

铸造合金は展伸材よりも性能が低いけれども、特定の分野では铸造材の方が先に利用されるようになるものと予想される。

図2 2相 γ -TiAl合金の製造加工経路。NNS(near-net-shape)。

铸造展伸(IM)法では铸塊铸造から始まり、HIP処理の後、一次熱間加工(恒温鍛造あるいは熱間押出)が行われる。この時に得られる組織は铸造組織の不均一性のために通常常状組織である。この組織の不均一性は合金組成変更(たとえば微細化元素添加)か多段熱間加工、あるいは両者の組合せ、によって低減される⁽⁴⁾。この種の手法は研究中⁽⁷⁾であるが、この分野の研究の進歩は合金の実用化への中心課題となるものと思われる。NNS部品成形のために熱間加工棒あるいは板を用いる閉そく型鍛造法が最近成功⁽⁷⁾、図2に示すように新しいIM法の経路が開かれた。圧延による板材製造は展伸加工法のもう一つの重要な手法であり、高温密封圧延法と恒温圧延法について米国と日本において明らかな進歩があった。

粉末法(PM)には固化/高温加工法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾とNNS直接固化法⁽¹³⁾がある。後者には反応焼結などの優れた手法も含まれる。粉末法棒材は铸塊よりも低い温度での熱間加工やHIP処理によってNNS部品に加工することが可能である⁽¹³⁾。このことによって、通常は均一微細な組織が得られる。ただし、粉末法製品中の侵入型元素濃度の制御ができていないために、この手法の利用は限られたものにならざるを得ない。

上で述べた各種の手法で作られた部品は図3の擬2元系状態図に示すような温度で熱処理する必要がある。これらの合金からは4種の典型的組織が得られるが、その加工熱処理条件、組織形状、組織形成機構などについては一連の報告⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾に詳細に示されている。4種の組織とは近 γ (NG)、複相、近層状(NL)、完全層状(FL)であって、それぞれ図3の $T_4 \sim T_1$ の温度に加熱された後、室温まで冷却されて生じるものである。これらの中で、複相組織が最も微細

図3 TiAl 2元系状態図。
 T_α は γ 相析出温度、 T_e は α_2/γ 共析温度、 $T_1 \sim T_4$ は通常の加熱温度、 T_5 は最終(再加熱)時効温度。

図4 γ 合金に見られる組織の例。
標準型：(a) 複相組織，(b) 完全層状組織。
制御型：(c) 改良近層状組織，(d) TMT 層状組織。

な組織(粒径 $10\sim40\ \mu\text{m}$)であり，完全層状組織は方向性ラス組織を含む粗い結晶粒($0.3\sim1.5\ \text{mm}$)から成っているのが普通である．材料はその後 T_5 (典型的には $1075\sim1275\ \text{K}$)で時効されて安定組織となるが，一般にこの時効によっては光学顕微鏡で認められる程度の組織変化は生じない．焼鈍温度と時間および冷却速度を選ぶことによって，熱間加工熱処理(TMT)層状組織，熱間加工(TMP)層状組織および改良近層状(MNI)組織などの制御組織を得ることができる⁽⁷⁾．図4に典型的な組織の例を示した．TMT組織は微量のB添加によって安定化された比較的微細($100\sim250\ \mu\text{m}$)な結晶粒組織であり，各粒は任意の方向をもつ層状組織から成っている⁽⁷⁾．

4. 組織と性質の関係

典型的な組織をもつ2相 γ 合金は，その合金組成と組織とによって，室温引張伸びは $0.4\sim4\%$ の範囲，室温降伏強さは $300\sim600\ \text{MPa}$ の範囲に変化する．最高の引張伸びと適度の強度の組合せは複相組織の場合に得られる．完全層状組織は一般に延性に乏しく，強度も低い⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾．しかし，層状コロニー径を減じれば強度も延性も向上する．層状コロニ

ー径を減少させる目的で，各種の制御組織，たとえばTMT, TMP, MNL組織などが工夫された．これらの組織をもつ材料は高強度であるとともにかなりの延性を有し，恐らく靱性も良い⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾．

組織の違いによる引張特性の変化を室温 $\sim1275\ \text{K}$ で測定した結果を図5に示す⁽⁷⁾．制御組織で得られる特性は極めて良好で，この手法が有望であることがわかる．ただし，この制御組織による強度維持は $1175\ \text{K}$ までであって，それ以上の温度では完全層状組織の方が優れている．制御組織の高温における劣化を改良する試みも行われており，ある程度には成功している⁽⁷⁾．

2相合金の破壊靱性の組織依存性は，引張特性に対する場合と同様に，劇的なものである．微細粒組織の破壊靱性(K_{IC})は $10\sim16\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の範囲にあり⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾，その値は主に γ 相および層状コロニーの寸法とその体積比によって定まる．完全層状組織材では $20\sim35\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ という極めて良好な値を示し，その値は層状組織コロニー寸法が大きいかほど⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾，コロニー間境界の凹凸が増すほど⁽¹⁷⁾増加する．完全層状組織材が示すこの優れた靱性とき裂抵抗は，塑性変形⁽⁷⁾，き裂遮へいと架橋域，き裂の曲折と複合材のような破壊の異方性⁽¹⁸⁾などによってもたらされている．制御組織材

図5 2相 γ 合金(3種の組織)を大気中 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で引張変形した場合の強度の温度による変化. 領域の上限は最高引張強さ, 下限は最低の降伏応力.

についての破壊の研究はまだ行われていない.

2相 γ 合金のクリープ特性, たとえば1%クリープひずみ到達時間あるいは応力破断時間, は密度を考慮に入ると超合金IN718よりも優れている⁽¹⁹⁾. 完全層状組織材のクリープ特性は図6に示すように複相組織よりもはるかに優れている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. 複相組織の場合でも結晶粒径を大きくすることによってクリープ特性をある程度向上させることができるが⁽²²⁾, このような処理を行うと室温での強度や延性は低下する. 層状組織の優れたクリープ特性は板状の α_2 相が強化相として作用するためである⁽²⁰⁾⁽²³⁾とされているが, この組織における各構成相それぞれの働きはまだ分離されていない. 層状組織における激しい凹凸のあるコロニー境界はクリープ抵抗の向上に大きく寄与しており⁽²⁴⁾, この種の境界をもつ材料では1次クリープひずみは極めて小さい(たとえば, 1133 K, 70 MPaの条件下で0.1%以下)⁽²⁰⁾. クリープ破断強度は925 Kまでは複相組織の方が優れているが, この温度以上では層状組織の方が優れている⁽²⁰⁾. また完全層状組織材の破断寿命は, 図6(b)に示すように, 真空中では10倍以上になる. しかし, いずれの組織に対する系統的な研究もまだ行われておらず, 制御組織材に対する研究も始まったばかりである.

低サイクル疲労寿命は1075 K以下では結晶粒径を細くすることによって向上する⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾. 高温高サイクル疲労(925 ~ 1145 K)⁽²¹⁾の実験によると一般に低温側では複相組織がまた高温側では層状組織が優れている. 疲労き裂成長速度(定荷重振幅)は複相組織の場合には密度で規格化しても超合金

図6 γ 合金のクリープ曲線.
(a) 大気中試験(1033 K, 105 MPa)に及ぼす組織の影響.
(b) 完全層状組織材の真空中試験(1173 K)結果.

よりも速いことがわかっている⁽²⁵⁾. 層状組織の場合にはき裂成長速度は極めて低く, これは破壊過程が複雑であるためとされている⁽⁷⁾⁽²⁷⁾. 制御組織材に対しては疲労あるいはき裂成長に関する研究はまだ行われていない.

約35年以前に行われたTiAl 铸造熱処理材の平滑試片の衝撃試験では, 衝撃エネルギー値は室温で1.5 ~ 8 J, 975 Kで6 ~ 15 Jであった. 複相組織を示すTi-48Al-1V-0.1C合金展伸材ではもっと低い1.4 J(室温)という値も報告された⁽²⁵⁾. 最近各種の組織をもつ試料についてのシャルピー衝撃試験が行われ, 0.5 ~ 3 Jという値が報告されている. 複相組織では低く, 粗い完全層状組織では高い値が得られる⁽⁷⁾⁽²⁶⁾.

5. おわりに

γ -TiAl合金の各種性質についての全般的理解とその改善

は近年著しく進んだ。しかし、特定の性質と組成、加工法、組織などとの関係についての我々の理解は極めて不十分なものでしかない。解決すべき事項としては、たとえば

1. 熱間加工性や最終特性に及ぼす組成や組織の不均一性
2. 制御組織の工学的な設計
3. 各組織構成相の特定性質に及ぼす影響
4. 機械的性質を改善するための合金組成や組織の最適化などが挙げられる。

γ -TiAl 合金のタービンエンジンへの全般的な利用のためには、これらの理解に基づいて、現在の組織-複相組織と完全層状組織-の特性を劇的に向上させる必要がある。これらの組織をもつ材料が現在抱えている欠点としては

1. 引張特性と破壊/クリープ特性との間の逆向きの関係
2. タービンエンジン部品として 1225 K まで使用する場合の強度の低さ
3. 1125 K 以上における耐酸化性に対する懸念

などがある。このうち、1 と 2 についての研究は始まったばかりであり、新しい型の層状組織が開発されようとしている。現在は開発の揺籃期であって、組織の形成、層状組織における変形や破壊の異方性、組織と性質の関係、破壊の挙動などについての深い理解を必要としている。エンジン材料としての γ 合金の将来は制御組織の開発と最適化についての我々の厳しい努力にかかっていると言えよう。

文 献

- (1) Y-W. Kim: JOM, **41**(7) (1989), 24.
- (2) Y-W. Kim and F. H. Froes: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Eds., S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, (TMS, Warrendale (1990)), 465.
- (3) Y-W. Kim: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*,

Eds., L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, MRS Symp. Proc., **213**(1991), 777.

- (4) Y-W. Kim and D. M. Dimiduk: JOM, **43**(8) (1991), 40.
- (5) S-C. Huang and E. L. Mall: Metall. Trans., **22A**(1991), 427.
- (6) T. Hanamura and M. Tario: J. Mater. Sci. Lett., **8**(1989), 24.
- (7) Y-W. Kim: 未公開成果(1991-1992).
- (8) G. Calvin, M. Ciani, B. Kleyn and L. VanderLeest: in *Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys*, Eds. Y-W. Kim and R. R. Boyer, (TMS, Warrendale, (1991)), p. 361.
- (9) Y. Nishiyama, T. Miyashita, S. Isobe and T. Noda: 文献(2), p. 557.
- (10) B. London and J. J. Kelly: 文献(8), p. 285.
- (11) Y-W. Kim and J. J. Kleek: PM'90-World Conf. on Powder Metallurgy, (Inst. of Metals, (1990)), p. 272.
- (12) M. Dahms, T. Pfullmann, J. Seeger and B. Wildhagen: 文献(8), p. 337.
- (13) D. Eylon, C. Cooke and Y-W. Kim: Microstr. Sci., **19**(1992), 711-730.
- (14) Y-W. Kim: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 1121.
- (15) Y-W. Kim, D. M. Dimiduk and P. McQuay: 特許申請中, (1991, 1992).
- (16) W. Soboyejo, S. J. Midea, D. S. Schwartz and M. J. Parzuchowski: 文献(8), p. 197.
- (17) S. Tsuyama, S. Mitao and K. Minakawa: 文献(8), p. 213.
- (18) K. S. Chan and Y-W. Kim: Metall. Trans. A, **23A**(1992), 1663.
- (19) M. J. Blackburn and M. P. Smith: 米国特許 No 4294615 (1981).
- (20) S-C. Huang and D. S. Shih: 文献(8), p. 105.
- (21) D. S. Shih, S. C. Haung, G. K. Scarr, H. Jang and J. C. Chesnutt: 文献(8), p. 135.
- (22) T. Takahashi and H. Oikawa: 文献(3), p. 721.
- (23) J. S. Huang and Y-W. Kim: Scripta Metall. Mater., **25**(1991), 1901.
- (24) S. Mitao, S. Tsuyama and K. Minakawa: 文献(8), p. 297.
- (25) M. J. Blackburn and M. P. Smith: AFWAL-TR-82-4086 (June, 1982).
- (26) D. S. Shih: 未公表成果, (1991).
- (27) P. Bowen: 私信, (1992).