

圧延接合法を用いた TiAl 基金属間化合物成形板の創成

大阪府立大学大学院工学研究科 マテリアル工学分野

助教授 井上博史

(平成 14 年度研究開発助成 AF-2002009)

キーワード：積層板，反応拡散，ラメラ組織

1. 研究の背景と目的

次世代の軽量耐熱材料として期待されている TiAl 基金属間化合物は常温延性に乏しい難加工材であり，従来のアーク溶解法や燃焼合成法などで作製した TiAl 基合金から板材を得るには恒温圧延¹⁾や熱間シース圧延²⁾といった高温での特殊な塑性加工を必要とする。これらの加工プロセスでは製造コストが極めて高く，またそのままでは寸法精度も良くないため，未だ実用化に至っておらず，特に延性の低い金属間化合物の大面积薄板を製造することは非常に難しい。さらに，TiAl 基金属間化合物板からプレス成形により種々の形状をもつ成形品を製造することは困難であり，通常，超塑性加工を利用しなければならない。そのため，金属間化合物成形品の新しい製造プロセスの開発が望まれる。

TiAl 基金属間化合物はその組織形態によって「Near gamma」，「Duplex」，「Nearly lamellar」，「Fully lamellar」の 4 つのタイプに分類され，中でも TiAl 相 (γ 相) と Ti_3Al 相 (α_2 相) が層状に配列した Fully lamellar 組織の場合，延性は低いが靱性およびクリープ強度は良好であり，高温構造材料として最も有望な組織であるため，この組織をもつ TiAl 基合金が多数研究されている。

本研究では，上述のような特殊な塑性加工を施すことなしに，Fully lamellar 組織をもつ TiAl 基金属間化合物板を既存の圧延設備と真空熱処理炉のみで作製する方法を提案する。具体的には図 1 に示すように，バルクの Ti 板と Al 板をスタート材として，冷間での繰り返し圧延接合により多層の Ti/Al 積層板を作製した後，熱処理によって反応拡散を起こさせ，TiAl と Ti_3Al からなる TiAl 基金属間化合物板を作製する。既に著者らはこの方法を用いて Fully lamellar 組織をもつ板材を実験室レベルで作製することに成功している^{3), 4)}が，ポイド生成などの大きな問題がある。圧延接合条件や熱処理条件などの最適化，合金元素の添加を試み，この新しいプロセス（以後，圧延接合法と呼ぶ）の確立を目指す。また，作製した金属間化合物板の引張特性を評価するとともに，従来のアーク溶解法で作製した試料の特性値と比較し，圧延接合法の有用性を検討する。

圧延接合法では溶解法とは異なり，脆性的な金属間化合物の状態ではプレス成形を行う必要はなく，プロセス途中の金属積層板の状態ではプレス成形した後，熱処理を施すこと

によって，様々な形状をもつ TiAl 基金属間化合物成形板を作製できる可能性がある。そのため，Ti/Al 積層板の変形挙動を引張試験で調べるとともに，深絞り試験でプレス成形性を評価した。さらに，プレス成形した試料について熱処理を施し，熱処理による形状変化の有無を調査した。

2. 実験方法

2.1 Ti/Al 積層板の作製

平均組成が Ti-45at%Al となるように，圧延と焼鈍により 0.25mm 厚の Ti 板と 0.2mm 厚の Al 板を用意した。表面を機械研削し，研削面どうしを重ねて冷間圧延接合を行った後，Ar 雰囲気中で 873K-600s の焼鈍を施した。この焼鈍は接合強度を上げることおよび硬質層の Ti をある程度焼なますことを目的として行ったものである。圧延接合と焼鈍を繰り返すことによって，表面が Ti 層からなる厚さ約 1mm の Ti/Al 積層板を作製した。積層数は各層のうねりの程度と後の熱処理における拡散距離を考慮して 55 層とした。

最終的な金属間化合物板の組織と引張特性に及ぼす添加元素の影響を見るために，本研究では 6 種の Al 板：純 Al (1050)，Al-0.8at%Mn (3003 合金)，Al-2.8at%Mg (5052 合金)，Al-1.1at%Si (溶解・圧延材)，Al-0.3at%Zr (溶解・圧延材)，Al-0.1at%B (溶解・圧延材) をスタート材として使用し，純 Ti 板 (JIS 第 1 種) と圧延接合した。Mn 添加材 (3003) に関しては，圧延接合後の 873K-600s 焼鈍の他に，823K-600s および 773K-600s の焼鈍を行った試料も作製した。

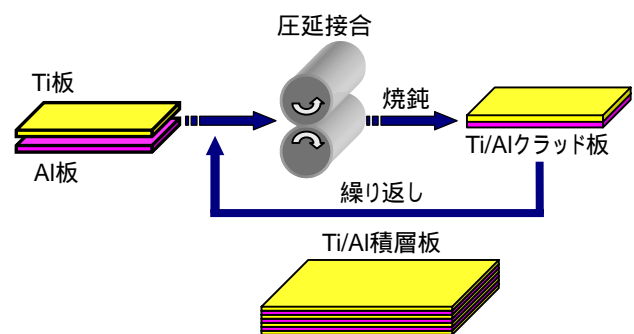


図 1 Ti/Al 積層板の作製法を示す模式図

2・2 熱処理

Ti/Al 積層板から目的の Fully lamellar 組織を得るために 3 段階の拡散熱処理を施した。

【第 1 熱処理】Al が溶出することなく Ti と完全に反応させるために、Ar 雰囲気下で 873K-3.6ks の熱処理を施した。その際に Kirkendall 効果⁵⁾ によるポイドの生成を軽減するため、600s ごとに炉から試料を取り出し、軽度の熱間圧延を 6 回行った。ただし、後述のプレス成形した試料に関してはそのまま真空中で 873K-3.6ks の熱処理を行った。

【第 2 熱処理】残存 Ti が α -Ti から β -Ti への変態温度を超えないように真空中で 1123K-72ks の熱処理を施した。このとき試料の反りを防ぐため、重りによる約 1kPa の圧縮応力を加えながら熱処理を行った。ただし、 β 相安定化元素である Mn を含有した試料では、 α β 変態温度が低下する可能性があることから、熱処理条件を 1023K-72ks とした。ただし、後述のプレス成形した試料については、圧縮応力をかけずにそのまま真空中で熱処理を行った。

【第 3 熱処理】最終的に Fully lamellar 組織を得るために、Ti-45at%Al 合金が α -Ti 単相領域となる 1573K で真空中にて 36ks の熱処理を施した。

2・3 熱処理材の引張試験

第 3 熱処理後の板材からゲージ部寸法が 1mm × 2mm × 10mm の引張試験片を RD 方向に切り出し、真空中 1.0 × 10⁻³/s のひずみ速度で引張試験を行った。試験温度は常温と 1123K の 2 種類である。

2・4 熱処理材の集合組織測定

Lamellar 組織を有する結晶は、TiAl/Ti₃Al 相界面と応力軸のなす角度に依存して、強度や伸びに顕著な異方性を示す⁶⁾ ため、相界面の向きすなわち Lamellar 配向を調べる必要がある。Lamellar 界面が Ti₃Al 相の (0001) 面に平行であることから、EBSP (Electron Back-Scatter Pattern) 法および X 線極点図法を用いて Ti₃Al 相の集合組織を測定し、Lamellar 配向分布を調査した。

2・5 Ti/Al 積層板の引張試験

Ti/Al 積層板における板面内での変形能の異方性を調べるため、圧延方向 (RD) および RD に対して 90° 方向 (TD) にゲージ部寸法が 1mm × 2mm × 10mm の引張試験片を切り出し、真空中にて常温、673K、773K、823K、873K の 5 種類の温度および 1.0 × 10⁻³/s のひずみ速度で引張試験を行った。

2・6 Ti/Al 積層板のプレス成形

厚さ約 1mm の Ti/Al 積層板を放電加工機で円板に切り出し、絞り比を 1.5 一定として大気中にて常温、473K、573K、673K の温度で円筒深絞り試験を行った。ポンチ径は 15mm、

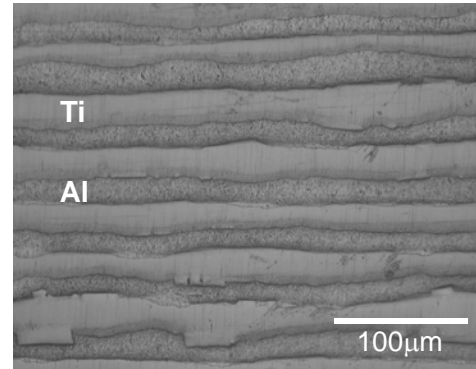


図 2 Ti/Al 積層板の光学顕微鏡写真

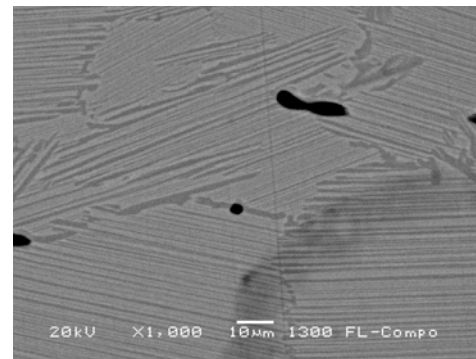


図 3 第 3 熱処理後の走査電子顕微鏡写真

ポンチ肩半径 2.0mm、ダイス肩半径 4.0mm であり、潤滑剤は二硫化モリブデンペーストを用いた。また球頭形状の治具 (半径 8mm) を用いて大気中にて常温と 473K で成形加工を行った。潤滑剤には BN を用いた。

3. 実験結果

3・1 組織観察結果

図 2 に示すように、熱処理前の Ti/Al 積層板の状態では、いずれの Al 合金を使用した試料においても Ti 層と Al 層はほぼ平行状態を保っていた。しかし、圧延接合後より低温の 773K で焼鈍した試料 (Mn 含有材) において Ti 層が分断し積層状態は大きく崩れていた。これは 873K や 823K の焼鈍とは異なり、圧延接合により加工硬化した Ti 層がほとんど軟化しなかったことが原因であると考えられる。第 1 熱処理時の熱間圧延によって層のうねりや分断が生じ、反応生成相である Al₃Ti 相にポイドや割れが確認された。図 3 に見られるように、第 3 熱処理後にはすべての試料から Fully lamellar 組織が得られたが、Lamellar 粒の平均粒径は 1050Al 使用材が 76μm、3003Al 合金使用材は 58μm であった。これらの結果はアーク溶解材の Lamellar 粒径が一般に数百 μm ~ 1mm であるのと比べるとかなり細かいことがわかる。どの試料も最終熱処理後にポイドの残存が確認され、ポイドが結晶粒粗大化を抑制していることが示唆される。

表1 種々の添加元素を含有した試料における第3熱処理後の引張試験結果

試料	常温破壊強度(MPa)	1123K 破壊強度(MPa)	平均結晶粒径(μm)	ポイド体積率(%)
純 Al 材	180	199	76	3.2
アーク溶解材	85	90	~900	—
Mn 添加材	188	323	58	3.1
アーク溶解材	84	142	~900	—
Mg 添加材	85	100	43	7.5
アーク溶解材	116	160	~900	—
Si 添加材	105	—	40	16
アーク溶解材	158	150	~900	—
Zr 添加材	88	—	38	22
アーク溶解材	81	93	~900	—
B 添加材	—	—	50	17
アーク溶解材	215	219	300~1000	—

3・2 熱処理材の引張試験

第3熱処理後の試料とアーク溶解法で作製した試料に関する引張試験結果を表1に示す。常温引張においてはどの試料も塑性伸びが見られず、脆性的に破断した。1123Kでの高温引張では3~6%程度の塑性伸びを示した試料もあったが、一般的にこの温度でもあまり延性は認められなかった。常温における破壊強度はMn添加材>純Al材>Si添加材>Zr添加材>Mg添加材の順であり、1123Kでの破壊強度はMn添加材>純Al材>Mg添加材の順であった。常温ではB添加材、1123KではSi添加材、Zr添加材、B添加材の試料が極めて脆く、引張試験を行うことができなかった。また、1123K引張ではポイドの体積率が小さいものの破壊強度は高い値を示す傾向が見られた。本研究では、第3元素の添加によって熱処理時の拡散状態を変化させポイドの低減を試みたが、その効果はほとんど見られなかった。アーク溶解材と比較すると、純Al材およびMn添加材では常温、1123Kとも破壊強度はそれらのアーク溶解材よりも大きく上回っていた。特に1123KではMn添加材の強度が高いため、後述のTi/Al積層板における引張試験やプレス成形試験ではMn添加材を用いて実験を行った。アーク溶解材に比べて強度が上昇した理由として、小さな結晶粒径と次節のLamellar配向が考えられる。

3・3 熱処理材のLamellar配向

図4に第3熱処理後のFully lamellar組織材におけるTi₃Al相のEBSP測定結果を示す。Ti₃Alの(0001)面が圧延面に対して0°~50°の角度をもつ結晶が多く存在するのがわかる。Blackburnの方位関係⁷⁾からTi₃Alの(0001)面がLamellar界面に平行であることはよく知られている。したがって、この結果は圧延接合法で作製したTiAl基金属間化合物板が圧延面に対して傾斜角の小さいLamellar界面を比較的多く含んでいることを意味している。

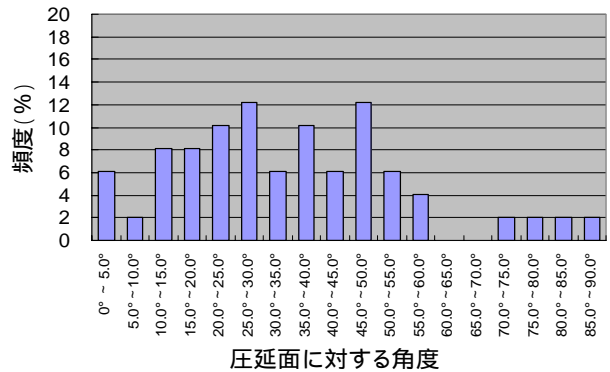


図4 作製したTiAl基金属間化合物板におけるTi₃Al相の(0001)面の配向分布 (Lamellar配向分布)

X線極点図と結晶方位分布関数(ODF)による集合組織解析の結果、最終的に形成されたFully lamellar組織中のTi₃Al相は、第1熱処理後のTi層に発達する、(0001)面が圧延面に対して約20°傾いた集合組織を、第2熱処理および第3熱処理中に受け継ぐことがわかった。これは、Ti₃Al相(α_2)がD0₁₉型の規則構造であることを除けば、 α -Ti相とほぼ同じ格子定数をもつhcp構造であるため、集合組織の継承が起こりやすいことを示している。Ti-Al二元系平衡状態図⁸⁾からTiとAlの固相反応によって第2熱処理中に α - α_2 の相変化が、第3熱処理の加熱中に α_2 - α 、冷却中に α - α_2 + γ の相変化が起こることが予想されるので、最終的なFully lamellar組織(α_2 + γ)中の α_2 相において第1熱処理後に発達した α -Ti相と類似の集合組織が形成され、結果として図4のようなLamellar配向が観察されるものと考えられる。Mn添加材の場合、第2熱処理を1023Kで行ったが、他の試料と同様に1123Kで行うと、よりランダムなLamellar配向が観察された。第2熱処理を1123Kで行うと、Tiが α - β 変態を起こし、バリエーションが増加することにより

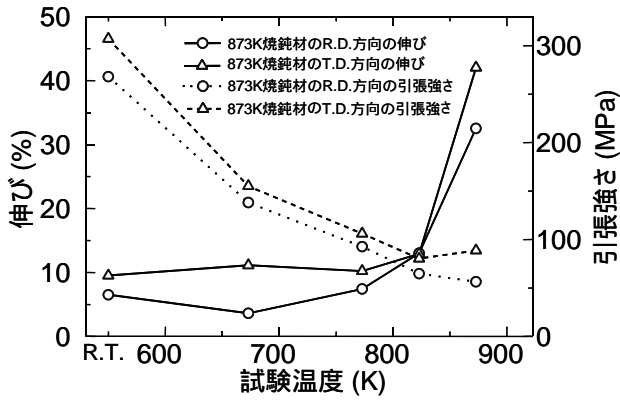


図5 Ti/Al積層板 (Mn添加材) の引張特性に及ぼす試験温度と引張方向の影響

α_2 相の集合組織がランダム化するものと推察される。

圧延接合法で得られたFully lamellar組織は圧延面から約 20°傾いた角度で配向していた。これはTi-46at%Alのアーク溶解材を熱間シーブス圧延したときに観察されるLamellar配向²⁾と類似している。この場合のLamellar配向は圧延変形によるものであり、集合組織の形成機構は全く異なるが、同様の集合組織が形成されたことは非常に興味深い。このようなLamellar配向はアーク溶解のままの試料で見られるランダム配向よりも高い破壊強度をもたらすものと思われる。

3・4 Ti/Al 積層板の引張試験

熱処理前のMn添加材を用いて、圧延接合後の焼鈍温度が 873K である試料についてTi/Al積層板の状態での引張試験を行った結果を図5に示す。RD, TDのいずれの方向でも 873K引張において最大の塑性伸びが得られた。また、いずれの温度においてもTDの方がRDよりも大きな伸びと高い引張強さを示した。このことより、積層板の状態での成形加工する場合には、873Kで行うと良好な変形能が得られるものと思われる。圧延接合後の焼鈍温度を変化させた試料を用いて、常温でRDおよびTD方向に引張試験を行った結果を表2に示す。伸びは 823K焼鈍材で最も高い値を示す。温度の高い 873K焼鈍材で伸びが低下するのは、比較的高い温度で焼鈍しているため、焼鈍中に多少固相反応が起こってしまい、脆い金属間化合物 Al_3Ti が接合界面に現れることによる。そのため、材料の焼なましは十分得られるにもかかわらず伸びは低下する。一方、773K焼鈍材における伸びの低下は、圧延接合により加工硬化したTi層を焼なますのに焼鈍温度が低すぎたので、823K焼鈍材よりも大きく伸びが低下したものと考えられる。また773K焼鈍材においてTi層の分断が生じたことも伸び低下の一因であると思われる。

3・5 Ti/Al 積層板のプレス成形

表2 Ti/Al 積層板 (Mn 添加材) における常温引張特性

焼鈍温度	伸び (%)		引張強さ (MPa)		0.2%耐力 (MPa)	
	RD	TD	RD	TD	RD	TD
873K	6.5	9.5	268	307	217	272
823K	8.1	12.8	266	300	197	176
773K	2.7	6.4	252	319	224	284

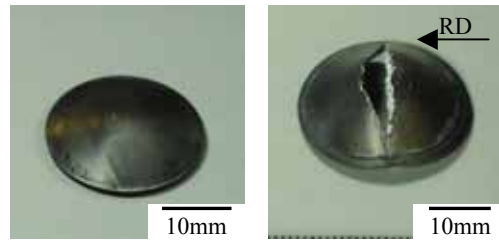


図6 Ti/Al 積層板の球頭治具によるプレス成形 (常温)

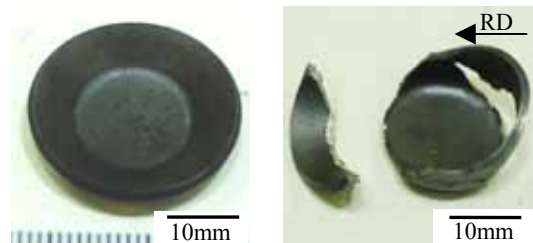


図7 Ti/Al 積層板の平頭治具によるプレス成形 (473K)

球頭治具では常温と 473K、平頭治具では常温、473K、573K、673Kで深絞り試験を行ったが、図6および図7の右図のように、すべての試料においてそれぞれ試料の頭部および肩部から発生したと思われる割れが観察された。亀裂の進展方向はいずれの場合も圧延方向RDに対して垂直な方向すなわちTDに平行な方向である。このことは引張試験におけるRD方向の伸びがTD方向の伸びよりも小さいことと一致している。破断は常温成形で最も早く起こり、473K、573K、673Kの成形ではあまり差は認められなかった。一般に温度が高いほど変形能が高くなり成形性は上がるものと予想されるが、図5の引張試験結果からわかるように、800K以下ではそれほど延性に差がないため成形性の向上が見られなかったものと考えられる。一方、873K付近ではTi/Al積層板の延性が大幅に改善されるためにプレス成形性が向上する可能性はあるが、この温度では加熱中に脆性的な金属間化合物相 Al_3Ti がTi/Al界面に生成するので、プレス成形性はさほど改善されない可能性もある。本研究では装置の都合上、高温での深絞り試験を行うことができなかったが、今後、装置の改造などにより高温での深絞り試験を可能にし、最適成形温度を調べる必要がある。

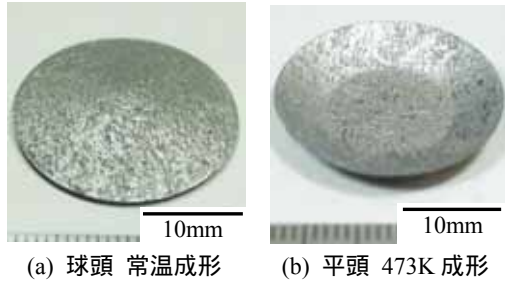


図8 プレス成形後第3熱処理まで行った試料の外観

球頭と平頭の治具で割れが発生せずに成形加工できる最大のポンチ押し込み深さは、図6と図7の左図からは平頭治具の方が大きいように見えるが、いずれの場合も約3mm~4mmでほぼ同じであった。割れない試料を作るために押し込み深さを3mm程度にし、それらをそのまま熱処理した。積層板のままの板材では熱処理中に層間剥離や反りが発生するため、熱間圧延や重りによる圧縮荷重が必要であったが、プレス成形した試料では熱処理中に圧縮応力をかけなくても層間剥離や形状変化はほとんど起こらなかった(図8)。このことから、Ti/Al積層板のプレス成形性を向上させることができれば、Fully lamellar組織を有する、より複雑な形状のTiAl基金属間化合物成形材を作製できる可能性があると言える。

4. 考察

4.1 積層板の塑性変形

Ti/Al積層板作製時に脆性的な Al_3Ti 相の生成を抑えるために焼鈍温度を下げて積層板を作製したが、大きな伸びの改善は得られなかった。そのため、積層板の深絞り成形では絞り比が1.5でも完全に成形することができず、かなり小さな押し込み量でプレス成形しなければならなかった。実際に割れが観察された場所は常に同じ位置であり、圧延接合によって積層板に大きな異方性が生じたことと関係している。すなわち、積層板はすべての引張試験温度においてTDよりもRDの方が伸び・引張強さともに低い値を示すことが、深絞り変形の早い段階においてRDに沿って引張応力が働く方向で最初に破断が起こり、それを起点として亀裂が進展することとよく対応している。プレス成形性を向上させるには、積層板の異方性の影響が出にくい高温での成形が望ましいと考えられる。しかし、第1熱処理温度(873K)に近い温度での成形は、上述のように、 Al_3Ti 相の生成を伴うため、かえって成形性が低下する恐れがある。いずれにせよ、成形温度の最適化により成形性改善の可能性は十分あるものと思われる。

4.2 ポイドの抑制

最終熱処理後の金属間化合物板における引張試験では、ポイド体積率が小さいほど破壊強度が高いという結果が

得られた。しかし、ポイドの存在によって結晶粒の成長が抑制され、Lamellar粒の結晶粒径が小さくなることも事実である。一般に粗大粒では粒界割れが起こりやすいため、圧延接合法で作製した比較的細かい結晶粒をもつ試料は、粗大粒のアーケ溶解材(鑄造材)よりも高い破壊強度をもっている。それゆえ、圧延接合法で作製した板材において強度に影響を及ぼすポイドの体積率と形状の制御が非常に重要である。

本研究ではAl板への第3元素の添加によりポイドの低減を試みたが、ポイド形成の原因となる、第1熱処理時の熱間圧延による生成相 Al_3Ti の割れ、およびTi原子とAl原子の拡散速度の違いによるKirkendallポイドの発生をあまり抑制することはできなかった。これらの改善策として、Tiの延性を増加させる元素を添加することによりTi層にクッションの役割をさせ Al_3Ti 相の割れを軽減させる方法、もしくは試料の剥離や反りを防ぐ手段として圧延ではなく圧縮荷重をかけた状態で熱処理を行うことによりポイドの発生を低減させる方法が考えられる。

4.3 Lamellar組織

Lamellar組織中の Ti_3Al 相の集合組織を測定した結果、圧延接合法で作製した試料は純Al使用材、Mn添加材のいずれの場合も Ti_3Al 相の(0001)面が圧延面に対して約 20° 傾いた集合組織をもつことがわかった。 Ti_3Al の(0001)面はLamellar界面に平行であるため、このようなLamellar配向は強度に大きな影響を及ぼし、ランダム配向であるアーケ溶解材(鑄造材)よりも強度が大幅に上昇した理由の1つであると考えられる。圧延接合法で作製した板材は、前述のように結晶粒径が細かく、かつ配向したLamellar組織をもつため、ポイドの存在にもかかわらず、純Al使用材およびMn添加材では鑄造材よりもかなり高い破壊強度が得られたと言える。しかし、常温延性は別として、1123Kでの引張試験においても塑性伸びは非常に小さく、ポイドの存在が延性を低下させているように思われる。したがって、ポイドの低減が達成されれば、強度と延性の大幅な増加が期待できる。

Mn添加材を用いて1123Kで第2熱処理を行った試料ではLamellar配向がランダム化する傾向が認められた。これはMn添加によってTiの α - β 変態温度の低下が起こり、部分的に β 相域で熱処理されたために、 α - α_2 による集合組織の継承が起こりにくくなり、結果としてLamellar配向がある程度ランダム化したものと思われる。そのため、Tiの β 安定化元素を添加する場合に第2熱処理温度を下げる必要がある。

5. 結言

元素金属のTi板とAl板から圧延接合と反応拡散を利用してFully lamellar組織を有するTiAl基金属間化合物板を

作製し、その引張特性を評価するとともに、反応拡散前の Ti/Al 積層板の状態での引張特性やプレス成形性を評価し、最終的に TiAl 基金属間化合物成形板の作製が可能かどうかを検討した。本研究で得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 圧延接合法で作製した試料はアーク溶解材と比較してかなり小さな結晶粒径をもつ Fully lamellar 組織を示した。これは主としてポイドの存在によるものである。
- (2) 圧延接合法で作製した試料の Lamellar 界面は圧延面に対して約 20° 傾いた配向分布を示した。このような Lamellar 配向が得られたのは、Ti/Al 積層板の Ti 相に形成された集合組織が、その後の熱処理中に生成する Ti₃Al 相を経て、最終的に Lamellar 組織中の Ti₃Al 相の集合組織に受け継がれたためと考えられる。
- (3) ポイド体積率の低い試料では、ポイドの存在にもかかわらず、アーク溶解材よりも高い破壊強度を示した。これは結晶粒径と Lamellar 配向の両方に起因する。
- (4) 本研究で作製した試料の中で Mn 添加材が、最もポイド体積率が低く結晶粒径も比較的小さいため、最も高い破壊強度を示した。
- (5) Ti/Al 積層板の引張特性は顕著な異方性を示し、試験温度に関係なく、引張強さ・伸びともに RD よりも TD の方が高い値を示した。このような異方性は積層板のプレス成形に顕著な影響を及ぼし、延性の低い方向で最初に破断が生じる傾向が認められた。
- (6) Ti/Al 積層板のプレス成形性はあまり良好ではなかったが、その成形体をそのまま熱処理しても層間剥離や形状変化はほとんど起こらなかった。このことは、積層板の成

形性が改善されれば、圧延接合法により種々の形状を有する TiAl 基金属間化合物成形板の作製が可能であることを意味している。

謝 辞

本研究は財団法人天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成金によって行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 服部重夫・森田章靖・藤網宣之・宮本淳之・芦田喜郎：軽金属, **44-11** (1994), 652-657.
- 2) 井上博史・高橋 健・高杉隆幸：日本金属学会誌, **64-11** (2000), 999-1006.
- 3) 井上博史・永田佳央・石尾雅昭・高杉隆幸：日本金属学会誌, **64-9** (2000), 731-734.
- 4) Inoue, H., Ishio, M. & Takasugi, T.: Recent Res. Devel. Mat. Sci., **4** (2003), 65-80.
- 5) Smigelskas, A. D. & Kirkendall, E. O.: Trans. AIME, **171** (1947), 130-142.
- 6) Inui, H., Oh, H., Nakamura, A. & Yamaguchi, M.: Acta Metall. Mater., **40** (1992), 3095-3104.
- 7) Blackburn, M. J.: Science, Technology and Application of Titanium, ed. by Jaffe, R. T. & Promisel, N. E., Pergamon Press, Oxford, (1970), 633-643.
- 8) Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R. & Kacprzak, L.: Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition CD-ROM, ASM, (1990).