

異相界面近傍の変形に着目した チタンアルミ基合金の加工硬化挙動に関する研究

千葉大学 大学院工学研究院機械工学コース

助教 山形 遼介

(2022 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2022036-C2)

キーワード：軽量耐熱合金，チタンアルミ基合金，加工硬化

1. 研究の目的と背景

TiAl 合金は軽量かつ高温での比強度に優れることから、航空機ジェットエンジン低圧タービン動翼の高段側にて既に一部実用化がなされている¹⁻³⁾。航空機の更なる燃費向上を目指した機体軽量化に向けて、本合金の適応範囲の拡大が求められており、それに伴う高温化、高強度化の研究が進められている^{4,5)}。しかし、本合金は一般的に硬くて脆いとされている金属間化合物を基とした材料であり、事実、構造材料でありながら室温における延性はわずか1%にも満たない。この甚だしい延性の乏しさが本合金の加工性を著しく難しいものにしており、生産歩留まり性の低下や、他の複雑形状部材への適用を阻害している。ここで、本合金に限らず一般的な構造材料には、強度と延性の間にトレードオフの関係が存在していることが広く知られている。すなわち、高強度化を目指せば延性は低下し、高延性化を目指せば強度は低下するというジレンマを有する。一方著者らは、状態図や恒温変態線図といった平衡論や速度論の知見に基づき、TiAl 基合金の基本組織である α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl ラメラ組織の粒界を β -Ti/ γ 層状組織にて被覆することにより、強度を低下させることなく、むしろ向上させた上で、このチタンアルミ基合金に1%以上の室温延性を付与することに成功した⁶⁾。その過程において、本合金の塑性変形は基本的に粒界 β/γ 組織の、特に β/γ 異相界面近傍にて生じていることを明らかにした。しかし、何故本組織制御法が、構造材料が長年有するジレンマを克服できたのか、その詳細までは明らかにできていない。ここで、強度（応力、 σ ）と延性（ひずみ、 ϵ ）のふたつのパラメータを結びつけるのは加工硬化 ($d\sigma/d\epsilon$) である。すなわち、加工硬化現象を正しく理解することができれば、上述のメカニズムを明らかにすることができ、さらに高強度かつ高延性な TiAl 基合金の創成に寄与できると考える。そこで本研究では、TiAl 基合金の室温変形にて生じる加工硬化現象を、異相界面近傍の塑性変形に着目し、その発生メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2・1 供試合金

供試合金には、Ti-Al-M₁ もしくは Ti-Al-M₁-M₂ (M: Nb, Cr, V) 三元系および四元系合金を用いた。Al 濃度範囲は 43-48 at.%, M 元素濃度範囲は 1-6 at.% とした。全ての合金

はコールドクルーシブル誘導溶解法にて円柱状インゴットに溶製後、 $\beta+\alpha$ 二相域である 1573 K にて熱間自由鍛造を施した。この際の鍛圧比は 80% とした。

2・2 組織制御

組織は二段階の熱処理によって制御した。第一段目では α 単相近傍温度にて保持後空冷し、冷却中の $\alpha \rightarrow \alpha(\alpha_2) + \gamma$ 変態により α_2/γ ラメラ組織を得た。第二段目では、 $\beta + (\alpha_2) + \gamma$ 相領域にて時効を行うことにより、 $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ セル状析出反応によって β/γ セル組織を導入した。なお、このセル状析出による組織形成の速度論、すなわち時効に伴うセル状組織の体積率 (V_c) の増加は Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) の式、 $V_c = 1 - \exp(-kt^n)$ に従うことが知られている。よって、時効時間の調整により V_c を 0-100% の間にて自由に制御可能である。

2・3 力学特性評価

加工硬化挙動は、室温引張試験によって得られた真応力-真ひずみ曲線より解析した。試験片には平行部径 3.5 mm、平行部長さ 30 mm の丸棒つば無し試験片を用い、ひずみの検出には評点間長さ 25 mm のひずみゲージ式伸び計を用いた。引張試験には精密万能試験機 (Shimadzu Autograph AG-1) を用い、初期ひずみ速度を 5×10^{-4} /s としたストローク速度一定の条件にて試験を実施した。

2・4 組織観察

組織観察には電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JEOL JIB-4601F) および透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM-2010) を用いた。局所ひずみの測定には、後方散乱電子線回折法 (EBSD) を用いた。SEM 観察および EBSD 測定用の試料は、破断後の試験片平行部を荷重軸に対し平行に切断し、ベークライト樹脂に埋め込んだのち、耐水研磨紙による湿式研磨、粒度 6, 1 μm のダイヤモンド砥粒および 0.08 μm のコロイダルシリカを用いた琢磨を行った。その後、最終研磨として粒度 0.06 μm のコロイダルシリカ中にて振動研磨を実施し仕上げた。TEM 観察用の試料は、破断後の試験片平行部より、荷重軸に対し 45° の方向からワイヤ放電加工機を用いて $\phi 3$ mm の円柱試料を切り出し、その後 0.2 mm 厚のディスクに切断後、乾式研磨にて 0.08 mm まで薄片化した。その後、10% 過塩素酸+エタノール電解液を用いた twin-jet 法による電解研磨を施した。電解条件は、液温 -25°C、電流密度 0.2 mA/mm² とした。

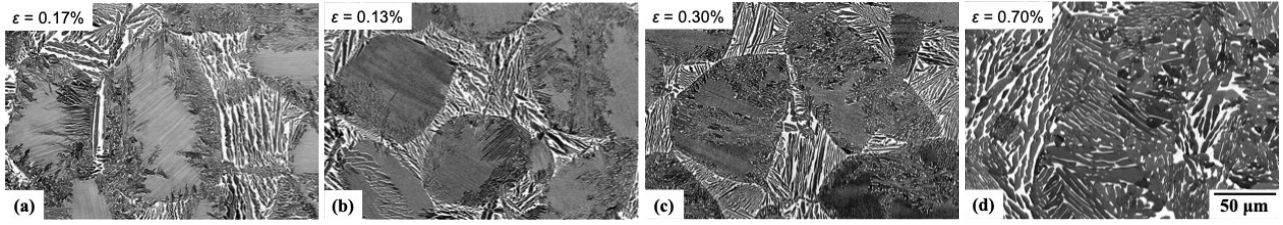


Fig.1 Examples of tested microstructure with various volume fractions of β/γ cell (V_c) (a) $V_c = 60\%$, (b) $V_c = 62\%$, (c) $V_c = 67\%$ and (d) $V_c = 100\%$.

3. 実験結果

Fig. 1 に供試合金の熱処理による組織変化の一例を示す。グレーのコントラストの領域が α_2/γ ラメラ領域で、白色の相が β 相、黒色の相が γ 相である。時効により粒界から β 相と γ 相から成る層状の組織を形成しており、これが β/γ セルである。この体積率は前述した通り時効時間に伴い増加し、最終的には全面 β/γ セル組織となる。

Fig. 2 に Fig. 1 の組織の真応力-真ひずみ曲線を示す。セル組織の増加に伴い延性は増加し、また塑性域の傾きであるマクロな加工硬化の度合いは低下した。

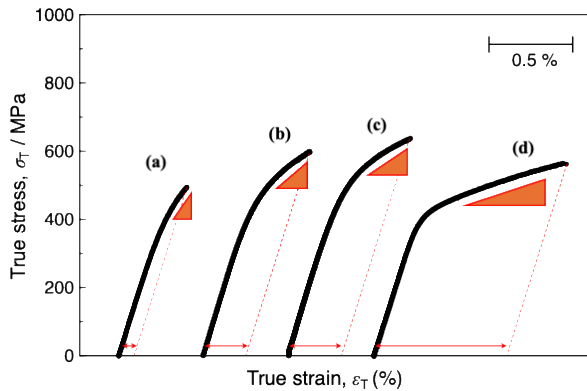


Fig.2 True stress versus true strain curves of specimens with various volume fractions of β/γ cell (V_c) (a) $V_c = 60\%$, (b) $V_c = 62\%$, (c) $V_c = 67\%$ and (d) $V_c = 100\%$.

Fig. 2 における (a), (c), (d) の真応力-真ひずみ曲線を、縦軸に真ひずみ 0.002%毎の真応力値の変化を示す加工硬化係数を、横軸に真ひずみを両対数で示す。試験開始直後の加工硬化係数が真ひずみの変化によらず一定の値を示す領域は弾性域である。塑性変形が開始すると、加工硬化係数が真ひずみの増加に伴い急激に減少した。このとき、加工硬化係数と真ひずみの間には、 n 乗硬化則である次式の関係が成り立つことが明らかとなった。

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = C\varepsilon^{-n} \quad (1)$$

ここで、 C , n は定数である。破断延性の増加に伴い、 C の値は減少し、一方 n の値は増加することが明らかとなった。ここで、破断延性が大きい組織 (Fig. 3 赤線) において、真ひずみの増加に伴う加工硬化係数変化の傾きが大きく変化していることがわかる。これを模式的に表したものが Fig.

4 である。本合金のひずみに伴う加工硬化係数の変化は、大きく 3 つの段階に区別することができる。初期は、加工硬化係数がひずみによらず一定の領域である弾性域 (Stage I)、中期はひずみの増加に伴い加工硬化係数が急激に低下する領域 (Stage II)、終期はひずみの増加に伴う加工硬化係数の低下が緩やかになる領域 (Stage III) である。なお、応力-ひずみ曲線において、Stage II は塑性変形開始直後から $\varepsilon \sim 0.3\%$ 程度の範囲であり、Stage III は $\varepsilon \sim 0.3\%$ から破断に至るまでである。すなわち、室温延性を 1% 以上発現する高延性な組織は、塑性変形のほとんど Stage III である。ここで、高い室温延性を示す ($\varepsilon > 0.3\%$) 組織においては、すべからく Stage III が出現することが明らかになった。すなわち、高延性を達成するためには、Stage III の発現が必須であり、その発現メカニズムを明らかにする必要がある。

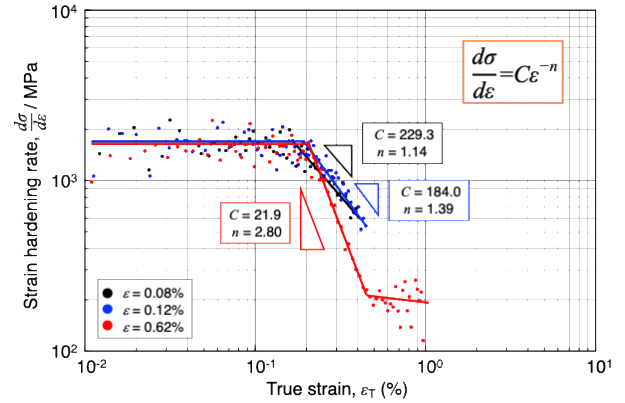


Fig.3 Relationship between strain hardening rate and true strain of alloys with various room temperature ductility.

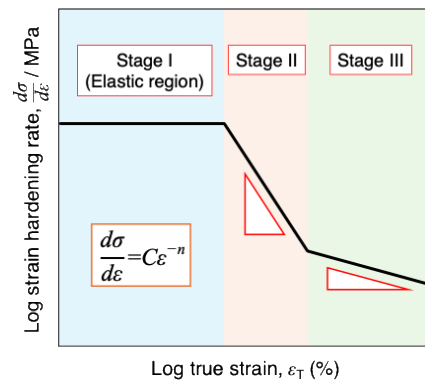


Fig.4 Schematic illustration of the relationship between strain hardening rate and true strain in the TiAl alloys in this study.

4. 考察

4・1 室温延性に及ぼす加工硬化係数指数 n の影響

Fig. 5 に室温延性と加工硬化係数指数 n の関係を、(a) Stage II における n_{II} 、(b) Stage III における n_{III} に分けて示す。合金組成によってプロットの種類を変えて区別している。合金組成によらず、Stage II における n_{II} が増加するにつれて、室温延性が増加していることがわかる。一方、塑性変形の大部分を担っている Stage III における n_{III} と室温延性の間には明確な相関関係は見出せない。なお、本グラフ中に示している組織は、Fig. 1 に示した α_2/γ ラメラ粒界を β/γ セル状組織で被覆したもののみに限らず、 γ 単相材、 β 、 α_2 、 γ 相がそれぞれ塊状かつ混粒にて存在する triplex 組織のものを含む。すなわち、室温延性に対する加工硬化係数指数の影響は、組成、組織によらず TiAl 基合金に普遍的に存在するものであると言える。ただし、組成、組織に依らないと記したものの、Fig. 5 (a) に見られる延性 n 値の関係には幅が存在する。この幅には組成、組織の影響があることが考えられるため、今後の課題としたい。

4・2 加工硬化係数指数 n に及ぼす組織の影響

4・1 にて室温延性に対し Stage II の n 値が大きく影響することを明らかにした。すなわち延性を制御するためには n_{II} 値を制御する必要がある。ここで、TiAl 基合金の特性はその組織に大きく依存することから、組織と n_{II} 値の関係を明らかにすることにより、 n_{II} 値制御の方法を見出す。

組織のパラメータとして、本研究においてはセル組織中の異相界面密度 (interphase boundary density, B) を扱う。その定義と算出方法は以下の通りである。まず、Fig. 1 のような組織写真から、セル組織のみを画像処理ソフトウェアにて抽出する。その後、画像処理にて界面のみを抽出し、界面のみのピクセル数をセル組織のみのピクセル数で除した値を B 値とする。 B 値が高いということは、セル内における単一面積中の異相界面の数が多いということを示している。Fig. 6 に B 値と n_{II} 値の関係を示す。 n_{II} 値は B 値が増加するにつれて低下する、逆比例の関係にあることがわかる。室温延性の向上には n_{II} 値を増加させることが

効果的であることから、 B 値を低下させる、すなわち α_2/γ ラメラ粒界を β/γ セル状組織で被覆する組織制御法においては、異相界面密度を低下させる方針を取れば良い、ということがわかる。ここで、 B 値を低下、すなわち異相界面密度を低下させる方法としては、時効によるセル組織の粗大化が考えられるが、時効に伴いセル組織自体の体積率も変化してしまう可能性がある。そこで、セル組織形成の速度論の観点から考えると、以下の Livingston-Cahn モデル⁷⁾ から下記の方針が得られる。

$$v = \frac{8D_b\delta C_b^e\gamma V_m}{(C_\gamma - C_\alpha)RTf_\alpha^2f_\gamma^2\lambda_1^2}\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \quad (2)$$

v はセルの先進界面の移動速度、 D_b は先進界面における拡散係数、 δ は先進界面の幅、 C_b^e は先進界面における平衡溶質元素濃度、 V_m はモル体積、 C_γ 、 C_α は γ 、 α 各相中の溶質元素濃度、 R は気体定数、 T は時効温度、 f_α 、 f_γ は γ 、 α 各相の体積率、 λ_1 は初期 α_2/γ ラメラのラメラ間隔であり、 λ_2 は形成したセル内のラメラ間隔である。このモデルに基づくと、形成したセル内のラメラ間隔 λ_2 は、1) 初期のラメラ間隔 λ_1 が広いほど、2) セル状析出の速度 v が遅いほど

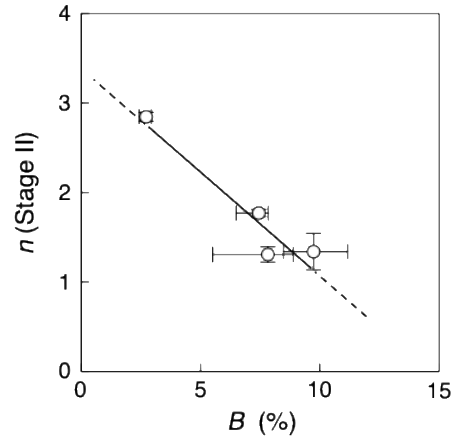


Fig. 6 Relationship between the strain hardening exponent in stage II (n_{II}) and the interphase boundary density (B).

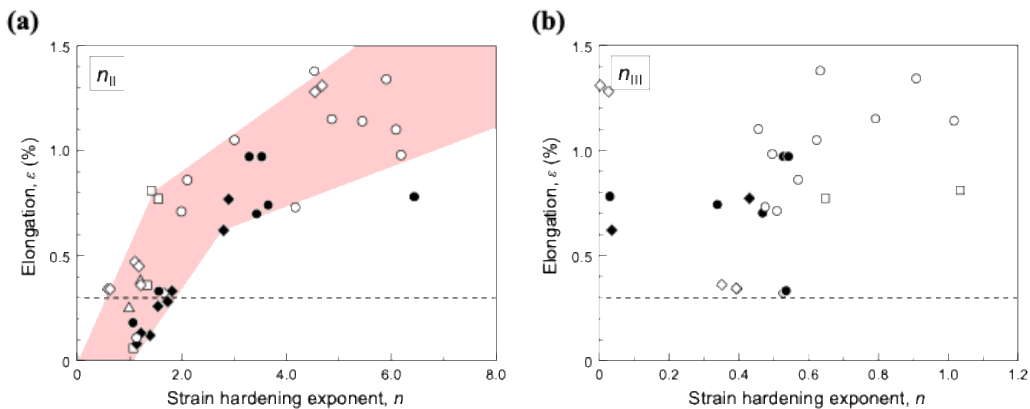


Fig. 5 Relationship between the elongation and strain hardening exponent of each specimen (a) n_{II} , (b) n_{III} .

ど、広くなることがわかる。1) に関しては、第一段熱処理後の冷却速度を制御することにより、制御可能である。具体的には、冷却速度が速いほど初期のラメラ間隔は狭くなり、冷却速度が遅いほど、ラメラ間隔は広がる。2) は1) と関連し、初期ラメラ間隔が広いほど、セル状析出の速度は遅くなる。これらの性質を利用することによって、セル内の異相界面密度を低下させ、 m_{II} 値を増加させることが可能と考えられる。

4・2 Stage II および Stage III における塑性変形機構

高い室温延性を得るためには Stage III の発現が必要であること、しかし室温延性には Stage II の加工硬化挙動が大きく影響していることをこれまで述べた。これらの理由を明らかにするためにはそれぞれの stage における塑性変形挙動の解明が必要である。そこで、破断後の試験片に対し EBSD 測定を実施し、得られたデータセットから Grain Reference Orientation Deviation (GROD) Map を描いた結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 (a) には EBSD 測定領域と同じ領域の SEM 反射電子像を示す。

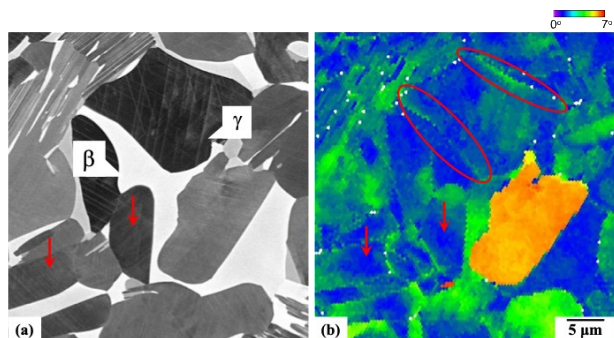


Fig. 7 (a) SEM-backscattered electron micrograph and (b) EBSD-grain reference orientation deviation map of the ruptured specimen after tensile test. The red ellipses in (b) indicate the interphase boundaries between the β and γ phases.

塑性変形は主に、Fig. 7 (b) 中に赤丸で示した、 β 相と γ 相の異相界面近傍にて集中的に生じていることがわかる。これは、4・2 で述べた、異相界面密度と Stage II における加工硬化係数指数の間に相関が有ることを裏付けるが、仮に塑性変形が異相界面近傍でのみ生じた場合、異相界面密度が高いほど延性が増加するはずである。しかし、高い室温延性を示すには Stage II における加工硬化係数指数が大きいこと、そのためには異相界面密度は小さい必要があることが Fig. 6 より明らかになっており、矛盾が生じる。そこで、異相界面近傍の塑性変形挙動の、より詳細な観察を行うために、TEM による組織観察結果を実施した。その結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 (a) は電子線入射方位を γ 相の $[110]$ とし 002 の g ベクトルを励起した場合の明視野像であり、Fig. 8 (b) は 006 の g ベクトルを励起した場合の weak-beam 像である。図中の矢印は変形双晶を示している。 $g \cdot b$ 解析より、図中に見える転位は $1/2 [1\bar{1}0]$ の通常転位もしくはそれが分解した $1/6 [121] + \text{CSF} + 1/6 [2\bar{1}\bar{1}]$ 転位であ

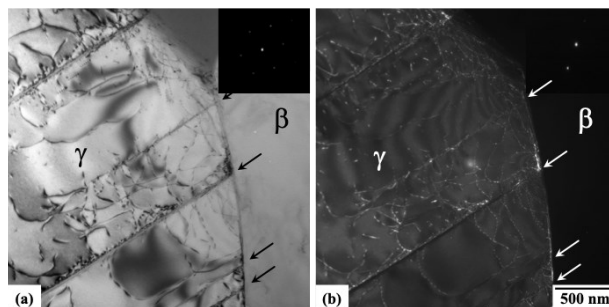


Fig. 8 (a) TEM bright field image and (b) weak-beam dark field image at around the β/γ interphase boundary in the ruptured specimen after tensile test. The beam incident direction is $[110]_g$ and the g of (b) is $[006]_g$. The black and white arrows indicate the deformation twin boundaries.

ることが明らかとなった。ここで、転位線は変形双晶を跨いでいないことから、まず双晶変形が生じ、その後、転位のすべりによる変形が生じたことが考えられる。また、転位線が弓状に張り出していることから、双晶界面は転位の移動に対する抵抗となっていることが推察される。一般に加工硬化は、転位の堆積や異なるすべり面を移動する転位同士の相互作用によって生じることから、双晶変形による加工硬化はほとんど生じない。したがって、ひずみの増加に伴い加工硬化係数が急激に低下する Stage II においては双晶による変形が支配的であり、また、その後の Stage III においては、転位運動による変形が支配的となることが考えられる。Fig. 6 にしめすように、組織形態と加工硬化係数の間に関係性が確認できる理由は、組織が微細であるほど双晶同士が交錯する頻度が増加し、それに伴う back stress の増加に起因することと、双晶同士の間隔が狭くなるほど、その後の転位運動の阻害および転位密度の急激な増加を招き、塑性変形能を低下させるためと考えられる。実際に Fig. 7 (a) にて赤矢印で示した双晶密度が高い領域は、Fig. 7 (b) の GROD マップにおいて変形量が小さいことが示されている。したがって本合金の加工硬化挙動は、初期の双晶変形によって導入された双晶密度に支配されることが示唆された。

5. 結論

- 1) TiAl 基合金の加工硬化は、ひずみの増加に伴い加工硬化係数が大きく低下する Stage II と、ひずみが増加しても加工硬化係数が変化しない Stage III の、二つの領域に区分される。
- 2) 室温延性 0.3% 以下を示す組織は Stage II のみが現れ、それ以上を示す組織のみ Stage III が発現する。
- 3) Stage II における変形様式は双晶変形であり、Stage III における変形は転位運動によるすべり変形である。Stage III において転位は Stage II において導入された双晶界面間を移動し、双晶界面は転位運動によって障害となる。

- 4) 室温延性は、塑性変形の大部分を担う Stage III よりもむしろ変形の初期である Stage II と相関がある。これは、Stage III における転位の運動が、Stage II において導入される双晶密度に支配されるためである。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の 2022 年度奨励研究助成（若手研究者枠）（AF-2022036-C2）の支援を受けて行われたものである。付記して感謝申し上げる。

参考文献

- 1) H. Clemens and S. Mayer: Adv. Eng. Mater., 15 (2013), 191.
- 2) F. Appel, J. D. H. Paul and M. Oehring: Gamma Titanium Aluminides Alloys: Science and Technology, 1st ed. (2011), Wiley-VCH.
- 3) B. P. Bewlay, S. Nag, A. Suzuki and M. J. Weimer: J. Mater. High Temp., 33 (2016), 549.
- 4) L. J. Signori, T. Nakamura, Y. Okada, R. Yamagata, H. Nakashima and M. Takeyama: Intermetallics, 100 (2018), 77.
- 5) H. Wakabayashi, L. J. Signori, A. Shaaban, R. Yamagata, H. Nakashima and M. Takeyama: MRS Advances, 4 (2019), 1465.
- 6) R. Yamagata, H. Nakashima and M. Takeyama: MRS Advances, 6 (2021), 198.
- 7) J. D. Livingston and J. W. Cahn: Acta Metallur., 22 (1974), 495-503.