分散強化型チタン合金におけるキンク変形誘起塑性の発現

熊本大学　軽金属材料研究拠点　先進チタン国際研究センター
教授　木口　賢紀
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022033-B3）

キーワード：TiAl 合金，Ti_2AlC MAX 相，圧縮変形

１．研究の目的と背景

TiAl 合金は、低密度、高比強度、高温強度、優れた耐酸化性を有するため[1,2]、航空宇宙分野における軽量耐熱構造材料として注目されており[3]、航空機エンジン部材やタービンブレード等への適用が期待されている[3]。特に Ni 基超合金に代わる次世代耐熱材料としての利用が検討されており[4,5]、構造軽量化による燃費改善が期待されている[6]。

しかしながら、TiAl 合金は室温において脆性的であり、加工性や破壊靭性が十分でないという課題を有している[7,8]。また、高温域においてもさらなる強度およびクリープ特性の向上が求められており[7,8]、実用化に向けて、機械的特性の総合的な改善が不可欠である。

これらの課題を克服するため、これまでに β 相安定化元素である第三元素の添加による固溶強化[9,10]や組織制御[11]、製造プロセスの高度化[11]、さらには第二相を導入する複合化[12~14]など、多方面から研究が進められてきた。中でも第二相を導入する複合化は、高温において引張強度、降伏強度、硬さ、曲げ強度の向上などが報告されている[13,14]。

本研究では、TiAl 合金と MAX 相セラミックスの複合化に注目した。MAX 相セラミックスは（$M_{n+1}AX_n$, M: 遷移金属, A: A 族元素, X: C/N）は、金属層と共有結合性の強い炭化物層が交互に積層した結晶構造を有し、金属的性質（金属並みの電気伝導と熱伝導、高い熱衝撃抵抗と耐損傷抵抗、低硬度）とセラミックス的性質（高弾性率、高温高強度、耐酸化性、耐化学浸食性）を併せ持つ[15]。そのため、MAX 相は、従来の炭窒化物セラミックスと異なり自身が特異な性質を持つ強化相である。

これまでに報告されている MAX 相/TiAl 複合材料では、低密度を維持したまま、高温引張強度および圧縮特性が向上することが示されており[16-19]、TiAl 合金の課題克服に有効であると考えられている。しかしながら、これらのほとんどは粉末冶金法により作製されており[20-28]、工程の複雑化や生産性の低さが実用化に向けた課題となっている。

そこで本研究では、より簡便かつ生産性に優れた真空アーク溶解法により、TiAl 合金中に MAX 相をその場晶出させる複合化手法を検討した。アーク溶解法を用いることで、Ti–Al 金属間化合物と MAX 相を同時に形成することが可能となり、従来法と比較して簡素なプロセスで複合材料を作製でき、将来的には試料の大型化ができる点に特徴がある。

本研究では、真空アーク溶解炉を用いて、Ti_2AlC の析出、$TiAl/Ti_3Al$ フルラメラ組織が形成するための Al と C の適切な組成を検討し、各組成の微細組織変化、熱処理後の MAX 相の結晶構造変化・微細組織変化、さらにこれらの微細組織や合金組成が圧縮試験による機械的性質に及ぼす影響について調査した。

２．研究の目的と背景

2.1　試料作製

本研究では、高純度チタン (99.995%) 、純アルミニウム (99.99%) 、純カーボン (99.9%) を Ti–xAl–4.7C (x=20, 30, 35, 38, 41, 43, 45) , Ti–45Al–yC (y = 0, 2.35, 4.7)の各組成になるよう秤量し、非消耗電極真空アーク溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気中で溶製した。溶解する際は組成の不均一性の低減のため、Ti に対して Al を 5 回に分けて加え、最後に C を加えた後に 3 回以上反転、再溶解した。

2.2　評価方法

真空アーク溶解炉で溶製したインゴットを厚さ 2mm に切断し、XRD を用いて構成相の同定を行った。ピーク位置を校正するために外部標準試料として Si を測定面に塗布し測定した。また、ピーク位置による格子面間隔は Bragg の式により算出した。組織観察には、SEM による二次電子及び反射電子像(SEM-EDS)、透過型電子顕微鏡 (TEM, STEM)による組織観察を行った。

マイクロビッカース硬さ試験機を用いて各試料 10 点ずつ測定を行い、その平均値を算出した。硬さ試験には、組織観察を行ったエッチング後の試料で測定した。

室温圧縮試験は直方体試験片を用いて室温で行った。試験片は放電加工によって幅 3mm, 厚さ 3mm, 高さ 6mm で切り抜いた。歪速度は$\times 10^{-4}$ で行った。

３．結果と考察

3.1　TiAl-Ti_2AlC 複合材料における Al 組成依存性

図 1 に Ti–xAl–4.7C (x = 30, 35, 38, 41, 43, 45)　(at.%) の各組成における XRD パターンを示す。すべての組成において母相と考えられる TiAl および Ti_3Al が観察された。Al 含有量 30-41 (at.%) の組成においては Ti_3AlC（ペロブスカイト構造を有する炭化物）が観察された。また、30-43 (at.%) の組成においては TiC も観察された。一方、Al 含有量 41 (at.%) 以上の組成では Ti_2AlC（MAX 相）が観察され、MAX 相が晶出する組成範囲は Ti– (41-45) Al–4.7C (at.%) であることが明らかとなった。なお、Al 含有量 41 (at.%) の組成では Ti_3AlC 相および Ti_2AlC 相の両方のピークが観察されたことから、本組成は Ti_3AlC から Ti_2AlC への晶出相転換が生じる遷移組成域であると考えられる。ま

た、Al 含有量の増加に従い TiC および Ti_3AlC のピーク強度は減少し、41 (at.%) 以上で Ti_2AlC のピークが出現した後は、Al 含有量増加に伴って Ti_2AlC のピーク強度は増加する傾向が認められた。したがって、Al 含有量の増加により TiC および Ti_3AlC の晶出量は減少し、Ti_2AlC が晶出した後はその晶出量が増加すると考えられる。したがって、この相転換挙動は、Al 含有量の増加に伴う Al 活量変化に起因する MAX 相の熱力学的安定性の変化によるものと考えられる。

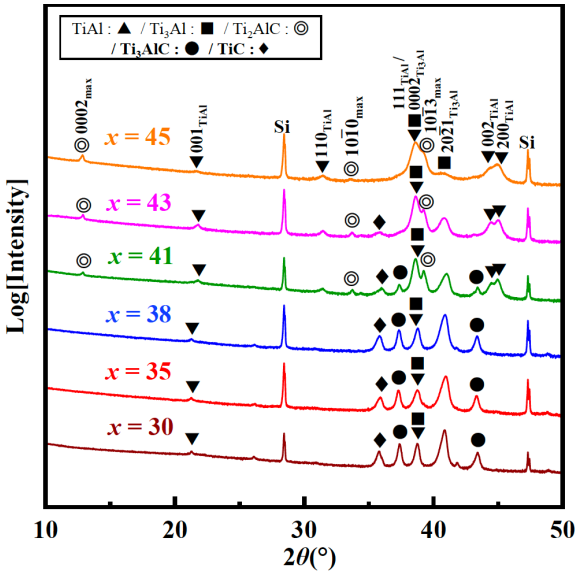


図 1　Ti–*x*Al–4.7C(*x*=30,35,38,41,43,45) (at.%) 合金の XRD パターン

図 2 に Ti–*x*Al–4.7C (*x* = 30, 35, 38, 41, 43, 45) (at.%) の各組成における SEM 像を示す。Al 含有量 30-38 (at.%) の組成では粒状の晶出物が観察された。一方、Al 含有量 41 (at.%) の組成では粒状の晶出物に加え、ロッド状の晶出物が観察された。さらに、Al 含有量 43, 45 (at.%) の組成では晶出物の殆どがロッド状であった。したがって、XRD 結果および既往研究[31]を踏まえると、ロッド状の晶出物は Ti_2AlC（MAX 相）であると考えられる。また、Al 含有量 41-45 (at.%) の組成では母相にラメラ組織が観察された。

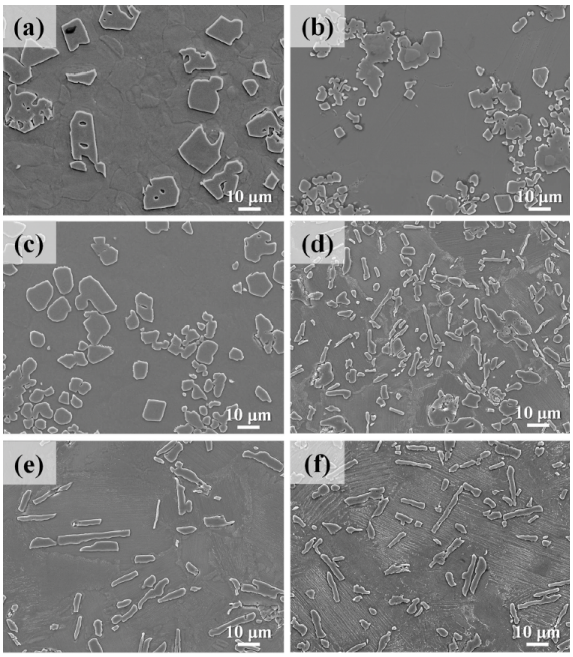


図 2　Ti–*x*Al–4.7C (*x*=30,35,38,41,43,45) (at.%)の二次電子像

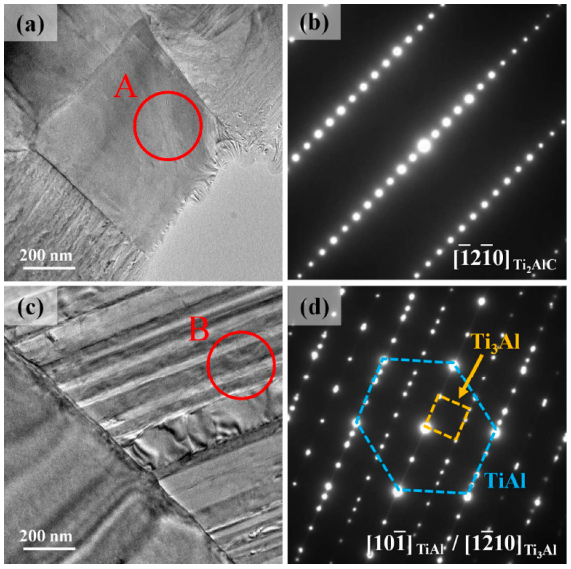


図 3　Ti–45Al–4.7C 合金の(a) (c) TEM 明視野像, (b)(d) 領域 A,B の制限視野電子回折図形

このラメラ組織は Ti–Al 状態図および既往研究から TiAl/Ti_3Al のラメラ組織であると考えられる。

図 3 に Ti–41Al–4.7C (at.%) の TEM 像と制限視野回折 (SAED) パターンを示す。(b) は視野 A における回折パターンであり、ロッド状の晶出物は Ti_2AlC（MAX 相）であることが確認できた。また、(d) は視野 B における回折パターンであるが、母相に観察されたラメラ組織も TiAl/Ti_3Al (γ/$α_2$) であることが確認できた。

図 4 に Ti–*x*Al–4.7C (*x* = 30, 38, 41, 45) (at.%) の各組成における SEM-EDS マップを示す。Al 含有量 35 および 38 (at.%) の組成では、晶出物から Ti, Al, C がそれぞれ検出された。

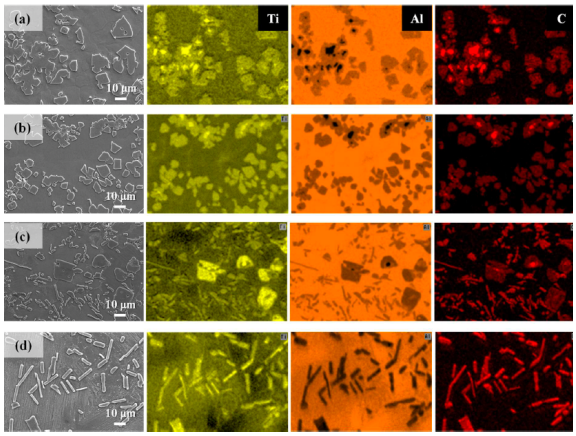


図 4　Ti–xAl–4.7C (at.%) 合金の SEM-EDS マップ: (a) *x*=30, (b) *x*=38, (c) *x*=41 and (d) *x*=45

れた。晶出物中央部には Ti, C が強く検出される領域が認められ、この領域は主に Ti–C で構成されていると考えられる。同様に Al 含有量 41 (at.%) の組成においても、粒状の晶出物内部には Ti–C で構成された領域が観察された。したがって、TiC_x を前駆体として晶出物が形成されていることが推察される。

3.2 TiAl-Ti_2AlC 複合材料における C 組成依存性

図 5 に Ti–45Al–*y*C (*y* = 0.0, 2.35, 4.7) (at.%) の各組成における X 線回折パターンを示す。各組成において観察されるピークの種類及び本数に差異はないが、C 添加量増加に伴い、Ti_2AlC のピーク強度が増加した。したがって晶出物種は同様だが、その体積分率が C 添加量増加に伴い増加すると考えられる。

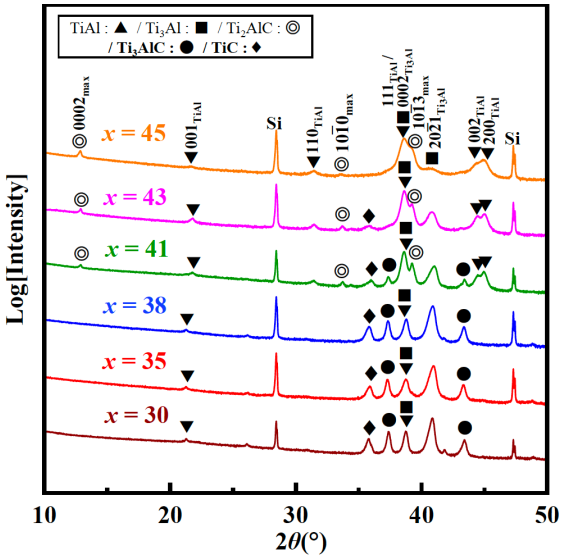


図 5 Ti–45Al–*y*C (*y*=0,2.35,4.7) (at.%)合金の XRD パターン

図 6 に Ti–45Al–*y*C (*y* = 0.0, 2.35, 4.7) (at.%) の各組成における SEM 像を示す。SEM 観察の結果、C 添加量増加に伴い MAX 相の体積分率が増加していることが観察された。さらに、図 7 に示すように SEM 像から MAX 相の体積分率を算出したところ、C 添加量と MAX 相の体積分率との間に良好な比例の傾向が認められた。また、図 6 より、いずれの組成においても母相はラメラ組織を呈していた。したがって、本研究の C 添加量範囲においては、C 添加量の変化は母相組織および晶出物種には大きな影響を及ぼさない一方で、MAX 相の晶出量を支配する主要因であることが明らかとなった。

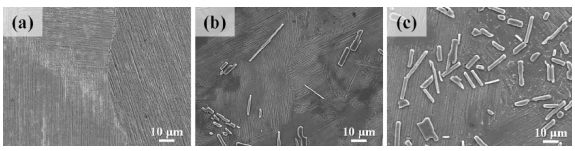


図 6 Ti–45Al–*y*C (a)*y*=0, (b) *y*=2.35, (c) *y*=4.7 (at.%)合金の二次電子像

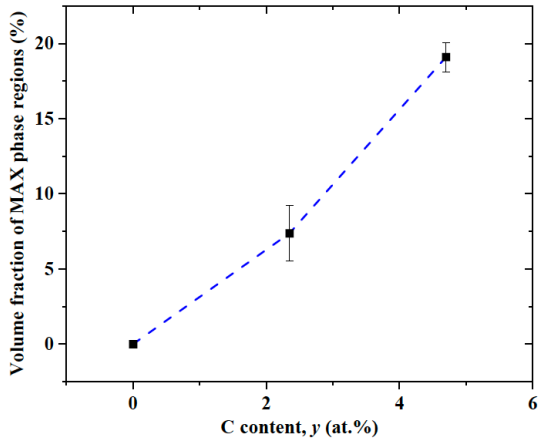


図 7 Ti–45Al–*y*C (*y*=0,2.35,4.7) (at.%)合金における MAX 相の体積分率

3.3 マイクロビッカース硬さ試験の組成依存性

図 8 に Ti–*x*Al–4.7C (*x*=30, 35, 38, 41, 43, 45) (at.%) の各組成におけるマイクロビッカース硬さ試験の結果を示す。*x*=35-41 で高い値を示し、MAX 相が多く晶出している組成である *x*=43, 45 では硬さが低下した。*x*=35-41 では TiC, Ti_3AlC が主な晶出物であるが、ここで TiC および Ti_3AlC は強い Ti–C 結合を有する炭化物相であり、特に Ti_3AlC は Ti–C 結合が三次元的に連結した構造を有する。このため、層状構造を有し、塑性変形しやすい Ti_2AlC と比較して高い硬さを示すと考えられる。したがってこれらの硬質相が母相中に分散した *x*=35-41 では硬さが高い値を示したと考えられる。また、*x*= 43, 45 で硬さが低下した理由として、晶出物の影響のみならず母相の影響も考えられる。*x*=41 ではフルラメラに近い組織を呈していたが、*x*=43, 45 ではラメラ組織のほかに γ–TiAl と考えられる単相も観察された。したがって比較的軟らかい TiAl 単相が増加したことも硬さ低下に起因すると考えられる。また、*x*=43, 45 に比べ *x*=30 で硬さが低かった理由として、母相の影響が支配的であると考えられる。*x*=30 の母相は XRD の結果から主に Ti_3Al (α_2 相) で構成されており、γ/α_2 ラメラ組織がほとんど観察されない。このような組織では押し込み変形時に母相の塑性変形

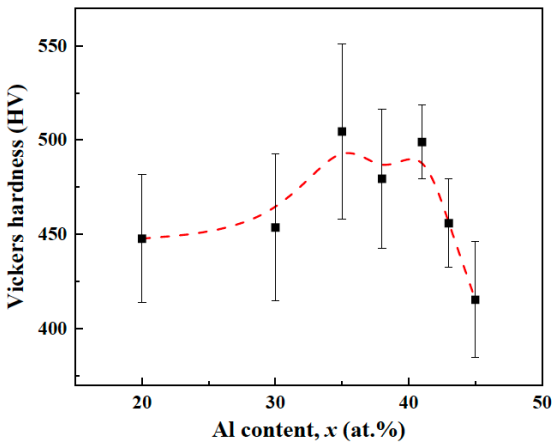


図 8 Ti–*x*Al–4.7C(*x*=30,35,38,41,43,45) (at.%)合金のビッカース硬さ

が進行しやすく、硬さが低下したと考えられる。

また、図 9 に Ti–45Al–*y*C (*y*=0.0, 2.35, 4.7) (at.%)の各組成におけるビッカース硬さ試験の結果を示す。C 添加量の増加に伴い硬さは増加する傾向を示した。特に MAX 相の晶出量が多い組成ほど高い硬さを示しており、C 添加量と硬さには正の相関が示唆される。一方で、各組成における測定値には比較的大きなばらつきが見られた。ビッカース硬さは局所的な組織に強く依存するため MAX 相および母相の分布の多少の不均一性に起因して測定値に大きなばらつきが生じたと考えられる。

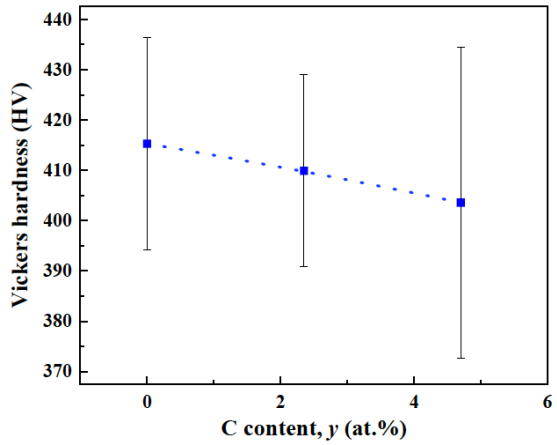


図 9　Ti–*x*Al–4.7C(*x*=30,35,38,41,43,45) (at.%)合金のビッカース硬さ

3. 4 室温圧縮試験の組成依存性

図 10 に Ti–*x*Al–4.7C (*x*=30, 35, 38, 41, 43, 45) (at.%)の各組成における室温圧縮試験の結果を示す。Al 含有量の増加に伴い、応力–ひずみ挙動は大きく変化した。Al 含有量 30(at.%) の組成では本研究で検討した全組成の中で最も高い強度および延性を示した。この組成では XRD の結果より母相が主に Ti_3Al（α_2 相）で構成されており、TiC および Ti_3AlC 晶出物の量は 35, 38 (at.%) Al の組成と大きな差は認められなかった。したがって 30 (at.%) Al における優れた力学特性は晶出物量の違いによるものではなく、α_2 母相が有する高い均一変形能 [29]に起因すると考えられる。α_2 相は γ–TiAl 相と比較して転位運動の自由度が高く、硬質な炭化物相が分散して存在していても応力集中を緩和しながら塑性変形が進行可能である。

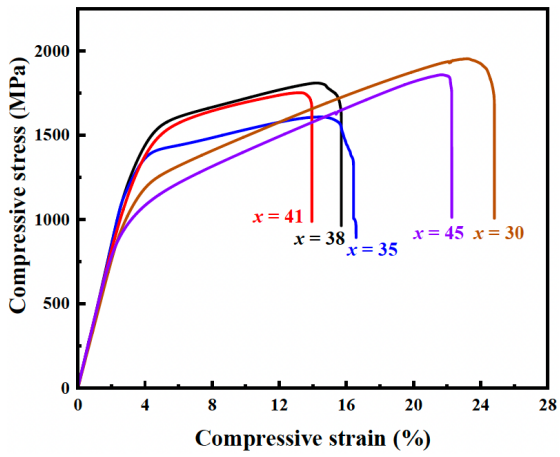


図 10　室温における Ti–*x*Al–4.7C(*x*=30,35,38,41,43,45) (at.%)合金の圧縮応力—圧縮ひずみ曲線

一方、35, 38 (at.%) Al の組成では耐力および圧縮強度が大きく向上したものの、塑性変形量は著しく低下し、脆性的な破壊挙動を示した。これらの組成では母相が γ–TiAl 単相であり、TiC および Ti_3AlC が粒状晶出物として分散していた。γ–TiAl 相は $L1_0$ 規則構造を有し、室温において有効なすべり系が限られているため、母相自体の塑性変形能が低い。そこに硬質な炭化物相が存在することで応力集中が顕著となり、耐力は向上する一方で、早期破壊に至ったと考えられる。41 (at.%) Al の組成においても 35 および 38 (at.%) Al 組成と類似した室温圧縮挙動であった。本組成では母相にラメラ組織が形成しており、晶出物として粒状の Ti_3AlC とロッド状の Ti_2AlC（MAX 相）の両方が存在していた。ラメラ組織は高温特性の向上に寄与することが知られているが [30]、室温においては界面が集中応力源 [31]となりやすい。さらに硬質な炭化物相及び MAX 相が共存したことにより、母相の塑性変形能が十分に発現せず、35 および 38 (at.%) Al の組成と同様の脆性的挙動を示した。

これに対して、43, 45 (at.%) Al の組成では塑性変形量の回復が認められ、延性の向上が見られた。しかしながら、強度および耐力はいずれも 30 (at.%) Al の組成を下回る結果となった。これらの組成では γ–TiAl 単相領域の増加に加え、晶出物として主にロッド状の Ti_2AlC が観察された。Ti_2AlC は層状構造を有するため、TiC や Ti_3AlC と比較して塑性変形しやすい。このため、応力集中は緩和され塑性変形量は増加した一方で、晶出物による分散効果は限定的となり、強度および耐力の顕著な向上には至らなかった。

図 11 に Ti–45Al–*y*C (*y*=0.0, 2.35, 4.7)(at.%)の各組成における室温圧縮試験の結果を示す。C 添加量の増加に伴い、応力–ひずみ挙動は大きく変化し、C 添加量 2.35 (at.%) の組成では最も高い強度および延性を示した。2.35C で高い強度および延性を示した理由として、MAX 相面積分率が

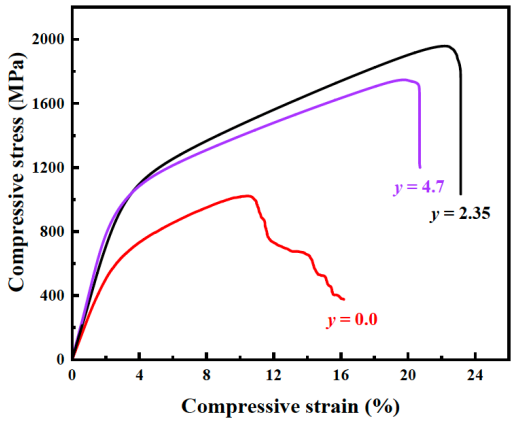


図 11　室温における Ti–45Al–*y*C (*y*=0,2.35,4.7) (at.%)合金の圧縮応力—圧縮ひずみ曲線

低いものの、それぞれが孤立分散した状態で存在していたことから、母相の TiAl および TiAl/Ti_3Al の変形挙動を大きく阻害することなく、負荷分担や転位運動の抑制に寄与したと考えられる。また、MAX 相の晶出量の少なさから、応力集中が生じにくく高い強度と延性の両立が達成されたと考えられる。したがって、MAX 相の晶出量が適正に制御された組織において最も優れた機械的特性が得られると考えられる。

以上の結果から、変形中に加工硬化が生じているが、これが MAX 相のキンク変形塑性によるものかどうかについては、変形過程の組織変化を EBSD 法により調べ、方位回転角の分布を評価する必要があり、現在解析を進めている。

４．総　括

本章では、Ti–*x*Al–*y*C (*x*=30, 35, 38, 41, 43, 45, *y*=0, 2.35, 4.7) (at.%) における各組成の構成相、晶出物、微細組織および機械的特性について調査した。Al 含有量の増加に伴い、*x*=41-45 (at.%) の組成において母相中にラメラ組織の形成が観察された。また、晶出物の形態は Al 含有量によって変化し、*x*=30-38 (at.%) では粒状、*x*=41 (at.%) では粒状およびロッド状、*x*=43 および 45 (at.%) ではほとんどがロッド状の晶出物であった。TEM 観察における制限視野回折の結果より、ロッド状の晶出物は Ti_2AlC（MAX 相）であることが確認できた。以上より、本研究で目的とした金属間化合物母相中への MAX 相の晶出が観察された組成範囲は Ti–(41-45)Al–4.7C (at.%) である。

一方、C 含有量の増加に伴い、晶出物の種類に変化は見られなかったが、晶出量は増加する傾向を示した。したがって C 含有量は晶出物の種類や母相組織に大きな影響を及ぼさず、主として晶出量を制御する因子であることが明らかとなった。

マイクロビッカース硬さ試験の結果、TiC および Ti_3AlC を多く含む組成において高い硬さである傾向を示した。一方で、母相中の γ–TiAl の体積分率が増加し、かつ MAX 相を含む組成では軟化傾向を示し、MAX 相晶出量が増加するのに伴いその傾向は顕著となった。これは TiC が強い Ti–C 結合を有する硬質相であるのに対し、MAX 相は層状構造に起因して塑性変形に追従しやすく、硬さ向上への寄与が限定的であるためであると考えられる。

室温圧縮試験の結果、Al 含有量の違いによって応力–ひずみ挙動は大きく変化した。30(at.%) Al の組成では最も高い圧縮強度および延性を示し、優れた強度–延性バランスを有していた。一方、35, 38 および 41 (at.%) Al の組成では耐力及び圧縮強度が向上したものの塑性変形量は低下し、脆性的な破壊挙動を示した。さらに、Al 含有量が増加した 43 および 45 (at.%) Al の組成では、塑性変形量の回復が見られたが、強度および耐力は 30(at.%) Al の組成を下回る結果となった。これらの結果から、室温圧縮特性は晶出物のみならず、母相の結晶構造および晶出物の変形挙動に強く依存することが示唆された。

謝　辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成を受けて実施しました。本研究の実施については、熊本大学軽金属材料研究拠点 先進チタン国際研究センターの白石貴久 准教授、熊本大学大学院の修了生である坂本青音氏、熊本大学大学院博士前期課程の村上明陽氏との共同研究で得られた実験結果と研究成果を使用させて頂きました。

参考文献

1） P. Janschek, et al.: Mater. Today, **2S** (2015) S92-S97.
2） H. Z. Niu, et al.: intermetallics, **31** (2012) 225–231.
3） M. Fang, et al.; Crystalsm, **15** (2025) 726
4） M. Perrut, et al.: C. R. Physique, **19** (2018) 657-671.
5） Y. Yamazaki, et al.: MATEC Web Conf, **321** (2020) 11055.
6） 小柳禎彦, 電気製鋼, **88** (2017) 77-84.
7） 辻本得藏, 電気製鋼, **57** (1986) 327-332.
8） R. Rmaseshan, et al.: Intermetallics, **7** (1999) 571-577.
9） L. Haußmann, et al.: Metals, **12** (2020) 752.
10） Wei, Y.-Z. et al: J. Mater. Res. Thchnol., **38** (2025) 651-673.
11） C. Liu, et al.: Metals, **8** (2018) 163.
12） Y. Yang, et al.: Metals, **14** (2024) 533.
13） H. Akio, et al: Mater. Sci. Eng. A, **239-340** (1997) 46-54.
14） S. Zheng, et al.: IOP Conf. Ser.: Eaeth Environ. Sci., **714** (2021) 032005.
15） K. Sato, et al.: J. Soc. Powder Technol., Japan **51** (2014) 163-168.
16） Y. Wang, et al.: J. Mater. Res. Technol., **28** (2024) 1667-1678.
17） P. Liu, et al.: Compos. B, **273** (2024) 111259.
18） P. Liu, et al.: J. Mater. Sci. Technol., **159** (2023) 21-32.
19） A. Ai, et al.: Met. Mater. Int., **21** (2015) 179-184.
20） N.V. Tzenov, et al.; J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 825–832.
21） J. Han, et al.: Hwang, D. Lee, S. Park, J. Eur. Ceram. Soc., **28** (2008) 979–988.
22） J.F. Zhu, et al.: Ceram. Int., **38** (2012) 5475–5479.
23） J.X. Chen, et al.: Scripta Mater., **50** (2004) 897–901.
24） W. Zhou, et al.: J. Mater. Sci., **40** (2005) 3559–3560.
25） Y. Zou, et al.: Scripta Mater., **55** (2006) 767–770.
26） G. Liu, et al.: Mater. Lett., **61** (2007) 779–784.
27） Z. Ge, et al.: J. Eur. Ceram. Soc., **23** (2003) 567–574.
28） J.F. Zhu, et al.: J. Adv. Powder Technol., **21** (2010) 578–581.
29） Y. W. Kim, et al.: JOM, **46** (1994) 30-39.
30） L. Cheng, et al.: Mater. Sci. Eng. A, **852** (2022) 143695.
31） S. Wang, et al.: Mater., **9** (2019) 1101.