

# $(\alpha_2 + \gamma)$ 2相型TiAlの加工熱処理組織に及ぼす Al量と加工温度の影響

細見 政功\*・前田 尚志\*・岡田 稔\*

Effects of Al-content and Isothermal Hot-working Temperature on Microstructures  
of Thermomechanically Processed  $(\alpha_2 + \gamma)$ -type TiAl Alloys

Masanori Hosomi, Takashi Maeda and Minoru Okada

**Synopsis :** Microstructures of thermomechanically processed Ti-40~50at%Al alloys have been studied with respect to the effect of Al-content and isothermal hot-working temperature. Thermomechanical processing of the alloys have been found to result in five different types of microstructures depending on Al-content and hot-working temperature. The regions corresponding to the five different microstructure types have been depicted in the Ti-Al binary system. Characteristics of each type of microstructure and factor determining the boundaries between the regions have been discussed on the basis of the results of optical and transmission electron microscopic observations.

**Key words :** intermetallic compound; titanium aluminides; TiAl;  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ; thermomechanical treatment; microstructure control; hot-working; recrystallization.

## 1. 緒言

近年、軽量耐熱材料として金属間化合物TiAlが注目されている<sup>1)2)</sup>。しかし、いまだ常温延性が十分でなく、また成形性、例えば熱間加工性等が良くないため実用化されるには至っていない。現在、実用化研究が進行しつつある素材は、Ti-40~50at%Alの範囲にある組成を持っているため、凝固後hcp構造を有する $\alpha$ 固溶体単相領域を経て最終的に主相であるTiAl( $\gamma$ : L1<sub>0</sub>型構造)相と第2相である $\text{Ti}_3\text{Al}$ ( $\alpha_2$ : DO<sub>19</sub>型構造)相とからなる層状組織(ラメラ組織)を示すに至る<sup>3)</sup>。しかしこのような凝固ラメラ組織は高靱性ではあるが常温延性に乏しく、合金元素としてV<sup>4)5)</sup>、Cr<sup>6)</sup>、Mn<sup>7)8)</sup>、Mo<sup>9)</sup>等の添加、あるいは加工熱処理による組織制御<sup>10)~16)</sup>によって常温延性の改良が試みられ、現在ラメラ粒と等軸 $\gamma$ 粒からなる微細な2相組織を実現することによって2~3%の常温延性が実現されている<sup>17)</sup>。しかし、この場合、靱性と高温強度に問題があり、いまやバランスのとれた機械的特性を備えたTiAlを得るには、凝固ラメラ組織よりはるかに微細なラメラ粒からなる組織を実現することが望ましいと考えられるに至っている<sup>17)</sup>。このように、2相組織を有するTiAlの機械的特性はその組織に敏感に依存するため、今後さらにTiAlの機械的特性を改良するには、素材の組成、加工温度、加工度、加工後の冷却速度等の条件と組織の相関を状態図との関連において正しく把握することが不可欠である。

本研究はこのような観点に立ち、Ti-40~50at%Al組成の

素材について、化学組成、加工温度、冷却速度と生成組織の関連を明らかにする事を目的に実施されたものである。

## 2. 実験方法

純度99.7%、酸素濃度380ppmのスポンジチタンと純度99.99%のアルミニウム小片を、アルゴンガス雰囲気アーク溶解炉により、水冷銅モールド上で表裏2回溶解し、直径45mm、厚さ約15mmの円盤上のボタンインゴットを作製した。このボタンインゴットを2個あわせて同様の溶解を表裏2度繰り返し、長さ75mm、幅40mm、厚さ12mmのインゴットを溶製した。その後、真空雰囲気中で1473K、86.4ksの均質化処理を行い、油焼入を実施した。また、加工前組織の影響を調査するため、一部の試片については均質化処理を施さず試験に供した。素材の化学組成は、 $(\alpha_2 + \gamma)$ 領域内にあるTi-41.1, 43.1, 44.4, 45.3, 47.3, 48.4at%Al、酸素濃度は約800ppm.wt%であった。これら6成分について実験を実施した。

$\alpha/\alpha + \gamma$ 相境界を明らかにするため、Ti-41.1, 44.4, 45.3, 48.4at%Alについて高速示差熱天秤を用いて示差熱分析を行った。試験片サイズは直径8mm、長さ6mm、試験片をタンタル薄膜で包み、アルゴン雰囲気中で分析した。昇温、冷却速度は共に毎分10Kであった。

加工熱処理は、直径8mm、長さ12mmの試験片を用いて、熱間加工再現試験装置により実施した。加工モードは圧縮、

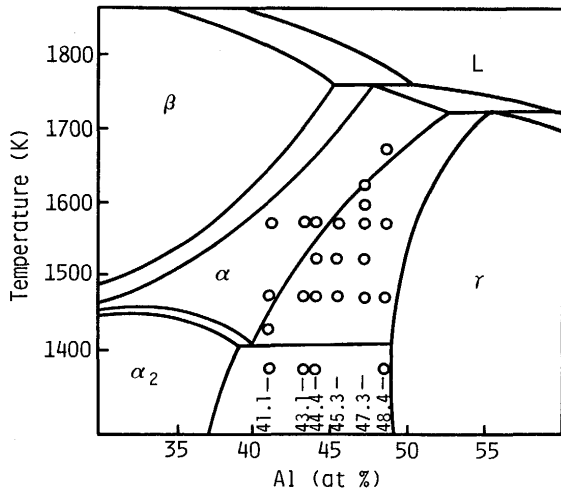


Fig. 1. Alloy compositions and hot-working temperatures projected on the Ti-Al binary phase diagram<sup>18)~20)</sup>.

雰囲気は真空である。加工温度に至るまでの昇温速度、加工温度における保持時間を、それぞれ10K/s, 0.6ks, 垂速度、加工度(圧下率)をそれぞれ $1 \times 10^{-3}$ /s, 60%とした。加工後の冷却速度は、ガス冷却(50K/s)あるいは制御冷却(0.1~1.0K/s)を採用することにより調整した。採用した加工温度と素材の組成をFig. 1に示す。加工熱処理後、試験片の切断、研磨(エメリー紙, バフ), 腐食(3%HF+10% HNO<sub>3</sub>+87%H<sub>2</sub>Oによるエッチング)を経て、光学顕微鏡およびSEMにより生成組織を観察した。また、加工熱処理後の構成相をX線回折により同定した。さらに、組織の微細構造を検討するため、透過型電子顕微鏡により組織を観察した。8%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 92%CH<sub>3</sub>OH溶液を233Kに冷却, 電圧17Vの条件下で電解研磨(ツインジェット法)により試料薄片を作製し、観察に供した。

3. 実験結果

3・1  $\alpha/\alpha+\gamma$ 相境界

Ti-Al系の場合は特に酸素などの不純物元素による影響を受け、相境界が微妙に変化している可能性がある。そこで4種類の合金について、示差熱天秤を用いて $\alpha/\alpha+\gamma$ 相境界温度を測定した。加熱および冷却時の発熱あるいは吸熱反応から求めた $\alpha/\alpha+\gamma$ 相境界をFig. 2に示す。示差熱分析による結果は、McCulloughら<sup>18)</sup>の相境界線よりわずかに低温側にずれている。むしろHuangら<sup>19)</sup>が求めた境界線およびFig. 1に示したKimら<sup>20)</sup>が用いている境界線とよく一致する。したがって、Fig. 1の状態図に基づいて検討可能なことが確認された。

3・2 加工前のミクロ組織

各成分について、ボタンアーク溶解後および均質化処理した試片のミクロ組織をFig. 3に示す。Ti-43.1~48.4

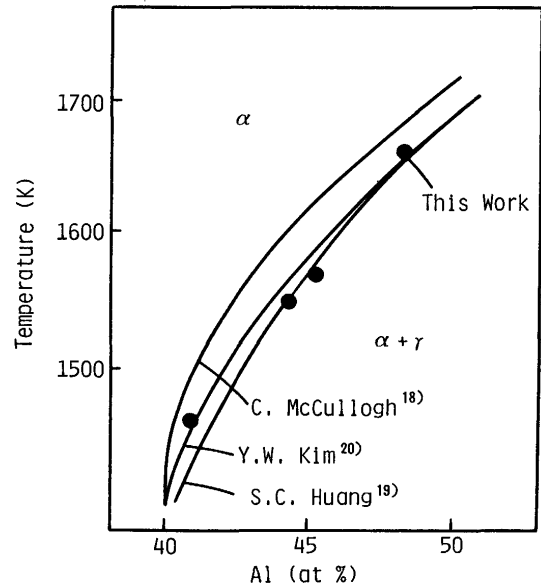


Fig. 2.  $\alpha/(\alpha+\gamma)$  phase boundaries by this work(●) and previous investigations<sup>18)~20)</sup>.

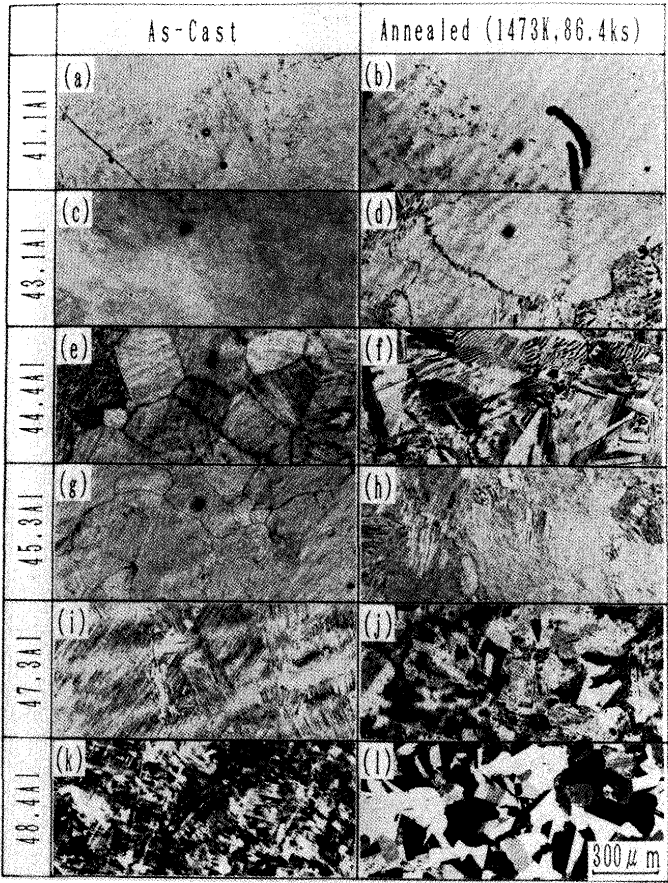


Fig. 3. Microstructures of as-cast ingots and those heat treated at 1473K for 86.4ks.

at%AlのAs Cast状態では、Fig. 3 (c), (e), (g), (i), (k)に示すように $\alpha_2+\gamma$ 型2相組織TiAlに特有のラメラ組織が認められる。As Cast状態のTi-41.1at%Al材については、X線回折により $\alpha_2$ 相単相であることを確認した。ただ、As Cast

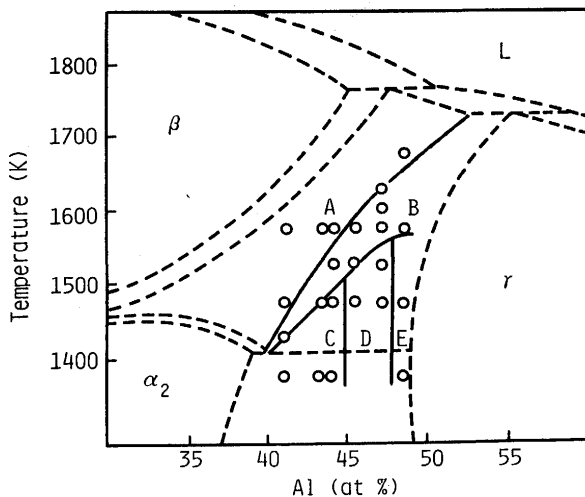


Fig. 4. Classification of microstructures after thermo-mechanical treatments with the cooling rate of 0.1K/s.

- A: Fully lamellar structure consisting of coarse lamellar grains.  
 B: Structure consisting of equi-axed lamellar grains or equi-axed  $\gamma$  and lamellar grains.  
 C: Deformed lamellar structure.  
 D: Mixed structure of C and E.  
 E: Equi-axed  $\gamma$  grains structure.

状態のボタンインゴットでは組成、組織共に不均一であると考えられるため、Ti-Al系状態図上で相平衡関係が明確な温度領域の温度(具体的には1473K)を選び、前章で述べた均質化処理を行った。

均質化処理後Ti-41.1at%Al材はFig. 3 (b)から明らかにようにAs Cast状態(Fig. 3 (a))と同じ单相組織を示し、X線回折、透過型電子顕微鏡観察結果により $\alpha_2$ 相であることを確認した。Ti-43.1~45.3at%Al均質化処理材は、 $\alpha_2$ 相と $\gamma$ 相の2相組織であり(Fig. 3 (d), (f), (h)), ボタンアーク溶解後のラメラ組織に対してラメラ間隔成長が進行している。Ti-47.3at%Al均質化処理材では一部ラメラ組織から等軸組織へと変化しており(Fig. 3 (j)), Ti-48.4at%Al材では全域にわたり等軸組織に変化していることがわかる(Fig. 3 (l))。

### 3・3 加工熱処理条件と生成組織との関係

#### 3・3・1 生成組織の区分

前述の加工条件で加工後、0.1K/sの速さで室温まで冷却したとき、Fig. 4に示すA, B, C, D, Eの5領域に対応

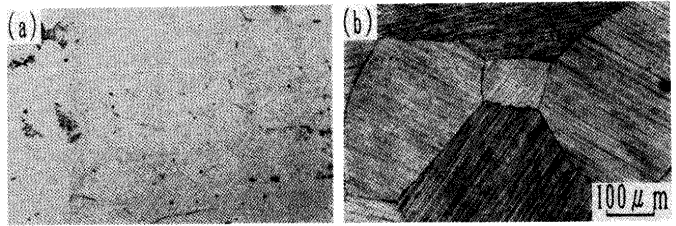


Fig. 5. Microstructures of Ti-41.1at%Al deformed at 1473K and cooled at (a)50K/s and (b)0.1 K/s.

する5種類の組織形態が得られることが明らかになった。すなわち、 $\alpha$ 单相域である領域Aでは、状態図からも推測されるように、加工後冷却すればラメラ組織に変化する。領域Bでは、凝固ラメラ組織の再結晶により高温で新たに生成した $\alpha$ 粒が冷却中にラメラ組織へと変化する。領域C, D, Eでは、高温で生成した $\alpha$ 粒に起因するラメラ組織は生成しない。すなわち、領域C(<44.4at%Al)では加工前のラメラが加工により押し延ばされたラメラ組織、領域E(>48.4 at%Al)では再結晶により等軸化した組織、領域Dでは領域CとEとの混合組織が得られる。

#### 3・3・2 各領域における生成組織

次に、各領域の組織形態とその成因について、各領域の典型的な組成の合金を取り上げ説明する。

##### (1) 領域A

Ti-41.1at%Alを $\alpha$ 单相域である領域A内(1473K)で加工し、50K/sのガス冷却および0.1K/sの制御冷却により冷却したときの組織をそれぞれFig. 5 (a), (b)に示す。加工後ガス冷却すれば、 $\gamma$ 相の析出が抑えられ $\alpha$ 单相の組織が得られる。この組織が $\alpha$ 相が規則化した $\alpha_2$ 单相であることはX線回折により確認している。以上のことより、1473Kでは $\alpha$ 单相であることは明白である。したがって、より低冷却速度の0.1K/sで冷却することによって $\gamma$ 相の析出が起こりラメラ組織に変化する。同様の組織がTi-41.1, 43.1, 44.4at%Alを1573Kで加工したときにも得られている。

##### (2) 領域B

Ti-47.3at%Alを領域B内(1573K)で加工し、ガス冷却した時の組織をFig. 6 (a)に示す。凝固ラメラ組織の再結晶によって生じる等軸 $\gamma$ 粒とラメラ粒からなる混合組織となっている。凝固ラメラ組織の再結晶によって生じるこの



Fig. 6. Microstructures of Ti-47.3at%Al deformed in the  $\alpha+\gamma$  phase field, (a)1573K, (b)1598K and (c)1623K, and cooled at 50K/s.



Fig. 7. Microstructures of (a)Ti-44.4at%Al, (b)Ti-47.3at%Al and (c)Ti-48.4at%Al deformed at 1473K and cooled at 0.1K/s.

組織の場合、50K/sの冷却速度でさえ $\alpha$ 相中から $\gamma$ 相の析出を抑えることができず、再結晶 $\alpha$ 粒は全てラメラ組織に変化することを示している。48.4at%Alの1573K加工材においても同様の組織が得られている。Ti-47.3at%Alの場合、加工温度が上昇し、1598K、1623Kと $\alpha$ 単相域に近づくにつれ、存在する $\alpha$ 相の体積比が増加する。そのため、Fig. 6(b) (c)に示すように、冷却後ラメラ粒の体積率が増加することになる。つまり、領域Bは、 $\alpha+\gamma$  2相域内での加工後、 $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma$ の変態が冷却中に起こる領域をあらわしている。したがって、この領域で加工熱処理され生成したラメラ粒は、加工前のラメラ粒とは異なり、新たに変態を経て生じた結晶粒である。

### (3) 領域C～E

Ti-44.4, 47.3, 48.4at%Alを1473Kで加工し、制御冷却(0.1K/s)したときの組織をFig. 7 (a)～(c)に示す。これらの組織は、いずれも加工後冷却中の変態により生成するラメラ組織を持たないという点で領域Bと異なっている。領域Cは、Ti-44.4at%Alの場合のように、加工前のラメラ組織のまま変形され (Fig. 7 (a))、光学顕微鏡的には新たな再結晶粒の形成が認められない領域である。加工前のラメラ粒の体積比が減少し、加工後、再結晶等軸化する部分が存在するTi-47.3at%Alに代表される領域が領域D、加工後、完全に再結晶等軸化し、主として $\gamma$ 相からなるTi-48.4at%

Alに代表される領域が、領域Eである。Ti-47.3, 48.4at%Alの均質化処理を施さない試料についても加工後の組織を観察したが、均質化処理材と同様の組織が得られた。Fig. 3に示す程度の均質化処理による組織変化では、加工前の組織によって、加工後の組織が大きく変化することはないと考えられる。

### 3・3・3 生成組織境界温度に及ぼす冷却速度の影響

Fig. 8 (a)はTi-45.3at%Alを1523Kで加工後、50K/sで冷却したときのミクロ組織、Fig. 8 (b)～(d)は、冷却速度を1.0, 0.75, 0.5K/sと減少させたときの組織である。冷却速度の減少と共にラメラ粒の体積率が増加し、同時にラメラ粒の結晶粒径も増大していることがわかる。したがって、ラメラ粒の体積率を制御すると共にラメラ粒の粒成長を抑制するためにも冷却速度の制御が必要である。

## 4. 考察

まず、 $\alpha+\gamma$ 域内の加工による組織の形成過程について、本研究で得られた結果をもとに簡単に考察する。Fig. 9は、 $\alpha+\gamma$ 域の1473K、すなわち領域Cで加工し、ガス冷却した44.4at%Al材についてSEM観察により得られた組織を示している。光学顕微鏡では明らかでなかったラメラ粒内の微細組織構造が観察される。Fig. 9から加工後も、全体としてラメラ形態を有しているが、結晶粒界近傍でラメラ組織の乱れていることがわかる。粒内のラメラ構造を保っている領域、粒界近くのラメラ構造に乱れが生じている領域での透過型電子顕微鏡による明視野像をFig. 10に示す。加工後ラメラ構造が保たれている部分 (Fig. 10(a))にはラメラ内にサブグレインのような竹櫛状の組織が認められ、ラメラ構造

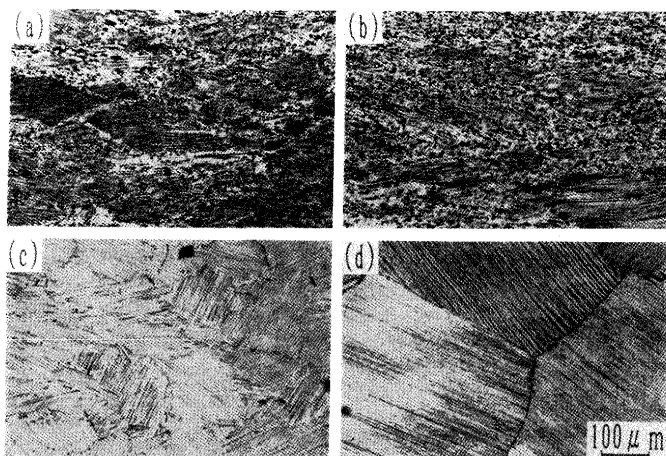


Fig. 8. Microstructures of Ti-45.3at%Al deformed at 1523K and cooled at (a)50K/s, (b)1.0K/s, (c)0.75K/s and (d)0.5K/s.



Fig. 9. SEM image of Ti-44.4at%Al deformed at 1473K and cooled at 50K/s.

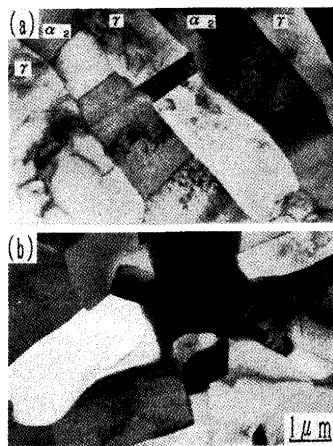


Fig. 10. TEM bright field images of Ti-44.4at%Al deformed at 1473K and cooled at 50K/s (a) lamellar-type structure region and (b) recrystallized region.

が崩壊している部分 (Fig.10(b)) には、明らかに再結晶粒と思われる結晶粒が認められる。ラメラ構造を保持している領域の個々の竹櫛状の粒に対する電子線回折パターンを比較したところ、TiAlの結晶構造が正方晶であることを無視して、f.c.c. 構造と同様に扱う限り、結晶方位にほとんど変化が認められないことが明らかになった。一方、粒界近傍でラメラ構造に乱れが生じている部分の結晶粒についても電子線回折パターンを比較したところ、各結晶粒の方位はほぼランダムであった。このことから、粒界近傍では、粒内に比べ激しい変形を受け、いわゆる新しい結晶粒の形成とその成長による再結晶が起こることがわかる。一方、粒内ではラメラ組織を保存するような機構による再結晶のメカニズムが働いていることが想像される。すなわち、ラメラ組織の変形とその後の再結晶挙動はひとつの結晶粒を取り上げても極めて不均一に起こり得ることを示唆している。

(α<sub>2</sub>+γ) 2 相組織TiAlの単結晶 (PST結晶) を用いた変形と再結晶の研究によれば<sup>21) 22)</sup>, α<sub>2</sub>/γ相境界に平行にせん断変形が進行するとき、変形量がある一定量以下の場合、ラメラ形態を保存したまま再結晶が起こると報告されている<sup>22)</sup>。このとき、ラメラ組織を構成するTiAl相内では主として規則格子ドメイン<sup>23)</sup>の成長によって加工エネルギーが解放される<sup>22)</sup>が、Fig.10(a)の竹櫛状組織はこのようなドメインである可能性もある。領域Cの組織が、主としてこのようなラメラ組織を保存したまま加工エネルギーを解放した組織であると考えれば、このような組織を生むメカニズムに対する組成、加工温度、加工度、加工の均一性、冷却速度の効果が、領域C, D, Eの境界に大きな影響を及ぼすはずである。

次に、冷却速度の影響について考察する。TiAlにおける(α<sub>2</sub>+γ) 2 相組織を、加工熱処理によって制御するためには、加工温度と共に加工後の冷却速度が特に重要であることを結果に示した。すでに報告したTi-40at%Al<sup>24)</sup> および

本研究におけるTi-41.1at%Alの場合 (Fig. 5 (a) (b)) に明らかなように、低Al含有率の合金では、α相中へのγ相の析出速度が小さく、(α<sub>2</sub>+γ) 組織を得るためには加工後の冷却速度、特に低冷却速度域における冷却速度の制御が必要である。一方、領域Bに入れば、加工後新たにα相の再結晶粒が形成され、冷却中にラメラ粒に変態するが、この場合、ラメラ粒の体積率と結晶粒径が冷却速度に大きく依存する。事実、Fig. 8 (a)の組織はD領域のそれに近く、Fig. 4のB/C, D, E境界は冷却速度に依存することがわかる。このように、(α<sub>2</sub>+γ) 2 相組織は必ずしも加工直後に完成されるわけではなく、冷却中にも組織形成が進行していることがわかる。したがって、(α<sub>2</sub>+γ) 2 相組織を完全に制御するためには、加工後室温に至る温度履歴の影響とそれに伴う変態の動力学的知見をさらに蓄積することが必要である。

本研究では、加工温度に至るまでの昇温速度、加工までの保持時間、歪速度、加工度を統一して実験した。これらの条件が変化すれば結果として求めた各領域の境界線が移動すると考えられる。例えば今回の実験では、加工度を60%に固定したが、加工度を上昇させることによりランダム方位の結晶粒を生じる再結晶の起こる割合が増加し、Fig. 4中領域CとDの境界線は低Al濃度側へ移動すると予想される。同様の理由により、領域DとEとの境界線も加工度の上昇と共に低Al濃度側へ移動すると考えられる。同一領域B内でも領域C, D, Eに対応する化学成分範囲では互いの再結晶挙動は明らかに異なる。しかしその境界については現在のところ明らかではない。今後詳細な検討が必要である。

## 5. 結論

Ti-40~50at%Alについて、化学組成および加工温度と生成組織との関係について実験検討した結果、次のことが判明した。

(1) Ti-40~50at%Al合金をαおよび(α+γ)域内の種々の温度、一定の加工条件(加工度:60%, 歪速度:1×10<sup>-3</sup>/s)で加工熱処理すれば、5種類の異なった組織形態が得られ、これらの組織形態に対応する領域をTi-Al 2 元系状態図に示すことができる。

(2) 上記の組織領域の境界は、加工温度におけるラメラ組織の安定性、およびγ相が再結晶により等軸化する温度に関連しており、加工後の冷却速度が変われば変動する。なお、ラメラ組織は低Al側が安定である。

終わりにあたり、実験を進めるに際しご助言をいただき、さらに論文をまとめる際にもご討論いただいた京都大学工学部山口正治教授に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 山口正治: 金属, (1990)7, p.34

- 2) Y. W. Kim and F. H. Froes : Proc. High Temperature Aluminides and Intermetallics, Suppl. The Minerals, Metals and Materials Society, (1990), p.465
- 3) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi : Progress in Materials Science, **34** (1990), p.1
- 4) T. Kawabata, M. Tadano and O. Izumi : Scripta Metallurgica, **22** (1988), p.1725
- 5) S. C. Huang and E. L. Hall : Acta Metall., **39** (1991), p.1053
- 6) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 中野 理, 辻本得蔵, 鈴木朝夫 : 日本金属学会誌, **52** (1988), p.1159
- 7) S. C. Huang, D. W. McKee, D. S. Shih and J. C. Chesnutt : Proc. Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds, Suppl. The Japan Institute of Metals, (1991), p.363
- 8) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫 : 日本金属学会誌, **54** (1990), p.539
- 9) T. Maeda, H. Anada, M. Okada and Y. Shida : Proc. Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds, Suppl. The Japan Institute of Metals, (1991), p.463
- 10) 信木 稔, 高橋順次, 辻本得蔵 : 日本金属学会誌, **53** (1989), p.809
- 11) D. S. Shih and G. K. Scarr : Proc. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Suppl. Material Research Society, (1990), p.727
- 12) S. Mitao, Y. Kohsaka and C. Ouchi : Proc. Thermec '88, (1988), p.620
- 13) Y. W. Kim : Proc. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Suppl. Material Research Society, (1990), p.777
- 14) D. S. Shih, S. C. Huang, G. K. Scarr, H. Jang and J. C. Chesnutt : Proc. Microstructure/Property Relationship in Ti and Ti-Aluminides, Suppl. The Minerals, Metals & Materials Society, (1990), p.135
- 15) T. Maeda, M. Okada and Y. Shida : Proc. Mechanical Behaviour of Materials VI, Suppl. The Society of Materials Science Japan, (1991), p.199
- 16) S. C. Huang and E. L. Hall : Metall. Trans. A, **22A** (1991), p.427
- 17) Y. W. Kim : J. O. M., (1991) August, p.40
- 18) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian : Acta Metall., **37** (1989), p.1321
- 19) S. C. Huang and P. A. Siemers : Metall. Trans. A, **20A** (1989), p.1899
- 20) Y. W. Kim : J. O. M., (1989) July, p.24
- 21) T. Fujiwara, A. Nakamura, M. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai and M. Yamaguchi : Phil. Mag. A, **61** (1990), p.591
- 22) M. H. Oh, H. Inui, A. Nakamura and M. Yamaguchi : Acta Metall., **40** (1992), p.167
- 23) H. Inui, A. Nakamura, M. H. Oh and M. Yamaguchi : Ultramicroscopy, **39** (1991), p.268
- 24) 前田尚志, 細見政功 : 日本金属学会誌, **56** (1992), p.1118