

微小重力下における TiAl 系金属間化合物の組織制御とその機械的性質 (INTERMETALLICS)

代表研究者： 佐藤 彰*¹

共同研究者： 竹山雅夫*²

*1 金属材料技術研究所 組織制御研究部、*2 東京工業大学 工学部

Microstructure evolution of the alloys based on TiAl with and without TiB₂ particles solidified under microgravity have been investigated. The binary alloy exhibits a columnar grain structure from the outer surface to the center of the specimen, whereas the alloy with TiB₂ particles shows a large equiaxed grain structure. The cavities caused by solidification shrinkage are enclosed in the middle of the specimen solidified under microgravity. The TiB₂ particles are uniformly distributed in the alloy solidified under microgravity whereas they are segregated at the bottom of the specimen under normal gravity. These particles act as nucleation sites of not only the primary phase for liquid/solid phase transformation but also the solid phase precipitation for solid/solid phase transformation. However, the roll of the particles in the nucleation site is sensitive to the size and distribution morphology. These results lead to the conclusion that the microgravity environment is effective in producing uniform microstructure both macroscopically and microscopically.

実験目的・意義

TiAl 金属間化合物は軽量・高比強度な耐熱構造用材料としてその航空機用エンジンや自動車用ターボチャージャーなど厳しい環境下で使用される飛翔体や回転体部品への実用化が期待されている。しかし、この化合物をベースにした材料の機械的性質は組織に強く依存するため、目的に応じた材料特性を発現させるためには組織をいかに制御するかが重要となる^{1)~3)}。ここで、化学量論組成近傍の Ti-Al 2 元系状態図を図 1 に示す。TiAl 化合物 (γ 相) は、Ti-50at.%Al よりも Al 濃度が多い側にその単相領域を有し、その結晶構造は、図 2a に示すように、Al 原子面と Ti 原子面が交互に積み重なった規則的な面心正方晶 (L1₀ 型構造、軸比 $c/a = 1.02$) である。一方、Al 濃度が化学量論組成よりも低い場合には、1400 K 以上の温度では hcp 構造を有する不規則な α -Ti 相と平衡し、それ以下の温度では、図 2b に示すように、 α 相が規則化した DO₁₉ 型構造の Ti₃Al (α_2 相) と平衡する。これまでの研究では γ 単相合金よりも α_2 相を若干含む組成の合金で比較的優れた強度特性を示すことが明らかとなっている。

TiAl 化合物基合金を高温において高強度化する方法には、従来の Ni 基超合金などに用いられている手法と同様、一方向凝固あるいは単結晶化がある。この場合には液相/固相変態を利用してその結晶方位および組織を制御する。化学量論組成よりわずかに Ti-rich 側の組成をもつ合金 (例えば Ti-48at.%Al) を溶製するとその凝固経路は図 1 の波線で示すように冷却中に $\beta \rightarrow \alpha$ 変態および $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が生じる。すなわち、まず bcc 構造をもつ β -Ti 相が液相から晶出し、包晶反応によって α 単相となり、その後冷却中に γ 相が析出して $\alpha + \gamma$ 2 相となるが、さらに温度が下がると α 相の規則化が生じて最終的には $\alpha_2 + \gamma$ 2 相組織と

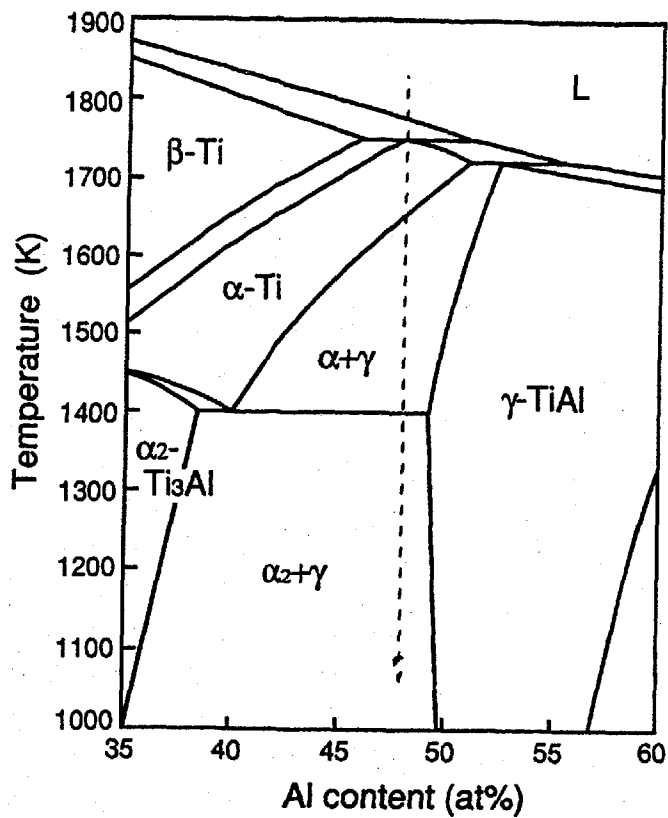


図1 化学量論組成近傍のTi-Al 2元系状態図
(波線は本研究で用いた合金の凝固経路を示す)

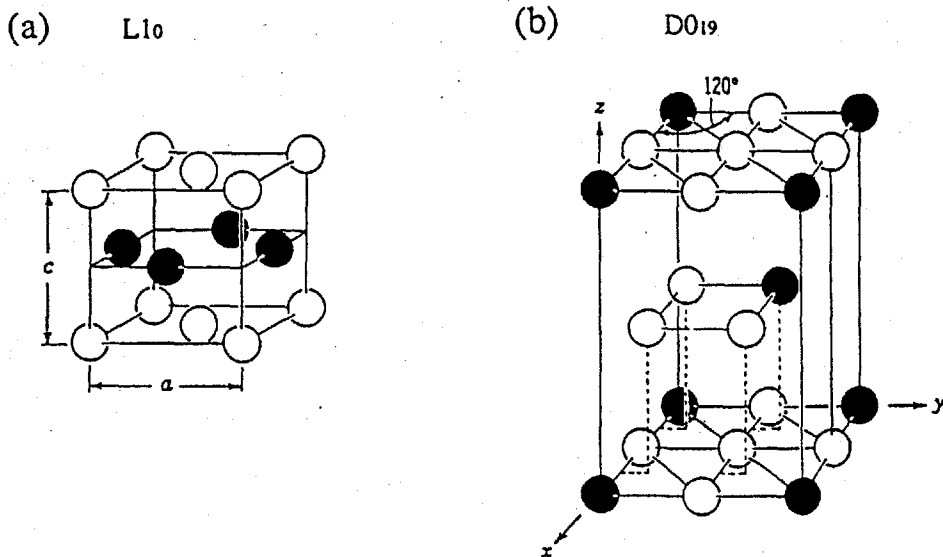


図2 γ -TiAl (a)および α_2 -Ti₃Al (b)化合物相の結晶構造

なる： $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 。このような液相/固相変態や固相/固相変態を利用することが TiAl 化合物基合金の組織制御には非常に重要である^{1), 4)}。

TiAl 基合金をさらに高強度化する方法の一つとして異質物粒子を合金中に分散させる粒子分散強化法がある⁵⁾が、この場合、粒子を均一に分散させることは地上では非常に難しく、特に、溶融・凝固法を用いて一方向凝固させ且つ比重の異なる異質物粒子を材料母相中に均一に分散させることはほとんど不可能に近い。

ところが、無重力環境では、熱対流がほとんど無いこと、また、液相中で比重の異なる物質が分離しにくいことなど、地上とは異なる現象が起きる。したがって、これらの現象を利用して材料を微小重力環境下で溶融・凝固させれば、上述した液相/固相変態および固相/固相変態を通して全く新しい組織が得られ、材料特性の向上に結びつく組織制御技術に発展する可能性がある。

本実験では Ti-rich 側の組成をもつ TiAl 基 2 元合金(密度 3.8 g/cm^3)とこれに TiB_2 セラミック粒子(密度 4.5 g/cm^3)を添加した 2 種類の材料を微小重力環境下および 1G 下で溶融・凝固させ、得られる組織を解析して、(1) 結晶粒形態に及ぼす熱対流の影響、(2) 粒子分散形態に及ぼす重力の影響および (3) 微小重力下での凝固及び相変態に及ぼす分散粒子の役割、という 3 つの現象について検討し、微小重力環境が材料の組織制御をするうえでどのような役割を果たし、また、利用できるか否かについて検討することを目的とする。また、合わせて機械的性質も調べ、組織と特性との関係についても検討する。

実験の方法と試料

供試材は Ti-48at.%Al およびこれに TiB_2 粒子を 5 vol.% 添加した 2 種類である。TiAl 2 元系合金は、プラズマアークによって溶製した合金を回転電極法(PREP 法)を用いて合金粉末とし、この粉末を直径 50 mm、長さ 100 mm のステンレス管に充填して、管内を真空排気して密閉した後、 1200°C 、98 MPa の条件で HIP (Hot Isostatic Press) 処理を行って作製した。この合金粉末の粒径は $150 \mu\text{m}$ 以下である。また、TiAl/ TiB_2 複合材は、同様の手法で作成した TiAl 粉末と粉末粒径約数 μm の TiB_2 粉末を均一に混合した後、同一の HIP 処理を行って作製した。得られた HIP 材から直径 18 mm、長さ 25 mm の試験片を採取した。なお、試験片表面は機械的研磨により鏡面仕上げをした。

これらの試料の溶融・凝固試験は加圧機構を持った高温加圧型加熱炉(LIF)を用いて行った。ここで、TiAl および TiAl/ TiB_2 試料は、図 3 に示すように、それぞれ 2 個づつを内径 18 mm(外径 25 mm)長さ約 170 mm の一体型中密度カルシア(CaO)製のつぼに入れ、各試料は CaO 板で仕切った。このつぼを Ta 製の LIF 用サンプルカートリッジに挿入し、加熱・冷却した。その温度プロファイルは、 γ -TiAl 相および TiB_2 粒子の融点がそれぞれ約 1480°C および 3000°C であることを考慮して、図 4 に示すように、 γ 相のみが溶融し TiB_2 粒子は溶湯中でも安定に存在する温度域となる 1530°C まで室温から $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、2 分間保持後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1430°C まで冷却し、そこで約 10 min 保持後、炉内に He ガスを注入して急冷するように設定した。また、冷却時の凝固収縮を抑制する目的で、試料が半溶融状態($1470 \sim 1490^\circ\text{C}$)から完全に凝固する温度域($1460 \sim 1470^\circ\text{C}$)まで加圧できるように凝固開始から約 7 分間加圧を行った。なお、宇宙実験の場合は約 30 分間炉と宇宙を繋ぐバルブを開けて炉内を排気し、地上対照実験の場合はサンプルカートリッジを縦位置に装填して真空度 10^{-4} torr レベルで排気した後、加熱・冷却を行った。試料の温度の測定には W-Re 熱電対を用いた。

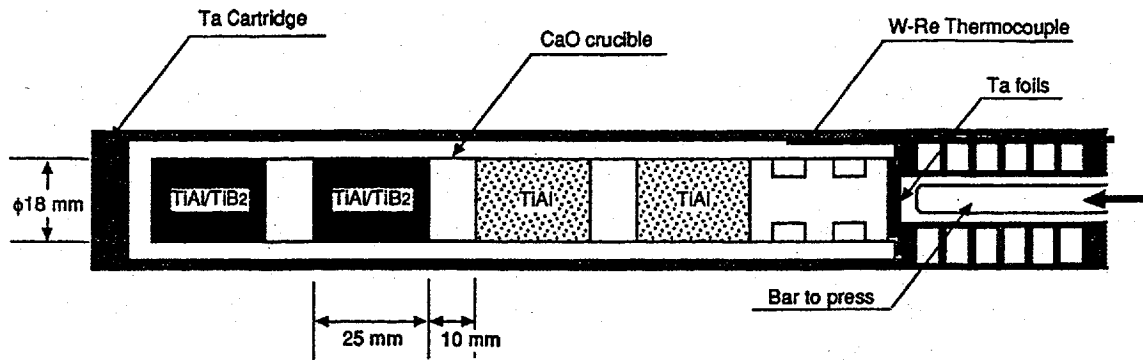


図3 LIFに装填したカートリッジ内の試料の概観

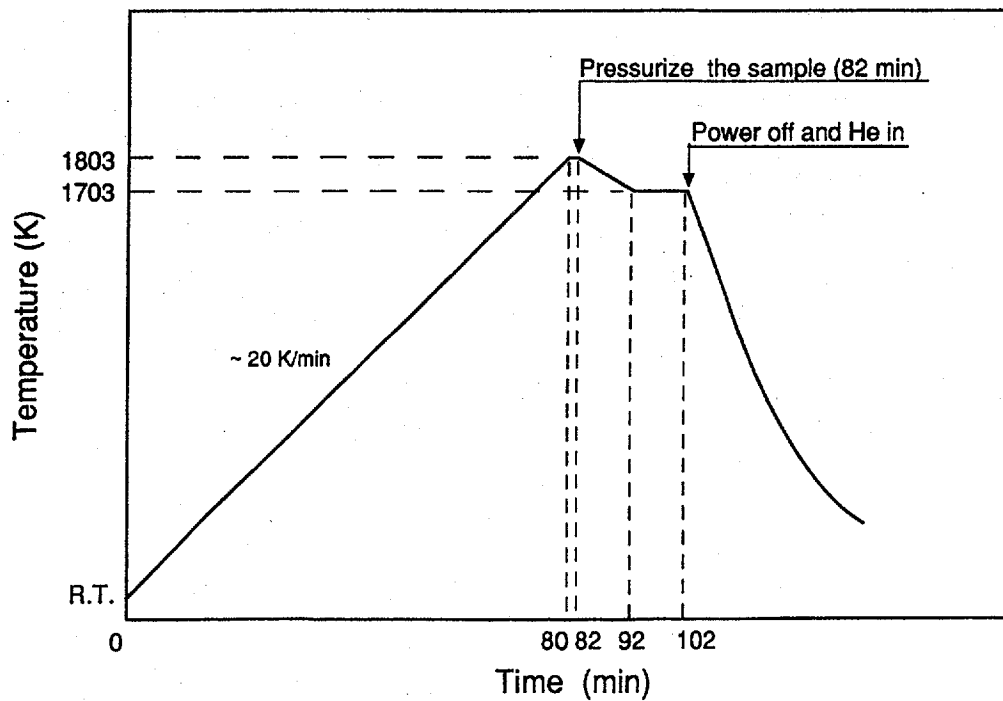


図4 溶融・凝固実験の理想的な温度プロファイル

組織観察は光学顕微鏡を用い、硬さ試験はピッカース硬度計を用いて荷重 10 kgf、保持時間 30 s で行った。

実験結果

温度プロファイル

微小重力下で溶融・凝固試験して得られた TiAl の融点近傍の温度プロファイルを地上実験で得られた結果とともに図 5 に示す。地上実験では図 4 で想定した通り、約 80 分で 1530 °C に達し、その後 10 °C/min で冷却が行われている。ところが、 μ G 下の実験では、地上実験に比べて 1530 °C に達するのが約 5 分間速く、その分試料が溶融状態にある時間が長い。

組織

1) 供試材および 1G 下での溶融凝固組織

供試合金の試験前及び地上実験後の光学顕微鏡組織を図 6 に示す。Ti-48at.%Al 2 元系合金の As-HIPed 材の組織は、a に示すように粒径約 100 μ m の γ 単相粒とその粒内に細かい α_2 相が分散した混相粒からなる組織を呈する。この粒径はほぼ粉末粒径に等しい。TiB₂ を含む複合材の as-HIPed 材の組織も、b に示すように、ほぼ a と同様であるが、TiB₂ 粒子は主に母相の粒界上、すなわち母合金粉末どうしの界面に存在する。これらの試料を 1G 下で溶融・凝固させると、2 元系合金では結晶粒は大きく成長し、各々の粒内は微細な層状(ラメラ)組織を示す(図 6c)。一方、複合材の母相もラメラ組織を示すが、TiB₂ 粒子はラメラ方位のことなる旧 α 粒界およびその粒内ともに認められる。また、TiB₂ 粒子は明らかに試料底部に偏って存在する(図 6d)。

2) μ G 下で溶融凝固した試料のマクロ組織

図 7 に μ G 実験後にるつぼから取り出した試料の外観を示す。図 7a と b に示す TiB₂ 粒子を含む合金および c の TiAl 2 元系合金の形状は、外表面に若干量の空泡は認められるが、溶融前とほとんど変化ない。しかし、最も加圧ピストンに近い位置にある 2 元合金(d) では約半分が損失している。なお、試料表面はいずれの試料も金属光沢を呈していた。

次に、この μ G 下で溶融凝固した TiAl および TiAl/TiB₂ 合金(それぞれ図 7c と a に相当)を半分に切断した試料内部のマクロ組織を 1G 下で得られた試料の組織と合わせて図 8 に示す。TiAl 2 元系合金の場合、地上で溶融凝固した試料は上方部(右側)に空洞が存在するのに対し(図 8c)、 μ G 下で溶融凝固した試料では中心部分に巨大な空泡が認められる(図 8a)。また、いずれの試料もるつぼ壁側から中心部分に向かって柱状粒が形成されている。一方、TiB₂ 粒子を含む合金の場合においても空洞が認められ、1G 下の試料においては 2 元系の場合と同様に上方部(右側)に存在するのに対し(図 8d)、 μ G 下では比較的小さな空洞が試料内部に点在している(図 8b)。また、この合金の結晶粒形態は重力の有無によらず等軸粒組織となり、明らかに 2 元系の場合に比べて小さい。

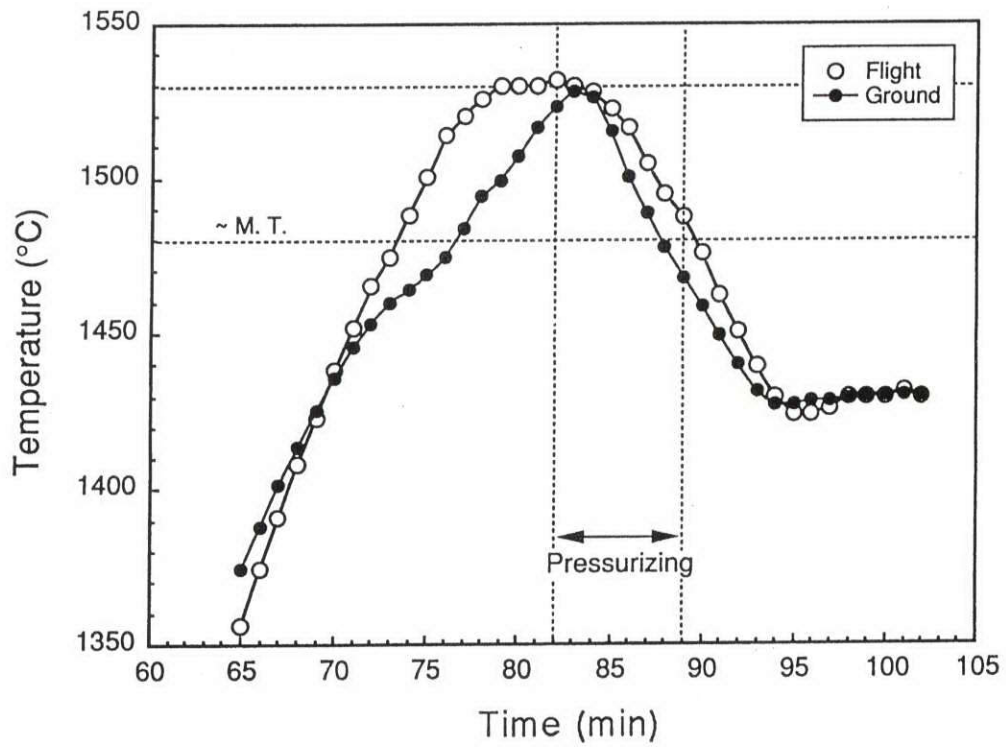


図5 微小重力下および1G下で溶融・凝固したTiAl合金の融点近傍の温度プロファイル

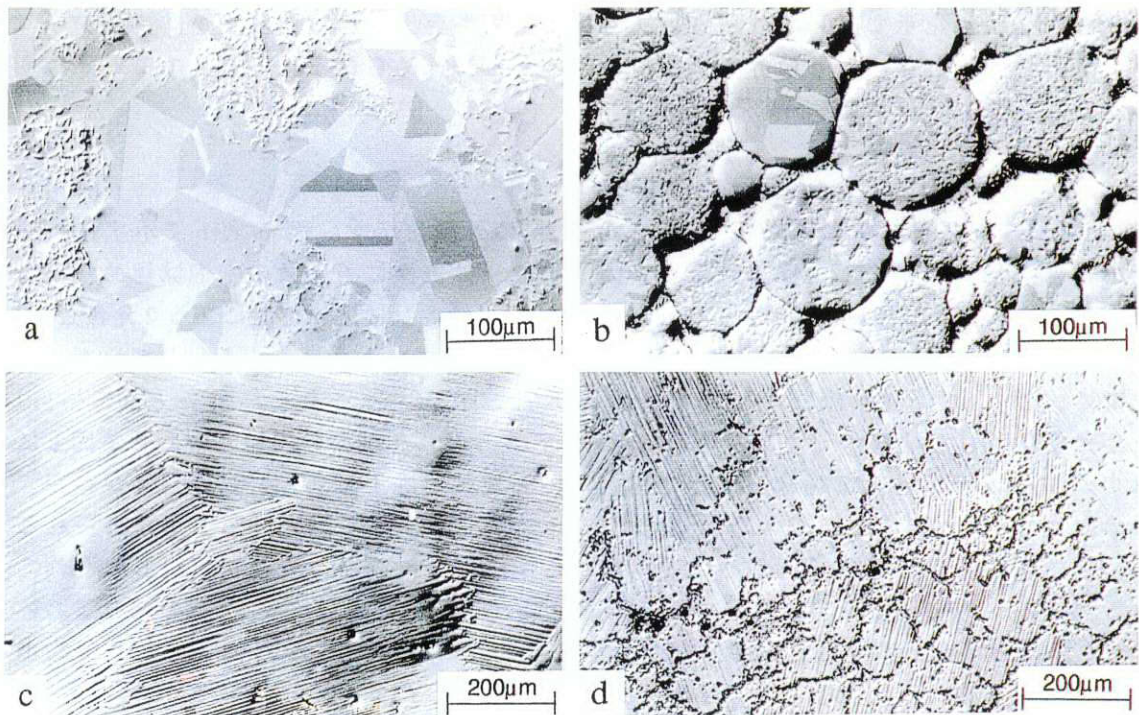


図6 Ti-48at.% Al ((a)、(c)) およびこれにTiB₂粒子を5vol.%添加した合金 ((b)、(d)) の溶融前 ((a)、(b)) および1G下で溶融後 ((c)、(d)) の光学顕微鏡組織

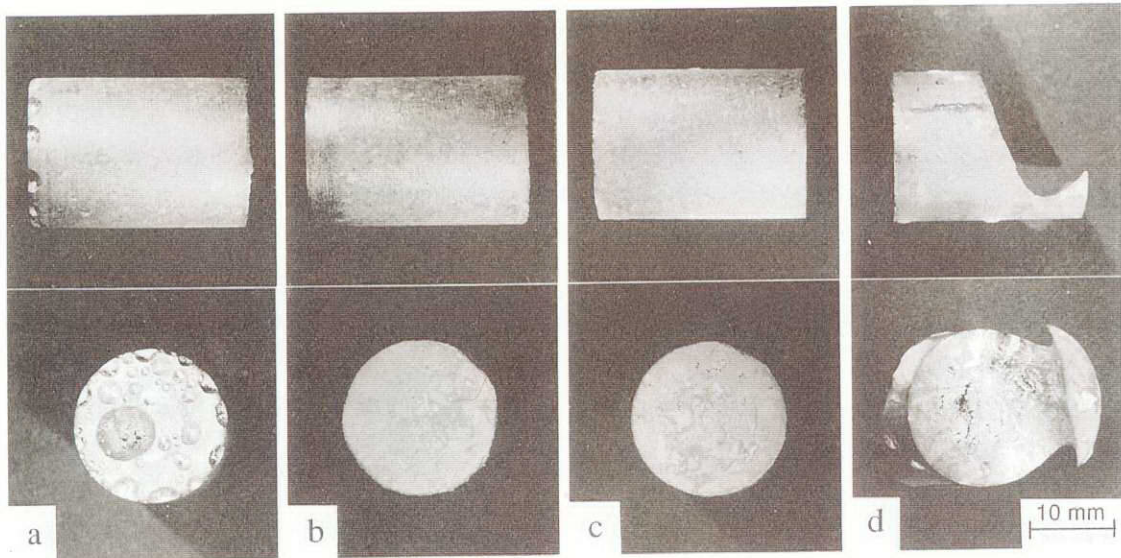


図7 微小重力下で溶融・凝固試験を行ったTi-48at.% Al ((c)、(d)) および TiAl/TiB₂ ((a)、(b)) 合金のマクロ組織

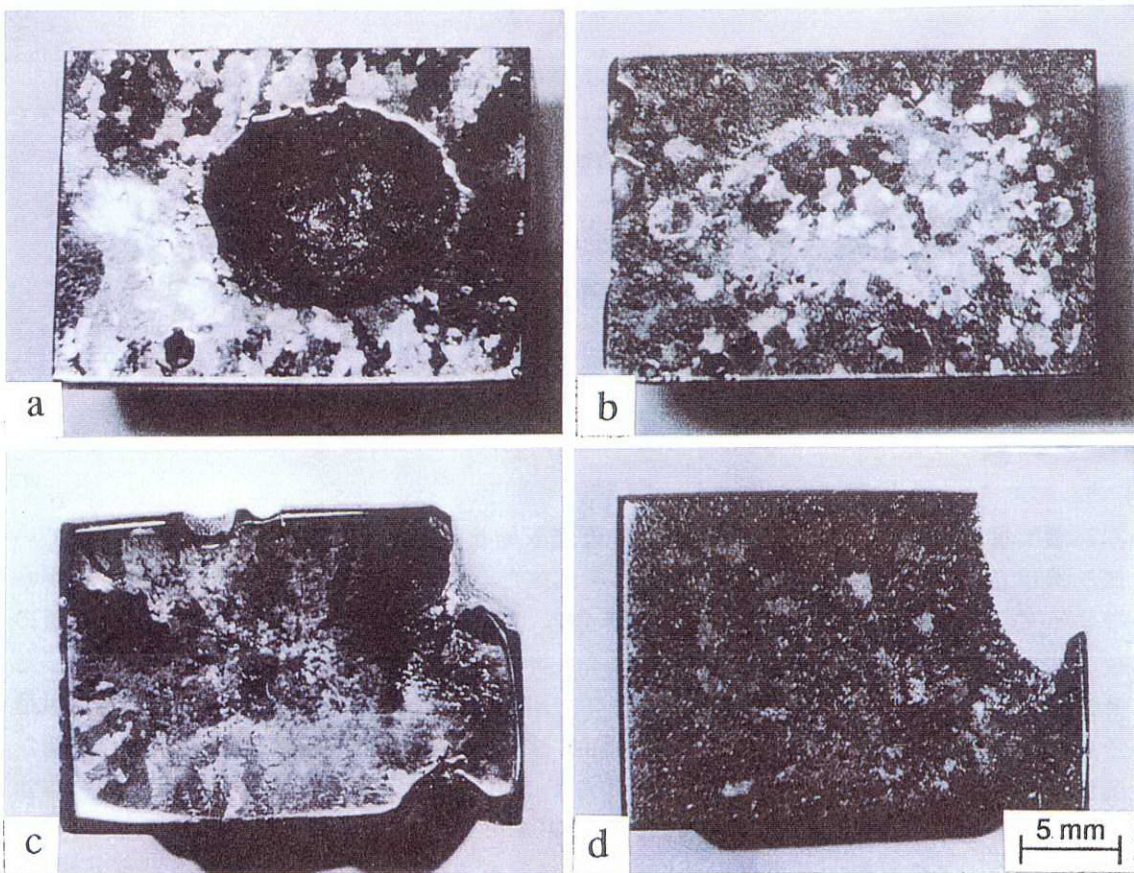


図8 微小重力下 ((a)、(b)) および 1G 下 ((c)、(d)) で溶融・凝固試験したTi-48at.% Al ((a)、(c)) および TiAl/TiB₂ ((b)、(d)) 合金の試料内部のマクロ組織

3) μG 下で溶融凝固した試料のマイクロ組織

図 9 に微小重力下で溶融・凝固した 2 元系および TiB_2 粒子を含む合金の試料外部表面近傍の光学顕微鏡写真を示す。2 元系合金では大きな柱状粒がらつぼ壁面から試料内部へ向かって成長し、その粒内は層状(ラメラ)組織を示す(図 9a)。一方、 TiB_2 粒子を含む合金では b に示すように柱状粒は認められず、粒径約 $200\ \mu\text{m}$ の等軸ラメラ粒が観察される。また、その粒子の分散形態は、地上実験で観察されたように比重差により偏在する傾向は顕著に認められず、ラメラ粒内にも微細に分布するが、大半は互いに合体して帯状に存在している(図 9b)。なお、ラメラの方向は TiB_2 粒子の帯を境にして必ずしも変化していない。

次に、両合金の粒界近傍の組織を図 10 に示す。2 元系合金では層状組織が互いに交錯したジグザグな粒界が観察される(図 10a)。これに対し、 TiB_2 粒子を含む合金では、粒内に存在する TiB_2 粒子の回りでラメラ方向が変化することはなく、また、粒界を覆うように塊状の粒子が観察される(図 10b)。

硬さ試験結果

両合金の溶融・凝固後の試料端面近傍(地上実験では試料下方部に相当)の硬さ結果を表 1 に示す。 TiAl 2 元系合金は μG 下および 1G 下ともに硬さに大きな違いは認められない。 TiAl/TiB_2 合金の硬さはいずれの重力下においても 2 元系合金に比べて大きく増加するが、 μG 下での試料に比べて 1G 下での試料の方が明らかに硬い。

表 1 μG および 1G 下で溶融・凝固した TiAl 合金のビッカース硬さ (kgf/mm^2)

Gravity	TiAl	TiAl/TiB ₂
μG	236	273
1G	230	290

解析と考察

本実験では試料を溶融した後、凝固時に凝固収縮を抑制する目的で LIF に装備されている加圧機構を利用して試料を加圧することを試みた。しかし、図 7 のマクロ組織から明らかのように、ピストンに最も近い試料の半分以上が損失した。また、 CaO 製の押し板の位置は移動していなかったことから、フライト実験では凝固時の試料加圧ができなかったことが判明した。これは、図 5 に示すように、地上実験に比べ約 5 分早く目標温度に到達したために溶融状態が長く保持され、その間に試料がらつぼと押し板のわずかな透き間から漏洩して加圧ピストンの正常作動を妨げたためと推察される。試料の漏洩は主に図 7d の 2 元合金で生じたことは明らかであるが、図 7c の試料中心部にも大きな空洞が観察されることから、この試料からも試料仕切板の透き間を通じて漏洩したことは明らかである。なお、これらの試料は両方とも 2 元系合金であるため、両試料の混合によって生じる解析上の問題はない。

ところで、本実験で用いた合金は 1G および μG いずれの場合においても溶融後にラメ

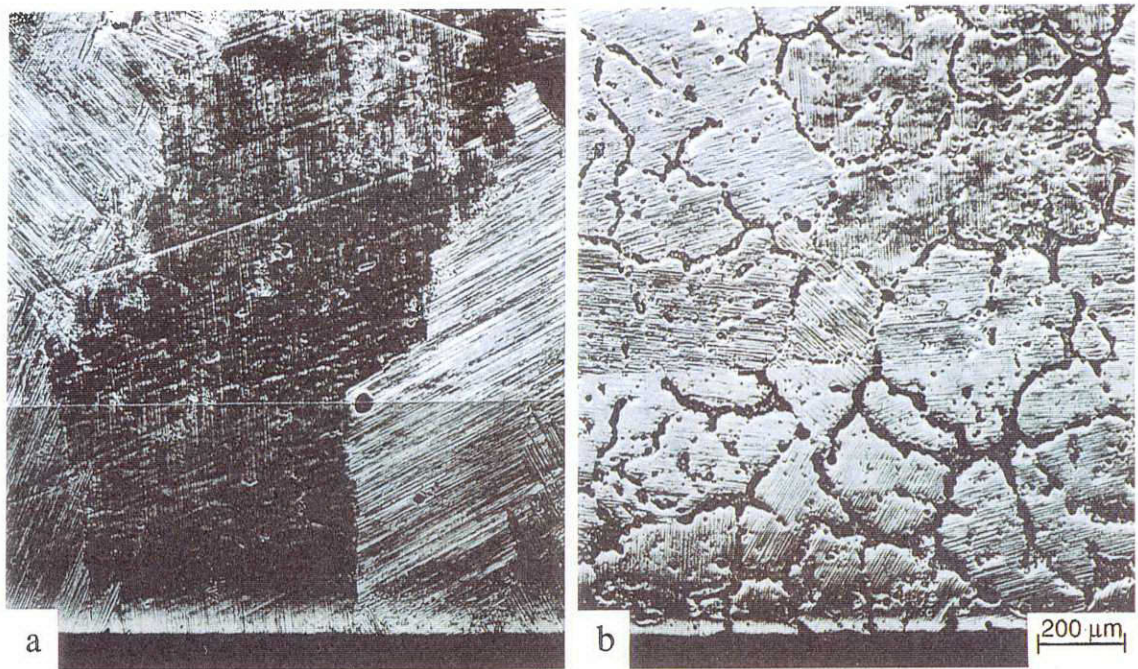


図9 微小重力下で溶融・凝固した Ti-48at.% Al (a) と TiAl/TiB₂ (b) 合金の試料表面近傍の光学顕微鏡組織

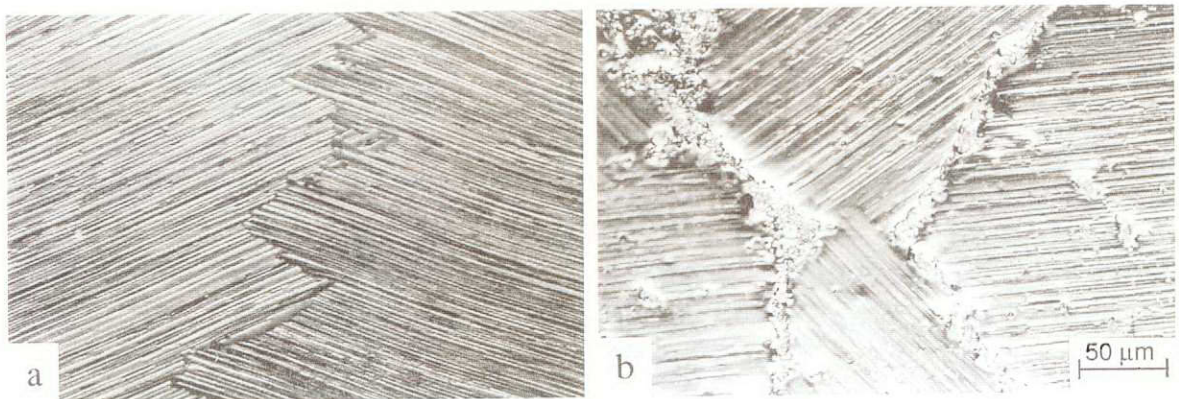


図10 微小重力下で溶融・凝固した Ti-48at.% Al (a) と TiAl/TiB₂ (b) 合金の粒界近傍の光学顕微鏡組織

ラ組織が形成される。これは図 1 に示すように凝固冷却過程における $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に起因し、その際に両相の最密原子面及び最密原子方向が互いに平行となる特定の結晶方位関係、 $(0001)_\alpha // \{111\}_\gamma$ 、 $\langle 1210 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$ 、が成立し^{6), 7)}、 γ 相の析出に対する α 相の晶へき面(六方晶の底面)が一つしか存在しないためである。凝固・冷却中にこのような組織を形成する試料について、その組織形成に及ぼす重力の影響を検討する。

結晶粒形態に及ぼす熱対流の影響

通常、金属をるつぼ中で熔融し、その後比較的ゆっくり凝固させるとるつぼ表面から固相(初晶)が核生成しデンドライト(樹枝)状に成長する。熱対流によって液相が攪拌される場合にはデンドライト成長先端が遊離して、それが新たな固相の成長核となりうる。一方、微小重力環境下では熱対流による液相の攪拌が低減されるためにデンドライト状に成長した初晶は充分大きく成長でき、1G 下で得られた試料に比べてより大きな結晶粒形態を示すことが予想される。しかし、図 8 から明らかなように、2 元系および TiB_2 粒子を含む合金とも、重力の大小による結晶粒形態に大きな変化は認められず、2 元系ではるつぼ壁から試料内部へと大きな柱状粒が成長し、一方、 TiAl/TiB_2 合金では等軸粒が試料全面に認められる。このことから、本実験範囲内では凝固組織の形成に対して熱対流の影響はほとんど無いことが明らかである。なお、液相から固相へ変態する際の体積収縮によって形成される空泡位置には明らかに重力の影響が現われ、1G 下では試料上方部(図 8c の右側)に偏在するのに対し、微小重力環境下では試料のほぼ中心部に取り込まれる。

粒子分散形態に及ぼす重力の影響

本実験では粉末冶金法を用いて融点が TiAl の 2 倍以上の TiB_2 粒子を粒径約 $150 \mu\text{m}$ の TiAl 粉末粒界状に均一に分散した状態を初期組織(図 6b)として、これを 1G および μG 下で熔融・凝固させた。その結果、試験前にはラメラ組織を示していない母相 TiAl が、試験後はいずれの重力下においてもラメラ組織となることから、 TiAl は明らかに熔融し、1G 下では比重の大きい TiB_2 粒子が液相中を沈降して試料下方部に偏在することはその部分の硬さが高い値を示すことから明らかである(図 6d および表 1)。一方、微小重力下では TiB_2 粒子の偏在は認められず、若干粒子どうしが合体して塊状にはなるが、初期組織とほぼ同様に網目状に存在する(図 8b)。

微小重力下での凝固及び相変態に及ぼす分散粒子の役割

μG 下で熔融・凝固した TiAl 2 元合金と TiAl/TiB_2 粒子分散合金のマクロ組織を比較すると TiB_2 粒子の存在によって明らかに凝固組織は変化し、前者は柱状粒、一方、後者は等軸粒を示す。2 元系合金ではるつぼ壁を核として晶出した初晶相が、冷却にともない壁面から内部へと成長するため、一方、 TiAl/TiB_2 合金では溶湯中に存在する TiB_2 粒子も核生成サイトとして働くという不均質核生成が生じていることは明らかである。ところが、もし液相中に存在する全ての TiB_2 粒子が凝固の際の初晶の核として働くとするならば、得られる結晶粒は非常に微細になるはずであるが、図 6b に示すように、実際の結晶粒径は約 $1000 \mu\text{m}$ と大きい。ここで、図 1 に示すように、本合金の初晶は bcc 構造を有する $\beta\text{-Ti}$ 相であり、この β 相が hcp 構造の $\alpha\text{-Ti}$ 相に固相変態する。この際に両相は互いの最密面どうしが平衡となる方位関係、 $\{110\}_\beta // (0001)_\alpha$ 、を持ち、 α 相の析出に対する β 相の晶へき

面は6種類存在する¹⁾。したがって、液相/固相変態によって晶出した β 相粒はその後の α 相への変態によって6つのコロニに分割される。さらに温度が低下すると、この α 相内に γ 相が析出してラメラ組織が形成されるため、ラメラの方位に着目して組織を詳細に観察すると α コロニの大きさは容易に推定される。図9および図10に示すように、ラメラの方位が変化したところがコロニ粒界であり、このコロニの大きさは図6bのマクロ組織の粒径と比べると明らかに数分の1になっている。このラメラの方位は TiB_2 粒子が網目状に連なって存在するところでは変化するが、 TiB_2 粒子が凝集して単独あるいは分断されているところでは変化していない(図9b)。したがって、 TiB_2 粒子が液相中で互いに凝集・連結して比較的大きな塊状の形態になった場合には、 $L \rightarrow \beta$ 変態における初晶の核生成場として働き、さらに $\beta \rightarrow \alpha$ 変態における α 相の析出場としての役割も果たすと推察される。なお、上述した TiB_2 粒子の効果は1G下で溶融・凝固した場合も同様であるが、前節で述べたように TiB_2 粒子の分散は不均一になるため、一見マクロ的には同様に見える組織もラメラ方位等微細組織まで詳細に調べると、試料下方部ではラメラコロニが多数観察されるのに対して試料の上方部ではそのコロニが大き(図6d)く、明らかに μG 下でのものに比べて不均一である。

以上、本実験で最も顕著に現われた組織形成に及ぼす重力の効果は粒子の分散形態に対して最も顕著に現れ、その他マクロ的な組織に対しては微小重力環境であるがゆえの効果は比較的小さい。また、 TiB_2 粒子は液相/固相変態および固相/固相変態の核生成場として効果的であり、その効果は分散形態に強く依存することから、形成される微細組織も地上溶製材に比べて均一になる。以上のことから、微小重力環境は、例えば一方向凝固法により柱状粒を有し且つ粒内に TiB_2 粒子を均一微細に分散させたフルラメラ組織を持つような優れた構造用材料を創製する環境であることが示唆される。

結論

TiAl 2元系合金およびこれに TiB_2 粒子を添加した合金を用いて微小重力環境下で溶融・凝固し、組織形成に及ぼす重力の影響について検討した結果、以下に示す結論を得た：

- 1) 凝固時に形成される組織は重力の有無によらずいずれも2元系合金では柱状粒組織、一方、 TiB_2 粒子を含む合金では等軸粒組織となり、凝固組織の形成に及ぼす熱対流の影響はほとんど認められない。
- 2) 凝固収縮によって形成される空洞は、地上溶製材では試料の上方部に偏在するのに対し、微小重力溶製材では試料中心部に取り込まれる。
- 3) TiB_2 粒子の分散形態は、地上では不均一になるが、微小重力環境下では均一に存在する。
- 4) TiB_2 粒子は液相/固相変態および固相/固相変態の核生成場として働くが、その効果は分散形態に強く依存する。

本実験で用いた TiAl 合金粉末は(株)神戸製鋼所、また、フライト試料を溶融するための CaO るつぼは(株)カルシードの協力を得て作製されたものであり、謝意を表します。

参考文献

- 1) 竹山雅夫, 菊池 實. *熱処理*. 34, 179 (1994).
- 2) Takeyama, M. *Mater. Sci. Eng.* A152, 269 (1992).
- 3) Kim, Y. W. *JOM*. 41, 24 (1989).
- 4) Takeyama, M., Hirano, T. and Tsujimoto, T. *Proc. Intl. Symp. Intermetallic Compounds*, ed. by O. Izumi, JIM (1991). 507.
- 5) Westwood, A. R. C. *Metall. Trans. A*. 19A, 749 (1988).
- 6) Blackburn, M. J. *Science, Technology and Application of Titanium*, ed. by R. T. Jaffee and N. E. Promisel, Pergamon Press, London (1970). 633.
- 7) 山辺容子, 菊池 實. *日本金属学会会報*. 30, 37 (1991).