

# Fe,V,B添加TiAl合金の熱処理組織と 常温引張特性におよぼす溶存酸素量の影響

錦織 貞郎\*・松田 謙治\*・中川 幸也\*<sup>2</sup>

Effects of Dissolved Oxygen Content on Microstructure and  
Room Temperature Tensile Properties of Cast TiAl-Fe-V-B Alloy

Sadao NISHIKIORI, Kenji MATSUDA and Yukiya NAKAGAWA

**Synopsis :** We examined the effects of dissolved oxygen content on room temperature tensile properties of a gamma TiAl alloy, Ti-46.7 Al-1.3Fe-1.1 V-0.35B (mol %) developed as a casting material for turbine components, for replacing superalloys. The ductility and the tensile strength were reduced with the increase of dissolved oxygen content. Then, we focused on the relationship between dissolved oxygen content and microstructure. Oxygen had a significant effect on the amount of lamella phase and the presence of the beta phase. According to composition analysis by using EPMA, as compared that of TiAl-Fe-V-B alloy with approximately 500ppm oxygen, the alpha and gamma two-phase field was extended with an increase in the oxygen content. On the basis of these experimental results, we discussed the allowable content of oxygen to avoid the decrease of the room temperature ductility and tensile strength and to meet the design requirements.

**Key words :** gamma titanium aluminide ; cast ; dissolved oxygen content ; heat treatment ; microstructure ; tensile strength ductility.

## 1. 緒言

航空機エンジンの重量低減の見地から現用耐熱部材の代替材として、高温引張比強度、クリープ比強度に優れたTiAl合金が注目されている。航空機用エンジンの複雑形状部品の試作という観点からは良好な鑄造特性を有するTiAl合金の開発が望ましい。我々は、TiAl金属間化合物にFe, V, Bを添加することで、著しく鑄造性が改善されることを見出し、 $\gamma$ 粒とラメラ相( $\alpha_2 + \gamma$ )から成る精密鑄造用TiAl合金、(Ti-46.7Al-1.3Fe-1.1V-0.35B(mol%))を開発した。この開発合金を用いた大型低圧タービンプレードは、GEAE社にて実機による500サイクル地上耐久試験に成功し実用性を実証できた<sup>1,2)</sup>。

開発合金の機械的特性は熱処理組織に依存するため、HIP処理、均質化処理を利用し金属組織を制御することで常温引張特性の改善を図ることができた<sup>3)</sup>。

本研究では、開発合金の熱処理組織と常温引張特性におよぼす溶存酸素量の影響を検討した。特に、酸素添加による組織変化に着目し、延性、強度におよぼす組織因子の解明を目的とした。さらに、航空機エンジン用高温構造材料として開発合金を広く適用させていくために、品質管理上、量産鑄造部品で許容できる溶存酸素量を明らかにするもの

である。

## 2. 供試合金および実験方法

### 2・1 供試材の作製

所定の化学成分となるようにメタリックチタン、アルミニウム、鉄、Al-V母合金、Fe-B母合金を秤量し、非消耗電極式アーク溶解により約1kg( $\phi 120 \times T15$ mm)の試料を溶製した。これを100Kwプラズマスケル溶解炉で再溶解し別途準備した $\phi 15 \times 200$ mmの精密鑄造用鑄型に鑄込んでTiAl-Fe-V-B合金(Ti-46.7Al-1.3Fe-1.1V-0.35B(mol%))の標準供試材を得た。また、溶存酸素量を変化させた供試材は、前述の溶製工程で所定の量の酸化第二鉄を添加することで溶存酸素量を1000~2700mass.ppmまで変化させ、標準供試材と同様の $\phi 15 \times 200$ mmの丸棒形状鑄造材を得た。化学分析の結果、それらの酸素濃度は、標準供試材500mass.ppm, 溶存酸素量を増加した供試材6種、それぞれ870mass.ppm, 1040mass.ppm, 1300mass.ppm, 1500mass.ppm, 1820mass.ppm, 2700mass.ppmであった。

### 2・2 実験方法

各供試材の熱処理組織の検討には前報と同様の高周波誘導加熱炉を用いた<sup>3)</sup>。この装置では所定の熱処理後、高周波

平成9年4月2日受付 平成9年6月13日受理 (Received on Apr. 2, 1997; Accepted on June 13, 1997)

\* 石川島播磨重工業(株)技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku Tokyo 135)

\* 2 石川島播磨重工業(株)技術本部 (Technical Development, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

電源を切断し試料をサセプター内から機械的に取り出すことと約 $10 \times 10 \times 10$ mmの試料では水焼入れと同程度以上の冷却速度が得られることを確認している。この装置による熱処理材のマイクロ組織を反射電子像、画像処理装置、X線回折、等を用いて観察した。この際、反射電子像観察に際しては各構成組織を判別しやすくさせるために、硝酸とフッ酸からなるエッチング処理を施した。各熱処理材のマイクロ組織の化学成分をEPMAを用いて測定した。

また、標準供試材および一部の溶存酸素量増加供試材(870 mass.ppm, 1040mass.ppm, 1300mass.ppmの供試材)について、それぞれの $\phi 15 \times 200$ mmのas-cast丸棒材に $1300^\circ\text{C}/5\text{h}/200\text{MPa}$ のHIP処理後 $1300^\circ\text{C}/15\text{h}$ の均質化処理(冷却速度 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ )を施した。この熱処理材を用いて平行部 $\phi 4$ mm, ゲージ長さ16mmの引張試験片を機械加工により作製し、歪速度 $1 \times 10^{-4}/\text{s}$ で常温引張試験を行った。引張試験後の破断面については光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3・1 常温引張特性におよぼす溶存酸素量の影響

溶存酸素量の常温延性におよぼす影響についてFig. 1に示す<sup>4)</sup>。また、耐力, 引張強さにおよぼす影響についてFig. 2に示す。溶存酸素量が500mass.ppm付近の標準供試材は常温で伸び1.6%, 耐力380MPa, 引張強さ540MPaの機械的特性を示した。標準供試材は耐力を示した後破断までの塑性変形領域で十分に伸びを確保する。これはFig. 2に示されるように耐力および引張強さの値にかなり差があることからわかる。

一方、溶存酸素量を増加させた供試材では、溶存酸素量の増加に伴い延性は急激に低下し溶存酸素量1000mass.ppm付近で最小の延性値約0.2%を示す。この様な延性の低下に伴って耐力および引張強さも減少し、それぞれ360MPa, 引張強さ430MPaの最低値を示した。また、酸素が1000mass.ppm以上溶存する供試材では、耐力が著しく改善され引張強さとの間に機械的特性の差があまりみられなくなりほぼ同一の値を示した。これは、弾性変形終了後塑性変形領域に移行すると同時に破断が生じるためと推定する。以上の様に今回供試したTiAl-Fe-V-B合金では溶存酸素量が1000 mass.ppm付近に破断形態の遷移領域が存在するものと思われた。Ti-50mol%Al 2元系の室温圧縮試験結果によると溶存酸素量を300mass.ppmから3100mass.ppmへ増加させることで耐力が向上し、その値は約200MPaから約300MPaへ約1.5倍になるとKawabataら<sup>5)</sup>は報告しているが、TiAl-Fe-V-B合金では1000mass.ppm付近に耐力が低下する領域が存在し、単調に増加はしない。本研究で確認した延性と引張強さの低下は、Yamauchiらが行ったTiAl 2元系での実験結果<sup>6)</sup>とも良く対応しているが、その傾向は本供試材のほうが

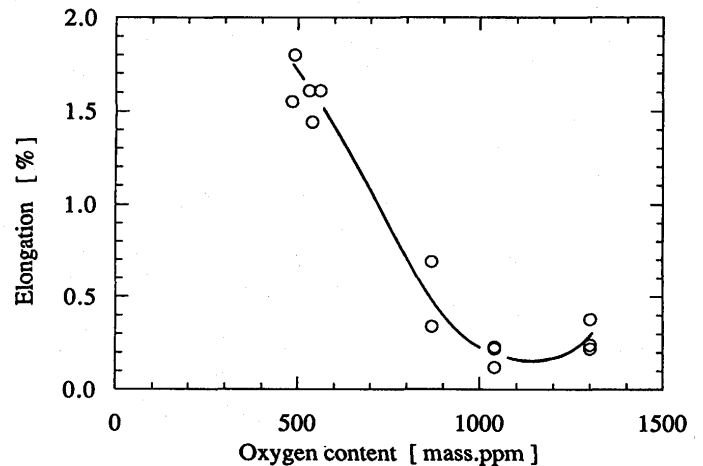


Fig. 1. RT ductility as a function of oxygen content.  
HIP:  $1300^\circ\text{C}/5\text{h}/200\text{MPa}$   
HT:  $1300^\circ\text{C}/15\text{h}$ .

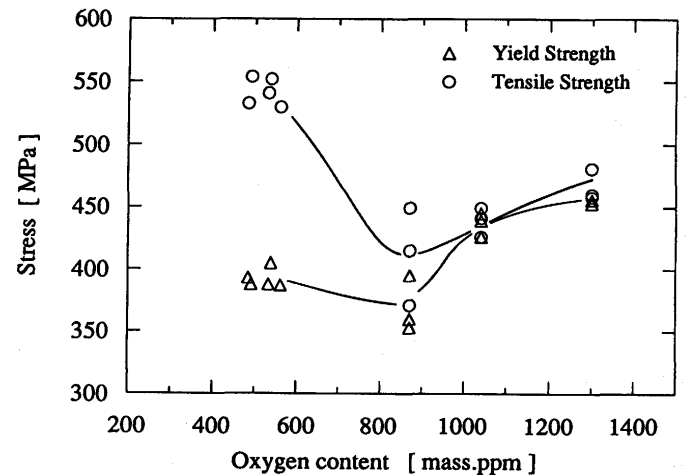


Fig. 2. RT tensile properties as a function of oxygen content.  
HIP:  $1300^\circ\text{C}/5\text{h}/200\text{MPa}$   
HT:  $1300^\circ\text{C}/15\text{h}$ .

より著しい。

各引張試験片の試験後破断面をSEMで観察した。供試合金系では溶存酸素量が1500mass.ppm以上では溶存酸素量が500mass.ppm付近の標準供試材に比べ、へき開的破面を呈する領域が著しく増えた。溶存酸素量が1000mass.ppmの $\gamma$ TiAl合金<sup>7)</sup>では1ミクロン程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 析出物がへき開的破断面上で観察され、この酸化物が起点となり破壊した可能性を示唆しているが、TiAl-Fe-V-B合金ではこの様な酸化物は観察されず破壊の起点を特定することは不可能であった。

以上の試験結果から、供試材の常温引張特性は溶存酸素量の影響を受け、酸素量の増加と共に延性は著しく低下することが明らかになった。したがって、量産鋳造部品において、ばらつきも考慮したうえで設計要求常温延性最低値1.0%を満足するためには、溶存酸素量を700mass.ppm以下に抑えることが必要である。

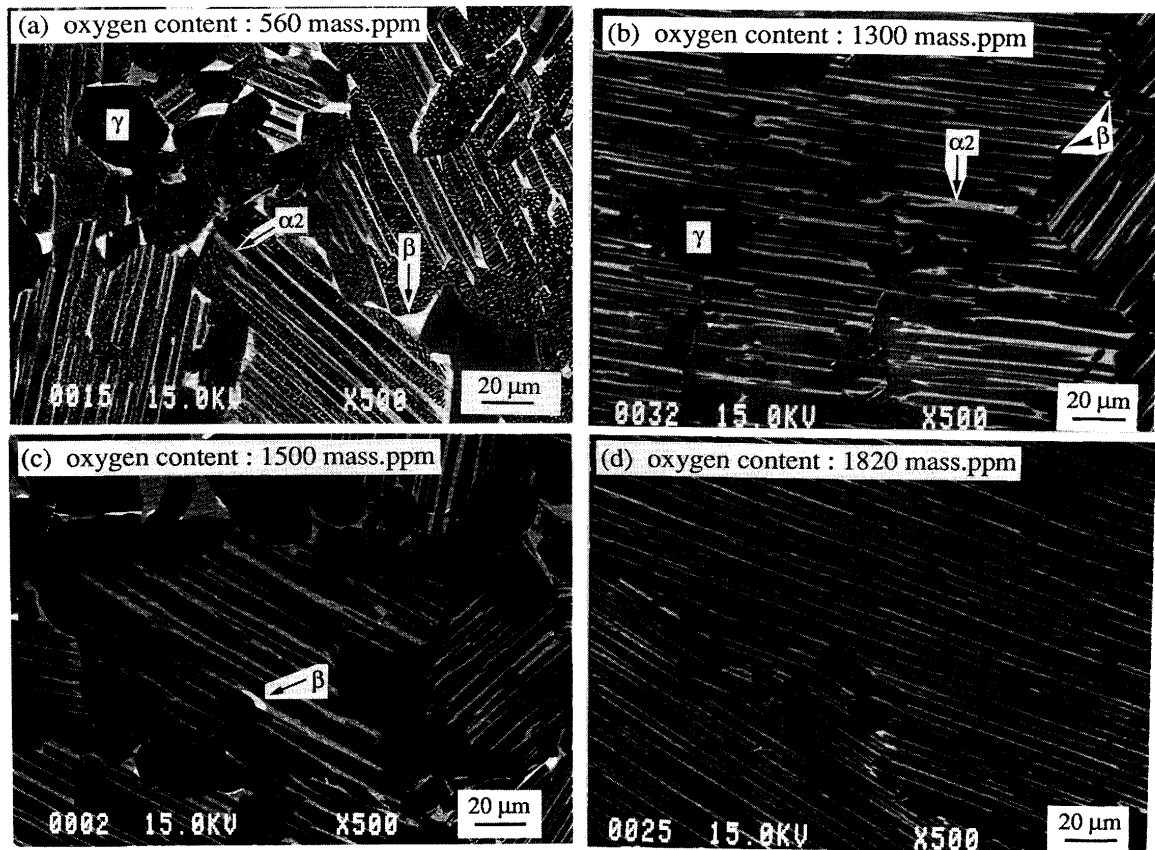


Fig. 3. Backscattering electron images of heat-treated TiAl-Fe-V-B alloy with varying oxygen contents 1300°C/5h and 1300°C/15h (heat pattern : two-step type).

### 3・2 ミクロ組織におよぼす溶存酸素量の影響

本実験に用いた標準供試材と酸素量添加供試材のミクロ組織の比較を行った。標準供試材と溶存酸素量1300mass.ppm供試材のミクロ組織をFig. 3に、X線回折パターンをFig. 4にそれぞれ示す。標準供試材の熱処理組織はDuplex組織を呈し、 $\gamma$ 相、 $\alpha_2$ 相、 $\beta$ 相およびフレーク状の析出物 $TiB_2$ から成る。標準供試材の各回折線は、 $\gamma$ 相、 $\alpha_2$ 相、 $\beta$ 相に指数付けでき、その構成相は、組織写真と良く対応している。一方、溶存酸素量1300mass.ppm供試材は、標準供試材と同様に、比較的等軸な $\gamma$ 粒とラメラ相から成るNearly lamellar組織を呈するが、それらは $\gamma$ 相、 $\alpha_2$ 相および析出物 $TiB_2$ から成り、 $\beta$ 相は観察されない。この供試材の各回折線は、 $\gamma$ 相、 $\alpha_2$ 相だけに指数付けされ、 $\beta$ 相を示す回折ピークはやはり存在しなかった。また、1820mass.ppmの酸素を添加した供試材に、本合金系で $\beta$ 相が最も析出する温度域(1200°C付近)の熱処理を追加し $\beta$ 相の析出を試みたが、Fig. 3 (d)と同様の組織であり、この相は一切観察できなかった。本研究の供試材を通じて溶存酸素量の増加に伴い $\beta$ 相の析出量が著しく低下する傾向がみられ、溶存酸素量1040mass.ppmの供試材では $\alpha_2$ 相に隣接して数ミクロンの $\beta$ 相がわずかに存在するにすぎない。これらの結果から本合金系では溶存酸素量約1000mass.ppm以上で $\alpha_2$ 相の多いラメラ相が支配的となり、組織形態はDuplex組織からNearly lamellar組織あるいはFully

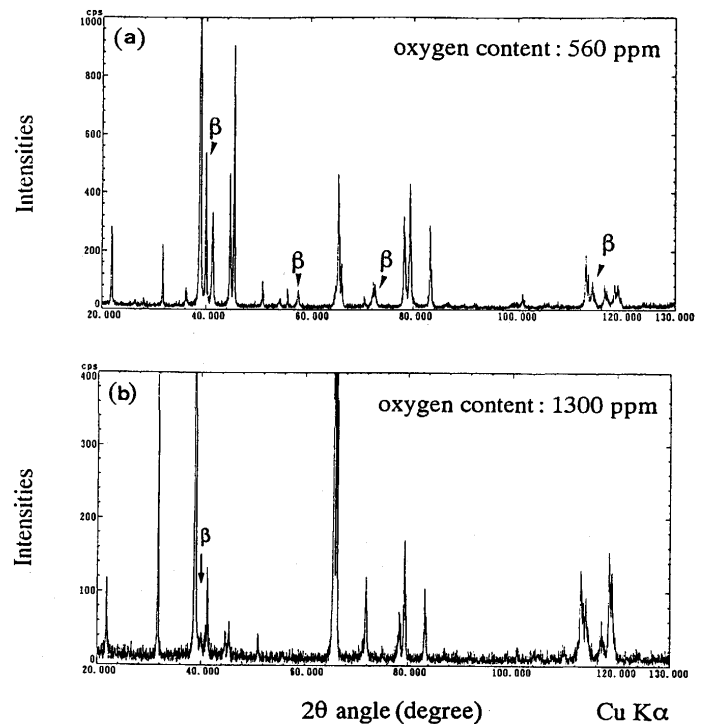


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of heat-treated TiAl-Fe-V-B alloy with varying oxygen contents. (a) 1300°C/5h and 1250°C/5h (heat pattern : two-step type) (b) 1300°C/5h and 1300°C/15h (heat pattern : two-step type).

lamellar組織へと変化すると結論づけられた。一般に、Ti合金は酸素との固溶体を作りやすく、酸素は $\alpha$ 安定型元素として寄与している。Tiを約50mol%含むTiAl-FeV-B合金でもTi合金と同様に酸素による $\alpha$ 相安定化が寄与し、溶存酸素量の増加に伴う $\alpha_2$ 相の増加がラメラ相で観察されたものと推定する。Ahmedらは酸素が900mass.ppm固溶した58Ti-26Al-16V(mass%)合金の1200°C、24時間保持後急冷組織は $\beta$ 相単相を呈するが、固溶酸素が1900mass.ppmになると $\beta$ 相は検出できず $\alpha$ 相を安定化させたと報告している<sup>9)</sup>。酸素による $\alpha$ 相の安定化で $\beta$ 相が消失する現象が、本研究で用いた合金系、TiAl-Fe-V-Bにおいても同様に生じた可能性が高い。そこで、状態図上の各相境界におよぼす酸素の影響について検討を加えた。

### 3・3 析出相の化学成分におよぼす溶存酸素量の影響

先の熱処理(1300°C/5h後1300°C/15h)を施した試料を基本に、種々の後続熱処理(1100°C~1250°Cの範囲で50°Cピッチ/5h)後、急冷処理を施した。得られた標準供試材と溶存酸素量増加供試材の熱処理組織について各相の化学成分をEPMAにより測定し、Ti-Al系2元状態図と比較検討した結果をFig. 5に示す。標準供試材のAl量は図中矢印の成分であり( $\alpha+\gamma$ )2相領域に調整されている。成分分析の結果、 $\alpha_2$ 相の化学成分はほぼTi-Al系2元状態図の $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 溶解度曲線に準じ、 $\gamma$ 相の化学成分はTi-Al系2元状態図の

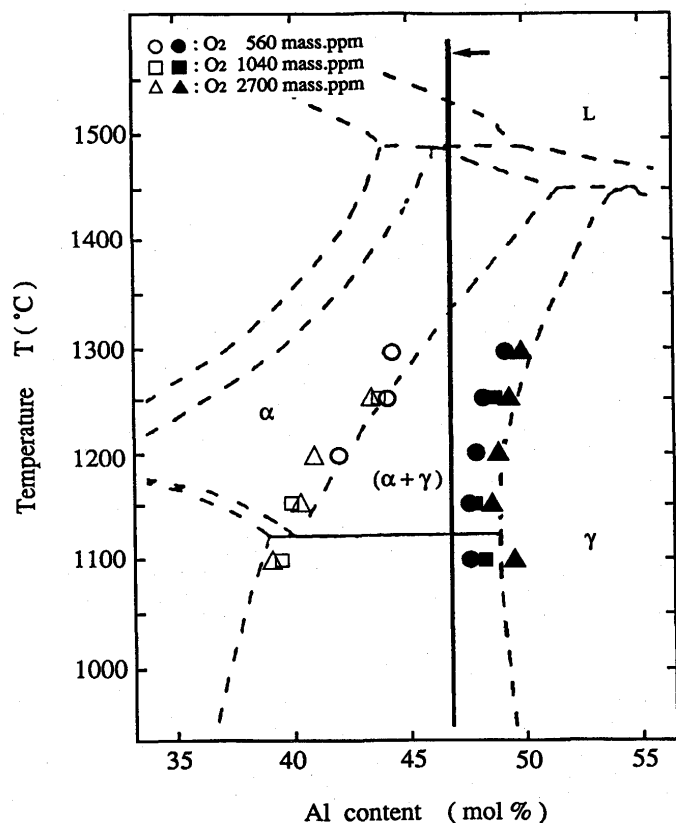


Fig. 5. Aluminum composition of the  $\alpha_2$  phase and the  $\gamma$  phase in TiAl-Fe-V-B alloy with varying oxygen contents.

( $\alpha+\gamma$ )/ $\gamma$ 溶解度曲線を約3at%ほど低Al濃度側に移行した溶解度曲線に準じることを確認している<sup>9)</sup>。このためFe, V, Bを添加したTiAl合金の( $\alpha+\gamma$ )2相領域はTi-Al系2元状態図に比べ若干狭くなるが、1300°C以下の熱処理ではDuplex組織を呈し、種々の機械的特性要求に応じた組織制御が十分可能である。一方、溶存酸素量が増加した場合、溶存酸素量1040mass.ppm, 2700mass.ppmの各供試材に存在するラメラ相中の $\alpha_2$ 相および $\gamma$ 相の化学成分分析結果から、 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 溶解度曲線は低Al濃度側に、( $\alpha+\gamma$ )/ $\gamma$ 溶解度曲線は高Al濃度側にそれぞれシフトすることが明らかになった。

溶存酸素量の増加に伴う( $\alpha+\gamma$ )/ $\gamma$ 溶解度曲線のシフト幅は $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 溶解度曲線に比べて顕著であり、( $\alpha+\gamma$ )2相領域の拡張は $\alpha$ の体積率の増加が起因していると予想できた。引張試験片のミクロ組織で、溶存酸素量の増加と共に $\alpha_2$ 相の占める割合が高くなることと良く対応している。

Hashimotoら<sup>7)</sup>が指摘した $Al_2O_3$ 析出物がへき開破壊の起点となる現象が本引張試験で生じなかった理由として、今回の供試材に含まれる過剰の酸素は $\gamma$ 相中で酸化物を形成し安定化することよりも $\alpha_2$ 相に優先的に固溶したためと推定する。 $\alpha_2$ 相を含まない $\gamma$ 単相TiAl合金で固溶限を上回る過剰の酸素を含む場合、酸素は $\gamma$ 相以外の酸化物として安定化し $\gamma$ 相中に析出する可能性が考えられる。この場合、 $\gamma$ 相が酸化物により析出強化され低酸素濃度の $\gamma$ 相に比べ硬化するものと推定できるが、本実験での溶存酸素量増加供試材の $\gamma$ 相の硬さは、標準供試材の硬さとほぼ同一であり、酸化物により析出強化はないものと考えられる。Huguet, Menandらの報告によれば( $\alpha_2+\gamma$ )2相のTiAl合金では酸素のような格子間原子は $\gamma$ 相へ300mol.ppm前後固溶するにすぎず、過剰の酸素は $\alpha_2$ 相に優先的に固溶し安定化させ<sup>10)</sup>、Cr, Mn, Nb等の第3元素をTiAl合金に添加しても $\gamma$ 相の固溶酸素量は変化しない<sup>11)</sup>と報告されている。 $\alpha_2$ 相の体積率が10%以上あれば $\gamma$ 相の酸素濃度を十分に下げ、 $\alpha_2$ 相に酸素を拡散させることが可能であることから<sup>12)</sup>、TiAl-Fe-V-B合金においても過剰の酸素は $\gamma$ 相へ固溶し酸化物形成に寄与することよりも $\alpha_2$ 相に優先的に固溶し、 $\alpha_2$ 相を安定化させていると考えられる。

次に、 $\beta$ 相が消失した溶存酸素量増加供試材に観察される $\alpha_2$ 相、 $\gamma$ 相について、熱処理温度に応じたFe, Vの各相への固溶量の変化を調べ、その結果をFig. 6, Fig. 7に示す。溶存酸素量が1000mass.ppm以下の供試材では $\beta$ 相が安定に析出できるためこの相にFe, Vは多く固溶し、他の2相へはあまり固溶しない<sup>9)</sup>。しかしながら、酸素量が1000mass.ppm以上溶存する供試材では $\beta$ 相の消失と共にFe, Vは $\beta$ 相から排出されるため、新たな析出相が存在しない限り $\alpha_2$ 相、 $\gamma$ 相に固溶する量が増加するといえる。Feは $\alpha_2$ 相、 $\gamma$ 相の各相にほぼ同程度固溶し、Vは $\gamma$ 相よりも $\alpha_2$ 相への固溶量が多いことが確認されたが、この傾向に熱処理温度による依存性はあ

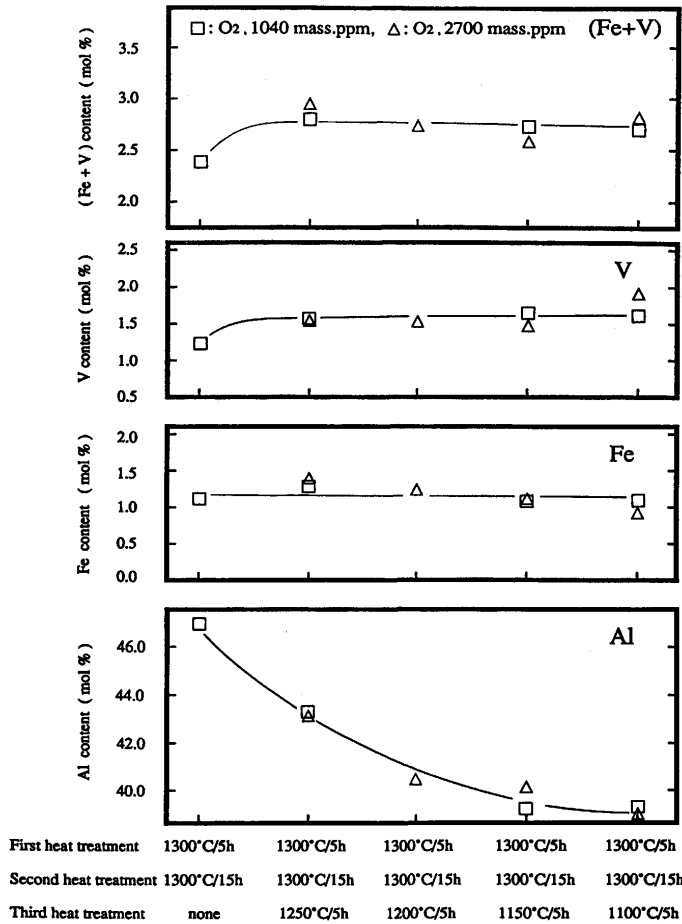


Fig. 6. Solubility of Al, Fe and V in the  $\alpha_2$  phase in TiAl-Fe-V-B alloy with varying oxygen contents.

まりみられなかった。TiAl-Fe-V-B合金では、溶存酸素量の増減を問わずFe, Vはいずれも $\beta$ 相以外の相に対しては $\gamma$ 相よりも $\alpha_2$ 相へ優先的に固溶しやすい。仮に溶存酸素量が増加し $\beta$ 相が状態図上で安定に存在できなくなる場合においても、 $\alpha_2$ 相の体積率が増加することでFe, Vは十分にラメラ相中に、特に $\alpha_2$ に優先的に拡散していくものと推定する。InksonらはTEMによるEDX分析により溶存酸素が約600 mass.ppmの供試材でFe, Vの各相への固溶量を調査しているが、Feは $\alpha_2$ 相よりも $\gamma$ 相へ優先的に固溶すると指摘している<sup>13)</sup>。この指摘は先の我々の知見とは異なるものでありこの原因については今後検討する必要がある。

今回供試したTiAl-Fe-V-B合金では溶存酸素量が1000 mass.ppmを超えるとラメラ相組織が非常に安定化し、いかなる熱処理を施してもDuplex組織へ制御することが不可能になる。一般にTiAl合金多結晶材ではその組織がNearly lamellar組織あるいはFully lamellar組織を呈する場合、Duplex組織に比べ延性は著しく低下する。本供試材においても酸素を1000mass.ppm以上溶存した場合、 $\alpha_2$ 相および $\gamma$ 相のみから成るラメラ組織を常に呈し、2元合金ラメラ組織材と同様に常温延性は著しく低下させるものと考えられ、前述の引張特性結果との対応関係を示すことが可能となっ

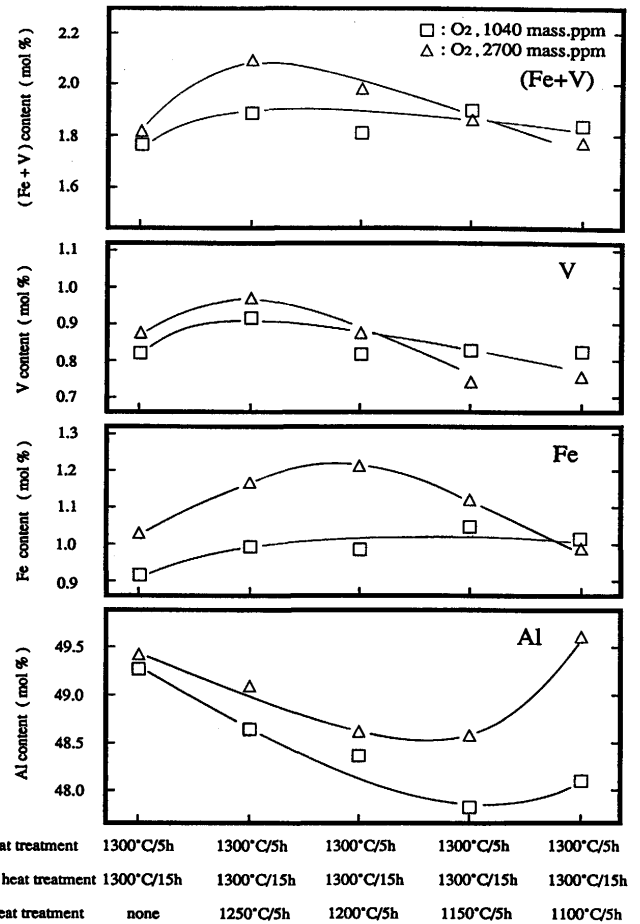


Fig. 7. Solubility of Al, Fe and V in the  $\gamma$  phase in TiAl-Fe-V-B alloy with varying oxygen contents.

た。

#### 4. 結論

Fe,V,B添加TiAl合金の熱処理組織と常温引張特性におよぼす溶存酸素量の影響を調べ、以下のことが明らかになった。

(1) 常温引張特性は溶存酸素量の影響を受け、酸素量の増加と共に延性は著しく低下するため、量産製造部品で許容できる溶存酸素量は700mass.ppm以下が望ましい。

(2) 1000mass.ppm以上の酸素を溶存した合金では、( $\alpha + \gamma$ ) 2相から成るラメラ組織を呈し、熱処理によるDuplex組織への調整が難しい。

(3) 1000mass.ppm以上の酸素を溶存した合金では、溶存酸素量の増加に伴い $\beta$ 相の析出量が低下あるいは消失する。このため添加元素Fe, Vは $\beta$ 相から排出され、 $\gamma$ 相よりも $\alpha_2$ 相へ多く固溶するようになる。

#### 文 献

1) Y.G.Nakagawa and K.Matsuda: Gamma Titanium Alumi-

- nides, TMS, Warrendale, (1995), 415.
- 2) C.M.Austin and T.J.Kelly: Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, (1995), 21.
  - 3) 錦織貞郎, 松田謙治, 中川幸也: 鉄と鋼, **83** (1997), 275.
  - 4) Y.G.Nakagawa and K.Matsuda: Mater. Scie. Eng., **A153** (1992), 722.
  - 5) T.Kawabata, T. Abumiya and O. Izumi: Acta Metall. Mater., **40** (1992), 2557.
  - 6) S.Yamauchi and H.Shiraishi: Mater. Scie. Eng., **A152** (1992), 283.
  - 7) 橋本敬三, 花村年裕, 水原洋治: 第6回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 次世代金属・複合材料研究開発協会編, 東京, (1995), 67.
  - 8) T.Ahmed and H.M.Flower: Mater. Scie. Eng., **A152** (1992) 31.
  - 9) S.Nishikiori, K.Matsuda and Y.G.Nakagawa: Mater. Scie. Eng., to be published.
  - 10) A.N-Partaix, A.Huguet and A.Menand: Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, (1995), 197.
  - 11) A.N-Partaix, A.Menand: Scr. Metall. Mater., **35** (1996), 199.
  - 12) A.Denquin, S.Naka, A.Huguet and A.Menand: Scr. Metall. Mater., **28** (1993), 1131.
  - 13) B.J.Inkson, C.B.Boothroyd and C.J.Humphreys: Acta Metall. Mater., **41** (1993), 2867.