

Fe, V, B添加TiAl合金の組織制御による 常温引張特性の改善

錦織 貞郎*・松田 謙治*

Improvements of Room Temperature Tensile Properties in Cast TiAl-Fe-V-B Alloy
by Microstructural Control

Sadao NISHIKIORI and Kenji MATSUDA

Synopsis : A gamma TiAl alloy, Ti-46.7Al-1.3Fe-1.1V-0.35B (mol%) was developed as a casting material for turbine components, replacing superalloys. This alloy is characterized by the addition of Fe, V and B which improve castability. Analysis of X-ray diffraction patterns revealed the presence of the γ phase, the α_2 phase and the β phase. The β phase exists inherent in these alloying additions. This work has focused on the optimization of heat treatment conditions and metallurgical features to improve the room temperature tensile properties through understanding of the β phase in this alloy. On the basis of these experimental results, Fe and oxygen had a significant effect on the presence of the β phase. It was found that Fe works as strong β stabilizers and causes a peak in amount of the β phase at approximately 1250°C. We discussed the homogenizing conditions, followed the HIP treatment, to decrease the amount of the β phase. As a result, a heat treatment process has been developed to produce TiAl-Fe-V-B alloy with the duplex structure, which lead to a tensile strength of 550MPa and elongation of 1.8% at room temperature.

Key words : gamma titanium aluminide ; cast ; heat treatment ; microstructure ; tensile strength ; ductility ; β phase.

1. 緒言

次世代航空機エンジンの開発に際し、現用耐熱部材の代替材として近年、金属間化合物が注目されている。特にTiAl合金は、軽量耐熱材料として高温引張比強度、クリープ比強度に優れることから、エンジン重量低減を可能とする高温構造材料として実用化が期待されている。我々は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TiAl合金の開発を開始し、Fe, V, Bを添加した精密铸造用TiAl合金(Ti-46.7Al-1.3Fe-1.1V-0.35B (mol%))を見出した。さらに、このTiAl合金の大型低圧タービンブレードへの適用研究を進め、GEAE社にて500サイクルのフライトをシミュレートした実機による地上耐久試験に成功し、開発TiAl合金の実用性を実証した¹⁻³⁾。この際、種々の機械的特性を改善するために精密铸造用TiAl合金にHIP処理を施し、その後の均質化処理を利用した組織制御技術の検討を行ってきた。特に常温引張延性の改善は、開発TiAl合金の実用化に際し各種機械加工のハンドリング上最も重要な課題でありその克服が急務とされていた。一方、常温引張特性におよぼす金属組織学的因子、結晶粒径、Al量、酸素量の影響を検討し、実機部品の常温引張特性を予測するために実験式を用意することも重要である⁴⁻⁷⁾。

本研究では、HIP処理後の均質化処理条件について調査し、機械的特性と熱処理組織の関係の最適化を検討した。開発TiAl合金では铸造性を高めるためにFe, V, Bを添加しているためTiAl 2元系合金では存在しない β 相が α_2 相、 γ 相以外の第3相として析出する。この β 相に着目して均質化処理条件、酸素量の影響を金属組織学的立場から検討した。また、均質化処理条件の改良による常温延性の改善性についても検討した。

2. 供試合金および実験方法

2・1 TiAl-Fe-V-B合金供試材の作製

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、非消費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プラズマスカル溶解炉で再溶解し別途準備した $\phi 15 \times 200$ mmの精密铸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1000~1800mass.ppmまで変化させ、標準供試材と同様の $\phi 15 \times 200$ mmの丸棒形状铸造材を得た。化学分

析の結果、それらの酸素濃度は、標準供試材約500 mass.ppm, 溶存酸素量を増加した供試材3種、それぞれ1040mass.ppm, 1300mass.ppm, 1820mass.ppmであった。

2・2 TiAl-Fe 3元合金供試材の作製

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、鉄を秤量し、非消耗電極式アーク溶解により約50gの3元合金供試材を溶製した。

2・3 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⁵⁾。この装置では所定の熱処理後、高周波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で、約10×10×10mm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、反射電子像観察用試料では各構成組織を判別しやすくさせるために、硝酸とフッ酸の混酸によるエッチング処理を施した。各熱処理材の構成組織の化学成分は前述のエッチング処理を施さず、EPMAを用いて分析した。

また、標準供試材について、φ15×200mmの丸棒形状as-cast材に1300°C/5h/200MPaのHIP処理を行った後、種々の均質化処理を施した。この均質化処理材を用いて平行部φ4mm, 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1×10⁻⁴/sで常温引張試験を行った。

3. 実験結果と考察

3・1 均質化処理条件と常温引張特性の検討

0.6%の伸びが確認されているas-cast材に1300°C/5h/200MPaのHIP処理を行った後、均質化処理として1250°C/20h保持した後ガスファン冷却(GFC)による急冷あるいは徐冷を施した2種の供試材を用意し、常温引張特性におよぼす均質化処理影響について検討した。その結果をTable 1に示す。常温引張試験における急冷材および徐冷材の引張強さはas-cast材に比べ改善され、それぞれ535MPa, 520MPaを示した。延性に関しても特性の改善が確認でき、急冷材および徐冷材の延性はそれぞれ1.15%, 1.30%を示した。Fig. 1に急冷材および徐冷材の常温引張試験後の破面の電子顕微鏡観察結果を示す。鑄造欠陥に起因した破断起点は両者にみられず、この機械的特性の差は金属組織に起因する

Table 1. Effects of heat treatment on room temperature tensile properties.

Heat treatment	Property	E.I (%)	Y.S (MPa)	U.T.S (MPa)
1. as - HIP: 1300°C/5h/200MPa		0.60		500
2. HIP: 1300°C/5h/200MPa H.T: 1250°C/20h C.R: Quench		1.15	390	535
3. HIP: 1300°C/5h/200MPa H.T: 1250°C/20h C.R: 100°C/h		1.30	395	520

と推定できるため、常温引張特性におよぼす均質化処理組織の影響を調べた。

3・2 均質化処理組織の検討

Ti-Al 2元系γ-TiAl合金でβ相は確認されていないが、供試材ではFe, Vを添加しているためβ相がγ粒間に島状に析出することを報告した⁵⁾。本研究では機械的特性におよぼす均質化処理組織の影響を明らかにするためにβ相に着目してマイクロ組織の検討を行った。標準供試材をHIP処理条件と同一の1300°Cで5時間保持した後、1200°Cで5時間熱処理した後急冷した場合のSEM組織とEPMAによる添加元素のX-ray image像をFig. 2にそれぞれ示す。図中に示したβ相は30~50μm位の大きさでγ粒周辺に析出し、添加元素である

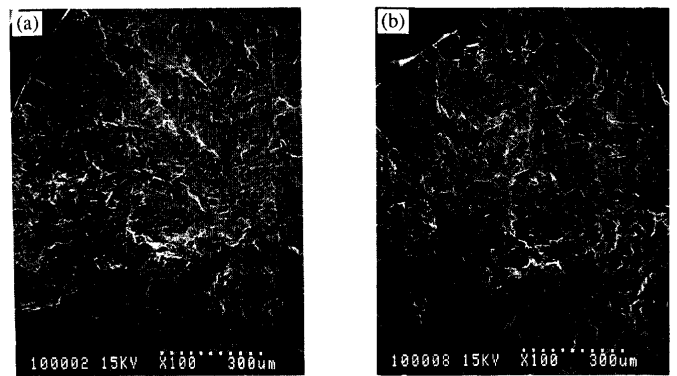


Fig. 1. Fracture surface of TiAl-Fe-V-B alloy. HIP: 1300°C / 5h / 200MPa + Homogenizing: 1250°C / 20h (a) Quench (b) C.R.: 100°C / h

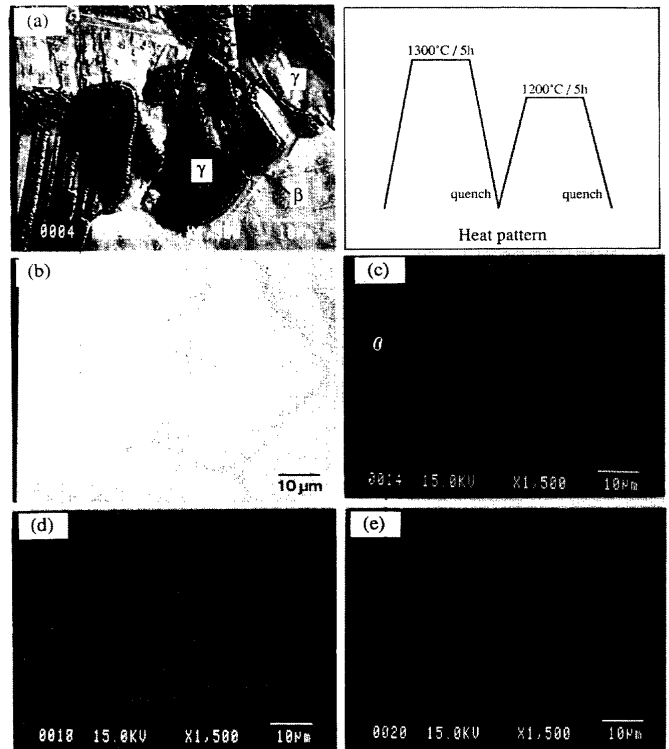


Fig. 2. SEM and X-ray images of TiAl-Fe-V-B alloy. (a) SEM image (b) Al Kα peak (c) Fe Kα peak (d) V Kα peak (e) B Kα peak

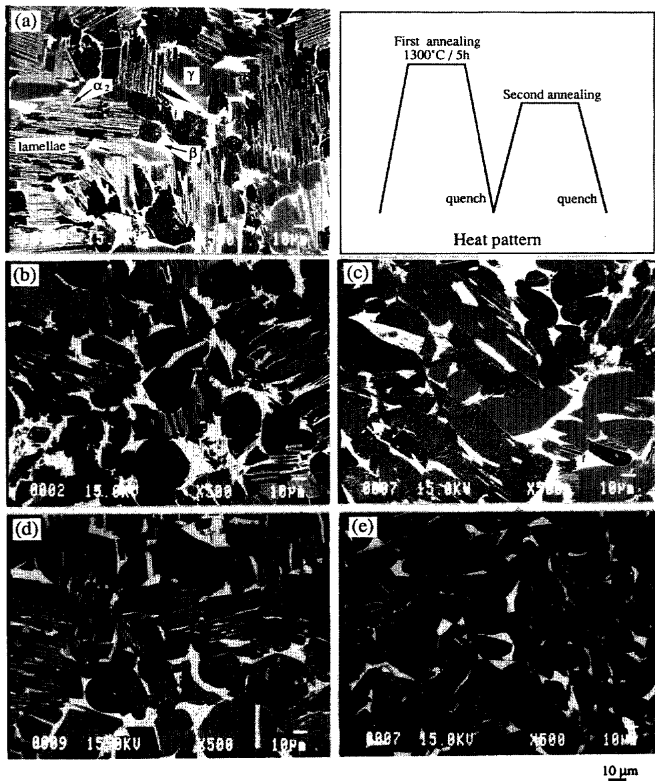


Fig. 3. Backscattering electron images of TiAl-Fe-V-B alloy. First annealing: 1300°C / 5h. Second annealing: (a) none (b) 1250°C / 5h (c) 1200°C / 5h (d) 1150°C / 5h (e) 1100°C / 5h.

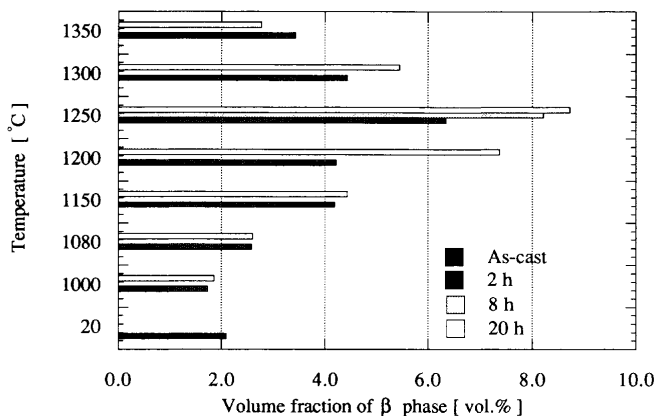


Fig. 4. Volume fraction of β phase at elevated temperatures.

Fe, Vが他の構成相に比べ多く固溶していることがわかった。この β 相の析出量はFig. 3に示すように熱処理温度により変化する傾向にあった。そこで、as-cast材に1000°Cから1350°Cの温度域で2時間から20時間の熱処理を施し、 β 相の析出量の変化を検討した。この際、計量形態学的見地から β 相の体積率は、ミクロ組織中に占める β 相の面積率と等価とし^{8,9)}、画像処理により評価した。 β 相の体積率変化およびX線回折結果をFig. 4, Fig. 5にそれぞれ示す。as-cast材の β 相体積率は約2%であるが、高温・長時間の熱処理により体積率が増加し1250°C、20時間の熱処理で最大約9%析出することがわかった。約1200°C以下および約1300°C以上の温度

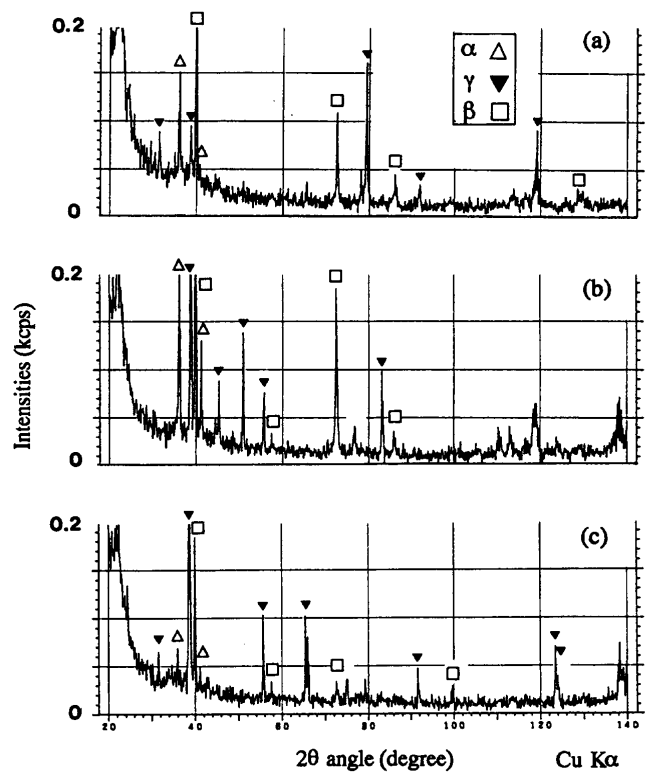


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiAl-Fe-V-B alloy after annealing for 2h at: (a) 1320°C (b) 1300°C and (c) 1150°C.

領域ではこれほど懸著な析出はみられず、この傾向はFig. 5の各熱処理急冷材のX線回折パターンに示される β 相のピークの大小関係とも良く対応する。TiAl合金ではMoの添加により β 相が1200°C付近で安定化し β 相領域がAl-rich側に張り出すという報告^{10,11)}と今回の実験結果は良く対応しているが、Mo添加に比べFe, Vを添加した場合には、 β 相のピークが約50°C高温側にシフトしていることが確認できた。

標準供試材をHIP処理条件と同一の1300°Cで5時間保持した後、1100°C、1150°C、1200°C、1250°Cで5時間熱処理した後急冷したものを準備し、 β 相のEPMAによる化学分析結果およびマイクロピッカース硬度測定結果をFig. 6に示す。同様に α_2 相、 γ 相について化学分析結果をFig. 7に示す。 β 相の化学組成は熱処理温度に応じて変化し、 β 相の体積率がピークを示す1250°C付近では、 β 相に固溶しているFe, V量は他の温度域の固溶量に比べ最も低い。今回と前報⁹⁾の化学分析の結果から、 β 相はTi₅₂₋₅₄Al₃₅₋₃₉(Fe, V)₁₀₋₁₁の成分範囲にあり、この β 相の成分比はMnを5 mol%あるいは10 mol%添加した γ -TiAl(Ti: Al比1.14)合金の1145°C熱処理材に析出した β 相の成分比とほぼ同一であった¹²⁾。Fig. 6, Fig. 7に示されるように γ 相に比べ α_2 相、 β 相はFe, Vの固溶限が大きい³⁾、特に β 相はより大きいことが明らかになった。また、相平衡に伴い β 相の体積率が変化する場合、 β 相中に固溶しているFe, Vは α_2 相、 γ 相へ再分配すると考えられる。しかしながら、 β 相の体積率が相平衡に伴い減少しなければならぬ場合、 α_2 相、 γ 相のFe, Vの固溶限は β 相に

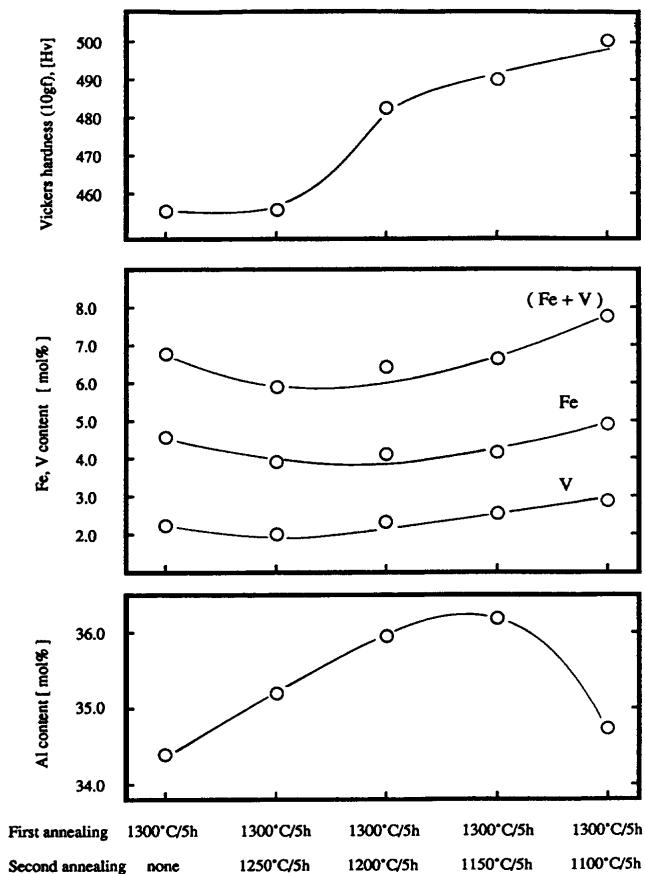


Fig. 6. Influence of annealing temperature on chemical composition and hardness for β phase of TiAl-Fe-V-B alloy.

比非常に低いため、Fe, Vは固溶限に余裕のある β 相中に濃化していくものと推定する。また、 β 相のビッカース硬度はマトリックス硬度の約260に比べ著しく高く、熱処理条件により350~500の値を示した。特にFe, Vが濃化した β 相のビッカース硬度は高く、常温で脆性な相と思われる。先の常温引張試験に供試した2種の熱処理材(1300°C/5h/200MPa/HIP処理後、1250°C/20h/均質化処理急冷材あるいは徐冷材)はいずれも γ 相に比べ非常に硬い β 相が約9%析出しているため、常温で十分な延性を示すことができなかった可能性が高い。常温引張延性を改善するためには、(1)化学成分の改良により β 相の析出量の低減を図る(2)TiAl合金に酸素を添加し α_2 相を安定化させ β 相の析出量の低減を図る、あるいは(3)熱処理の最適化により β 相の析出量の低減を図る、ことが必要と考えられる。

(1)の化学成分の改良に関しては、 β 相にFeの濃化が顕著であったことからTi, Al, Feの化学成分を変えた種々のTiAl-Fe 3元系合金を準備し、1200°Cでの β 相が安定に析出する($\alpha_2 + \gamma + \beta$) 3相共存領域について検討した。これをFig. 8に示す。図中、 β 相安定化元素であるMoを添加し同様の検討を行ったHashimotoらの結果を併記する^{10,11})。TiAl-Fe 3元系合金の1200°C, 2hの熱処理材では、Al量を46.7mol%でほぼ一定としFe量だけを変化させた場合、Fe量が1.0mol%以下の3元系では β 相は観察されず2元系の組織と区別できない。また、Ti量を一定とした場合、Al量の増加とともにFeの微量添加で β 相が析出する傾向が観察された。Feは約2 mol%添加でも β 相を安定に存在させる働きがあると考え

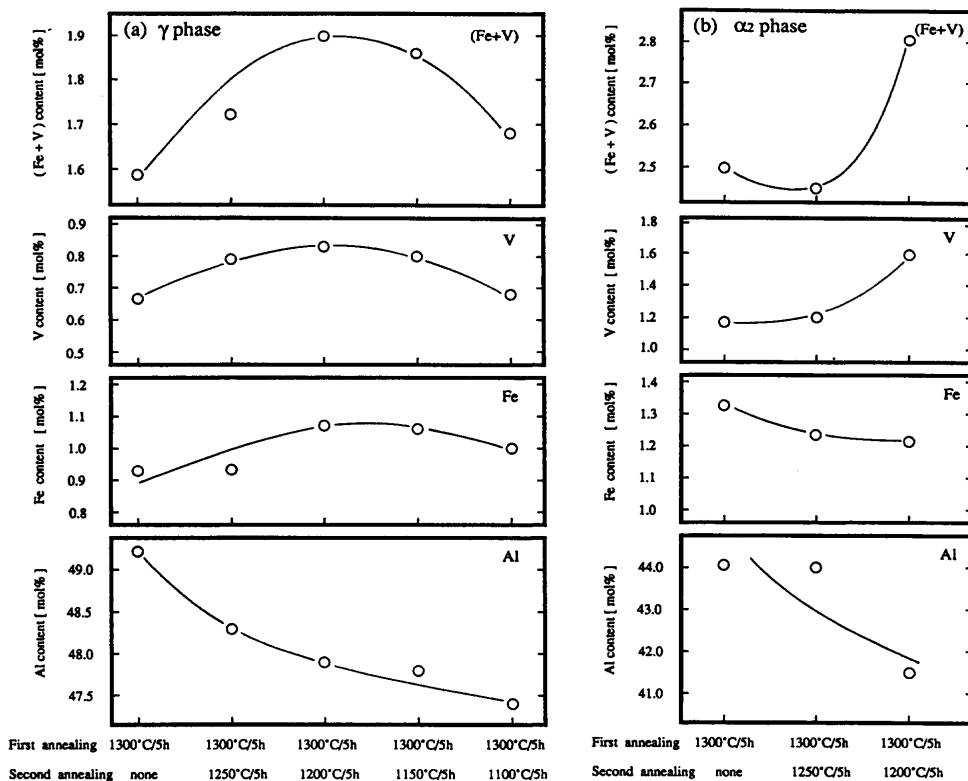


Fig. 7. Solubility of Al, Fe and V in composed phase of TiAl-Fe-V-B alloy. (a) γ phase (b) α_2 phase

られる。一方、標準供試材に添加したVについてはFeと同様 β 相への濃化が観察されているが、1200°C/24h均質処理後のTi-Al-V 3元系状態図¹³⁾によると、標準供試材のAl量付近ではVを約8 mol%添加しなければ($\alpha_2 + \gamma + \beta$) 3相共存領域に入らず β 相を析出しない。これらの結果からTiAl合金に添加したFeは、V、Moと比較して β 相安定化性が非常に高く、Wとほぼ同程度であることがわかった¹⁴⁾。铸造性の向上という観点から、我々はTiAl合金にFeを添加することは必要不可欠と考えている。しかしながら、 β 相の多量析出により機械的特性、特に常温延性が著しく下げるような場合には、今回得られた知見に基づいて合金設計の見地からTi、Al、Fe、Vの成分比の最適化を図り、 β 相析出量を低減させた($\alpha_2 + \gamma$) 2相組織に制御することで延性の改善が可能と思われる。この改良成分材での常温引張特性の評価については今後検討する必要がある。

前述の(2)に関してはTiAl合金に酸素を添加し α 相を安定化させ β 相の析出量の低減を検討する目的で β 相の析出におよぼす溶存酸素の影響について検討した。酸素量1300ppmの供試材の組織形態は、Fig. 9に示されるように標準供試材同様、比較的等軸な γ 粒とラメラ相から成るDuplex組織を呈するが、それらは γ 相、 α_2 相および析出物TiB₂から成り、 β 相は観察されない。この供試材の各回折線は、 γ 相、 α_2 相だけに指数付けされ、 β 相を示す回折ピークはやはり存在しなかった。また、1820ppmの酸素を添加した供試材に、本

合金系で β 相が最も析出する温度域の熱処理を追加し β 相の析出を試みたが、この相は一切観察できなかった。酸素量の増加に伴い β 相の析出量は著しく低下し、酸素量1040ppmの供試材では α_2 相に隣接して数ミクロンの β 相がわずかに存在するにすぎない。これらの結果から、TiAl-Fe-V-BにおいてもTi合金と同様に酸素による α_2 相の安定化が生じるため、 β 相の析出量は酸素添加量の増減により制御することも可能と思われる。常温引張特性については先の報告で検討しているが⁶⁾、酸素量が900~1000ppm以上になると急激に α_2 相の増加に伴いラメラ相化が進み脆化が顕著となる。したがって、酸素添加による β 相の制御は α_2 相の析出量とのバランスを鑑みながら最適化しなければならず、この点についても今後検討する必要がある。

3.3 β 相析出量低減最適熱処理組織の推定と常温引張特性の改善

β 相の析出以外に α_2 相、 γ 相の析出形態と延性との相互関係について詳細に検討しなくてはならないが、非常に硬い β 相の析出は延性改善に対して望ましくない因子と考えられる。したがって、前項でふれた熱処理の最適化にあたり均質化処理の温度設定は、今回の実験結果から β 相が最も析出しやすい1200°C~1250°C付近を避けながらDuplex組織に制御可能な1300°C付近の高温域もしくは1150°C付近の低温領域が望ましいと判断した。しかしながら、後者の温度域ではLeeら¹⁴⁾が示した γ TiAl合金中のFeの拡散式によると、 γ 相中でのFeの拡散距離は1150°Cにおいて1時間あたり数ミクロンにすぎない。また、この温度での熱処理後に残留する β 相のビッカース硬度もFig. 6から推定して高いものと予想できる。Fe以外にもAlの均質化の効果もあまり期待できないことから、本研究では1300°Cの均質化処理温度を選択した。この際、先の研究にて1300°Cでの20時間以上の熱処理では粒成長が懸念されるため⁵⁾、HIP処理(1300°C/5h/200MPa)後、均質化処理として1300°Cで5~15時間保持後徐冷した供試材を準備し、常温引張特性を検討した。この結果をFig.10に示す。均質化処理時間の増加に伴い引張特性は著しく改善し、15時間保持した供試材では引張強さ550MPa、耐力390MPa、伸び1.80%を平均値として示した。これらの供試材では最大2.0%以上の伸びを示すものもあった。この15時間保持した供試材破断面直下のマイクロ組織を観察した

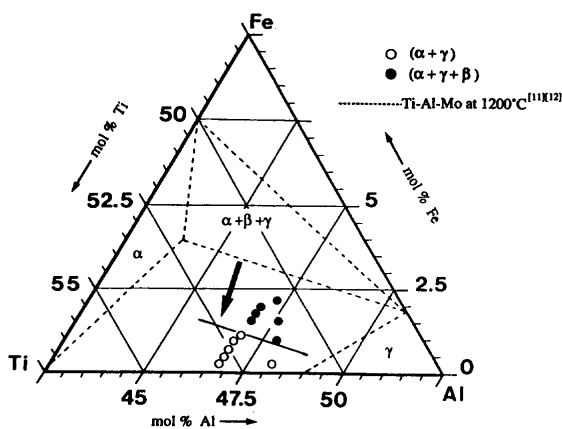


Fig. 8. Ternary Ti-Al-Fe phase diagram at 1200°C with comparison of ternary Ti-Al-Mo phase diagram. Annealing: 1200°C / 2h, Quench

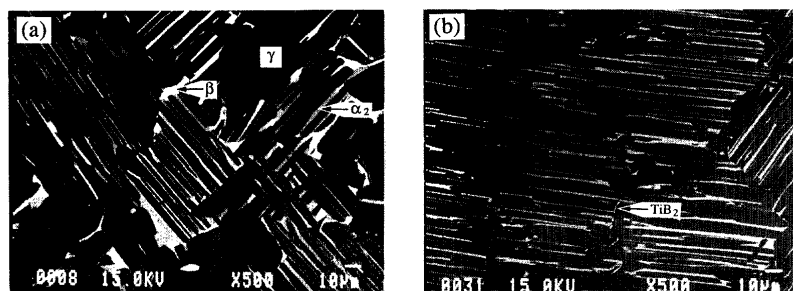


Fig. 9. Backscattering electron images of TiAl-Fe-V-B alloy with varying oxygen contents after annealing. Annealing: 1300°C / 5h and 1300°C / 15h (a) oxygen content 560ppm. (b) oxygen content 1300ppm.

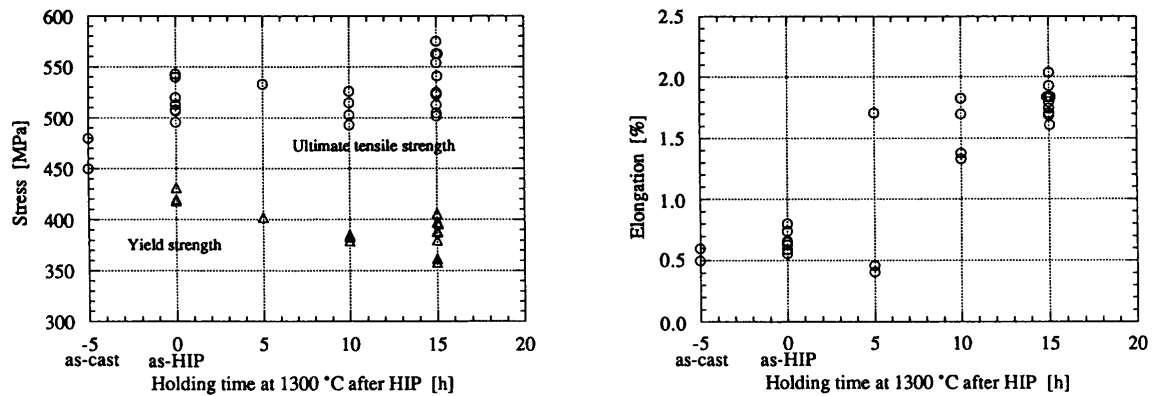


Fig. 10. Room temperature tensile properties of TiAl-Fe-V-B alloy as a function of homogenizing time.

結果、いずれもラメラ相($\alpha_2 + \gamma$)と γ 相から成るDuplex組織を呈し、 β 相の体積率は約3.5%から5%の範囲内であった。また、一般的な傾向として熱処理条件が同一である場合、結晶粒の微細化に伴い延性が向上することが定性的に示された。今後、常温引張特性と組織的因子の関係を明らかにするためには、 β 相の析出以外にも α_2 相と γ 相の体積比、Duplex組織の粒径、Al成分量、酸素量との相互関係についてさらに検討していく必要がある。

4. 結言

Fe, V, B添加TiAl合金の組織制御と常温引張特性の関係を調べ、以下のことが明らかになった。

(1) β 相は30~50 μ m位の大きさに γ 粒周辺に析出し、添加元素であるFe, Vが他の構成相に比べ多く固溶している。この β 相の析出量は熱処理温度により変化し1250°C, 20時間の熱処理で最大約9%析出することを確認した。

(2) β 相は α_2 相, γ 相に比べFe, Vの固溶限が大きく、ビッカース硬度はマトリックス硬度の約260に比べ著しく高い。特にFe, Vが濃化した β 相のビッカース硬度は350~500と高く、常温で脆性な相と推定できた。

(3) Feは約2 mol%添加でも β 相安定化に寄与し、その安定化性はMo, Crと比較して高く、Wとはほぼ同程度であった。

(4) 酸素添加は β 相析出量の低減に寄与し α 相を安定化させる。

(5) HIP処理(1300°C/5 h/200MPa)後均質化処理(1300°C/15h, 徐冷)を施したFe, V, B添加TiAl合金はDuplex組織を呈し、その常温引張特性は平均値で引張強さ550MPa, 耐力390MPa, 伸び1.80%を示した。

文 献

- 1) Y.G.Nakagawa and K.Matsuda: Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, (1995), 415.
- 2) C.M.Austin and T.J.Kelly: Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, (1995), 21.
- 3) 荒井幹也, 今村龍三, 松田謙二, 中川幸也, 細川孝人: までりあ, **36** (1997), 394.
- 4) Y.G.Nakagawa and K.Matsuda: Mater. Sci. Eng., **A153** (1992), 722.
- 5) 錦織貞郎, 松田謙二, 中川幸也: 鉄と鋼, **83** (1997), 275.
- 6) 錦織貞郎, 松田謙二, 中川幸也: 鉄と鋼, **83** (1997), 647.
- 7) S.Nishikiori, K.Matsuda and Y.G.Nakagawa: Mater. Sci. Eng., **A239-240** (1997), 592.
- 8) R.T.Dehoff and F.N.Rhines: Quantitative Microscopy, McGraw-Hill Publishing Co, Ltd., New York, (1968).
- 9) J.E.Hilliard and J.W.Cahn: Trans.Metall. Soc. AIME, **221** (1961), 344.
- 10) K.Hashimoto and M.Kimura: Structural Intermetallics, TMS, Seven. Springs, (1993), 309.
- 11) 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, (1995), 67.
- 12) C.J.Butler and D.G.McCartney: Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, (1995), 491.
- 13) T.Ahmed and H.M.Flower: Mater. Sci. Technol., **10** (1994), 272.
- 14) C.G.Lee, Y.Iijima, S.E.Kim, Y.T.Lee and H.M.Kim: Gamma Titanium Aluminides, TMS, Warrendale, (1995), 211.