

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	TiAl基合金の粒界析出制御とそのクリープ特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	若林英輝
Author(English)	Hideki Wakabayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11147号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹山 雅夫,小林 覚,熊井 真次,藤居 俊之,村石 信二
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11147号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成30年度学位論文

TiAl基合金の粒界析出制御とそのクリープ特性に関する研究

指導教員 竹山 雅夫 教授
小林 覚 准教授

東京工業大学 物質理工学院
材料系 材料コース

若林 英輝

目次

第1章	緒論	
1-1	社会的背景	1
1-2	TiAl 基合金の現状と課題	1
1-2-1	実用材料としての TiAl 基合金	1
1-2-2	TiAl 基合金の組織	2
1-3	TiAl 基合金の組織とクリープ	3
1-4	本研究の意義および目的	4
1-5	本論文の構成	5
	参考文献	7
第2章	クリープに及ぼす粒界 β 相の影響	
2-1	緒言	16
2-2	実験方法	16
2-3	実験結果	17
2-3-1	鍛造まま材の組織	17
2-3-2	熱処理材の組織	17
	(A) $\beta+\alpha$ 二相域熱処理材	18
	(B) $\beta+\alpha+\gamma$ 三相域熱処理材	18
	(C) $\beta+\gamma$ 二相域時効材	18
2-3-3	引張試験	19
2-3-4	クリープ試験	19
	(A) 遷移域のクリープ挙動	19
	(B) 加速域のクリープ挙動	19
2-4	考察	20
2-4-1	熱処理中の組織変化	20
	(A) $\beta+\alpha$ 二相域への昇温中の相変態	20

(B) $\beta+\alpha$ 二相域保持中及び急冷中の相変態	20
(C) $\beta+\alpha$ 2 相域からの徐冷中の相変態	20
(D) $\beta+\alpha+\gamma$ 3 相域保持中の相変態	21
2-4-2 遷移クリープに及ぼす粒界 β 相の影響	21
2-4-3 加速クリープに及ぼす粒界 β 相の影響	21
2-4-4 クリープに及ぼす粒界 β 相の安定化の影響	22
2-5 結言	24
参考文献	25
第3章 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応を利用した組織形成	
3-1 緒言	48
3-2 実験方法	48
3-3 実験結果	48
3-3-1 Ti-Al-Cr 3 元系状態図	48
3-3-2 鍛造まま材の組織	49
3-3-3 熱処理材の組織	50
(A) $\beta+\alpha$ 2 相域にて保持後冷却した組織 (第1段熱処理まま)	50
(B) 水冷後 $\beta+\gamma$ 2 相域にて時効した組織 (第2段熱処理後の組織)	50
(C) 空冷後 $\beta+\gamma$ 2 相域にて時効した組織 (第2段熱処理後の組織)	51
3-4 考察	51
3-4-1 α 相および β 相の分解過程	51
3-4-2 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応の速度論	52
3-4-3 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応に及ぼす初期組織の影響	53
3-5 結言	53
参考文献	55
第4章 クリープに及ぼす粒界 β 相体積率の影響	
4-1 緒言	71

4-2	実験方法	71
4-3	実験結果	71
4-3-1	クリープ挙動	71
	(A) 空冷まま材	72
	(B) 時効材	72
4-4	考察	72
4-4-1	クリープに及ぼす β 相体積率の影響	73
4-5	結言	74
	参考文献	75
第5章	クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響	
5-1	緒言	82
5-2	実験方法	82
5-3	実験結果	83
5-3-1	铸造まま材の組織	83
5-3-2	熱処理材の組織	83
	(A) γ 単相域熱処理材の組織	83
	(B) $\alpha+\gamma$ 二相域熱処理材の組織	83
	(C) α 単相域熱処理材の組織	84
5-3-3	クリープ挙動	84
5-4	考察	85
5-4-1	$\gamma \rightarrow \alpha$ 逆変態による組織変化	85
5-4-2	クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響	85
5-4-3	クリープに及ぼすラメラの影響	86
5-4-4	クリープに及ぼす粒界および粒内組織の影響	87
5-5	結言	87
	参考文献	89

第6章 結論	
6-1 総括	107
6-2 クリープの高強度化に向けた組織設計指針	108
参考文献	111
謝辞	116

第 1 章

緒論

1-1 社会的背景

航空機の需要は年々増加しており 2037 年には現在の約 2 倍の航空機が必要と予測されている (Fig. 1-1)[1]. そのうち、約 8 割は成長または代替として新規の建造が必要となる. 温室効果ガスの排出量は、民間航空機部門において 2010 年に 1.2 Gt と人為起源の総排出量の 2 %を占める[2]. 排出削減に向けて、国際民間航空機関 (ICAO) では、1. 年 2%の燃料効率の改善, 2. 2020 年以降の総排出量を増加させない, という削減目標が検討されている[3]. そのためには、ジェットエンジンの燃費の向上は必要不可欠である. ジェットエンジンの燃費は、単位燃料あたりの推力重量比によって決まる. 推力の増加には、エンジンの圧縮比の増加、すなわちガス温度の上昇による材料の高温強度の向上が求められる. また、重量の減少には、軽量な材料の利用が不可欠である.

1-2 TiAl 基合金の現状と課題

1-2-1 実用材料としての TiAl 基合金

γ -TiAl 基合金は、軽量かつ優れた高温比強度を有するため、航空機用高温構造材料として最適な材料である. Table1-1 に TiAl 基合金の緒特性を種々の耐熱合金と併せて示す [4]. 本合金は、現在、航空機エンジンなどに主に使用される Ni 基超合金のクリープ限界温度および酸化限界温度とほぼ同等の値を示し、その密度は約 4 g/cm³ と軽量であり、さらに、本合金は Fig. 1-2 に示すように 1250 K まで他の材料と比べて優れた比強度を示すことがわかる[5]. そのため、TiAl 基合金は、2011 年にはターボファンエンジン GEnx の低圧タービン (LPT) 動翼に、2016 年にはギヤードターボファンエンジン PW1100G およびターボファンエンジン LEAP の LPT 動翼に使用されている[6]. Fig. 1-3 にターボファンエンジン GEnx1-B の模式図を示す[7]. TiAl 基合金は、本エンジンの低圧タービン動翼全 7 段のうち 6, 7 段に使用されている[8]. このエンジンは従来のエンジンと比べて 180 kg 軽量化し、15 %高燃費化した.

航空機エンジンのさらなる軽量化を目指し、TiAl 基合金の低圧タービン動翼のより低段側ならびに高圧圧縮機動翼への適用が検討されており、我が国では、内閣府主導の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) において積極的な研究開発が行われている [9]. 適用範囲の拡大に際して、向上が求められる特性には、プロセス性、室温延性、耐衝撃性、耐疲労特性、耐酸化性および耐クリープ性の向上など様々あるが、需要の増大および高温部での使用を考えると、特に重要なのは、プロセス性とクリープ特性である. 実用化された TiAl 基合金の製造法には、主に鋳造と鍛造がある. GEnx 及び LEAP エンジンに使用されている精密鋳造材は、VIM (Vacuum Induction Melting) による溶解と減圧吸引鋳造とを組み合わせた LEVICAST (Levitation Casting)法や VIM ま

たは VAR (Vacuum Arc Re-melting) による溶解と遠心鑄造法の組み合わせた手法により製造される [10]. PW1100G エンジンの動翼に使用されている鍛造材は, VIM または VAR による溶解・鑄造後, 恒温鍛造により製造される. 新たな製造法として, 熱間自由鍛造法, MIM 法および三次元積層造形法などが注目されている [9, 11, 12]. さらなる需要の拡大に対応するためには, 最もプロセス性の高い熱間自由鍛造法の利用が適している. 熱間自由鍛造法の開発は, 東工大の竹山らのグループによって積極的になされている. 一方, 現在ジェットエンジンに使用されている TiAl 基合金は, 約 973 K 程度, 60 MPa~220 MPa (タービンの回転数とディスクおよびブレードの長さから算出した遠心力に起因する応力) においてクリープ変形する [13, 14, 15]. 今後の圧縮比の増大, および低圧タービン動翼のより低段側での使用を考えると, 現状よりも 100 K 高温である 1073 K のクリープ特性の向上が求められる.

1-2-2 TiAl 基合金の相平衡, 相変態および組織形成

TiAl 基合金の機械特性は, 組織に強く依存するため, その相平衡および相変態経路についての知見は重要である.

Fig. 1-4 に Ti-Al 2 元系状態図を示す [16]. Ti-Al 2 元系の Ti-rich 側には β -Ti (bcc), α -Ti (hcp), α_2 -Ti₃Al (D0₁₉) 及び γ -TiAl (L1₀) 相が存在する. それぞれの結晶構造を **Fig. 1-5** に示す. γ 相は 48 at.%~61 at.%Al の組成幅を有し, 融点 (1773 K) まで安定に存在する Berthollide 型の金属間化合物である. この γ 相は低 Al 側では α 相及び α_2 相と平衡し, 高 Al 側では α_2 と平衡する. α_2 相は 22 at.%~38 at.%Al に組成幅を有し 1452 K まで存在し, それ以上の温度域において不規則相である α 相へと変態する Kurnakov 型の金属間化合物である. TiAl 基合金は $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 相変態を利用することにより様々な組織に造り込むことが可能である. **Fig. 1-6** に TiAl 基合金の代表的な 4 つの組織: fully lamellar, nearly lamellar, duplex, near- γ 組織を示す [17]. これらの組織はラメラおよび等軸 γ 粒から構成され, ラメラ体積率は FL (100%), NL (約 90%), DP (50%), near γ (約 10%) の順番に高い. FL 組織は α 単相域からの制御冷却により得られる. 一方で, NL, DP および near- γ 組織は $\alpha + \gamma$ 2 相域にて保持し制御冷却することにより得られ, 保持温度の低下に伴い等軸 γ 粒の体積率が減少し NL \rightarrow DP \rightarrow near- γ 組織へと変化する.

Fig. 1-7 に Ti-Al-M (M:V, Nb, Cr, Mo) 3 元系等温断面図を示す [18]. β 相は, Ti-Al 2 元系に β 相を安定化する V 族元素 (V, Nb) および VI 族元素 (Cr, Mo) を添加すると α 相のみならず γ 相とも平衡し, $\beta + \alpha + \gamma$ 三相共存領域が出現する. この三相共存領域の生成に必要な M 濃度は, 1573 K において V 族元素では十数 at.%, VI 族元素では数 at.% である. 温度低下に伴いほぼ等 Al 濃度線に沿って低 M 濃度側へと移動する. これ

に伴い特有の反応経路 ($\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\beta+\alpha+\gamma$) が出現する。竹山らはこの反応経路を利用し高靱性かつ鍛造性に優れる TiAl 基合金の組織設計指導原理を構築した[19, 20]。Fig. 1-8 に Ti-Al-Nb 3 元系の 42 at.%Al 等濃度縦断面図及び、熱処理中の組織変化の模式図を示す。Ti-Al 2 元系に約 10 at.%程度 Nb を添加すると、上述した特有の反応経路が出現する。この指導原理の鍵は高温および低温にて存在する β 相が中温域では消失し α 単相となることにある。 $\beta+\alpha$ 2 相域にて保持し $\beta+\alpha$ 二相組織とする。この時、 β 相を変形相として自由鍛造可能である。その後、制御冷却し、一旦 α 単相組織とした後に $\alpha\rightarrow\alpha+\gamma$ 相変態を利用し、 α/γ フルメラ組織を作り込むことが可能である。この際に、意図的に β 相を残留させることによりラメラ粒を β 相にて被覆することが可能である。さらに、 β (B2)+ $\alpha+\gamma$ 三相域または β (B2)+ γ 二相域にて時効することによりラメラ粒界に β/γ Duplex (DP) 組織を析出させることや界面に β 相を析出させる組織制御も可能となる。Duplex 組織は、一般的に TiAl 基合金において α_2/γ ラメラ粒と γ 粒の混合組織からなりその体積比が 1:1 となるものを指すが、本論文では、断りのない限り β 相と γ 相からなる二相組織とする。Signori らは、ラメラ粒界への β/γ 二相組織の導入は、疲労き裂進展試験においてき裂進展の抵抗となり、き裂進展を開始する応力拡大係数 ΔK_{th} を増加させることを示した。この ΔK_{th} の増加は β 相がき裂進展の抵抗となり、かつ、 γ 相が塑性変形することによってき裂先端の鈍化を引き起こすことに起因することを明らかにしている[21]。

1-3 TiAl 基合金の組織とクリープ

クリープ特性の向上が、TiAl 基合金のジェットエンジンへの適用範囲の拡大を図る上で最も重要である。 α_2/γ フルメラ組織は、near- γ , $\alpha_2+\gamma$ からなる duplex および nearly lamellar と比べて優れたクリープ特性を示す[17]。この高いクリープ特性は、ラメラ内の α_2 板が強化に効くことに起因する。そのため、実用材料はラメラを基本とする組織を呈する。Fig. 1-9 に実用化されている鑄造 TiAl 基合金である Ti-48Al-2Nb-2Cr (4822) および、鍛造 TiAl 基合金 Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (TNM) の組織を示す[22]。4822 の組織は、 $\alpha_2+\gamma$ 二相からなり、 α_2/γ フルメラ組織を有する。TNM の組織は、 $\beta+\alpha_2+\gamma$ 三相からなり、 α_2/γ ラメラコロニー粒界およびその粒界を被覆するように存在する β/γ Duplex 組織を有する。この合金は、前述した竹山らの構築した鍛造 TiAl 基合金の組織設計指導原理に基づいて設計されており、使用温度における β 相の存在は、鍛造材において不可避である。Table1-2 に、クリープに及ぼす β 相の影響についてまとめた表を示す[23-27]。 β 相は、ほとんどの研究においてクリープ抵抗を低下させると報告されている。そのクリープ抵抗の低下は、 β 相が TiAl 基合金の主構成相である α_2 相お

よび γ 相よりも低い拡散係数を有しかつ柔らかいことに起因すると考えられている[23]. そのため、 β 相を減らす熱処理や合金設計によるクリープ抵抗の向上が行われている[26]. 一方で、一件だけ β 相がクリープ強化に効くという報告がある[27]. それは、他の報告とは異なり、 α_2/γ ラメラ界面に存在する場合である. これは、 β 相が隣り合う γ 板の転位の運動を抑制することに起因するとすなわち、粒界に存在する β 相はクリープ強度を低下させる因子として考えられている. しかし、粒界 β 相がクリープ強度を低下させるという研究は、多種多様な元素が添加された合金系が用いられており、かつ、 β 相を含まない組成の異なる合金との比較によって行われている. また、その温度応力条件も様々である(Fig. 1-10). すなわち、クリープに及ぼす β 相の影響を同一の合金組成を有する合金によって系統的に調べる必要がある.

1-4 本研究の意義および目的

一般的に、クリープ曲線は 1.クリープ速度が減少する遷移域、2.クリープ速度がほぼ一定な定常域および 3.クリープ速度が増加する加速域から構成されると考えられている[28]. 減少は加工硬化に、一定となるのは加工硬化と組織弱化的バランスが釣り合うことに、増加はキャビティやネッキングによる断面減少に伴う負荷応力の増大によるものと考えられている. 一方で、ほとんど実用材料において定常域は存在せず、クリープ速度は、減少し、最小値を示した後に増加する. これは、クリープ中の組織変化に起因した加速が生じたためと考えられている[29]. Fig. 1-11 に、クリープ速度時間曲線の模式図を示す. ほとんどの材料において遷移クリープ速度の対数は、最小クリープ速度を示す少し前の時点まで時間の対数に反比例している. このクリープ速度の減少の程度は、加工硬化に起因すると推察される. この仮定に基づけば、クリープ弱化的開始、すなわち加速の起源は、最小クリープ速度を迎えた時点からではなく、クリープ速度の減少の程度が低下する時点にあり、弱い組織が形成しなければクリープ抵抗は単調に増大し続けると考えられる. つまり、弱い組織は、最小クリープ速度を示す時点ですでに形成しており、これまでクリープ強度の評価に用いられてきた最小クリープ速度ではなく、加速を開始する時間およびひずみを用いた強度評価が重要である. また、その後の弱い組織の発達の程度がクリープ加速の程度を支配する. クリープ強度の向上には、この弱い組織の形成および発達を抑制することが鍵であり、使用温度における組織変化をいかに抑え込むか、すなわち、組織安定性の向上が重要である.

結晶粒界は、高温において空孔の発生源および消滅場として働き、その近傍において優先的に変形が生じ、弱い組織が形成する. したがって、この粒界組織の設計が重要である. 竹山らは、結晶粒界を熱力学的に安定な析出物により被覆するとクリープ抵

抗が増大する粒界析出強化を見出し、クリープ速度と粒界被覆率 (ρ) との関係に以下の式が成り立つことを示した[30].

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0(1 - \rho)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_0$ は粒界に析出物が存在しない場合のクリープ速度であり、 ρ は全粒界長さに対する析出物により覆われた粒界長さの比である。この粒界析出強化は、Ni 基合金および オーステナイト系耐熱鋼においても実証されており、粒界被覆率が 80 %を超えるとクリープ破断時間が顕著に増大することも報告されている[31]。TiAl 基合金においても、粒界組織の制御によってクリープ強度の向上が期待されるが、これまで行われてきた研究のほとんどはラメラ間隔の微細化や粒内への析出物の導入といった粒内に着目したものばかりであり、粒界に着目した研究は調べた限り行われていない [32-34]。 α_2/γ フルラメラ組織を基本とする TiAl 合金の粒界を被覆する析出相として、鍛造合金に不可避免的に存在し、かつ、クリープ強度を低下させると考えられている β 相、および、鑄造合金に存在し、かつ、クリープ強度を向上させると考えられている α_2 相が考えられる。

そこで、本研究では、 α_2/γ ラメラ組織を基本とする TiAl 基合金に、Ti-Al-M 多元系特有の相変態を利用したラメラ粒界の組織制御を行い、1073 K でのクリープ挙動に及ぼす粒界 β 相および粒界 α_2 相の影響を調べ、TiAl 基合金において粒界析出強化は有効か否かを明らかにすることを目的とする。また、得られた知見からクリープの高強度化の指針を得る。

1-5 本論文の構成

Fig. 1-12 に本論文のフローチャートを示す。

第 1 章「緒言」では、ジェットエンジン材料としての TiAl 基合金の現状を概観し、高燃費化に向けた適用範囲の拡大には、現状よりも 100 K 高い 1073 K でのクリープ強度の向上が求められることを述べた。また、クリープの高強度化にはクリープ加速の原因となる弱い組織の形成の抑制が重要であること、そのためには、従来の α_2/γ ラメラ組織による粒内強化に加えて、高温において弱化因子として作用する粒界近傍の変形を抑制する組織制御が重要であることを指摘し、本研究の意義、目的および構成を述べた。

第 2 章「クリープに及ぼす粒界 β 相の影響」では、クリープ強度を低下させると報告されている粒界 β 相に着目し、Ti-Al-M 多元系特有の相変態 ($\beta+\alpha \rightarrow \alpha (\alpha_2)+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$) を利用し、 α_2/γ ラメラ粒界を β 相によって被覆した組織へと制御し、粒界 β 相がクリープ強化に効くのか否かを考察する。

第3章「 $\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ セル状析出反応を利用した組織形成」では、 β 安定化能の高いCrを添加したTi-Al-Cr三元系合金を用い、まず相平衡を調べた後に、 $\beta+\alpha\rightarrow\alpha(\alpha_2)+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ 相変態経路を有し、且つ、 β 相生成に対するCrの過飽和度を変えたモデル合金を用い、第2章において組織制御に用いた $\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ セル状析出反応による組織形成過程を調べる。また、その知見に基づき、 α_2/γ ラメラ粒界を板状 β 相により被覆する組織制御法を示す。

第4章「クリープに及ぼす粒界 β 相の体積率の影響」では、第3章で示した組織制御法を利用し、 α_2/γ ラメラ粒界を体積率の異なる板状 β 相により被覆した組織を準備し、クリープに及ぼす粒界の板状 β 相の体積率の影響を検討する。

第5章「クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響」では、Ti-Al-Nb三元系の反応経路である $\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\gamma$ を用い、等軸 γ 単相組織とした試料を準備し、それを γ 単相域直上の $\alpha+\gamma$ 2相域にて保持し、粒界を α_2 相により被覆した試料、および α 単相域からの制御冷却により γ/γ フルラメラ組織とした試料を準備し、クリープ試験を行い、そのクリープ挙動および変形組織変化を調べ、粒界 α_2 相の効果を考察する。

第6章「結論」では、本研究にて得られた知見を総括し、クリープ強度を向上するための組織設計指針を提案する。

参考文献

- [1] Airbus, Global Market Forecast 2018-2037, <https://www.airbus.com/aircraft/market/global-market-forecast.html>, (accessed 2019-02-21).
- [2] IPCC, AR5 Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, (2014) , (accessed 2019-02-21).
- [3] 国土交通省, 国際航空分野の温室効果ガス排出削減制度への参加を決定, <http://www.mlit.go.jp/common/001146134.pdf>, (accessed 2019-02-21).
- [4] Y. W. Kim: JOM, Vol. 46, 7 (1994), pp. 30.
- [5] D. M. Dimiduk: Materials Science and Engineering: A, Vol. 263, 2 (1999), pp. 281-288.
- [6] B. P. Bewlay, S. Nag, A. Suzuki & M. J. Weimer: Journal of Materials at High Temperatures, 33, 4-5, 549-559 (2016).
- [7] Boeing, AERO QTR_03.12, 2012, (accessed 2019-02-21).
- [8] GE aviation, The GEnx Commercial Aircraft Engine, <https://www.geaviation.com/commercial/engines/genx-engine>, (accessed 2019-02-21).
- [9] Japan Science and Technology Agency, Structural Materials for Innovation Heat Resistant Alloys and Intermetallics, <http://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/en/project/project-b.html>, (accessed 2019-02-21).
- [10] 小柳禎彦: 電気製鋼, Vol. 88, 2 (2017), pp. 77-84.
- [11] 国立研究開発法人 科学技術振興機構, 戦略的イノベーション創造プログラム 統合型材料開発システムによるマテリアル革命, https://www.jst.go.jp/sip/p05_kadai_01.html, (accessed 2019-02-21).
- [12] Avio Aero, Additive Manufacturing, <https://www.avioaero.com/What/Additive-Manufacturing>, (accessed 2019-02-21).
- [13] AMG Advanced Metallurgical Group, Titanium Aluminides, <https://amg-nv.com/innovation/titanium-aluminides/>, (accessed 2019-02-21).
- [14] Type Certificate data sheet E00078NE, Federal Aviation Administration, [https://rgl.faa.gov/Regulatory_and_Guidance_Library/rgMakeModel.nsf/0/0e77efd6e948b89a8625821e0072c14a/\\$FILE/E00078NE_Rev_15.pdf](https://rgl.faa.gov/Regulatory_and_Guidance_Library/rgMakeModel.nsf/0/0e77efd6e948b89a8625821e0072c14a/$FILE/E00078NE_Rev_15.pdf), (accessed 2019-02-21).
- [15] Type Certificate data sheet E00090EN, Federal Aviation Administration, [https://rgl.faa.gov/Regulatory_and_Guidance_Library/rgMakeModel.nsf/0/c2c82eb65c1ce09c8625835900601474/\\$FILE/E00090EN_Rev_8.pdf](https://rgl.faa.gov/Regulatory_and_Guidance_Library/rgMakeModel.nsf/0/c2c82eb65c1ce09c8625835900601474/$FILE/E00090EN_Rev_8.pdf), (accessed 2019-02-21).
- [16] G. Petzow, G. Effenberg: Ternary Alloys 8, VCH Verlagsgesellschaft (1993), pp. 426.
- [17] Y. W. Kim: JOM, Vol. 43, 8 (1991), pp. 40-47.

- [18] 中村英幸, 魏林, 竹山雅夫, 菊池實: 学振 123 委員会研究報告, 34, 2 (1993), pp. 189-204.
- [19] 竹山雅夫: ふえらむ, Vol. 15, 11 (2010), pp. 678.
- [20] 竹山雅夫, 中島広豊: 塑性と加工, Vol. 56, 654 (2015), pp. 535-539.
- [21] L. J. Signori, T. Nakamura, Y. Okada, R. Yamagata, H. Nakashima, M. Takeyama: Intermetallics, Vol. 100, (2018), pp. 77-87.
- [22] M. S. Dahar, S. A. Tamirisakandala, J. J. Lewandowski: Intermetallics, Vol. 91 (2017) pp.158-168.
- [23] J. G. Wang, T. G. Nieh: Intermetallics, Vol. 8, 7 (2000), pp. 737-748.
- [24] A. M. Hodge, L. M. Hsiung, T. G. Nieh: Scripta Materialia, Vol. 51 (2004), pp. 411-415.
- [25] F. Appel, J. D.H. Paul, M. Oehring, U. Fröbel, U. Lorenz: Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34 (2003), pp. 2149-2164.
- [26] M. Kasthuber, B. Rashkova, H. Clemens, S. Mayer: Intermetallics, Vol. 63 (2015) pp. 19-26.
- [27] H. Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama: P. Au: Acripta Materialia, Vol. 54 (2006) 425-430.
- [28] R. W. Evans and, B. Wilshire: Introduction to creep, London, IOM communication, (1999).
- [29] 丸山公一, 中島英治: 高温強度の材料科学 クリープ理論と実用材料への適用 -改訂版-, 東京, 内田老鶴圃, (2002).
- [30] 竹山雅夫: 第 194・195 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会 (2008) pp. 1-23.
- [31] 味噌作裕, Imanuel Tarigan, 木村堯弘, 高田尚記, 上田光敏, 丸山俊夫, 竹山雅夫: 鉄と鋼, Vol. 100, 9 (2014), pp. 1158-1164.
- [32] E. Schwaighofer, B. Rashkova, H. Clemens, A. Stark, S. Mayer: Intermetallics, Vol. 46, (2014), pp. 173-184.
- [33] H. Zhu, D. Seo and K. Maruyama: Materials Transactions, Vol. 45, 8 (2004), pp. 2618-2621.
- [34] Q. Wang, R. Chen, Y. Yang, S. Wu, J. Guo, H. Ding, Y. Su, H. Fu: Materials Science and Engineering A, Vol. 711, 10 (2018), pp. 508-514.

Table 1-1 Physical, mechanical and environmental properties of titanium alloys, Ti₃Al based alloy, TiAl based alloy and superalloy [4].

Property	Ti-Base	Ti ₃ Al-Base	TiAl-Base	Superalloy
Structure	hcp/bcc	D0 ₁₉	L1 ₀	fcc/L1 ₂
Density (g/cm ³)	4.5	4.1-4.7	3.7-3.9	7.9-8.5
Modulus (GPa)	95-115	110-145	160-180	206
Yield Strength (MPa)	380-1,150	700-900	350-600	800-1,200
Tensile Strength (MPa)	480-1,200	800-1,140	440-700	1,250-1,450
Room-Temperature Ductility (%)	10-25	2-10	1-4	3-25
High-Temperature Ductility (%/°C)	12-50	10-20/660	10-600/870	20-80/870
Room-Temperature Fracture Toughness (Mpa · m ^{1/2})	12-50	13-30	12-35	30-100
Creep Limit (°C)	600	750	750-950	800-1,090
Oxidation (°C)	600	650	800-950	870-1,090

Table 1-2 Reported effect of β phase on creep properties and its condition [23-27].

Composition (at. %)	Creep Condition		Effect of β phase	Reference
	Temperature	Stress		
Ti-46.5Al-2Cr-2Nb-0.8Mo-0.2W-0.2Si	705 °C~815 °C	35~414 MPa	×	Wang [23]
Ti-46.5Al-3.0Nb-2.0W-0.10B	650 °C~815 °C	50~500 MPa	×	Hodge [24]
Ti-45Al-10Nb-1Cr-0.2B-0.2C	800 °C	250 MPa	×	Appel [25]
Ti-43.7Al-4.1Nb-1.0Mo-0.1B	815 °C	150 MPa	×	Kastenhuber [26]
Ti-48Al-2W	760 °C	140 MPa	○	Zhu [27]

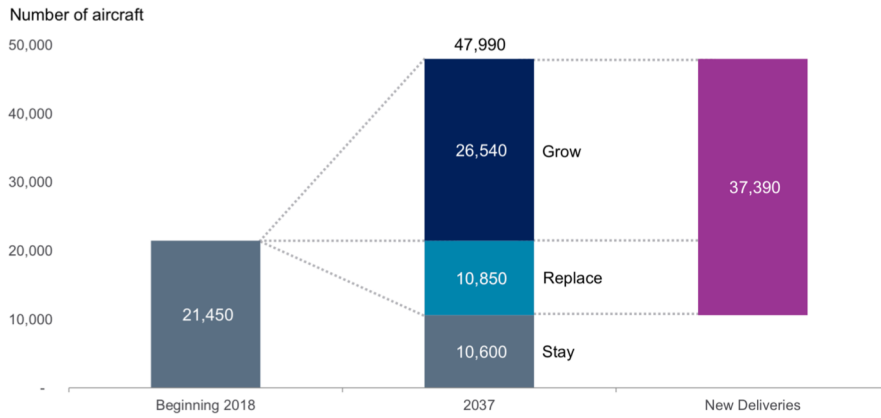


Fig. 1-1 Current outlook demand of commercial aircraft [1].

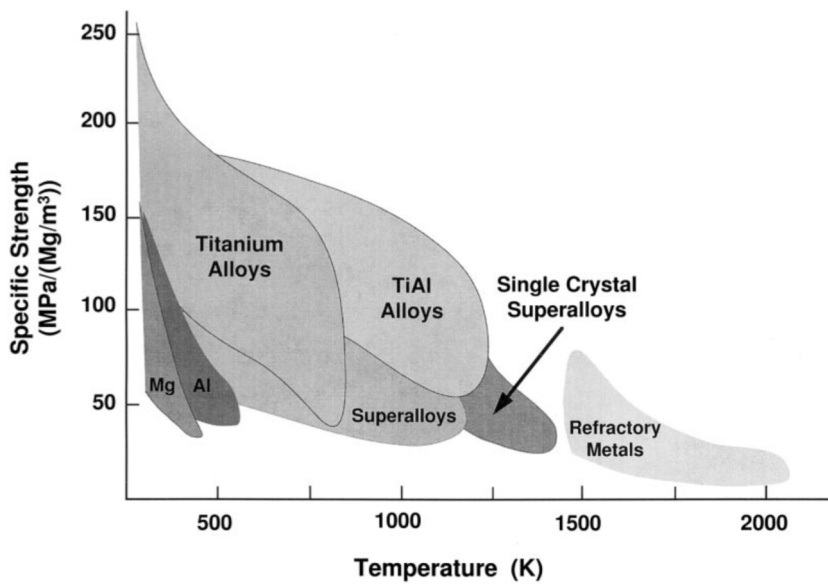


Fig. 1-2 Specific strength of various alloys with temperature [5].

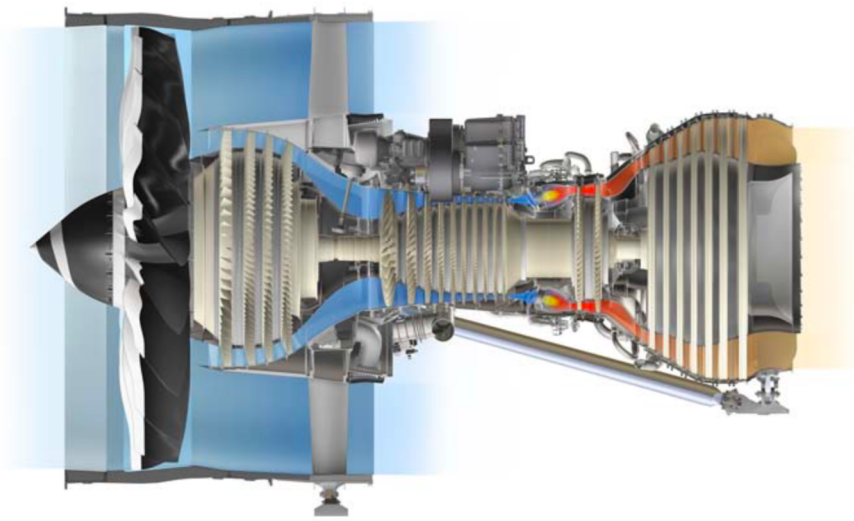


Fig. 1-3 Schematic illustration of turbofan engine GE9X [6].

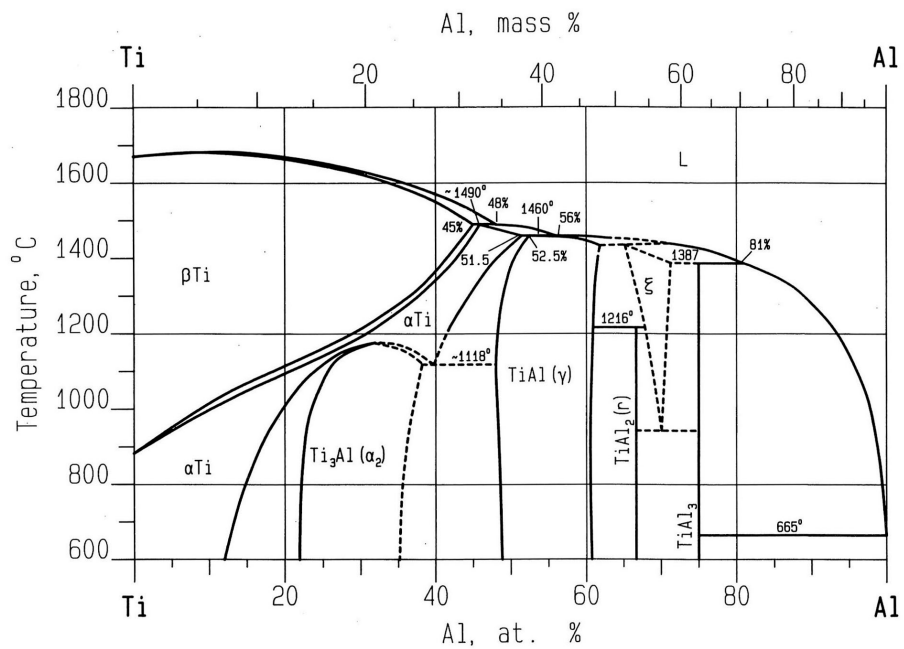


Fig. 1-4 Ti-Al binary phase diagram edited by G. Petzow and G. Effenberg [16].

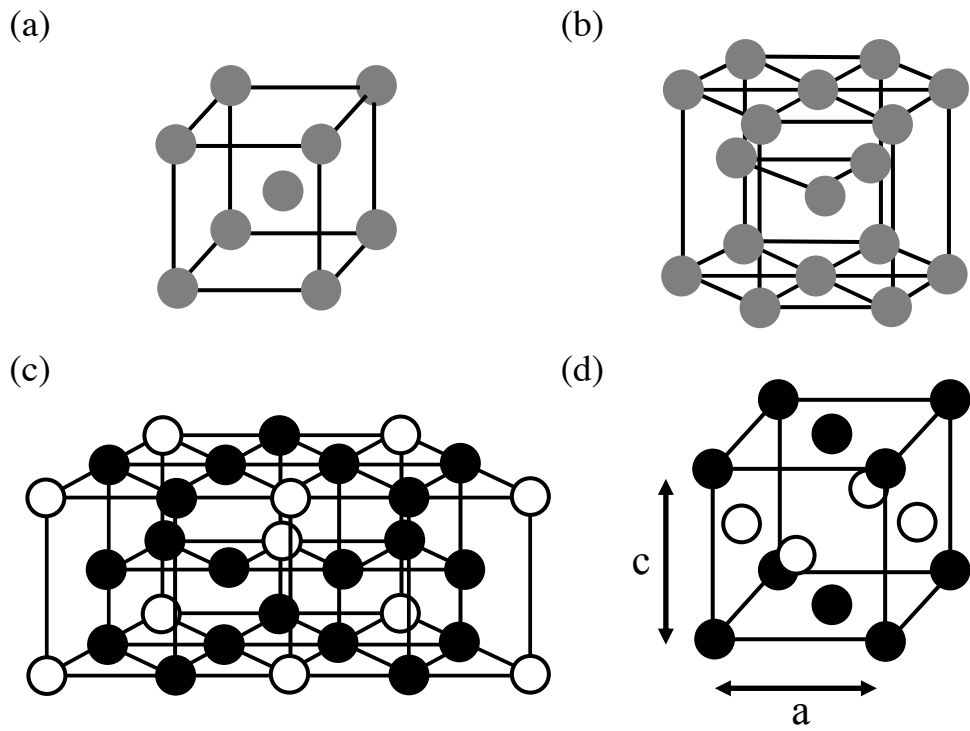


Fig. 1-5 Crystal structures of (a) β -Ti (A2) (b) α -Ti (A3) (c) α_2 -Ti₃Al (D0₁₉) (d) γ -TiAl (L1₀).

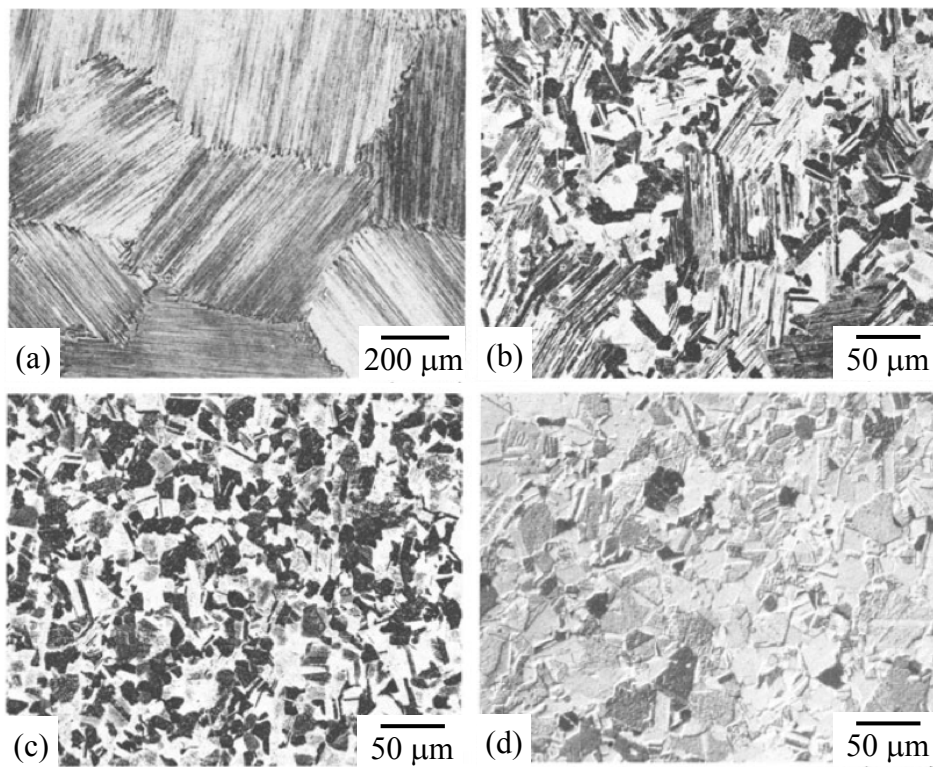


Fig. 1-6 Optical micrographs of the typical microstructure in TiAl alloy: (a) fully lamellar, (b) nearly lamellar, (c) duplex and (d) near γ [17].

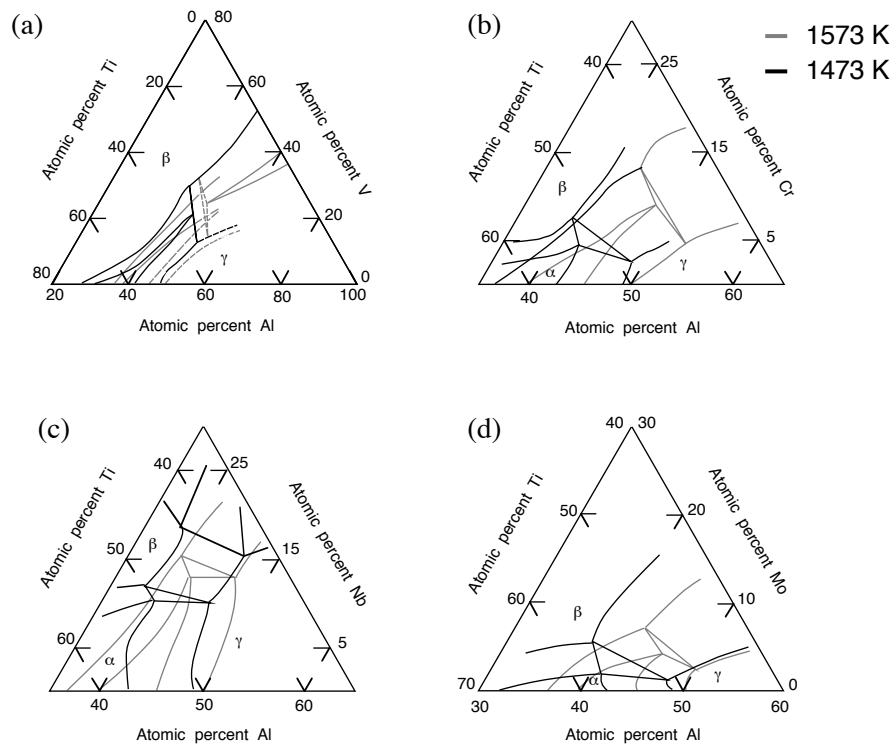


Fig. 1-7 Isothermal sections of Ti-Al-M ternary system at 1573 K (gray line) and 1473 K (black line) where M is (a) V, (b) Cr, (c) Nb and (d) Mo [18].

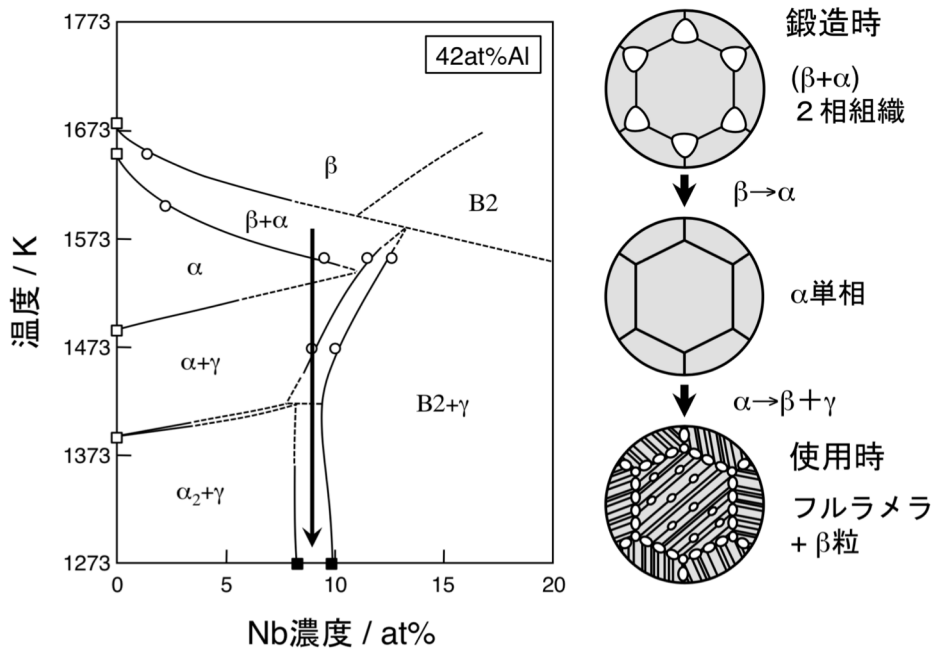


Fig. 1-8 Vertical section of Ti-Al-Nb ternary system at 42 at.%Al and microstructural change during heat treatment [20]

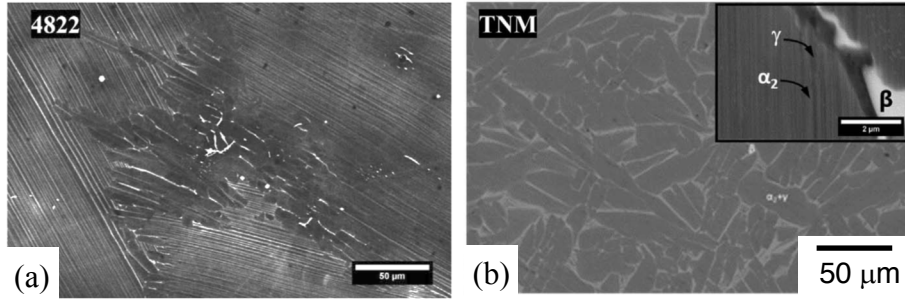


Fig. 1-9 Microstructures of (a) Ti-48Al-2Nb-2Cr alloy with fully lamellar microstructure and (b) Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy with nearly lamellar microstructure[22].

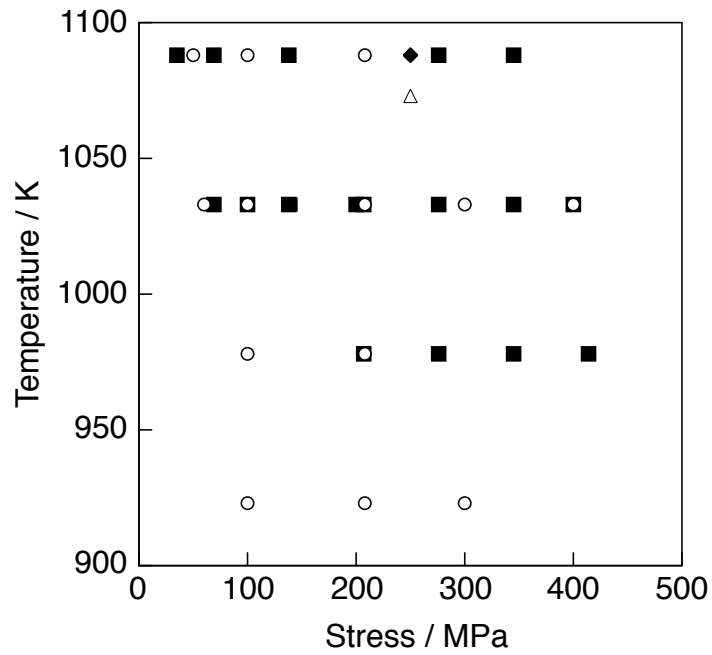


Fig. 1-10 Summary of creep test condition for investigation in the effect of β phase on creep [23-27].

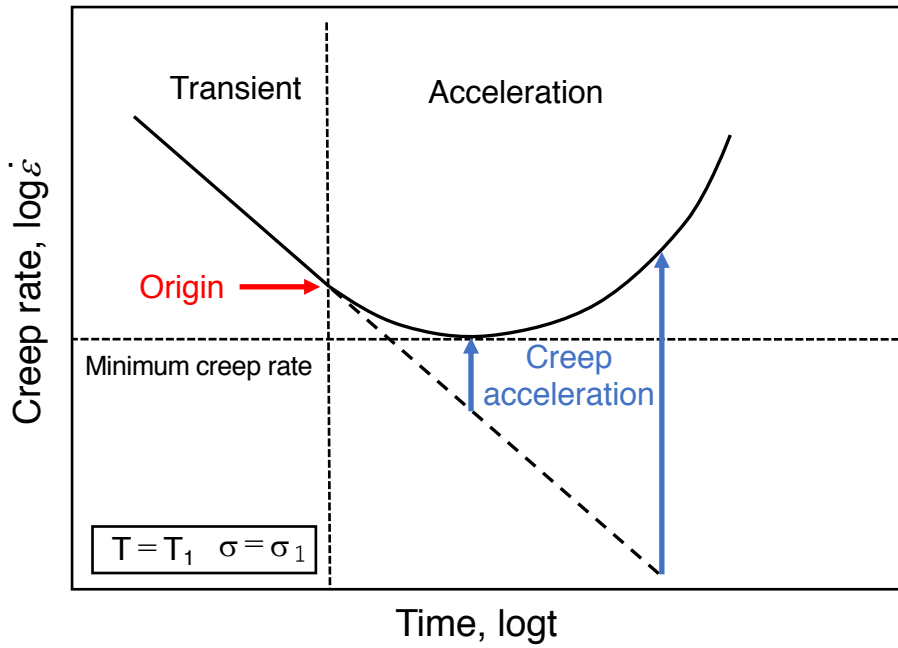


Fig. 1-11 Schematic illustration of creep rate time curves.

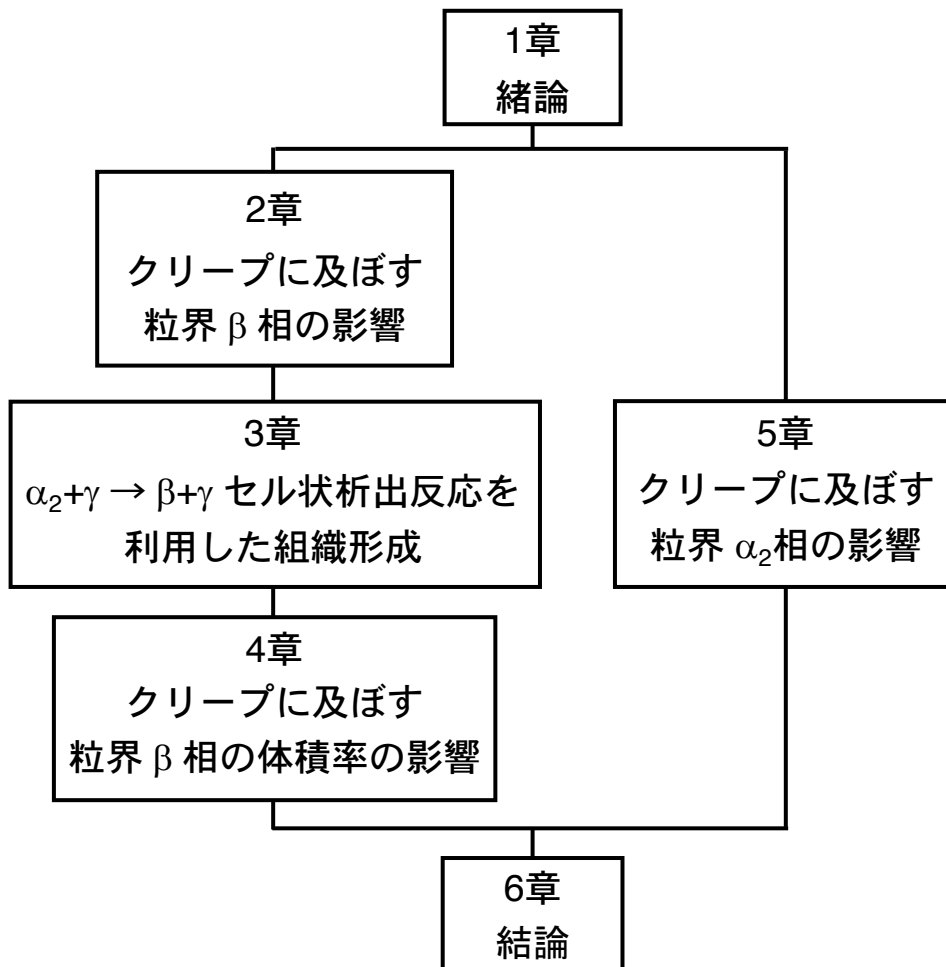


Fig. 1-12 Flow chart of this thesis.

第2章

クリープに及ぼす粒界 β 相の影響

2-1 緒言

緒言では、 β 相は、ほとんどの研究において、 α_2 相および γ 相と比べて軟らかくクリープ抵抗を劣化させると考えられていることを示した[1-4]。その一方で、クリープ抵抗を増大させる効果があるという報告が1件ある[5]。悪いという報告にある β 相は、全て α_2/γ ラメラコロニー粒界に存在する場合である。クリープ強度を低下させる要因は、 α_2 相および γ 相と比べて疎なbcc構造であり、拡散係数が高く、高温で柔らかいことに起因すると考えられている。一方、良いという報告にあるものは、 γ/γ ラメラ界面に存在する場合である。クリープ強度を増加させる要因は、 β 相がラメラ界面の板厚方向の転位の運動を阻害することに起因すると考えられている。したがって、全ての報告において粒界 β 相はクリープ強化に効かない。 β 相が主として変形をしかし、 β 相を粒界析出強化相として利用することができれば、むしろ、強化に用いることができるのではないかと考えた。

そこで、本章では、Ti-Al-M多元系特有の反応経路($\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\beta+\alpha+\gamma$)を有する合金を用いて組織制御を行いクリープに及ぼす粒界 β 相の効果を明らかとすることを目的とする。

2-2 実験方法

供試材はTi-43Al-4Nb-5V (at.%)である。Fig. 2-1に中島らの報告したTi-Al-Nb-V 4元系の計算によって求めた43Al-4Nb等濃度縦断面図を示す[6]。本合金は、 $\beta+\alpha\rightarrow\alpha\rightarrow\alpha+\gamma\rightarrow\beta+\alpha+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ 相変態経路を有する。本合金は、真空スカル溶解にて溶製後、遠心鑄造により直径170 mm、高さ170 mmのインゴットとした。その後、 $\beta+\alpha_2$ 相域(1573 K)にて熱間自由鍛造を行い、Fig. 2-2に示すように厚さ25 mmの小判型にし、機械加工によって厚さ18 mmに切り出した。以後、この試料を鍛造まま材と呼ぶ。この鍛造まま材から熱処理用試料を切り出した。その際、組織観察用の試料には9 mm×10 mm×10 mmを使用し、クリープ試験用の試料には13 mm×18 mm×80 mmを用いた。本合金に施した熱処理履歴をTable 2-1に示す。供試材には、1または2段階の熱処理を施した。1段階目の熱処理は $\beta+\alpha$ 二相域である1573 K及び $\beta+\alpha+\gamma$ 三相域である1473 Kにおいて行った。以降、1573 K熱処理材及び1473 K熱処理材と呼ぶ。なお1段階目の熱処理は、雰囲気制御が可能なカンタルスーパー炉を用い、試料の酸化を抑えるためTa箔で包み、 3×10^{-3} Paまで真空排気後Arガス置換をした後に行った。2段階目の熱処理は、 $\beta+\gamma$ 二相域である1173 Kにて行った。2段階目の熱処理は、カンタル炉を使用し、試料をTa箔にて包み石英管に入れ、 3×10^{-3} Paまで真空排気後Ar封入した後に行った。

熱処理材を5 mm x 9 mm x 10 mmに切断し、切断面を観察面としてベークライトに

埋め込んだ。切断の際に、切断面法線方向が鍛造方向と垂直になるようにした。その後、#400、#600、#1200 及び #2000 の SiC ペーパーを用いた機械研磨、粒径 1 及び 3 μm のダイヤモンドスラリーおよび粒径 0.05 μm のコロイダルシリカを用いたバフ研磨を行った。続いて、電解研磨を施した。電解研磨には $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 6 vol.% HClO_4 - 4 vol.% H_2O 溶液を使用し 243 K \pm 5 K、3 mA/mm²、30~60 s の条件にて行った。

引張クリープ試験は、Fig. 2-3 に示す JIS G0567 II-6 号試験片 (丸棒つば付き、直径 6 mm、標点距離 30 mm、平行部長さ 28 mm) を用い、JISZ2271 に準拠し、1073 K \pm 2 K において 250 MPa および 70 Ma の定応力下、大気中で行なった[7, 8]。ひずみの測定には、試験片のつば部に取り付けた伸び計を介し、差動トランスを用いた。破断材については、平行部 2 mm ごとに断面積減少率からマクロひずみを測定した。クリープ試験条件の決定に際し、インストロン型試験機を用い JIS G0567 に準拠した高温引張試験を 1073 K にてひずみ速度 3.0×10^{-4} /s にてを行った。引張試験片には、JIS G0567 II-6 号試験片を用いた。

組織観察および結晶方位解析には電界放出型電子銃の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を使用した。FE-SEM による観察には、加速電圧を 15 kV、照射電流 7×10^{-9} A にて行った。 α_2/γ ラメラおよび DP 組織の体積率測定にはインターセクション法を用い、測定に際してラメラコロニー粒十数個を含むような領域を観察した。結晶方位解析には、SEM-EBSD 法を用い、加速電圧を 15 kV、照射電流 7×10^{-9} A、ステップ間隔 0.3 μm の条件下において行った。Material data は、 β 相については β -Ti 相、 α_2 相については α -Ti、 γ 相については fcc 相として分析を行い、超格子反射によるバンドは用いないものとした。

2-3 実験結果

2-3-1 鍛造まま材の組織

Fig. 2-4 に鍛造まま材の組織を示す。鍛造方向は上下方向である。鍛造まま材の組織は、 α_2/γ ラメラ粒及びそれを取り囲む β 及び γ 相からなる。ラメラ粒は、長径が 50~200 μm 短径が 30~50 μm の扁平であり、短軸方向が鍛造方向と平行である。一方、 β 相はマトリクス状であり、 γ 相は 3~10 μm ほどの粒状かつアスペクト比を有するものも存在する。粒界の β 相及び γ 相からなる組織を duplex (DP) 組織と呼ぶ。DP 組織はラメラコロニー粒界に存在し 10~20 μm の幅を有する。また、DP 組織の体積率は約 15% であり、 β 相と γ 相の体積比は約 2:1 である。

2-3-2 熱処理材の組織

(A) $\beta+\alpha$ 二相域熱処理材

Fig. 2-5 に $\beta+\alpha$ 二相域である 1573 K 熱処理材の組織を示す。 $\beta+\alpha$ 2 相域である 1573 K に昇温し 1 分後に水冷した試料 (Fig. 2-5 a, b) の組織は、鍛造まま材と同様に扁平なラメラ粒及び DP 組織からなるが、鍛造まま材と比べ DP 組織の体積率はわずかに高い。 $\beta+\alpha$ 2 相域にて 1 h 保持後水冷した試料の組織は (Fig. 2-45c, d) は、暗いコントラストの粒径約 100 μm の α_2 粒および明るいコントラストを有する数十 μm の塊状の領域からなる。暗いコントラストと明るいコントラストの境界の暗いコントラスト側には連続的なコントラストの変化が認められる。明るいコントラストの領域中には、幅数 μm の針状組織が存在する。明るいコントラストの体積率は 23 % である。 $\beta+\alpha$ 2 相域にて 1 h 保持後空冷した試料 (Fig. 2-5 e, f) は、ラメラ粒及び DP 領域からなる。ラメラ粒界には β 相と γ 相が層状に並んだ厚さ数 μm の領域が認められる。ラメラ粒径は、約 100 μm であり、DP 領域の幅は数十 μm である。DP 領域の体積率は、10 % であり、領域内の β 相と γ 相の体積比は約 1 : 1 である

(B) $\beta+\alpha+\gamma$ 三相域熱処理材

Fig. 2-6 に 1473 K 熱処理材の組織を示す。 $\beta+\alpha+\gamma$ 3 相域である 1473 K にて 3 h 保持後に水冷した試料の組織は、ラメラ粒及びそれを取り囲む DP 領域からなる。ラメラ粒径は、約 70 μm である。DP 領域の幅は約 30 μm 程である。DP 領域の体積率は 37 % である。 $\beta+\alpha+\gamma$ 3 相域である 1473 K にて 3 h 保持後に空冷した試料の組織は、水冷材と同様の組織を呈する。DP 領域における β 相と γ 相粒径約 20 μm の粒状である。以降は、この DP を粒状の DP と呼ぶ。

(C) $\beta+\gamma$ 二相域時効材

Fig. 2-7 に 1573 K にて 1 h 熱処理後空冷した試料および 1473 K にて 3 h 熱処理後空冷した試料を、1173 K にて 1 h 時効した組織を示す。以降は、それぞれ、NL (Nearly Lamellar) 材及び GTL (Globular Triplex) 材と呼ぶ。NL 材の組織は、空冷材まま材とほぼ同様の組織を呈し、粒径約 100 μm のラメラ粒及びそれを取り囲む DP 領域からなる (Fig. 2-7 a)。DP 領域は、マトリクス状の β 相と針状および粒状 γ 相からなる (Fig. 2-7 b)。DP 組織の体積率は 10 % であり、 β 相の体積率は 5 % である。GTL 材の組織は、空冷まま材とほぼ同様の組織を呈し、粒径約 70 μm のラメラ粒及びそれを取り囲む粒状の DP からなる (Fig. 2-7 c)。DP の体積率は、37 % であり、 β 相の体積率は 18 % である (Fig. 2-7 d)。

2-3-3 引張試験

Fig. 2-8 に NL 材及び GTL 材の 1073 K における引張試験から得られた応力ひずみ曲線を示す。NL 材のヤング率は 133 GPa であり，GTL 材の 105 GPa と比べると 33 GPa 高い。0.2 %耐力は NL 材にて 445 MPa，GTL 材にて 435 MPa である。本研究のクリープ応力の 250 MPa 及び 70 MPa はいずれも降伏応力以下であり，低応力のクリープ試験といえる。

2-3-4 クリープ試験

(A) 遷移域のクリープ挙動

Fig. 2-9 に 800 °C/250 MPa におけるクリープ速度時間曲線の横軸 log を示す。クリープ曲線は，遷移域及び加速域からなり，定常域は示さない。GTL 材の遷移初期におけるクリープ抵抗は，NL よりも小さい。遷移クリープ抵抗の増加の程度は，GTL 材においてわずかに小さいが，わずか 2 h と NL の 7 h よりも短時間で加速する。最小クリープ速度は， $3.4 \times 10^{-3}/\text{h}$ と NL の $6.6 \times 10^{-4}/\text{h}$ の 5 倍である。

Fig. 2-10 に 800 °C/250 MPa におけるクリープ速度ひずみ曲線の横軸 log を示す。加速を開始するひずみは，GTL 材において 2 % と NL の 1 % の 2 倍である。

Fig. 2-11 に 800 °C/250 MPa におけるクリープひずみ 1.5 % のクリープ曲線を示す。航空機材料に求められるひずみ 1 % に到達する時間は，GTL 材において 2 h と NL における 10 h の 5 分の 1 である [9]。

Fig. 2-12 に 800 °C/70 MPa におけるクリープ速度時間曲線の横軸 log を示す。クリープ曲線は，遷移域及び加速域からなり，定常域は示さない。遷移初期におけるクリープ抵抗は，両試料においてほぼ等しい。しかし，GTL における遷移クリープ抵抗の増加の程度は NL よりも小さく，その加速を開始する時間は，50 h と NL 材における 70 h よりも短い。最小クリープ速度は，GTL において $4.4 \times 10^{-5}/\text{h}$ と NL の $2.7 \times 10^{-5}/\text{h}$ より大きい。

Fig. 2-13 に 800 °C/70 MPa におけるクリープ速度ひずみ曲線の横軸 log を示す。最小クリープ速度を示すひずみは，GTL 材にて 1.2 % と NL の 1.0 % とほぼ等しい。

Fig. 2-14 にクリープひずみ 1.5 % までのクリープ曲線を示す。ひずみ 1 % に到達する時間は，GTL 材において 180 h と NL の 270 h より短いものの，高応力と比べてその比は増加する。

(B) 加速域のクリープ挙動

Fig. 2-15 に 800 °C/250 MPa におけるクリープ速度時間曲線の横軸 linear を示す。

GTLにおけるクリープ加速の程度 ($\Delta\dot{\epsilon}_{ast}$) は、NL とほぼ同等である。GTLにおける破断時間は 36 h と NL の 51 h よりも短い。

Fig. 2-16 に 800 °C/250 MPa におけるクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。GTL におけるひずみに伴う $\Delta\dot{\epsilon}_{ast}$ は、NL と比べて顕著に小さく、その破断ひずみは、0.4 と NL における 0.13 よりも顕著に大きい。

Fig. 2-17 に 800 °C/70 MPa におけるクリープ速度時間曲線の横軸 linear を示す。GTL における $\Delta\dot{\epsilon}_{ast}$ は、NL よりも小さく、クリープ速度は 1400 h にて逆転し、その破断時間は 2020 h と NL の 1900 h よりも長い。

Fig. 2-18 に 800 °C/70 MPa におけるクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。GTL におけるひずみに伴う $\Delta\dot{\epsilon}_{ast}$ は、NL と比べて顕著に小さく、クリープ速度は $\epsilon=0.1$ にて逆転し、その破断ひずみは、0.4 と NL における 0.31 よりも大きい。

2-4 考察

2-4-1 熱処理中の組織変化

(A) $\beta+\alpha$ 2 相域への昇温中の相変態

鍛造まま材を $\beta+\alpha$ 2 相域まで昇温すると、昇温中に DP 領域の体積率が増加する。DP 領域では、中央部に存在する板状の γ の幅は、1 μm 程度と鍛造まま材における 5 μm 程度と比べて減少するが、外周部に存在する粒状のものはその形態を維持している (Fig. 2-5 b)。このことから、中央部に存在する γ 相は鍛造まま材に存在したものであり、昇温中の $\gamma\rightarrow\beta$ 変態により減少し、外周部に存在する粒状の γ 相は昇温中に、 $\alpha+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ 変態により新たに形成したものであると推察される。

(B) $\beta+\alpha$ 2 相域保持中及び急冷中の相変態

水冷材における暗いコントラストの粒は高温において α 相であり、明るいコントラストを有する領域は β 相であったと推察される。 α/β 界面近傍の α 側において α 粒内と比べて明るいコントラストを有する領域が認められるのは、1時間の保持では $\beta\rightarrow\alpha$ 変態は完了せず、粒内と比べて高い Ti, Nb, Cr 濃度を有するためである。旧 β 領域内における幅数 μm の針状組織は、Ti-Al-Nb 三元系合金において報告されているように $\beta\rightarrow\alpha_2$ マルテンサイト変態によって生じたものであるのは明らかである [10]。

(C) $\beta+\alpha$ 2 相域からの徐冷中の相変態

空冷材における旧 α 領域 (ラメラ組織) の体積率 (90%) が水冷材 (77%) と比べて

高いのは、冷却時に $\beta \rightarrow \alpha$ 変態が生じたためであると推察される。 α_2/γ ラメラは、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態により形成し、その粒界に存在する層状の β/γ はその後の $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$ 変態により形成したものであると推察される。一方、DP 領域内に存在する針状及び塊状の γ 相は冷却中の $\beta \rightarrow \gamma$ 変態により形成したものである。

(D) $\beta + \alpha + \gamma$ 3相域保持中の相変態

$\beta + \alpha + \gamma$ 三相域熱処理材におけるラメラ体積率が鍛造まま材と比べて減少し、その粒界に粒状の DP 組織が形成するのは、 $\beta + \alpha$ 2相域への昇温中の相変態と同様に、 $\alpha + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$ 変態が生じることに起因すると推察される。

2-4-2 遷移クリープに及ぼす粒界 β 相の影響

粒界 β 相は、遷移域においてクリープ強度を低下させる。Fig. 2-19 に応力最小クリープ速度曲線を示す。クリープの応力指数 n 値は、GTL において約 3.4 と NL の 2.5 より大きい。NL の最小クリープ速度に対する GTL の比は、250 MPa において 5 であるのに対して、70 MPa において 1.6 と減少する。すなわち、粒界 β 相のクリープ強度を低下させる効果は、低応力側で減少する。

本合金の試験温度である 1073 K における平衡相は $\beta + \gamma$ 2相である。そのため、クリープ強度を低下させる β 相の効果が低応力側で減少するのは、クリープ中に相変態による組織変化が生じたことに起因するとも考えられる。Fig. 2-20 に、800 °C/70 MPa の試験における最小クリープ速度に到達するクリープひずみ 1 % 中断材の組織を示す。中断材における DP 組織の体積率は、NL 材において 12 %、GTL 材において 40 % とわずかに増加するものの初期組織とほぼ同じである。すなわち、最小クリープ速度を示すまでは相変態はほとんど生じない。

2-4-3 加速クリープに及ぼす粒界 β 相の影響

Fig. 2-21 に、NL 材のクリープ破断材の外観、ゲージ部の 2 mm ごとの断面積及び断面減少率から求めたマクロひずみを示す。マクロひずみは、250 MPa の破断材においてはほぼ均一であり、ネッキングは認められない。一方、70 MPa においては、破断部近傍においてネッキングが認められる。

Fig. 2-22 に、GTL 材のクリープ破断材の外観、ゲージ部の 2 mm ごとの断面積及び断面減少率から求めたマクロひずみを示す。いずれの応力においても破断部近傍においてネッキングが認められるが、それ以外の部分では概ね均一変形している。ネッキングの程度は、低応力ほど顕著である。

Fig. 2-23 に、NL 及び GTL の 1073 K/250 MPa におけるマクロひずみ 0.1 における組

織を示す。両試料における DP 組織の体積率は初期組織とほぼ同じである。DP の β 領域において直径数 μm 程度の細かな粒、すなわちサブグレインの形成が多数認められる。250 MPa のクリープ試験におけるクリープ加速をもたらす因子は、 β 相におけるサブグレインの形成に起因すると推察される。

Fig. 2-24 に、NL 材および GTL 材の 1073 K/70 MPa クリープ破断試験材のねじ部、すなわち 1073 K にて約 2000h 単純時効した組織および、クリープ破断材の平行部の断面減少率から計算したマクロひずみ 0.2 および 0.3 に相当する組織を示す。NL 材の DP 体積率 (V_{DP}) は、初期組織において 10 % であるが、2000 h の時効により 28 % に増加する (Fig. 2-23 a)。また、 V_{DP} は、ひずみ 0.1 および 0.2 が付与されると、それぞれ 37 % および 46 % へと増大する (Fig. 2-24 c, e)。したがって、クリープ加速域において $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ 相変態が生じ、 α_2/γ ラメラは DP へと変化する。また、この変態はひずみによって促進されることは明らかである。DP 領域内に着目すると、 β 及び γ 両相は粒径約 10 μm の粒状である。GTL 材の V_{DP} は、初期組織において 37 % であり、2000 h の時効により 49 % へ増加する (Fig. 2-24 b)。 V_{DP} は、ひずみ 0.1 および 0.2 が付加されると、それぞれ 53 % および 56 % へと増加する (Fig. 2-24 d, e)。

Fig. 2-25 に、NL および GTL のクリープひずみに伴う DP 体積率変化を示す。単純時効における DP 体積率の増加の程度は、NL において 18 % であるのに対して GTL では約 12 % と小さい。ひずみ 30 % が加わると NL では 25 % 増加する一方で、GTL ではわずか 5 % しか増加しない。いずれのひずみにおいても V_{DP} は GTL において高い。すなわち、NL 材における著しいクリープ加速は、 β 相の体積率では説明ができず、 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ 相変態による組織変化に起因すると考えられる。**Fig. 2-26** に、クリープ中に相変態の生じていない最小クリープ速度にて規格化したクリープ速度ひずみ曲線及び、ひずみ 0.1 及び 0.2 におけるクリープ中の DP 体積率の増分 (ΔV_{DP}) とクリープ速度の増加量との関係を示す。いずれのひずみにおいても、 ΔV_{DP} の増加に伴い加速することは明らかである。各ひずみにおいて相変態が生じない場合 ($\Delta V_{\text{DP}}=0$) のクリープ速度の増加量、すなわち相変態以外による純粋な増加を見積もると、ひずみ 0.1 において 2、ひずみ 0.2 において 4 と見積もられる。すなわち、クリープ加速は、NL において 50 % がクリープ中の相変態によって、GTL においては 30 % がクリープ中の相変態によって引き起こされたと言える。

2-4-4 クリープに及ぼす粒界 β 相の安定化の影響

前項より、クリープ加速は、250 MPa では β 相におけるサブグレインの形成によって、70 MPa では主にクリープ中の相変態による組織変化によって生じることを示し

た。粒界 β 相においてサブグレインが形成するのは、その形態がマトリックス状であり β 相に変形が集中すること、クリープ中に相変態が生じるのは、ラメラ組織が試験温度において非平衡であることに起因すると推察した。そこで、粒界 β 相およびラメラの安定化を行った。Fig. 2-27 に 1573K 空冷まま材を 1173 K にて 10 h 及び 100 h 時効した組織を示す。両試料ともに、ラメラ粒及びその粒界を覆うように存在する DP からなる。平均ラメラ粒径は、10 h 時効材において約 100 μm であり、100 h 時効材では 70 μm である。 V_{DP} は、10 h の時効により 12 % へ、100 h の時効により 34 % へと増加する。時効により生じた DP 内の β および γ は板状である (Fig. 2-26 d)。以降は、100 h 時効材の組織を LTL (Lamellar Triplex) , この DP をラメラ状の β/γ と呼ぶ。1173 K で形成したラメラ状の β/γ lamellar の界面は、1473 K において形成した粒状の β/γ と比べて平行である。LTL における V_{DP} は GTL とほぼ同等であり、 β 相の体積率も 18 % と GTL と同等である。

Fig. 2-27 に、LTL 材の 1073 K/250 MPa におけるクリープ速度時間曲線を示す。LTL の遷移初期におけるクリープ抵抗は、NL とほぼ同等であり、加速を開始する時間は 6 h と NL とほぼ同等である。

Fig. 2-28 に、LTL 材の 1073 K/250 MPa におけるクリープひずみ 1.5 % のクリープ曲線を示す。ひずみ 1 % に到達する時間は 8 h と NL 材とほぼ同等である。

Fig. 2-29 に、LTL 材の 1073 K/70 MPa におけるクリープ速度時間曲線を示す。LTL における遷移初期のクリープ抵抗は、NL 及び GTL とほぼ同等である。クリープ抵抗の増加の程度は最も大きく、100 h において加速を開始する。最小クリープ速度は、 $2.2 \times 10^{-5}/\text{h}$ と最も小さい。

Fig. 2-30 に、LTL 材の 1073 K/70 MPa におけるクリープひずみ 1.5 % のクリープ曲線を示す。ひずみ 1 % に到達する時間は、LTL 材にて 380 h と最も長い。

以上から、LTL 材は GTL 材とほぼ同等の β 相の体積率を有するのにも関わらず、そのクリープ抵抗は、遷移域において、高応力側では NL とほぼ同等であり、低応力側では優れる。すなわち、粒界 β 相はその形態が板状であれば遷移域であればむしろ強化に効く。

Fig. 2-31 に、LTL 材の 1073 K/250 MPa におけるクリープ速度時間曲線の横軸 linear を示す。LTL の $\Delta \dot{\epsilon}_{\text{ast}}$ は、最も小さく、そのクリープ速度は 40 h において NL と逆転し 60 h と最も長い破断時間を示す。

Fig. 2-32 に、LTL 材の 1073 K/250 MPa におけるクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。 $\Delta \dot{\epsilon}_{\text{ast}}$ は、GTL より大きいものの NL よりも小さく、ひずみ 3 % 以降では最も小さなクリープ速度を示す。

Fig. 2-33 に、LTL 材の 1073 K/70 MPa におけるクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。LTL の $\Delta \dot{\epsilon}_{ast}$ は、GTL とほぼ同等であり、そのクリープ速度はいずれのひずみにおいても小さい。また、その破断時間は 2200 h と最も長い。

以上から、加速域においても粒界 β 相はその形態が板状であればクリープ強化に効く。

Fig. 2-34 に、LTL 及び GTL のクリープ破断材のクリープひずみ 10% における組織及び結晶方位マップを示す。LTL におけるクリープ速度が小さいのは、粒状 β/γ における β 相において動的再結晶粒が認められる一方で、板状の β/γ の β 相では動的再結晶は認められず、数 $100 \mu\text{m}^2$ の領域に渡って同じ方位を示す。すなわち、LTL における高いクリープ抵抗は、板状の β における高い組織安定性に起因すると言える。Fig. 2-36 に LTL および GTL の DP における β および γ のエネルギーの模式図を示す。クリープに及ぼす粒界 β 相の影響に形態依存性が存在するのは、 β/γ 界面の曲率に起因する圧力効果が働くためと考えられる。圧力効果は以下の式に従って働く [11]。

$$P^\gamma - P^\beta = 2\gamma/r$$

P^γ および P^β は γ 相および β 相に働く圧力、 γ は β/γ 相間の界面エネルギー、 r は界面の曲率である。圧力効果は β/γ 界面の曲率の減少に伴い増加する。したがって、 β/γ 界面が平行な板状の β 相のエネルギーは、粒状の場合と比べて低く、組織の熱力学的安定性が高いと考えられる。すなわち、板状の β 相による粒界被覆した試料の高いクリープ抵抗は、その熱力学的安定性の高さに起因すると推察される。

2-5 結言

本章では、Ti-Al-M 多元系特有の反応経路 ($\beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \beta+\alpha+\gamma$) を利用した組織制御を行い、クリープに及ぼす粒界 β 相の効果を調べた。得られた知見を以下に示す。

- (1) 粒界 β 相は、クリープ加速の開始を抑制し、かつ、その程度を抑制する効果がある。ただし、その形態が板状の場合に効果を発揮し、粒状の場合には効果を失う。
- (2) 板状の β による粒界被覆によりクリープ強度が増加するのは、 β/γ 界面が平行であり、その組織の熱力学的安定性が高いことに起因すると推察される。

参考文献

- [1] J. G. Wang, T. G. Nieh: *Intermetallics*, 8, 7 (2000), pp. 737-748.
- [2] A. M. Hodge, L. M. Hsiung, T. G. Nieh: *Scripta Materialia*, 51 (2004), pp. 411-415.
- [3] F. Appel, J. D.H. Paul, M: Oehring, *Gamma Titanium Aluminides Alloys – Science and Technology*, Willey-VCH, Weinheim, Germany, (2011).
- [4] M. Kasthuber, B. Rashkova, H. Clemens, S. Mayer: *Intermetallics*, 63 (2015) pp. 19-26.
- [5] H. Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au: *Scripta Materialia*, 54 (2006) 425-430.
- [6] 中島広豊: 東京工業大学博士論文 (2015).
- [7] JIS G0567: 2012, 鉄鋼材料及び耐熱合金の高温引張試験方法.
- [8] JIS Z2271: 2011, 金属材料のクリープ及びクリープ破断試験方法.
- [9] J. D. Mattingly, W. H. Heiser, D. T. Pratt: *Aircraft Engine Design*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, (2002).
- [10] 竹山雅夫, 菊池實: までりあ, 35 (1996), pp. 1058-1064.
- [11] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. A. Sherif: *Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint)*, CRC Press, Boca Raton, (2009).

Table 2-1 Heat treatment conditions employed to the alloy studied.

1st stage heat treatment			2nd stage heat treatment		
Temperature	H. T. time	Cooling rate	Temperature	H. T. time	Cooling rate
1573 K	60 s	Water quench			
	3.6 ks	Water quench			
	3.6 ks	Air cool			
	3.6 ks	Water quench			
	3.6 ks	Air cool	1173 K	3.6 ks	Air cool
				36 ks	Air cool
				360 ks	Air cool
1473 K	10.8 ks	Water quench			
	10.8 ks	Air cool			
	10.8 ks	Air cool		1173 K	3.6 ks

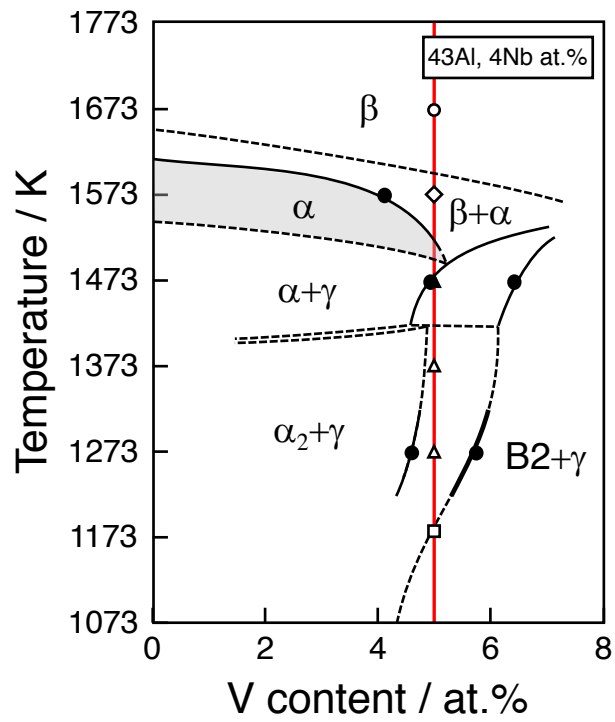


Fig. 2-1 Experimental vertical section of Ti-Al-Nb-V quaternary system at 43Al, 4Nb at. % [6].

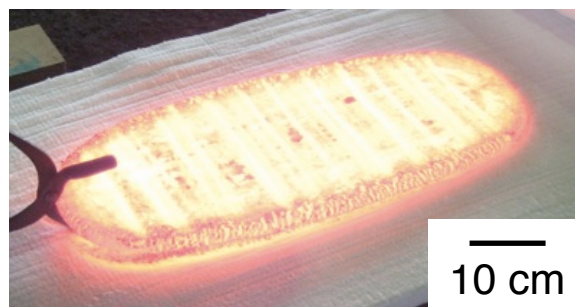


Fig. 2-2 Outlook of wrought material.

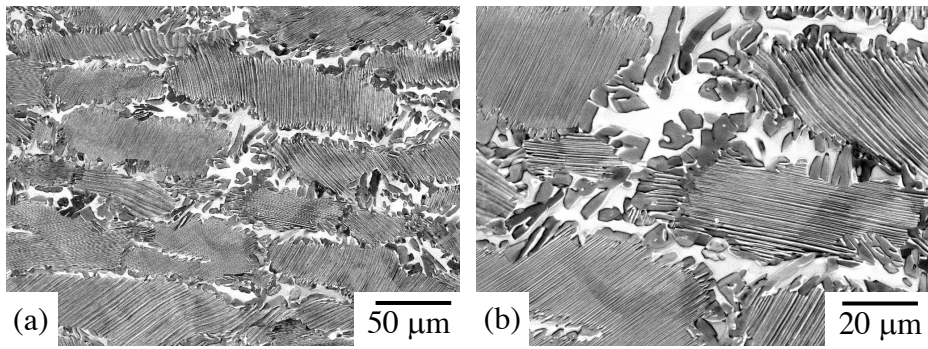


Fig. 2-4 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V as-forged sample: (a) low magnification (b) high magnification.

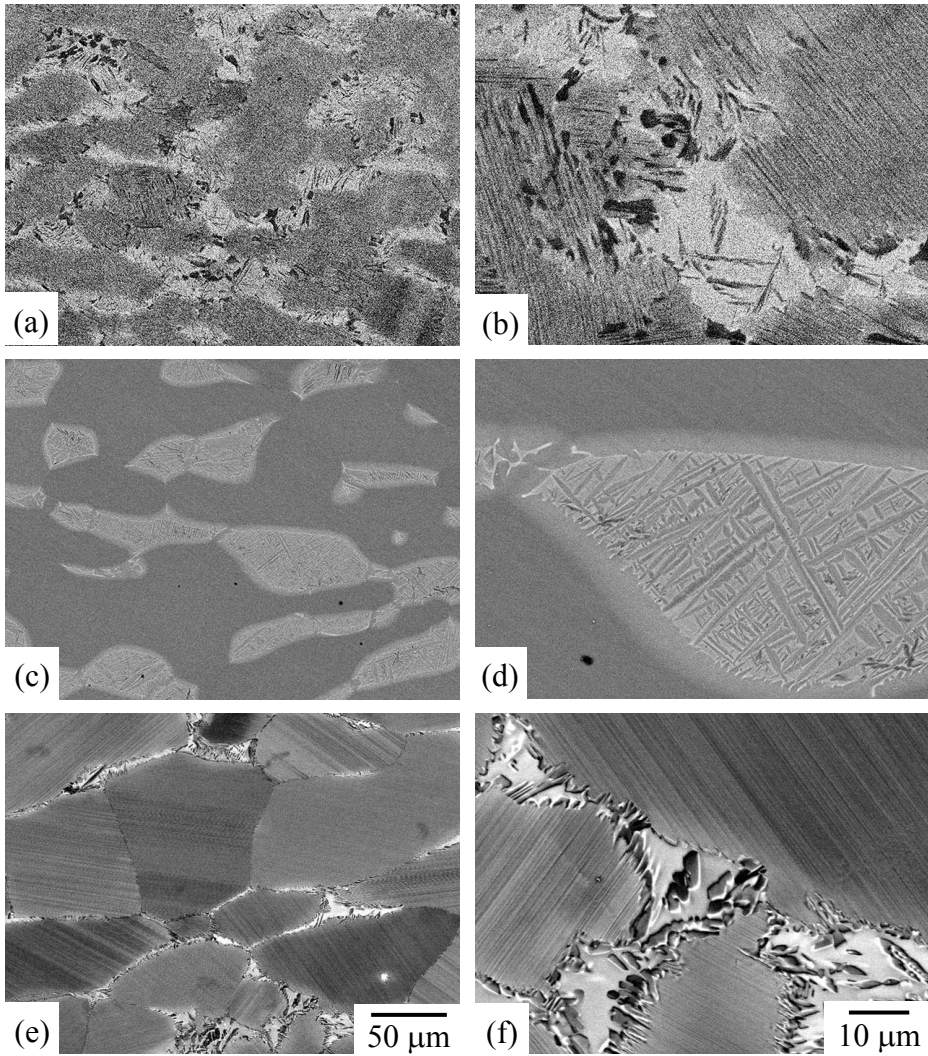


Fig. 2-5 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V alloy heat treated at 1573 K for (a, b) 1 min, (c, d) 1 h followed by water quench and (e, f) 1 h followed by air cooling.

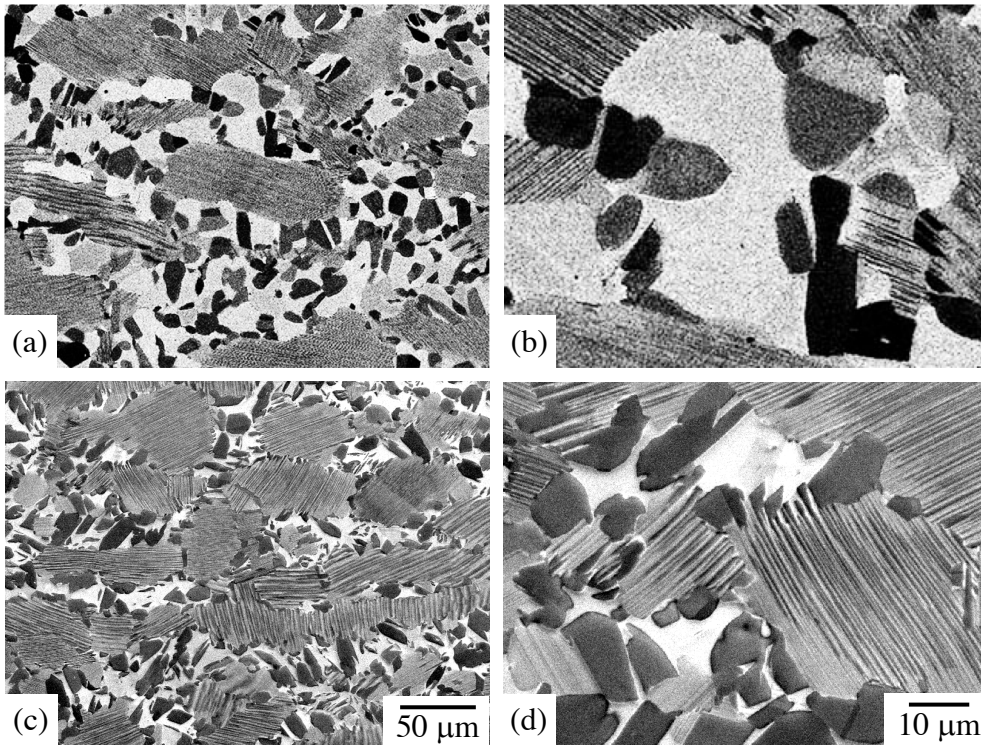


Fig. 2-6 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V alloy heat treated at 1473 K for 3 h followed by (a, b) water quench, and (c, d) air cooling.

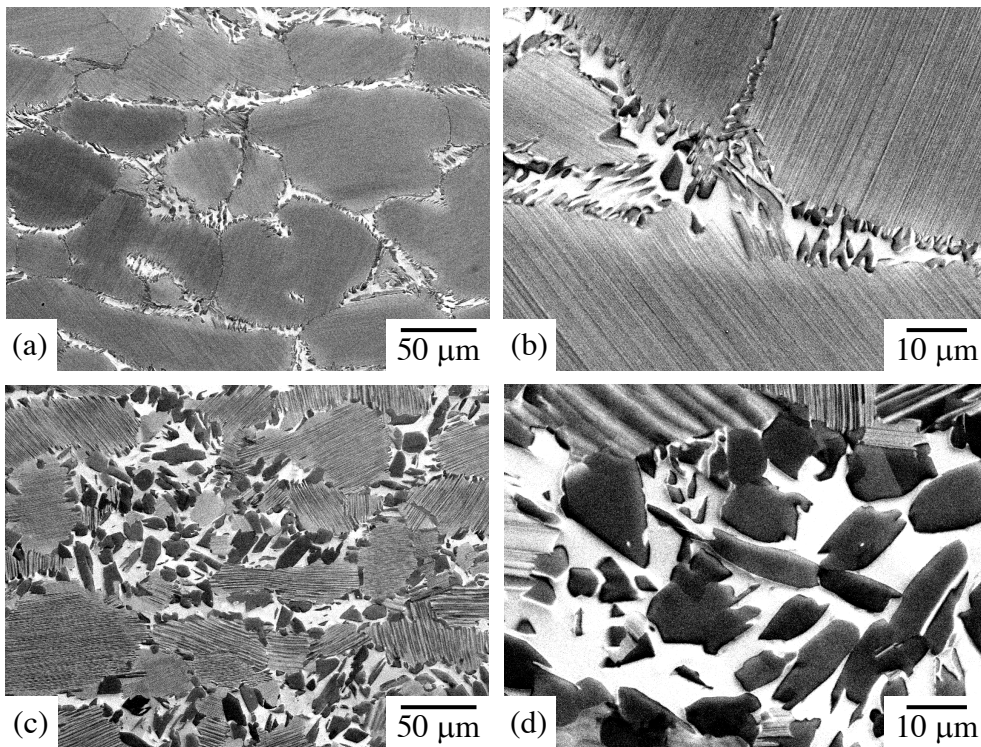


Fig. 2-7 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V alloy heat treated at 1473 K for 3 h followed by (a, b) water quench, and (c, d) air cooling. Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V alloy heat treated at (a, b) 1573 K for 1 h followed by air cooling then aged at 1173 K for 1 h followed by air cooling and (c, d) at 1473 K for 3 h followed by air cooling then aged at 1173 K for 1 h followed by air cooling.

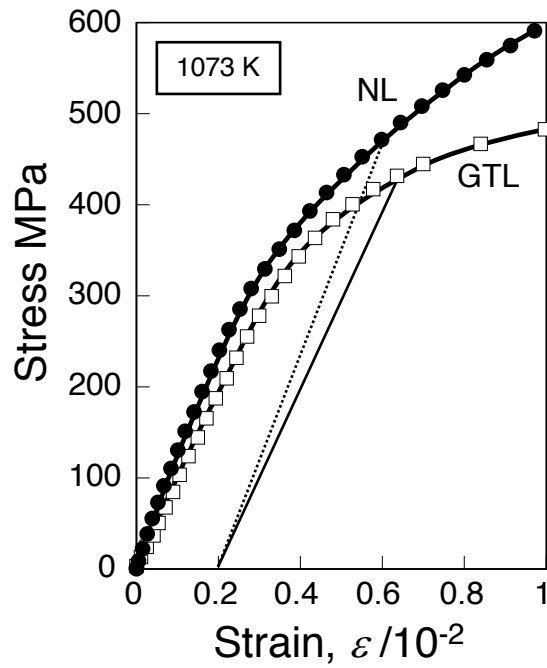


Fig. 2-8 Stress-Strain curves of Ti-43Al-4Nb-5V alloy with initial microstructures of NL and GTL at 1073 K.

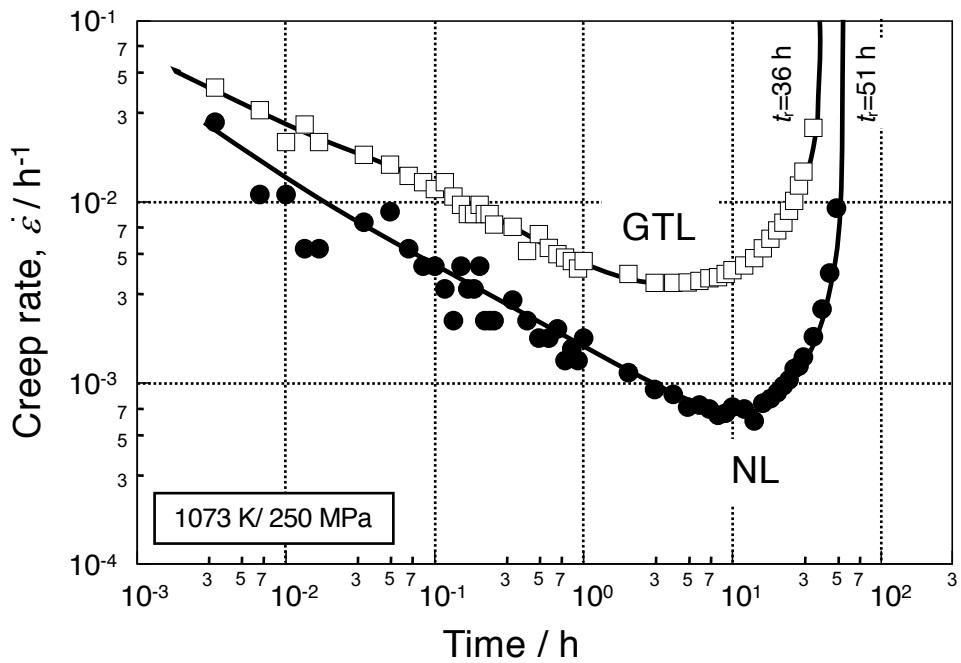


Fig. 2-9 Creep rate time (logarithmic) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/250 MPa.

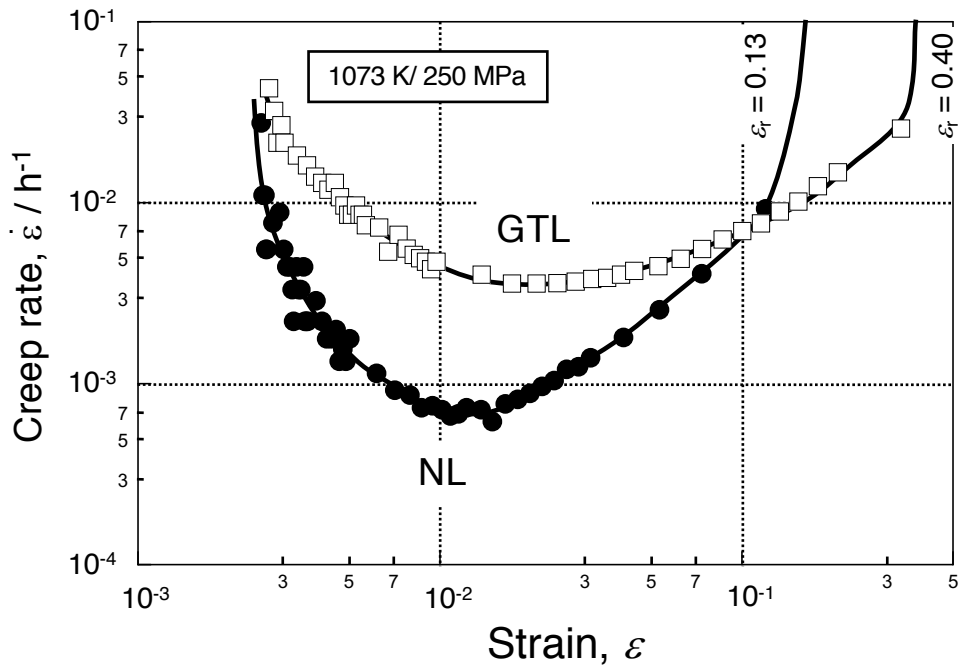


Fig. 2-10 Creep rate strain (logarithmic) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/250 MPa.

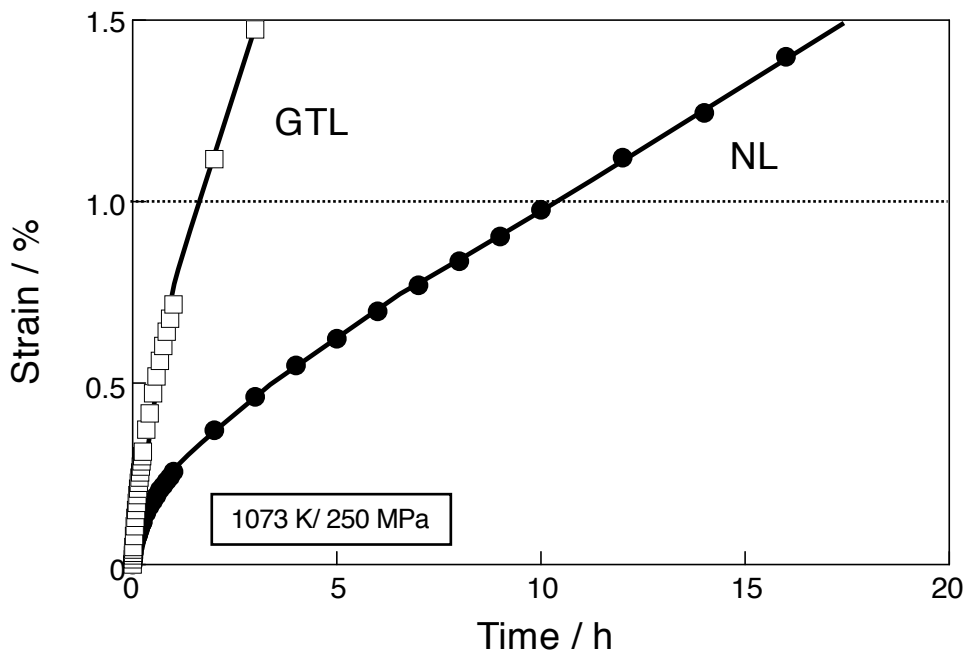


Fig. 2-11 Creep curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/250 MPa.

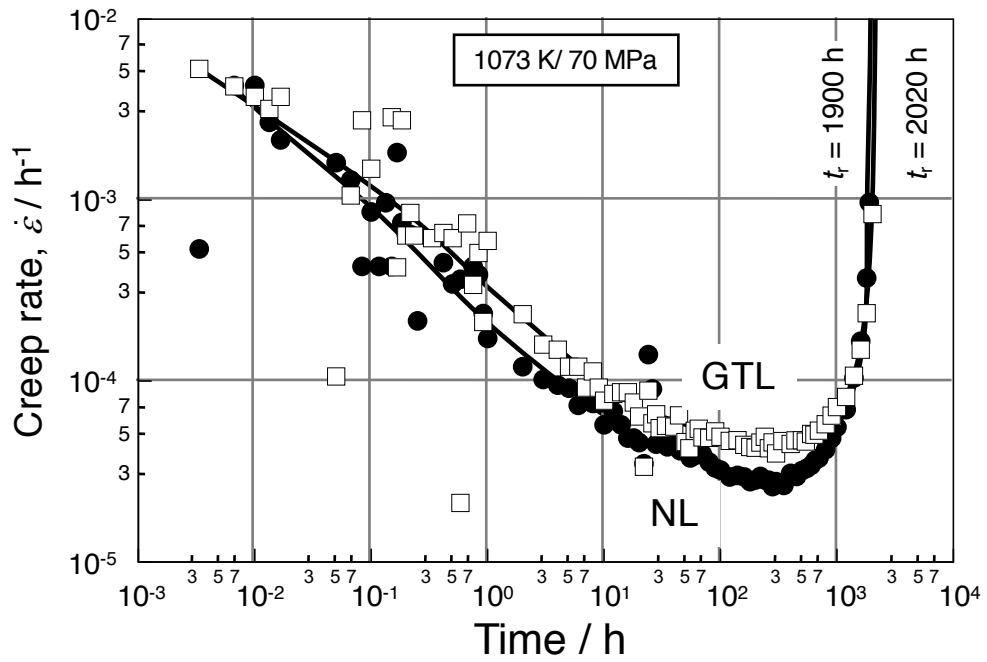


Fig. 2-12 Creep rate time(logarithmic) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/70 MPa .

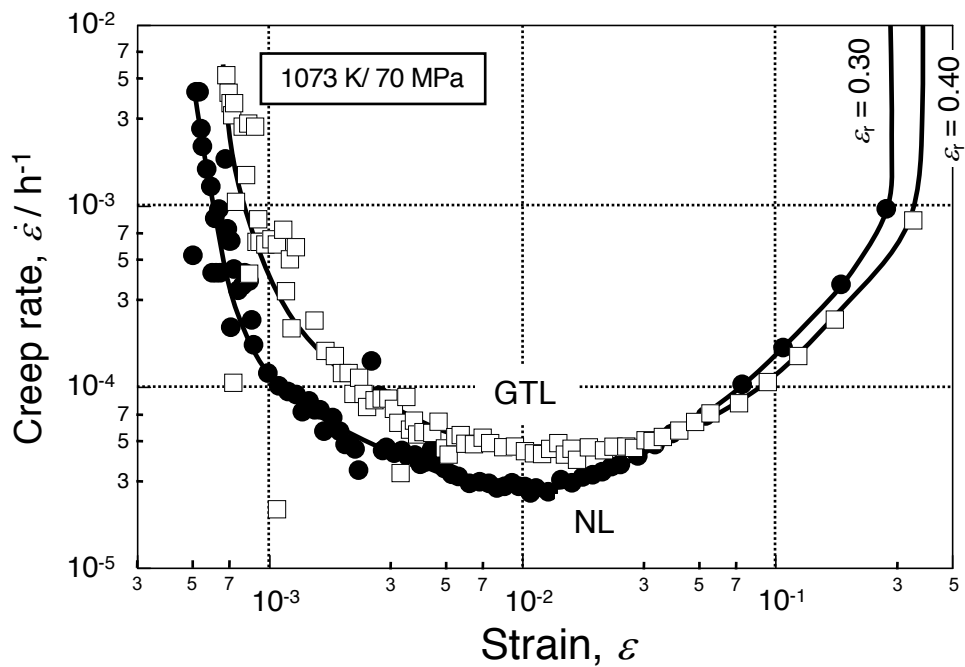


Fig. 2-13 Creep rate strain(logarithmic) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/70 MPa.

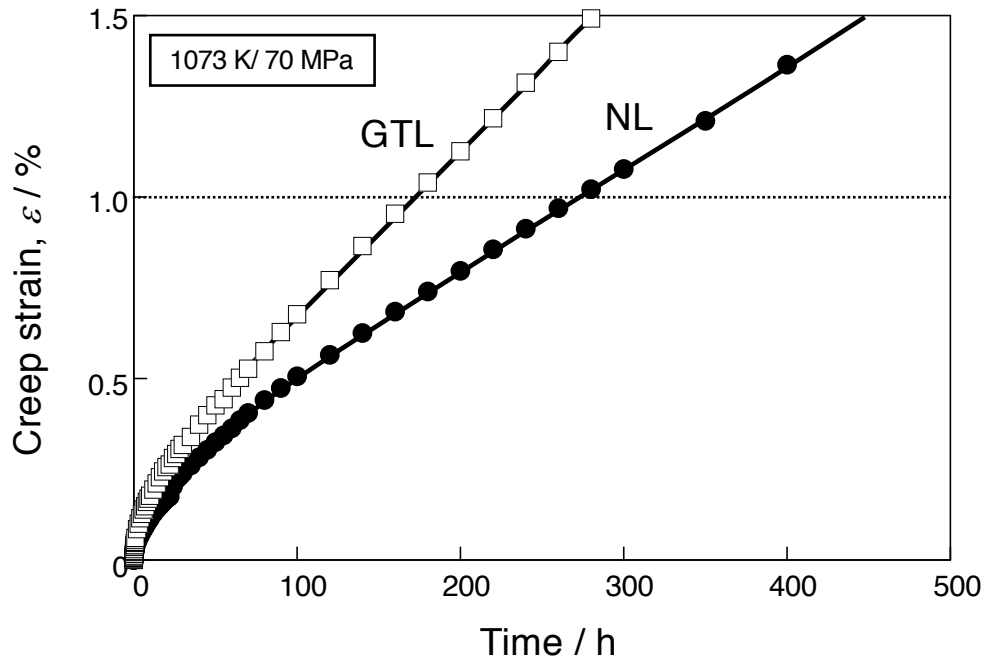


Fig. 2-14 Creep curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/70 MPa .

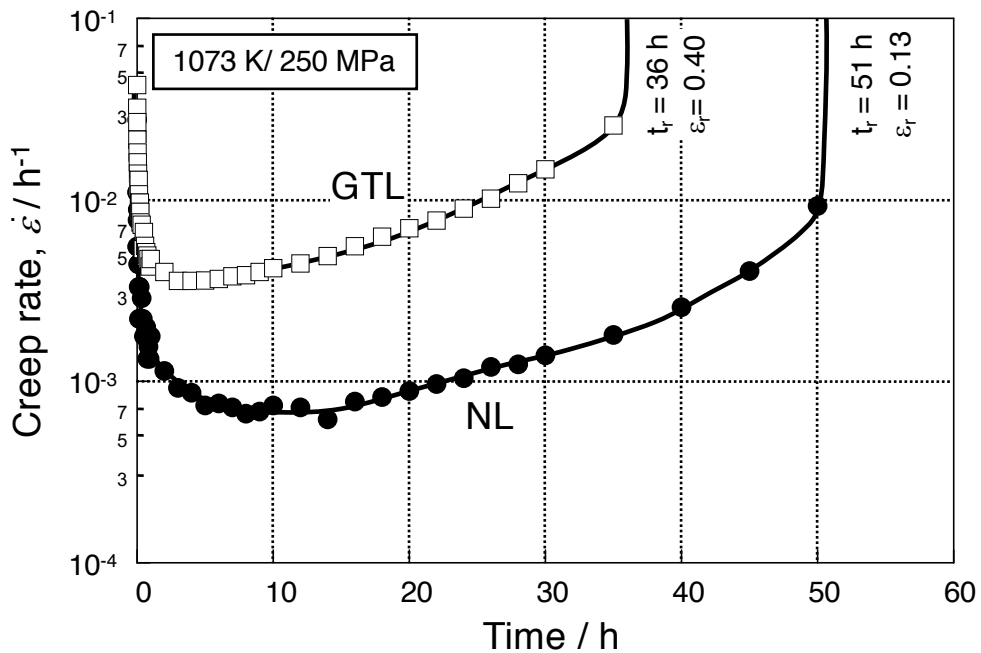


Fig. 2-15 Creep rate time (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/250 MPa.

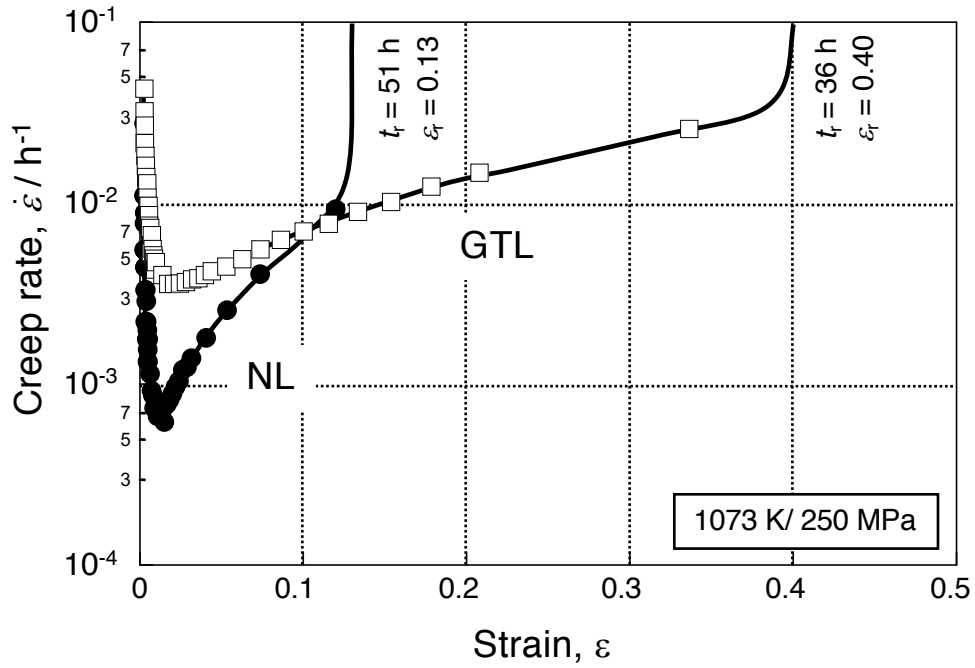


Fig. 2-16 Creep rate strain (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/250 MPa.

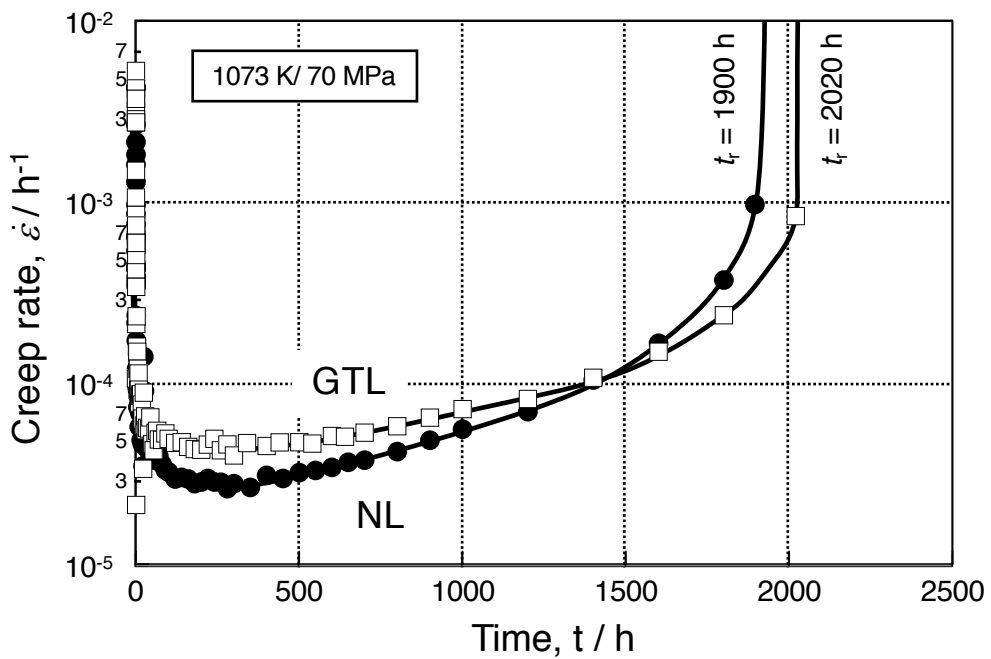


Fig. 2-17 Creep rate time (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/70 MPa

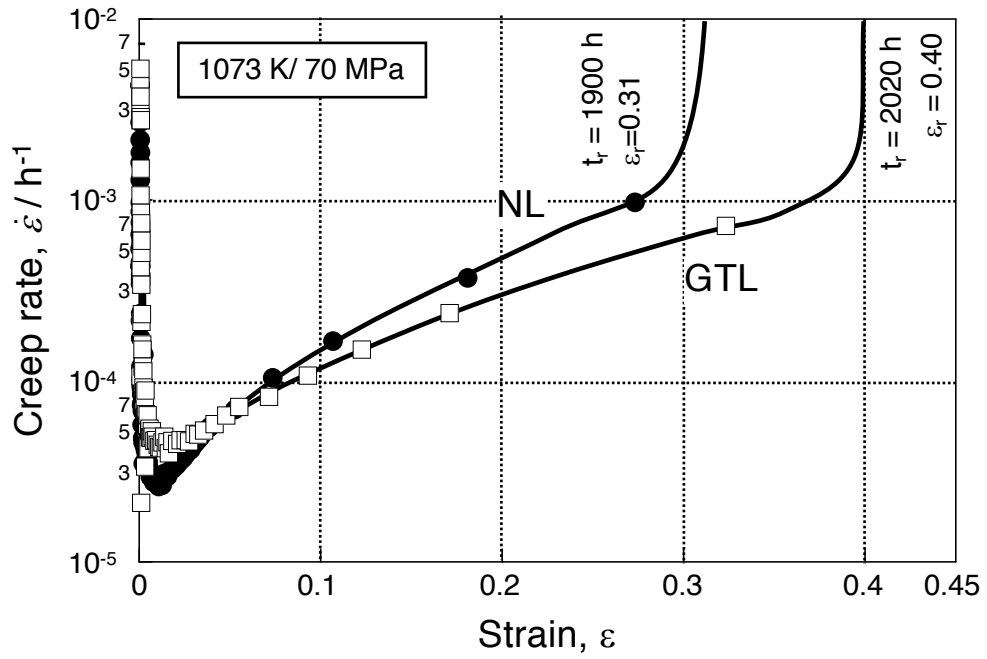


Fig. 2-18 Creep rate strain (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL and GTL at 1073 K/70 MPa.

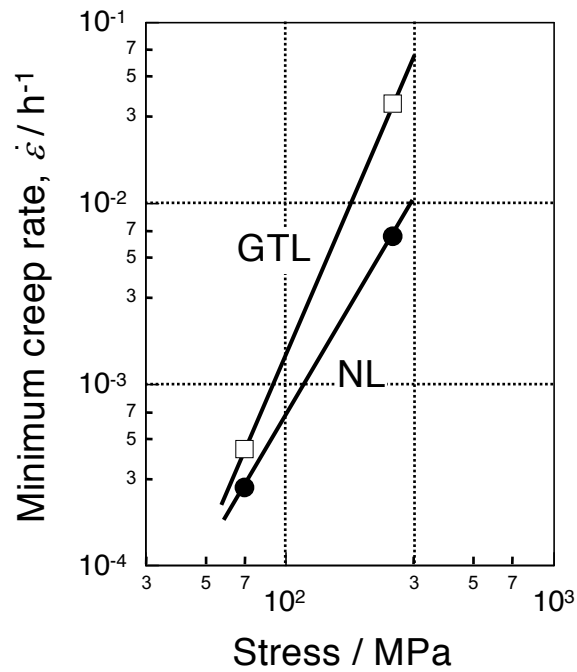


Fig. 2-19 Stress-Minimum creep rate curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructures of NL and GTL.

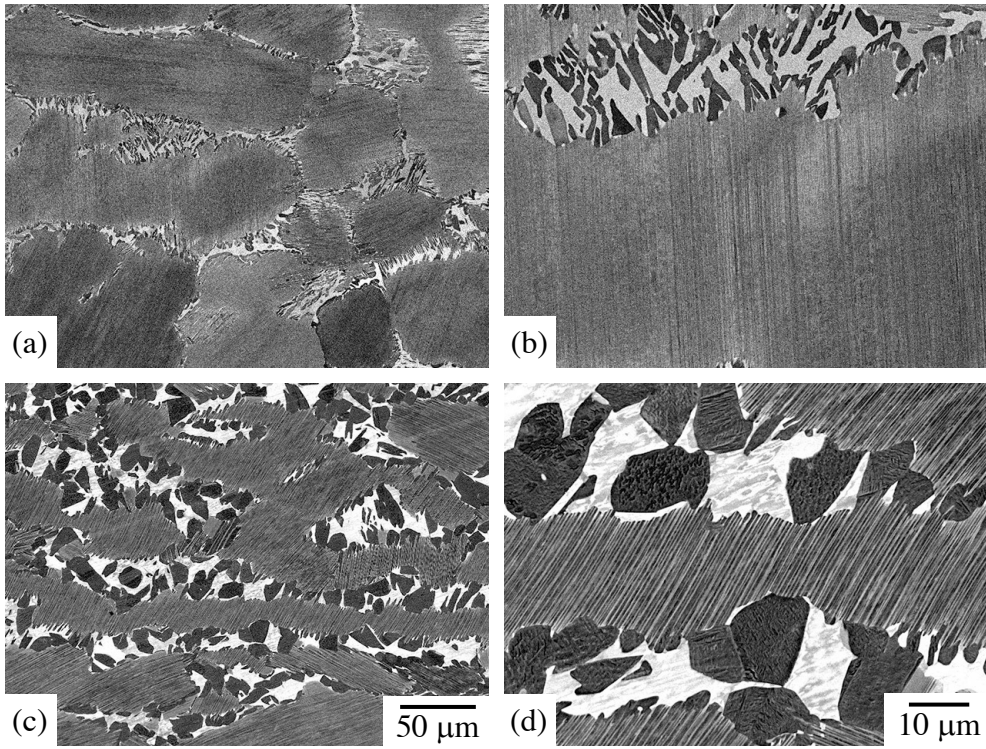


Fig. 2-20 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V alloy with initial microstructures of (a, b) NL and (c, d) GTL microstructure creep interrupted at 1 % strain tested at 1073 K / 70 MPa ; (a, c) low magnification and (b, d) high magnification.



(a) 250 MPa



(b) 70 MPa

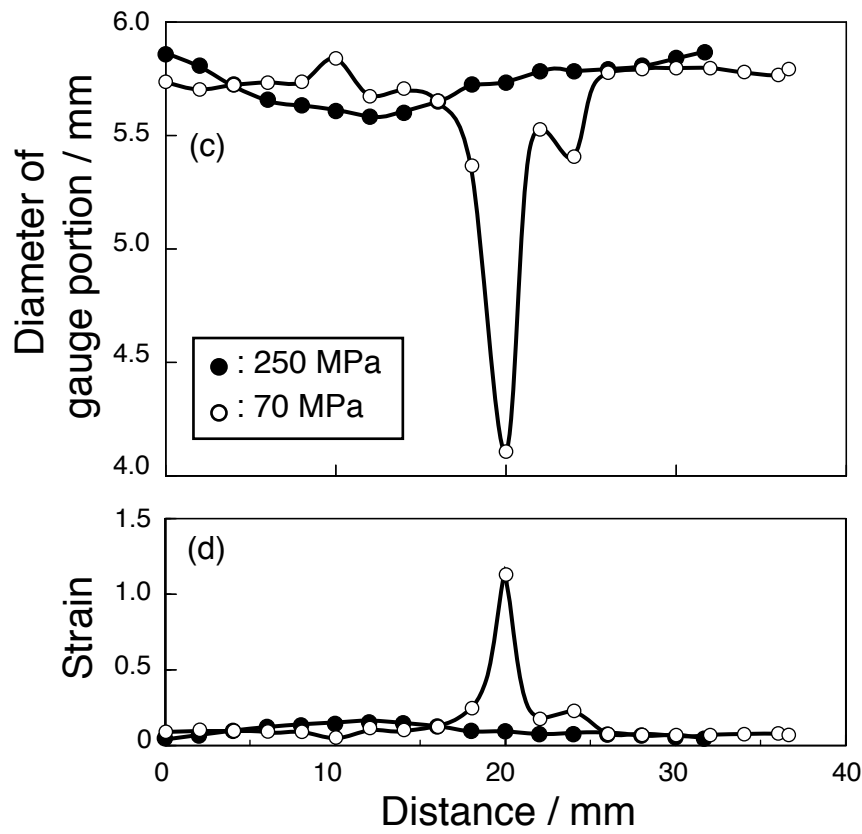


Fig. 2-21 (a, b) Macrographs, (c) change in diameter of gauge portion and (d) macroscopic strain of the specimens in Ti-43Al-4Nb-5V alloy with NL specimens crept at 1073 K / 250 and 70 MPa.



(a) 250 MPa



(b) 70 MPa

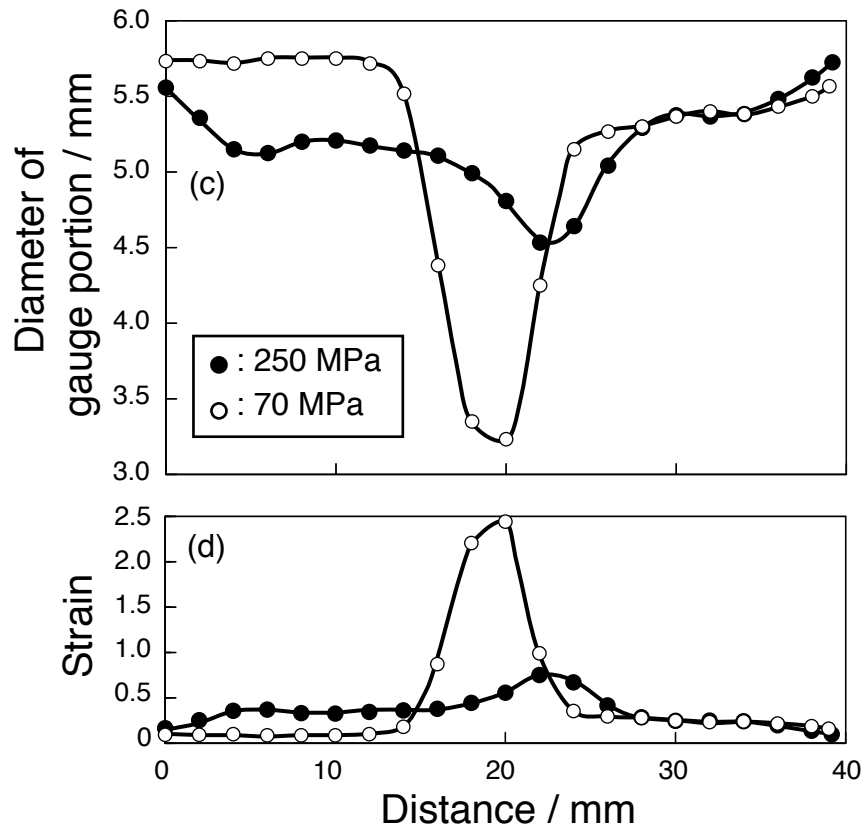


Fig. 2-22 (a, b) Macrographs, (c) change in diameter of gauge portion and (d) macroscopic strain of the specimens of Ti-43Al-4Nb-5V alloy with GTL specimens crept at 1073 K / 250 and 70 MPa.

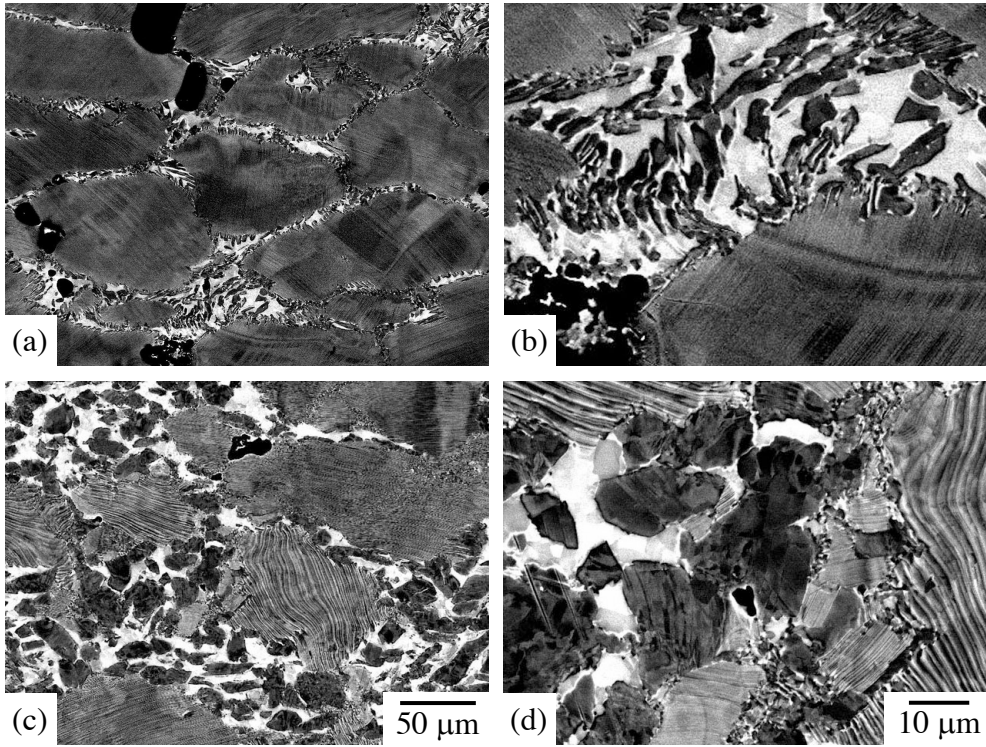


Fig. 2-23 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V crept samples with initial microstructures of (a, b) NL and (c, d) GTL at macroscopic strain of 0.1 tested at 1073 K / 250 MPa: (a, c) low magnification and (b, d) high magnification.

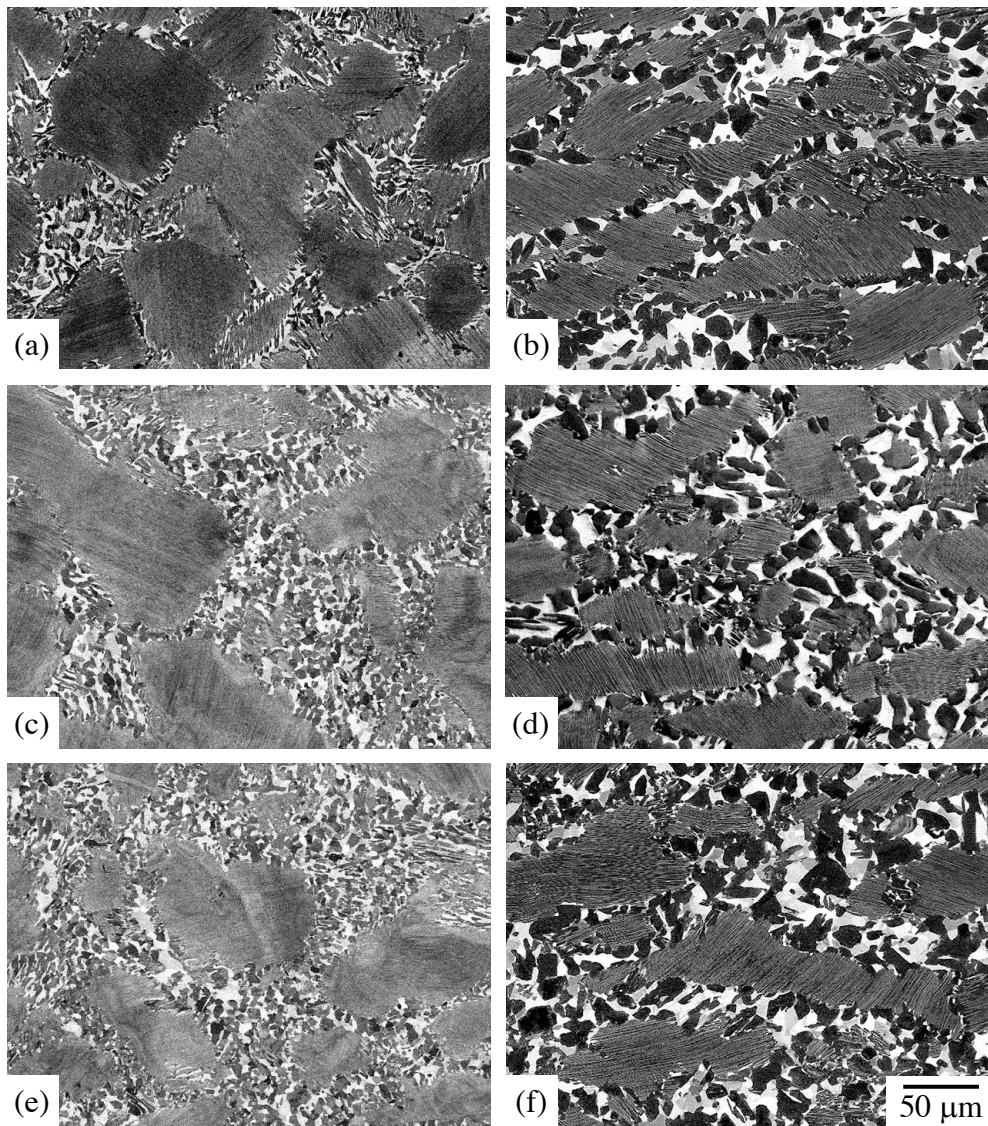


Fig. 2-24 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V crept samples with initial microstructures of (a, c, e) NL and (b, d, f) GTL tested at 1073 K / 70 MPa: (a, b) 0 %, (c, d) 20 %, (e, f) 30 % macroscopic strain.

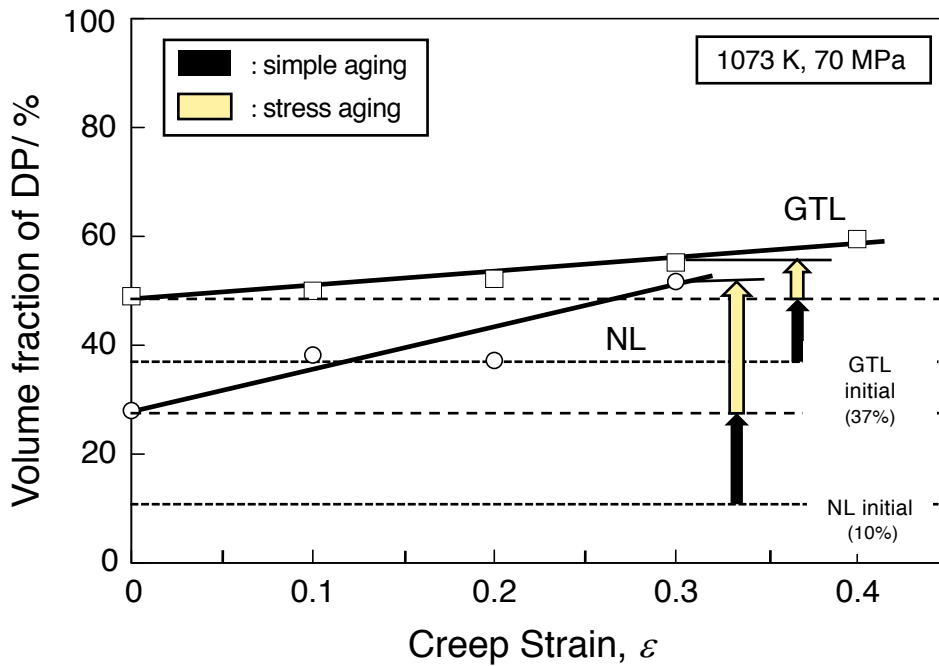


Fig. 2-25 Increase in volume fraction of DP with creep strain of Ti-43Al-4Nb-5V alloy with initial microstructure of NL and GTL during creep of 1073 K / 70 MPa.

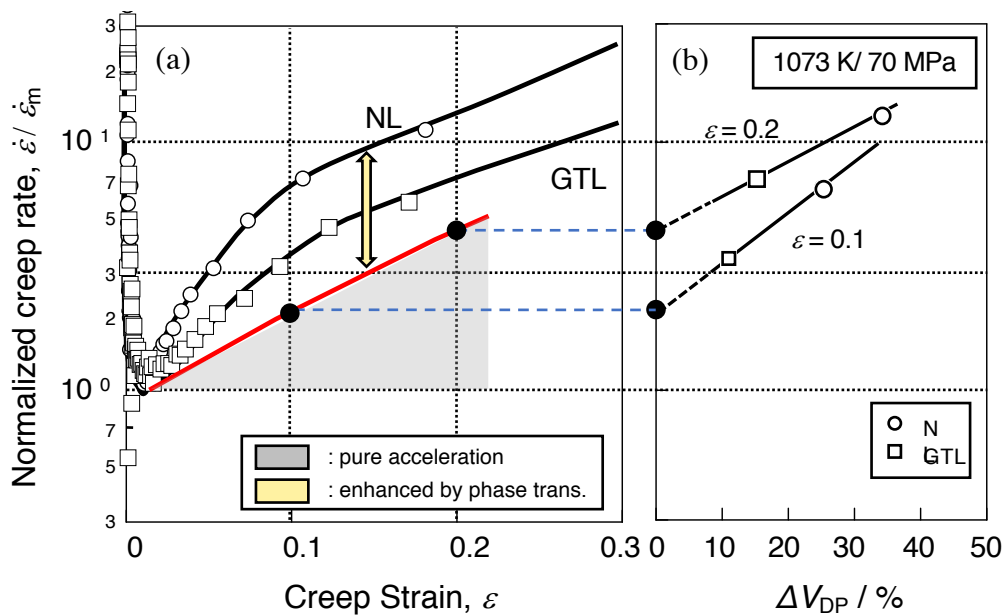


Fig. 2-26 Increase in normalized creep rate with (a) creep strain and (b) increase in volume fraction of DP during creep.

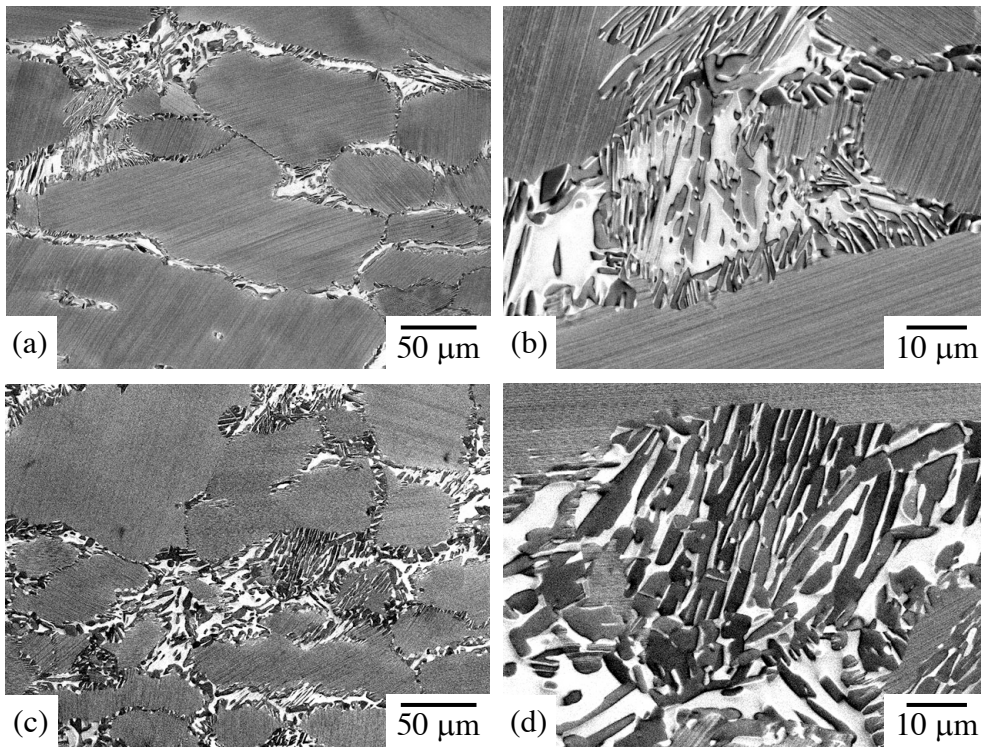


Fig. 2-27 Microstructures of Ti-43Al-4Nb-5V alloy heat treated at 1573 K for 1 h followed by air cooling then heat treated at 1173 K for (a, b) 10 h and (c, d) 100 h followed by air cooling: (a, c) low magnification and (b, d) high magnification..

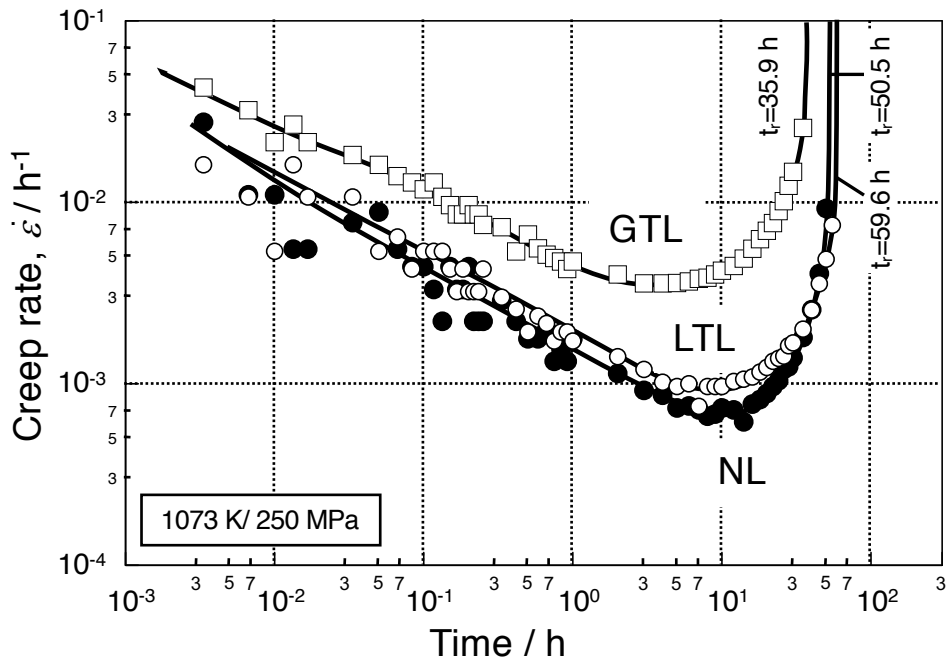


Fig. 2-28 Creep rate time (logarithmic) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL, GTL and LTL at 1073 K/250 MPa

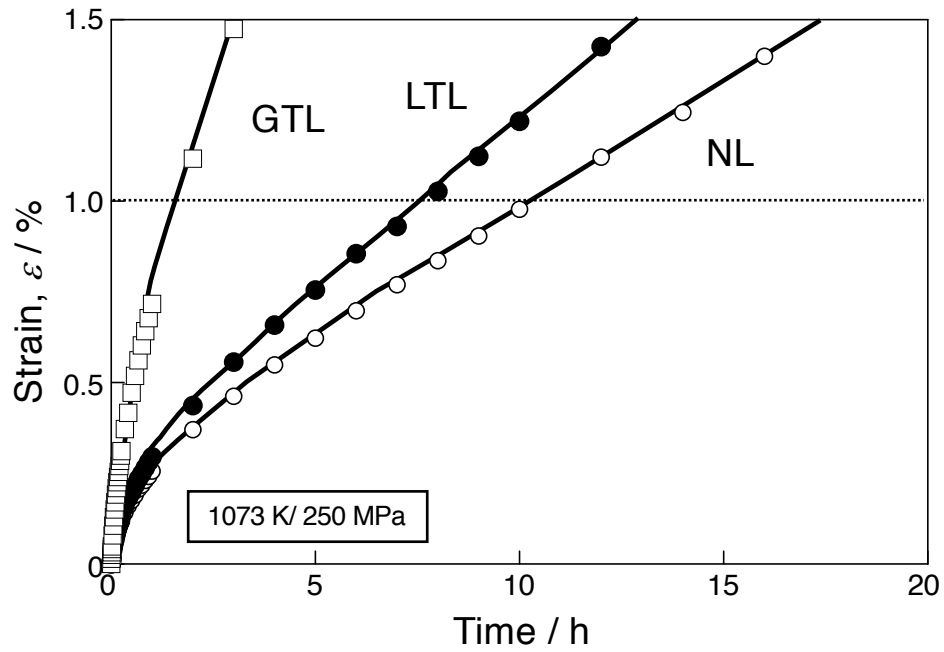


Fig. 2-29 Creep curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL, GTL and LTL at 1073 K/250 MPa.

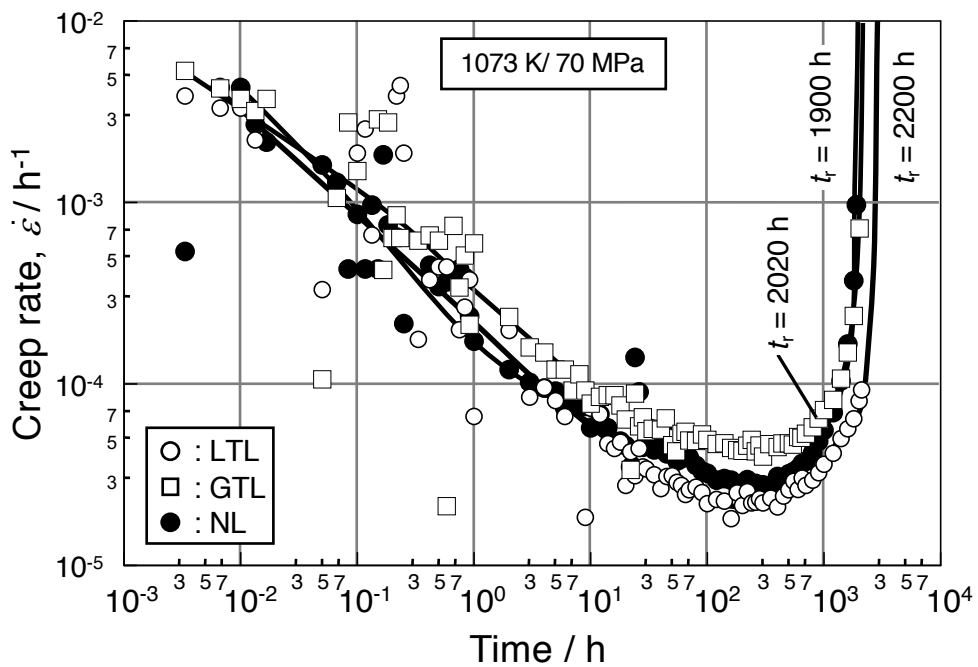


Fig. 2-30 Creep rate time (logarithmic) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL, GTL and LTL at 1073 K/70 MPa

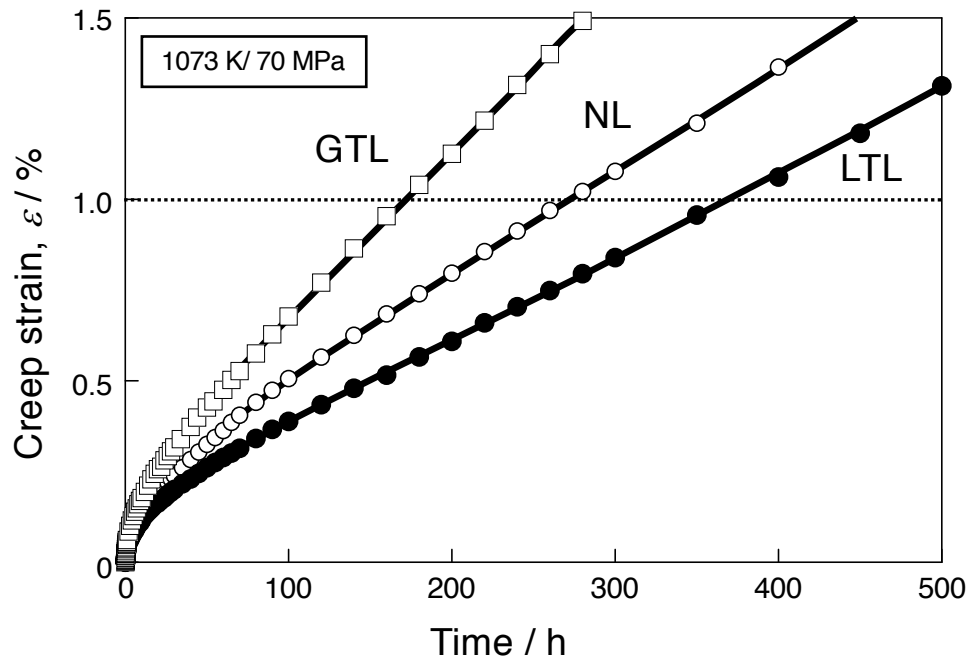


Fig. 2-31 Creep curves of Ti-43Al-4Nb-5V at 1073 K/70 MPa.

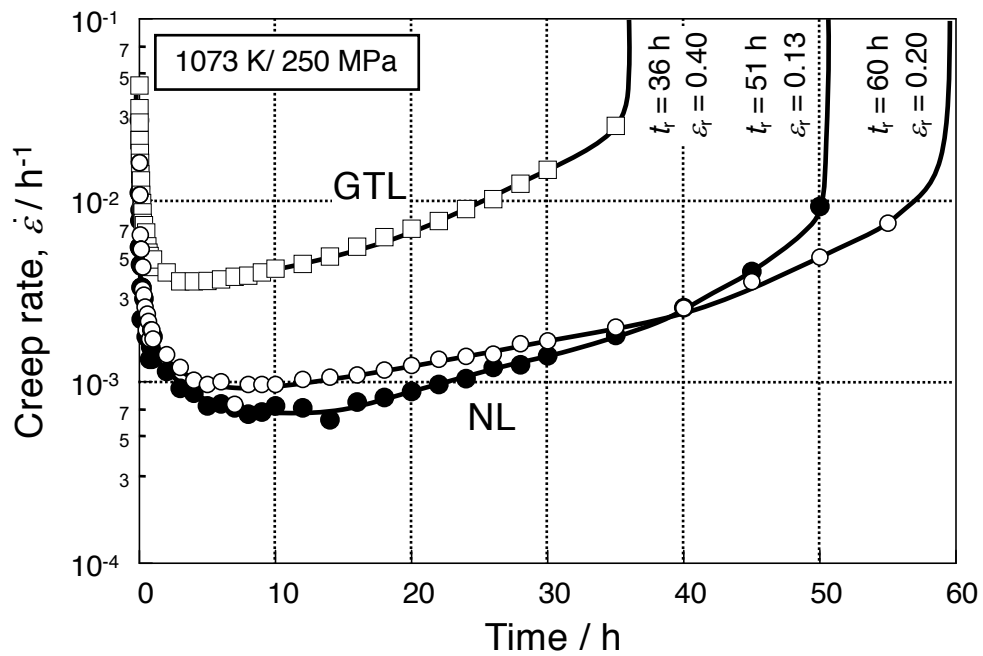


Fig. 2-32 Creep rate time (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL, GTL and LTL at 1073 K/250 MPa.

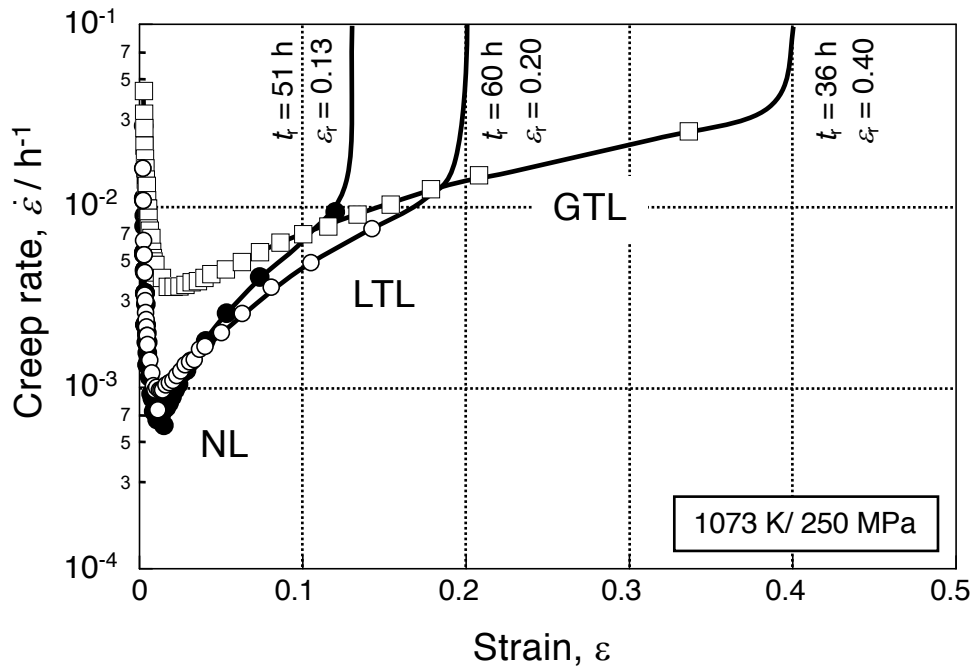


Fig. 2-33 Creep rate strain (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of NL, GTL and LTL at 1073 K/250 MPa.

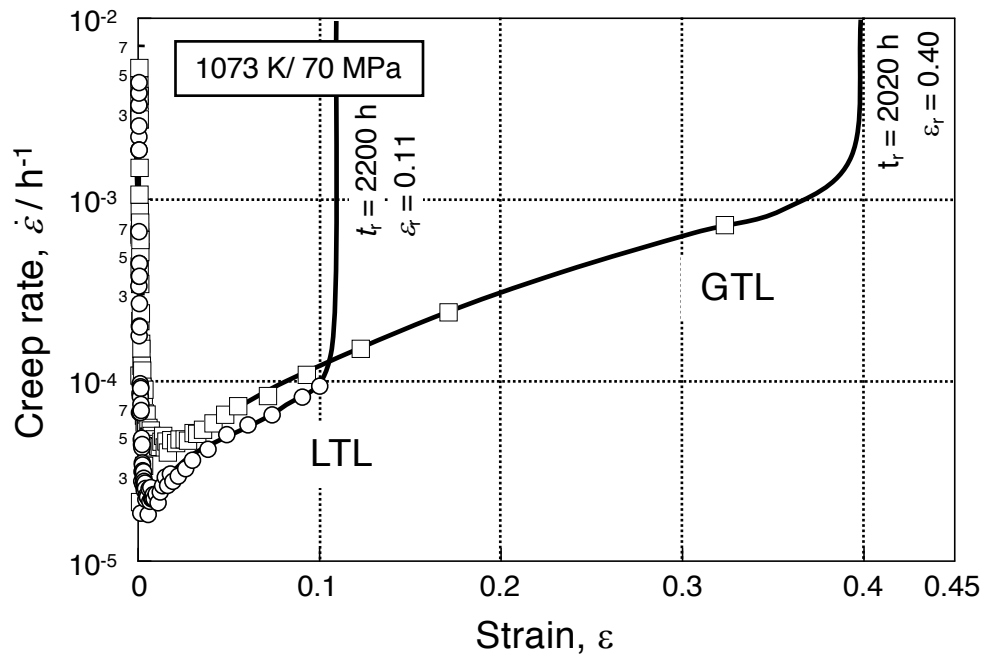


Fig. 2-34 Creep rate strain (linear) curves of Ti-43Al-4Nb-5V with initial microstructure of LTL and GTL at 1073 K/70 MPa.

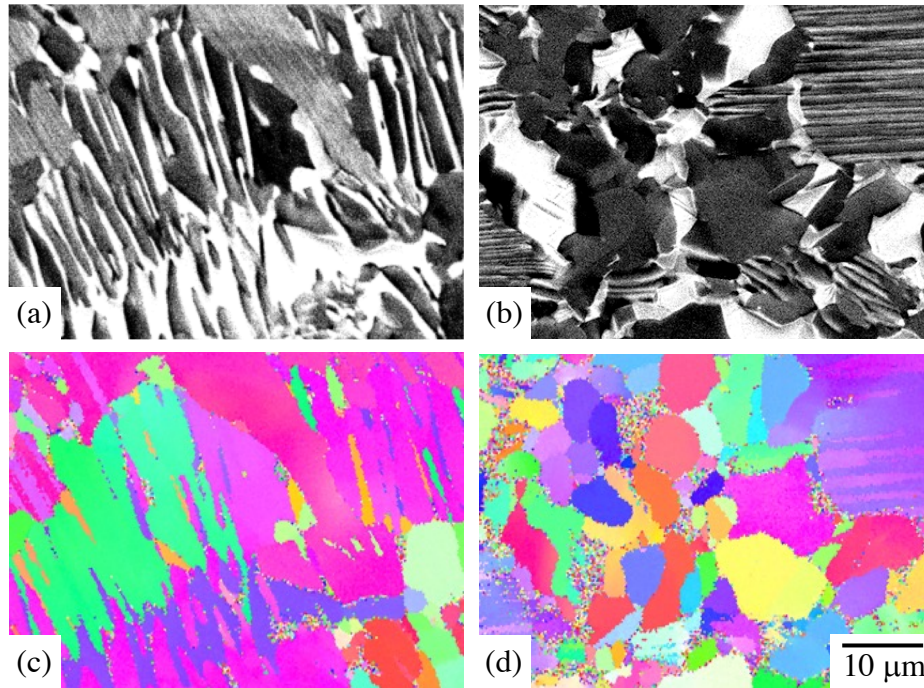


Fig. 2-35 Microstructures (a, b) and (c, d) inverse pole figure maps of Ti-43Al-4Nb-5V crept samples with initial microstructures of (a, c) LTL and (b, d) GTL at macroscopic strain of 0.1 tested at 1073 K / 70 MPa.

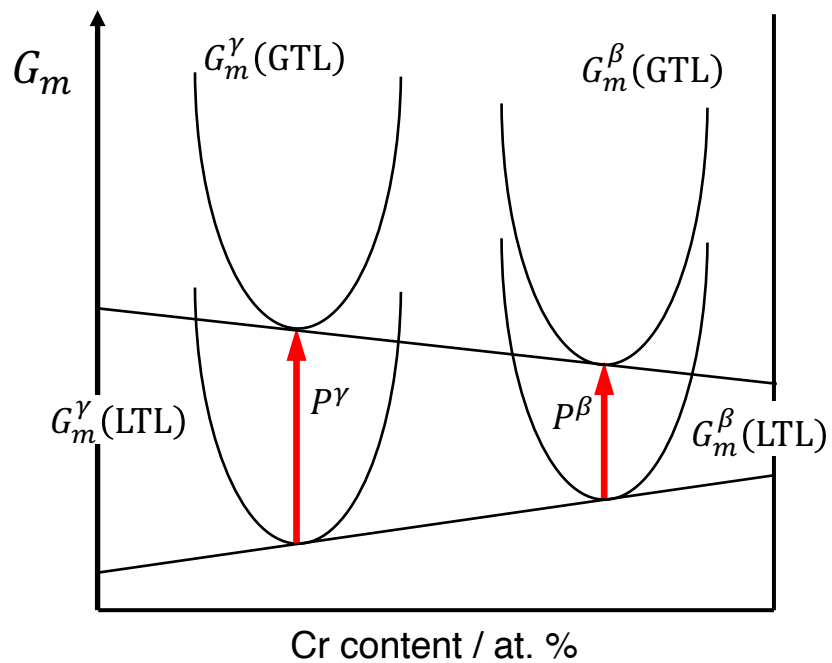


Fig. 2-36 Schematic illustration showing the effect of stress effect on the composition free energy curves of β and γ phase in DP.

第3章

$\alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$ セル状析出反応を
利用した組織形成

3-1 緒言

第2章では、 β 相による α_2/γ ラメラ粒界の被覆は、クリープ強度を向上させる効果があり、その組織が熱力学的に安定であれば効果を発揮し、不安定であれば効果はないことを明らかとした。また、クリープ中に生じる $\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ 変態はクリープ強度を低下させることを示した。すなわち、安定な α_2/γ ラメラ組織の粒界を熱力学的に安定な β 相により被覆することができればさらなるクリープ強度の向上が期待される。一方で、 β 相による粒界被覆がどの程度までであれば効果を発揮するのかは疑問が残る。これらを解決するためには、安定な α_2/γ ラメラの粒界を安定な β 相により被覆する組織制御法を明らかにする必要がある。

本章では、 $\alpha(\alpha_2)\rightarrow\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ のセル状析出反応による組織形成過程を検討するとともに、この反応を利用して α_2/γ ラメラ組織が安定であり、かつ、その粒界を熱力学的に安定な β 相で被覆する組織制御法を検討することを目的とする。なお、セルの形成過程と平衡論(状態図)との関係を理解するため、2章で用いた4元系合金より単純な系であり、かつ、 β 安定化能の高いCrをTi-Al-Cr3元系合金(Fig. 1-6)に注目した[1]。

3-2 実験方法

供試材は、Ti-(38-46)Al-(2.5-6)Cr(at.%)である。これらの合金は、原料に純度99.99%のTi, Al, Crを用い、非消耗電極式アルゴンアーク溶解炉で約20gのボタンインゴットに溶製した。このボタンインゴットから放電加工機を用いて小片を切出し、熱処理用試料とした。これらの試料は、 β 単相である1673Kにて30min保持後水冷の均質化処理を施した後、1573~1073Kにて最長2016h保持後に水冷した。また、一部の試料には、1573Kにて3h保持後、高さ120mmから24mmに熱間鍛造したパンケーキ状インゴットを用い、種々の2段階熱処理を施した。供試合金組成をFig. 3-1に、熱処理条件をTable 3-1に示す。

組織観察は、FE-SEMを用いて、2章と同様の条件にて行った。セルの体積率測定には、インターセクション法を用い、旧 α 粒60個以上を調べ、その平均値を用いた。各相の組成分析には、波長分散型分光器(WDS)を搭載した電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)を用い、加速電圧20kV、照射電流20nAにて行い、各相10点以上分析しその平均値を得た。なお、分光結晶は、Alの分析にはTAP(Thalium Acid Phthalate)を、TiおよびCrの分析にはPETJ(Pentaerythritol)を用いた。

3-3 実験結果

3-3-1 Ti-Al-Cr 3元系状態図

1573 K ~ 1073 K の各温度において認められた各相の分析結果を **Table3-2** に示す。**Fig. 3-2**, **Fig. 3-3** および **Fig. 3-4** に 1573 K, 1553 K および 1273 K における等温断面図を示す。また、得られた分析結果に基づき構築した等温断面図より $\beta+\alpha(\alpha_2)+\gamma$ 3 相共存領域の温度に伴う変化を、中村らの報告[1]と併せて **Fig. 3-5** に示す。1413 K 以上においては、従来の報告の通り、温度の低下に伴い 3 相共存領域が等 Al 濃度線に沿って低 Cr 濃度側へと移行する。一方、より低温側では、 γ 相の terminal 組成はほとんど変化せず、 $\beta-\alpha(\alpha_2)$ tie line のみが低 Al 濃度側へと移動し、3 相共存領域は Ti-rich 側へと大きく拡大する。また、 $\alpha(\alpha_2)$ 相の terminal 組成の Al 濃度に注目すると、その温度に伴う変化は 1373 K から 1273 K の間に急激に減少する。これは、2 元系における $\alpha \rightarrow \alpha_2$ congruent 温度である 1390 K 以下において $\alpha \rightarrow \beta+\alpha_2+\gamma$ の 3 元共析反応が生じていることを示唆しており、Cr が α_2 相に対する α 安定化元素であることを意味する。 α 安定化元素であるという報告は初めてであり、同じ β 安定化元素である V および Nb は、 α_2 相安定化元素である [3, 4]。

得られた相平衡の知見を基に、 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応の形成過程を調べるための合金として、Ti-44Al-4Cr および Ti-45Al-6Cr を選定した（以降、44-4 および 45-6 と呼ぶ）。**Fig. 3-6** に、等温断面図に基づき作成した等 Al 濃度断面図を示す。Cr は V 族元素である V, Nb と比較して強い β 安定化能を有するため、3 元系特有の反応経路が比較的広い組成範囲において得られる。両合金ともに $\beta+\alpha \rightarrow \beta+\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ の反応経路を有し、かつ $\beta+\gamma$ 2 相領域が 1273 K を中心に広く存在する。この 2 種類の合金は、セル状析出反応の速度を変化させるために意図的にその過飽和度を変化させた合金である。**Fig. 3-7** に平衡論に基づく過飽和度の求め方を模式的に示す。45-6 および 44-4 を高温の $\beta+\alpha$ 二相域において熱処理すると、低 Al かつ高 Cr 濃度の組成を有する β 相と高 Al かつ低 Cr 濃度を有する α 相に分解する。この試料を $\beta+\gamma$ 二相域において時効した際の $\alpha_2 \rightarrow \beta+\gamma$ 変態の過飽和度は、 α 相の平均 Cr 濃度とこの組成を通る β/γ tie line に沿った γ の terminal 組成における Cr の平衡濃度との差となる。例えば、1553 K において平衡化した試料を 1273 K において熱処理した際のセル状析出反応の Cr の過飽和度は、44-4 において 0.8, 45-6 において 1.8 となる。また、セルにおける β の体積率は、それぞれ 0.1 および 0.2 と予想される。次項以降では、これら 2 種類の合金の鍛造材を用いた相変態挙動および組織制御法について述べる。

3-3-2 鍛造まま材の組織

Fig. 3-8 に 44-4 および 45-6 の鍛造まま材の組織を示す。44-4 の鍛造まま材は、 α_2/γ ラメラ粒およびその粒界を取り囲むように存在する β/γ セルからなる。一部のコロニ

一粒界にはアメーバ状の β 相が認められる。ラメラコロニー粒径は約 $50 \mu\text{m}$ である (Fig. 3-8 a)。ラメラ、セルおよびアメーバ状の β 相の体積率は、それぞれ約 60%, 30% および 10% である。45-6 の鍛造まま材も、44-4 と同様、 α_2/γ ラメラ粒およびその粒界を取り囲むように存在する β/γ セルからなる (Fig. 3-8 b)。ラメラコロニー径は、約 $20 \mu\text{m}$ である。ラメラ、セルおよびアメーバ状の β 相の体積率は、それぞれ約 20%, 65% および 15% であり、そのセルの体積率は過飽和度の低い 44-4 の 2 倍以上である。

3-3-3 熱処理材の組織

(A) $\beta+\alpha$ 2 相域にて保持後冷却した組織 (第 1 段熱処理まま材の組織)

Fig. 3-9 に $\beta+\alpha$ 2 相域である 1553 K にて 48 h 保持後水冷した組織 (a, b), および $\beta+\alpha$ 2 相域である 1573 K で 24 h 保持後 1523 K まで 0.5 K/min にて冷却しその後空冷した組織 (c, d) を示す。水冷まま材の組織は、両合金ともに粒径約 $80 \mu\text{m}$ の α_2 粒 (灰色のコントラスト), Widmanstätten 状の組織 (旧 β 粒) および針状の γ 相からなる。一方、空冷まま材の組織は、粒径約 $80 \mu\text{m}$ のラメラ粒および $\beta+\gamma$ 二相からなる組織を呈し、ラメラ粒界には明るいコントラストと暗いコントラストからなる β/γ セルが存在する。すなわち、空冷時に $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応が生じる。旧 α 粒 (α_2/γ ラメラおよび β/γ セル) の体積率は 44-4 において 91%, 45-6 において 74% である。旧 α 粒中のセルの体積率は 44-4 において 47%, 45-6 において 81% であり、より過飽和度の高い 45-6 において 2 倍大きい。

(B) 水冷後 $\beta+\gamma$ 2 相域にて時効した組織 (第 2 段熱処理後の組織)

Fig. 3-10 および Fig. 3-11 に、 $\beta+\alpha$ 2 相域から水冷後、1273 K にて時効した組織を示す。両試料ともに 1273 K/6 min の時効により旧 α_2 粒の中心部には γ 板が認められ α_2/γ ラメラを呈し、粒界近傍は β/γ セルが認められる。 α_2/γ ラメラ界面に一部 β 粒が認められる。一方、旧 β 粒は、 β/γ 二相組織へと変化し、 β 内に針状の γ が認められる。旧 α 中のセルの体積率は 44-4 において約 39% であり、45-6 において 97% である。1 h 時効すると、44-4 では旧 α 粒の 95% が、45-6 では全面が β/γ セルに覆われ、旧 β 粒は 6 min 時効材とほぼ同じ組織を呈する。セルサイズは約 $10 \mu\text{m}$ であり、時効時間によらず厚さ約数百 nm の β 板および $1 \mu\text{m}$ の γ 板からなる。

Fig. 3-12 および Fig. 3-13 に、 $\beta+\alpha$ 2 相域から水冷後、1173 K にて時効した組織を示す。両試料ともに 1173 K/1 h の時効により 1273 K の時効と同様に旧 α_2 粒は、 α_2/γ ラメラの粒界を β/γ セルが取り囲んだ組織を呈する。一方、旧 β 粒内には、針状の γ が認められる。旧 α 粒中のセルの体積率は 44-4 において約 13% であり、45-6 にお

いて 68 %である。100 h の時効により 44-4 において 98 %へ、10 h の時効により 45-6 では 98 %へと増加する。セルサイズは 1273 K 時効材と同様に約 10 μm であり、 β 板および γ 板の厚さは 10 h 時効材においてそれぞれ百 nm および 1 μm であるが、100 h 時効するとその厚さわずかに増加する。

(C) 空冷後 $\beta+\gamma$ 2 相域にて時効した組織 (第 2 段熱処理後の組織)

Fig. 3-14 および **Fig. 3-15** に、 $\beta+\alpha$ 2 相域である 1573 K にて 24 h 保持後 1523 K まで 0.5 K/min にて冷却し空冷後、 $\beta+\gamma$ 2 相域である 1273 K にて時効した組織を示す。44-4 において 1273 K/6 min および 1 h 時効材は、空冷まま材と同じ組織を呈する。1273 K/10 h の時効からセルの体積率の増加が認められ、325 h の時効では約 93 %に達するとともに、セル内の β および γ 相は粒状化する。セルは、空冷まま材にて厚さ 1 μm の β 板および厚さ数 μm の γ 板からなるのに対して、325 h 時効材では、約 5~10 μm の β 相および約 20 μm の γ 粒からなる。ラメラ粒は、空冷まま材では α_2 板および γ 板からなる一方で、1273 K/10 h の時効からラメラ界面に明るいコントラストの相 (β) が認められる (**Fig. 3-14 c, d**)。一方、45-6 では、1 h の時効によりセルの体積率は、約 85 %へとわずかに増加し、その後の時効においてほとんど変化しない。

3-4 考察

3-4-1 α 相および β 相の分解過程

$\beta+\alpha$ 二相域熱処理材を $\beta+\gamma$ 二相域において時効すると旧 α 粒は α_2/γ ラメラ組織の粒界を β/γ セルが覆った組織を呈する (**Fig. 3-10**)。一方で、旧 β 内には針状の γ が生じる。本項では、 α 相および β 相の分解過程について考察する。**Fig. 3-16** に Ti-Al-Cr 等温断面図の模式図を示す。まず、高温の $\beta+\alpha$ 二相域における熱処理中に、 β/α 平衡 tie line に沿って①の組成を有する α 相と②の組成を有する β 相に分解する。その後の時効において旧 α 領域において、まず α_2/γ ラメラが形成するのは $\alpha_2/\alpha_2+\gamma$ および $\alpha_2+\gamma/\gamma$ 相境界を延長した α_2/γ 非平衡 tie line に沿って③の組成を有する α_2 相および④の組成を有する γ 相に分解するためである。その後の時効によってラメラ粒界から β/γ セルが形成するのは β/γ 平衡 tie line に沿って⑤の組成を有する β 相および⑥の組成を有する γ 相に分解するためである。セル状析出反応に先立って γ 板が析出するのは、 α_2 相の結晶構造 ($D0_{19}$) は、hcp 基調であり、fcc 基調の γ ($L1_0$) と原子の種類を区別しない場合に最密面の原子の並びは同じであり、 $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 反応速度が早いためと推察される。一方、 β 相内において水冷時に認められる Widmanstätten 状の組織は、 $\beta \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態によって生じたものであり、針状の γ は $\beta \rightarrow \gamma$ 変態によって生じたものであると推

察される。同様の組織は2章でも認められ、Ti-Al 二元系および Ti-Al-M 三元系において観察されている[5, 6]。また、その後の時効により生成した γ は、 β/γ 平衡 tie line に沿って⑧の組成を有する γ が析出するためである。

3-4-2 $\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ セル状析出反応の速度論

Fig. 3-17 および Fig. 3-18 に、組織解析より求めた 44-4 および 45-6 の水冷材の 1173 K および 1273 K における時効に伴う旧 α 中の β/γ セルの体積率変化を、計算によって求めたセルの体積率が 1 % および 5 % となる時間とあわせて示す。計算値は、下記に示す Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov の理論に基づき算出した。

$$V_{\text{cell}} = 1 - \exp(-kt^n)$$

V_{cell} は旧 α 中のセルの体積率、 k は係数、 t は時間、 n は指数である。45-6 の 1173 K における実験値を用いると、 k は 0.522、 n は 1.59×10^{-2} となり、セルの体積率が 1 % および 5 % となる時間はそれぞれ 0.42 s および 9.4 s となる。旧 α 粒径を 80 μm と仮定すると、粒界を覆うセルの幅は、体積率が 1 % となる時点で、0.3 μm 、5 % となる時点で 1.36 μm となる。体積率 1 % および 5 % に到達する時間を析出開始時間、すなわち incubation time とした。析出開始時間が α 中の Cr の体拡散によって支配されると仮定すると、1273 K および 1073 K における体積率 1 % に到達する時間はそれぞれ、0.1 s および 1.4 s となり、5 % では、2.35 s および 32 s となる。拡散係数には、中島らの報告にある値を用いた[7]。44-4 における析出開始時間の算出には、45-6 とのセルの成長速度の比を用いた。セルの成長速度 (V) は、Turnbull らにより以下の式に従うと提案されている[8]。

$$V = 2 \left(\frac{X_0 - X_e}{X_0} \right) \frac{D_B \cdot \lambda}{l^2}$$

X_0 、 X_e は過飽和固溶体および平衡状態の固溶体濃度、 l は層状析出物の間隔、 D_B は粒界拡散係数、 λ は粒界の幅である。

Fig. 3-19 に先進界面近傍の組織および先進界面をまたいだ領域の Cr 濃度の変化の模式図を示す。今回のセル状析出反応は二相から二相への変態であり、既存の報告にある単相から二相の変態とは異なる。しかし、 α_2/γ ラメラ間隔は数十 nm と微細であり、かつ、先進界面において γ 相が溶け、単相になったのちに反応が生じると考えられるため、既存のモデルを用いても妥当であると考えられる。セル間隔、粒界拡散係数および粒界の幅が同じであると仮定し、1553 K および 1273 K における相平衡の知見から、過飽和固溶体および平衡状態の Cr 濃度を用いると、45-6 の速度に対する 44-4 の速度の比は、0.39 となる。セルの体積率変化が速度の 3 乗に比例すると仮定すると、44-4

における計算によって求めたセル状析出反応の開始時間は、体積率 1 %において 1273 K, 1173 K および 1073 K においてそれぞれ 2.8 s, 11.4 s および 56.7 s となり、体積率 5 %ではそれぞれ 63.5 s, 354 s および 1269 s となる。これらの結果から作成した TTT を Fig. 3-20 に示す。44-4 におけるセル状析出反応の開始および終了の nose は約 1323 K に存在し、45-6 では 1423 K 付近に存在すると予想される。

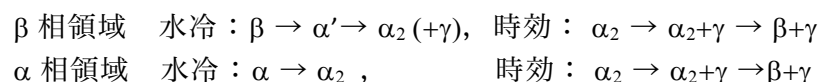
3-4-3 $\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ セル状析出反応に及ぼす初期組織の影響

前項では、水冷材を用い、セル状析出反応の速度論を調べた。一方、空冷材では、冷却時に $\alpha\rightarrow\alpha_2+\gamma\rightarrow\beta+\gamma$ 反応が生じる。Fig. 3-21 に 44-4 および 45-6 空冷材の 1273 K での時効に伴う旧 α 相中のセル体積率変化を示す。44-4 におけるセルの体積率は、1 h の時効によりほとんど変化せず、その後増加し、325 h にて 95 %に達する。44-4 における増加の程度は、45-6 と比べて顕著に緩やかである。また、この反応は水冷材と比べて著しく抑制されていることは明らかである。空冷材においてセル状析出反応が著しく抑制されるのは、空冷時に粒内におけるセル状析出反応の過飽和度を消費したためであると推察される。空冷材において過飽和度が減少するのは、 α_2/γ ラメラ界面に β 相が析出することに起因すると推察される。

3-5 結言

本章では、Ti-Al-Cr 3 元系における相平衡を検討し 1573 K から 1073 K までの状態図を構築した。また、構築した状態図に基づき過飽和度の異なる 2 種類のモデル合金を選定し、 $\alpha_2\rightarrow\beta+\gamma$ のセル状析出反応における組織形成過程を調べ、 α_2/γ ラメラ組織が安定であり、かつ、その粒界を熱力学的に安定な β 相で被覆する組織制御法を検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) $\beta+\alpha$ 二相域からの水冷およびその後の時効における β 相および α 相の相変態経路は以下のようなになる。



- (2) $\beta+\alpha$ 二相領域から水冷後、 $\beta+\gamma$ 二相領域において時効すると、 α 相領域では、 $\alpha_2+\gamma$ ラメラ組織化後、 β/γ セル状析出反応 ($\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$) が生じ、その反応速度は α 相中の Cr の過飽和度により制御可能である。

- (3) $\beta+\alpha$ 二相領域から空冷すると、 α 相領域では冷却中に γ 板の析出によるラメラ組織化後、セル状析出反応および γ 板からの β 粒の連続析出が生じ、その組織は時効により変化しない。
- (4) 以上より、本合金系において、 $\alpha+\beta \rightarrow \beta+\gamma$ 反応経路を有する組成を用いれば、 α_2/γ ラメラ組織を有し、その粒界を熱力学的に安定な β/γ ラメラ組織で被覆し、かつ、 α_2/γ ラメラ界面に β 粒を析出させる組織制御が可能となる。

参考文献

- [1] 中村英幸, 魏林, 竹山雅夫, 菊池實: 学振 123 委員会研究報告, 34, 2 (1993), pp. 189-204
- [2] 加藤保彦: 東京工業大学学士論文 (1995)
- [3] M. Takeyama, Y. Kato, M. Kikuchi, Titanium '95: Science and Technology, 8 (1995), pp. 294-300
- [4] M. Takayama, S. Kobayashi, Intermetallics, 13 (2005), pp. 993-999
- [5] 鈴木茜: 東京工業大学卒業論文 (1999)
- [6] Loris Signori: 東京工業大学博士論文 (2018)
- [7] H. Nakajima, K. Ogasawara, S. Yamaguchi, M. Koiwa: Materials Transaction, JIM, 31, 4 (1990), pp. 249-254
- [8] D. Turnbull, "Defects in Crystalline Solids", Physical Science, London (1955)

Table 3-1 Heat treatment conditions employed to the alloy studied.

Alloy composition / at. %	1st step heat treatment			2nd step heat treatment		
	Temperature	Time	Cooling rate	Temperature	Time	Cooling rate
Ti-44Al-4Cr	1573 K	24 h	W.Q.			
			→0.5 K/min→ 1523 K→A.C.	1273 K	1 h	W.Q.
				10 h		
				100 h		
	1553 K	48 h	W.Q.			
				1273 K	6 min	W.Q.
				1 h		
				10 h		
1173 K	1 h	W.Q.				
10 h						
1073 K	10 h	W.Q.				
Ti-45Al-6Cr	1573 K	48 h	W.Q.			
		24 h	→0.5 K/min→ 1523 K→A.C.	1273 K	1 h	W.Q.
	1553 K	48 h	W.Q.			
				1413 K	10min	W.Q.
				1 h		
				1373 K	6 min	W.Q.
				1273 K	6 min	W.Q.
				1 h		
				1173 K	6 min	W.Q.
				1 h		
				10 h		
1073 K	6 min	W.Q.				
1 h						
300 h						
		A.C.				

Table 3-2 Analyzed composition of each phase at a variety of temperature of Ti-Al-Cr ternary system.

Alloy	Alloy composition / at. %			Heat treatment		Phases present	Analyzed composition / at. %			Remarks
				Homogenization / K	Equilibration / K		Ti	Al	Cr	
	Ti	Al	Cr							
1	58	38	4	1573 K / 6 h W.Q.	1413 K / 336 h W.Q.	β α	59.0 60.3	36.2 37.8	4.7 2.2	Kato [5]
					1373 K / 672 h W.Q.	β	59.2	35.4	5.4	
						α	60.4	37.3	2.3	
						γ	53.1	45.1	1.9	
2	56	39	5	1673 K / 0.5 h W.Q.	1673 K / 0.5 h W.Q.	β				Presnt study
					1573 K / 48 h W.Q.	β				
					1473 K / 336 h W.Q.	β	58.2	37.2	4.6	
						α	60.2	37.6	2.2	
					1413 K / 336 h W.Q.	β	55.9	38.8	5.3	
						α	57.8	39.8	2.4	
					1373 K / 336 h W.Q.	β	56.5	37.5	6.0	
						α	58.1	39.4	2.5	
					1273 K / 672 h W.Q.	γ	50.3	48.1	1.6	
						β	58.3	34.5	7.2	
					1173 K / 672 h W.Q.	α	61.7	36.1	2.2	
						γ	52.1	46.3	1.6	
					1073 K / 2016 h W.Q.	β	57.5	34.5	8.3	
						α	62.5	35.5	1.9	
	γ	51.2	47.3	1.5						
	β	53.5	34.6	11.8						
	α	61.4	36.0	1.7						
	γ	50.9	47.4	1.5						
3	55	40	5	1603 K / 3 h W.Q.	1413 K / 336 h W.Q.	β α γ	53.8 57.9 50.8	36.4 38.1 46.5	9.7 3.9 2.5	Kato [5]
					1523 K / 186 h W.Q.	β	55.1	39.0	5.9	
				α		56.7	40.1	3.3		
				1473 K / 336 h W.Q.	β	54.9	39.5	5.6		
α	55.5	41.3	3.2							
4	54	40	6	1673 K / 0.5 h W.Q.	1673 K / 0.5 h W.Q.	α				Presnt study
					1573 K / 48 h W.Q.	β				
					1473 K / 336 h W.Q.	β	54.6	39.2	6.2	
						α	57.6	37.6	4.8	
						γ	57.1	40.1	2.8	
					1413 K / 336 h W.Q.	β	55.2	38.2	6.6	
						α	57.1	40.0	2.9	
						γ	50.1	48.0	1.9	
					1373 K / 336 h W.Q.	β	56.5	37.4	6.1	
						α	58.7	38.9	2.4	
						γ	50.3	48.0	1.7	
					1273 K / 672 h W.Q.	β	57.0	34.4	8.6	
						α	61.4	36.1	2.5	
						γ	51.7	46.5	1.8	
1173 K / 672 h W.Q.	β	55.9	33.8	10.3						
	α	62.0	35.8	2.1						
	γ	51.5	47.0	1.6						
1073 K / 2016 h W.Q.	β	53.2	34.7	12.1						
	α	60.6	37.9	1.7						
	γ	50.0	48.5	1.5						

Table 3-2 (Continued)

Alloy	Alloy composition / at. %			Heat treatment		Phases present	Analyzed composition / at. %			Remarks
				Homogenization / K	Equilibration / K		Ti	Al	Cr	
	Ti	Al	Cr							
5	57	41	2.5	1673 K / 0.5 h W.Q.	1673 K / 0.5 h W.Q.	α				Present study
					1573 K / 48 h W.Q.	$\beta+\alpha$				
					1473 K / 336 h W.Q.	β	56.8	39.4	3.8	
						α	56.2	41.6	2.2	
					1413 K / 336 h W.Q.	β	57.0	38.5	4.5	
						α	56.7	41.1	2.2	
						γ	50.7	48.0	1.3	
					1373 K / 336 h	β	57.6	37.5	4.9	
						α	58.4	39.4	2.2	
						γ	51.0	47.7	1.3	
					1273 K / 672 h W.Q.	β	59.6	34.7	5.7	
						α	61.4	36.6	2.0	
	γ	52.6	46.0	1.4						
	β	56.5	35.9	7.6						
	α	61.6	36.4	2.0						
	γ	51.6	46.9	1.5						
	β									
	α	60.0	38.7	1.6						
	γ	50.2	48.3	1.5						
6	52	41	7	1573 K / 6 h W.Q.	1413 K / 336 h W.Q.	β	53.9	36.5	9.5	Kato [5]
						α	58.1	37.9	4.0	
						γ	50.9	46.5	2.5	
					β	54.3	35.2	10.5		
					α	59.4	36.8	3.8		
					γ	51.2	46.2	2.5		
7	44 (44.2)	44 (44.2)	4 (3.9)		1553 K / 48 h W.Q.	β	42.1	52.5	5.4	Present study
						α	45.0	51.4	3.5	
						β				
						γ				
8	51	44	5		1573 K / 48 h W.Q.	β	50.6	41.6	7.8	Nakamura [4]
						α	50.8	44.7	4.5	
					1523 K / 186 h W.Q.	β	50.5	41.3	8.2	
						α	51.1	44.1	4.8	
					1473 K / 336 h W.Q.	β	51.9	40.5	7.6	
						α	52.8	42.8	4.4	
					γ	48.8	48.8	2.4		
9	49 (49.0)	45 (45.1)	6 (5.9)		1573 K / 48 h W.Q.	β	49.0	43.6	7.4	Present study
						α	49.3	45.8	4.9	
					1553 K / 48 h W.Q.	β	49.3	42.7	8.0	
						α	49.2	45.6	5.2	
					1533 K / 48 h W.Q.	β	49.4	42.1	8.5	
						α	50.6	45.7	3.7	
						γ	47.5	50.3	2.2	
					1273 K / 672 h W.Q.	β				
	γ									
10	45	45	10		1573 K / 48 h W.Q.	β	46.2	42.1	11.8	Nakamura [4]
						α	47.3	45.2	7.5	
					1523K / 186h W.Q.	β	44.6	43.7	11.7	
						α	46.3	46.4	7.3	
						γ	44.7	51.5	3.7	
					1473 K / 336 h W.Q.	β	45.7	41.5	12.8	
	γ	46.3	50.0	3.7						
11	48	47	5		1573 K / 48 h W.Q.	α	48.3	46.2	5.5	Nakamura [4]
						γ	45.6	51.7	2.7	
12	42	48	10		1573 K / 48 h W.Q.	β	42.5	44.4	13.1	Nakamura [4]
						α	43.0	48.2	8.8	
						γ	42.4	53.2	4.4	
13	46	49	5		1573 K / 48 h W.Q.	α	47.0	46.9	6.2	Nakamura [4]
						γ	43.9	52.7	3.4	
14	39	50	11		1573 K / 48 h W.Q.	β	40.3	43.0	16.7	Nakamura [4]
						γ	40.4	54.2	5.4	
15	36	52	12		1573 K / 48 h W.Q.	β	36.4	46.4	17.3	Nakamura [4]
						γ	37.5	55.9	6.6	

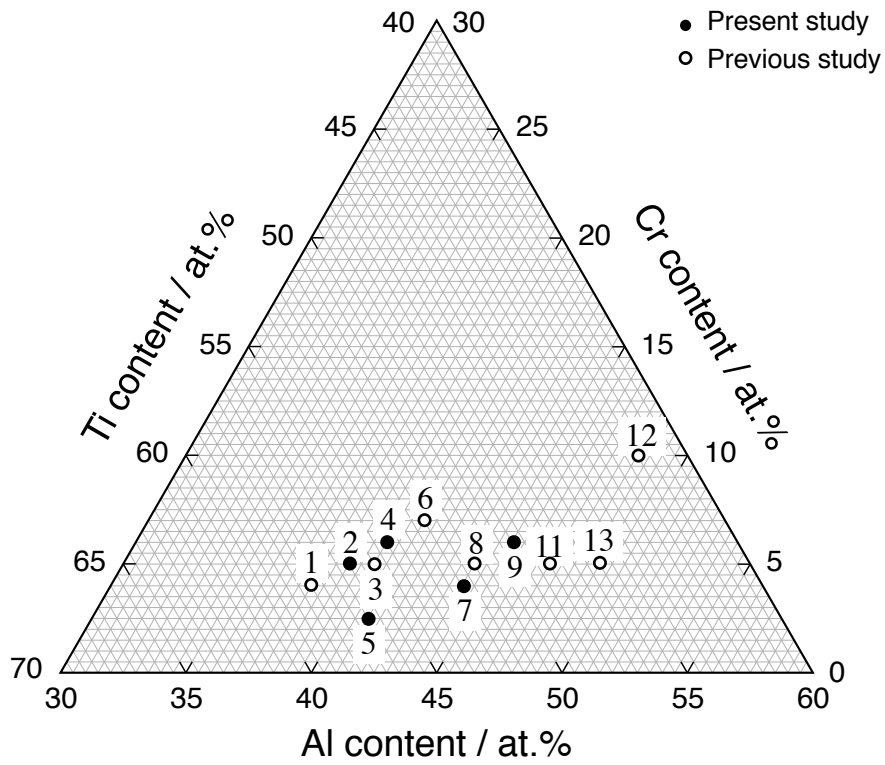


Fig. 3-1 Ti-Al-Cr ternary alloy compositions studied in the present study, together with that reported by Nakamura [4] and Kato [5].

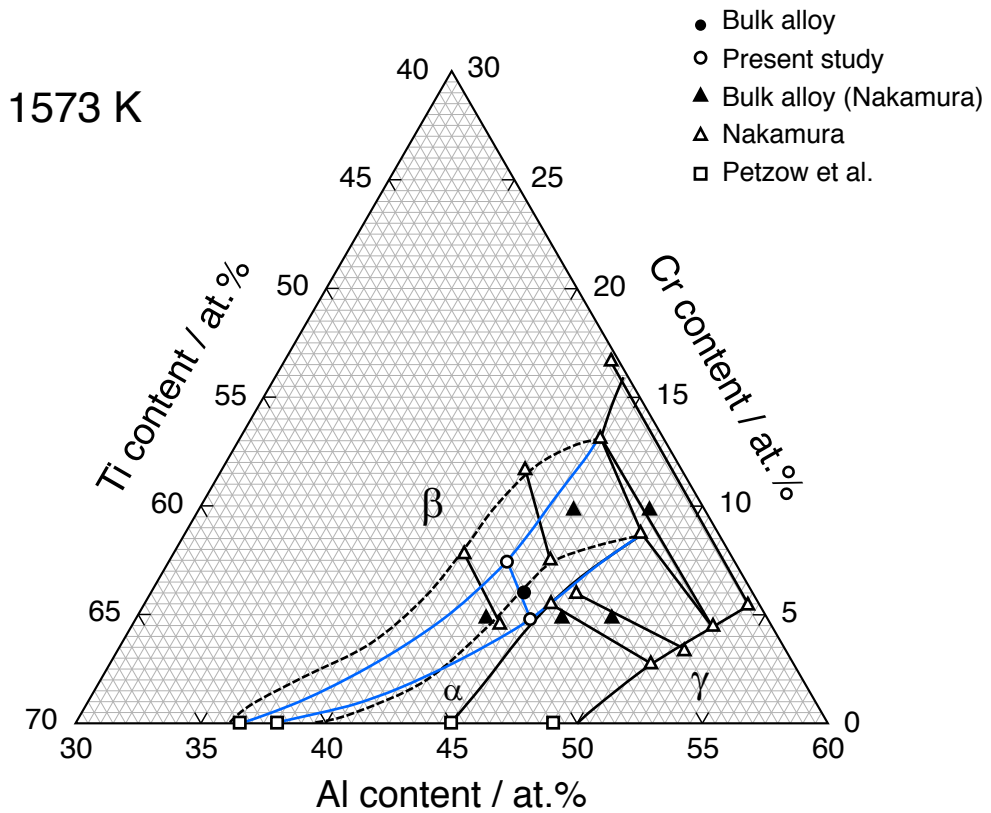


Fig. 3-2 Isothermal section at 1573 K of present study (blue line) and previous study (black line) in Ti-Al-Cr ternary system.

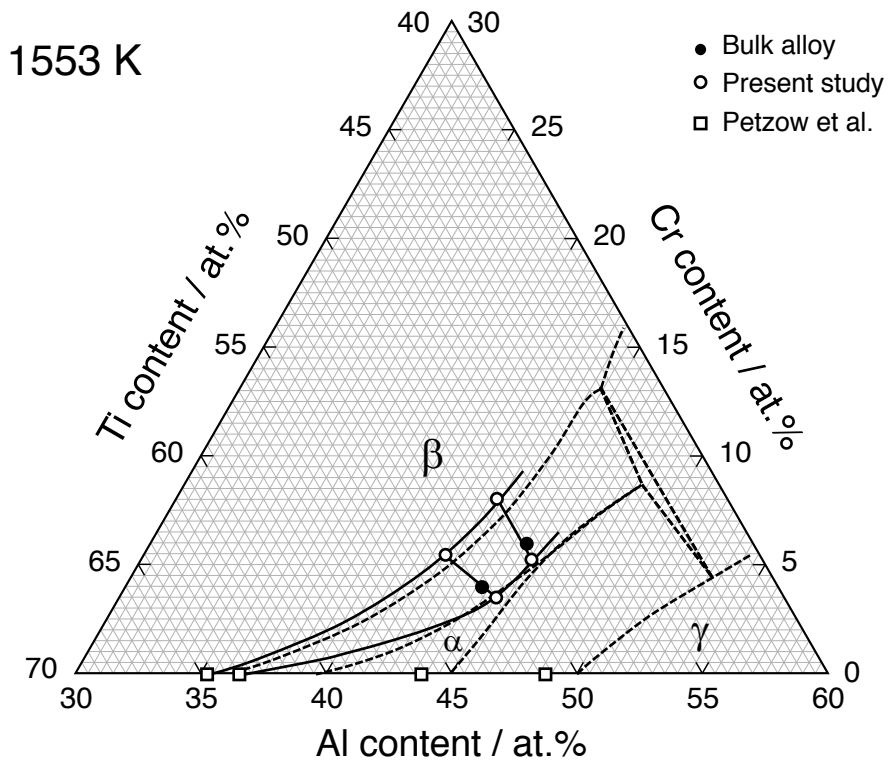


Fig. 3-3 Isothermal section at 1553 K of present study (black line) and at 1573 K (dotted line) in Ti-Al-Cr ternary system.

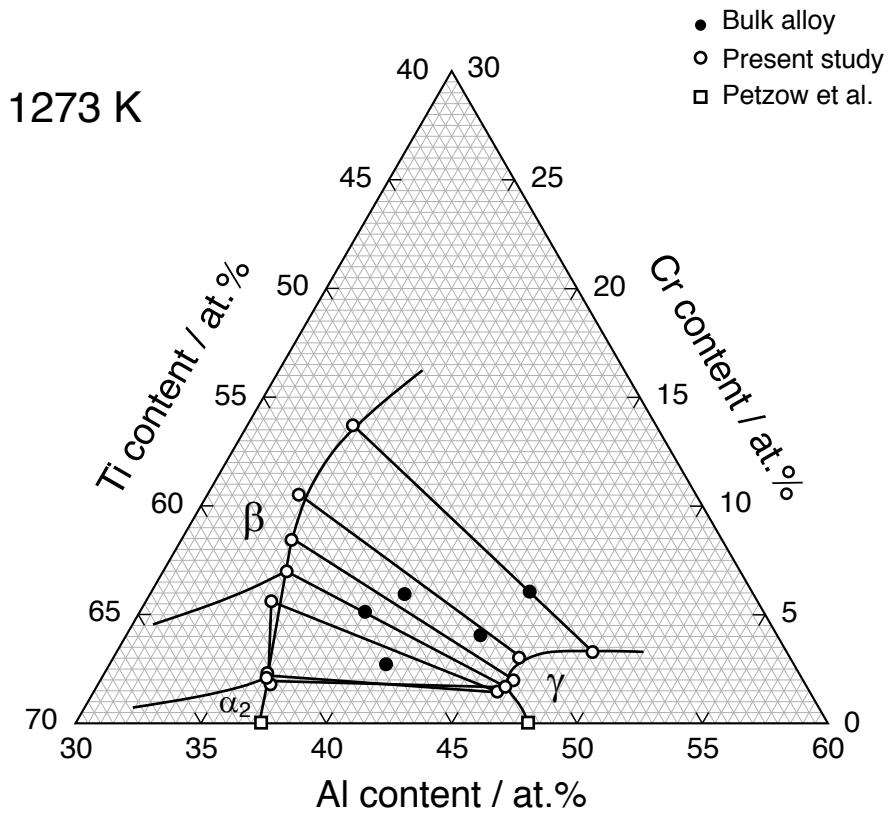


Fig. 3-4 Isothermal section at 1273 K of present study in Ti-Al-Cr ternary system.

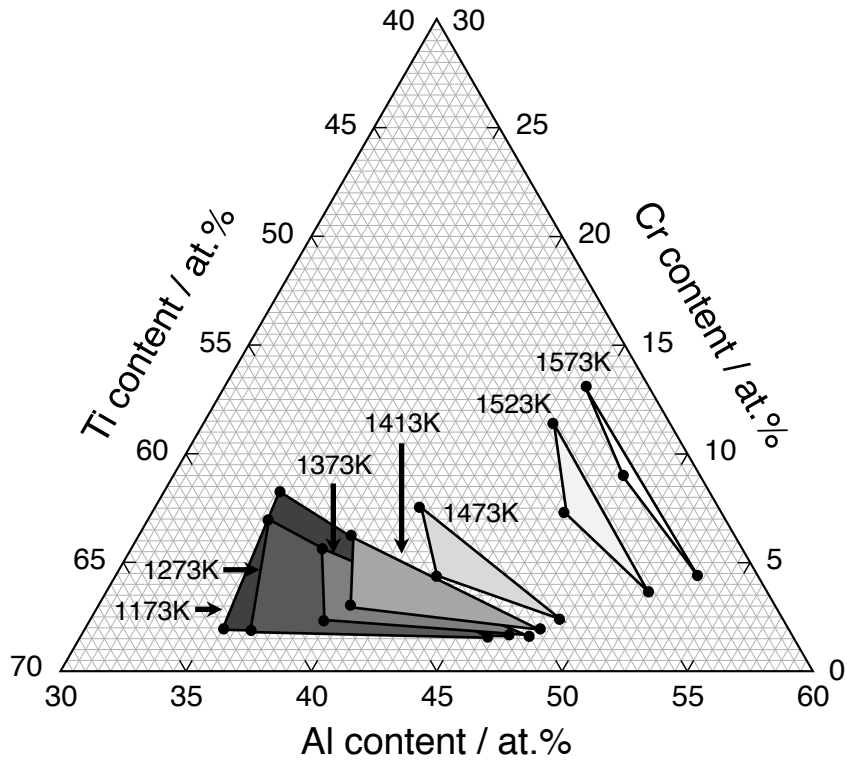


Fig. 3-5 Change in the $\beta+\alpha(\alpha_2)+\gamma$ three-phase tie-triangle with temperature in Ti-Al-Cr ternary system.

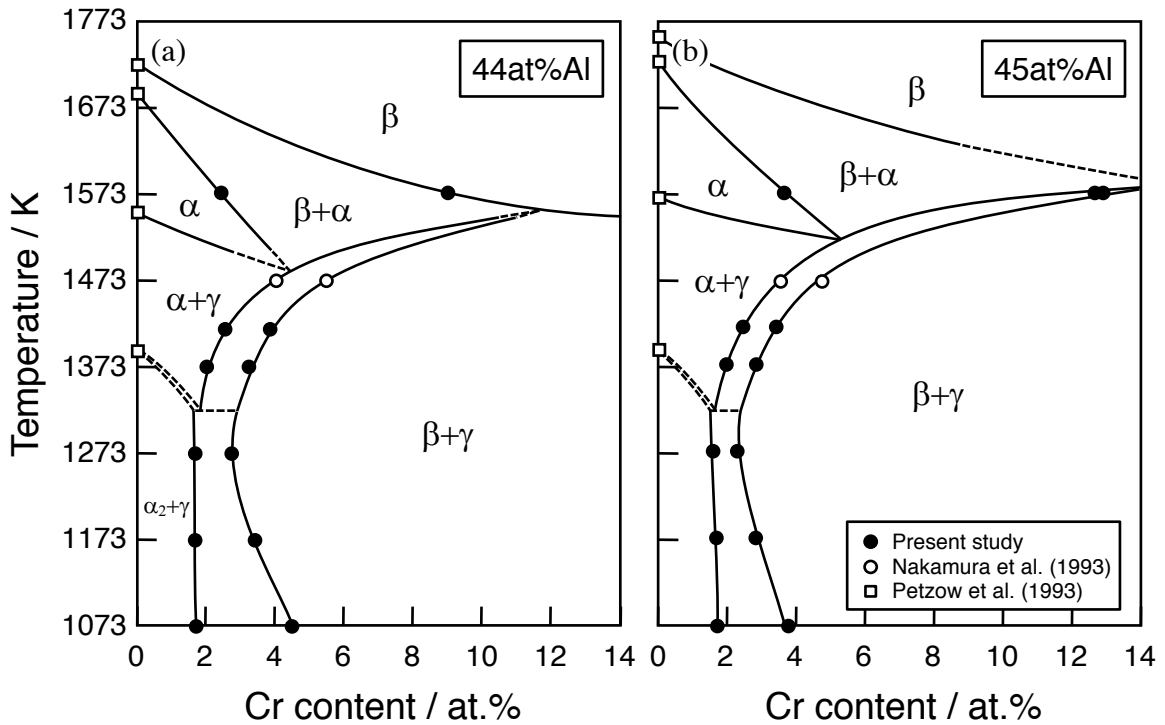


Fig. 3-6 Vertical sections of Ti-Al-Cr ternary system at (a) 44 at.%Al and (b) 45 at.%Al.

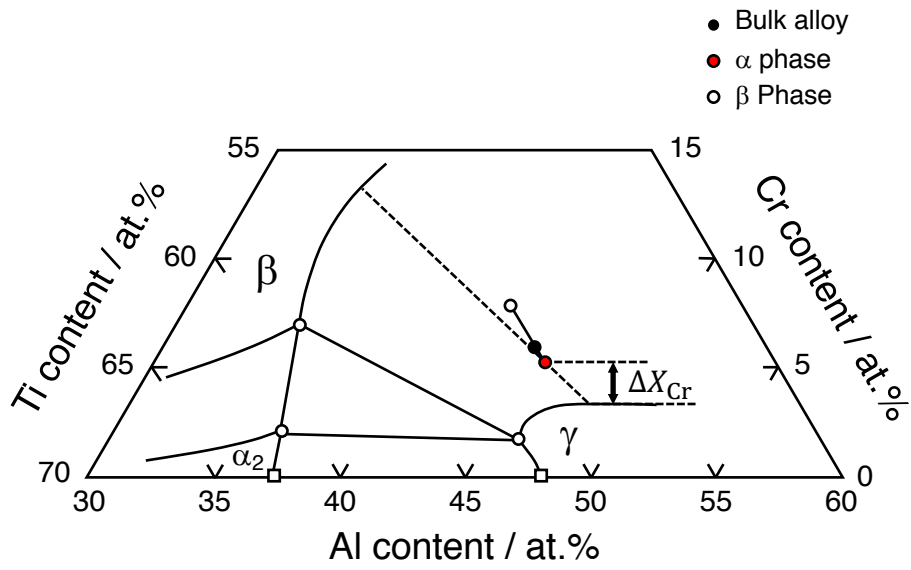


Fig. 3-7 Schematic illustration of the super-saturation for the $\alpha_2 \rightarrow \beta + \gamma$ transformation based on the isothermal section.

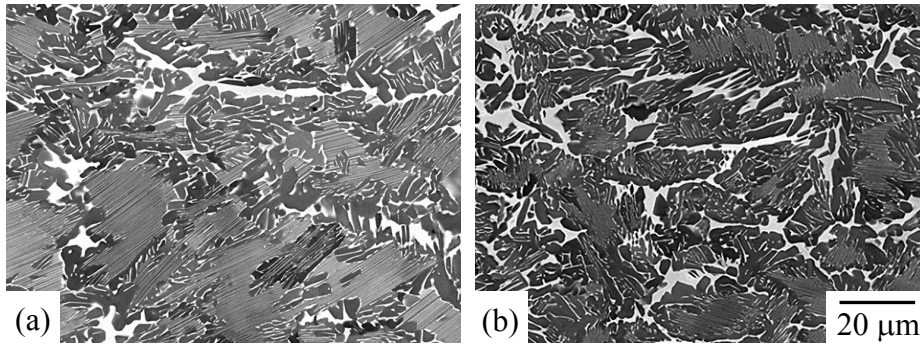


Fig. 3-8 Back-scattered electron images of as-forged (a) Ti-44Al-4Cr and (b) Ti-45Al-6Cr.

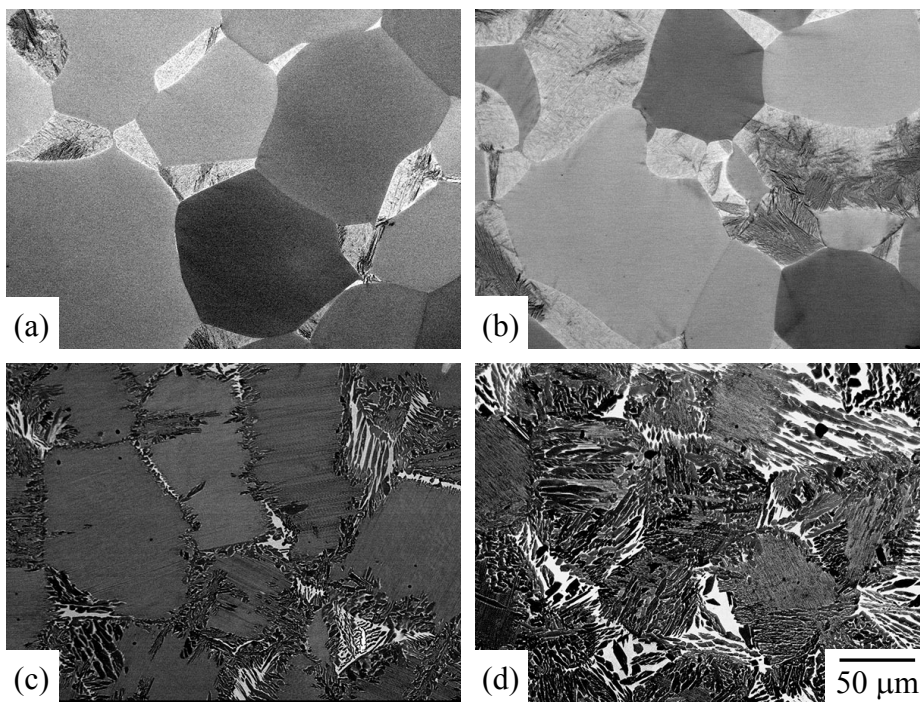


Fig. 3-9 Back-scattered electron images of (a, c) Ti-44Al-4Cr and (b, d) Ti-45Al-6Cr :
 (a, b) 1553 K/48 h followed by W.Q. and (b, d) 1573K/ 24 h followed by controlled cooled to 1523 K, then A.C..

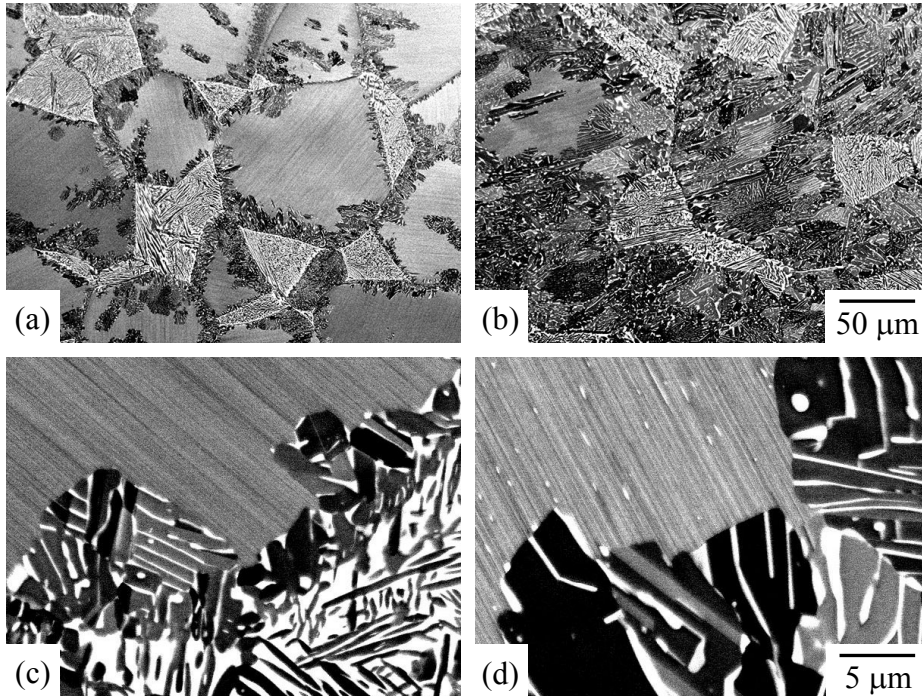


Fig. 3-10 Back-scattered electron images of Ti-44Al-4Cr heat treated at 1553 K for 48 h followed by W.Q. and then aged at 1273 K for (a, c) 6 min and (b, d) 1 h: (a, b) low and (c, d) high magnification views.

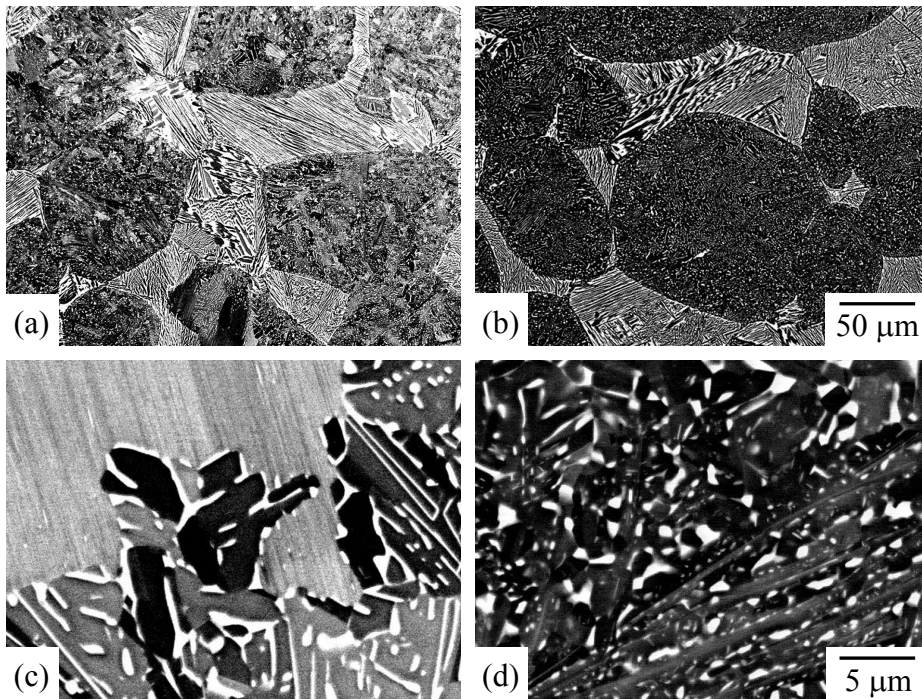


Fig. 3-11 Back-scattered electron images of Ti-45Al-6Cr heat treated at 1553 K for 48 h followed by W.Q. and then aged at 1273 K for (a, c) 6 min and (b, d) 1 h: (a, b) low and (c, d) high magnification views.

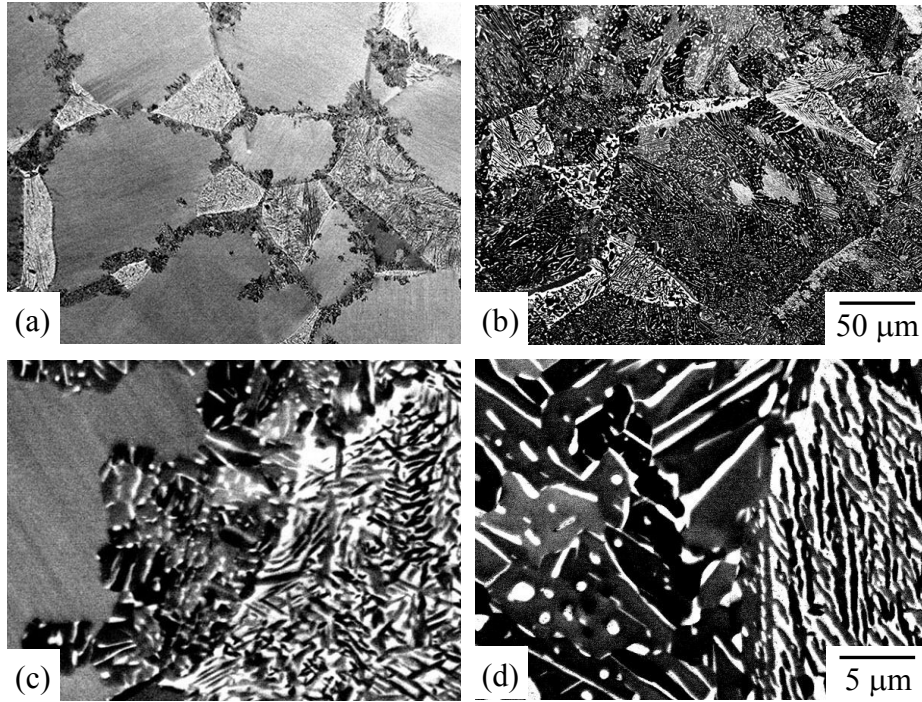


Fig. 3-12 Back-scattered electron images of Ti-44Al-4Cr heat treated at 1553 K for 48 h followed by W.Q. and then aged at 1173 K for (a, c) 1 h and (b, d) 100 h: (a, b) low and (c, d) high magnification views.

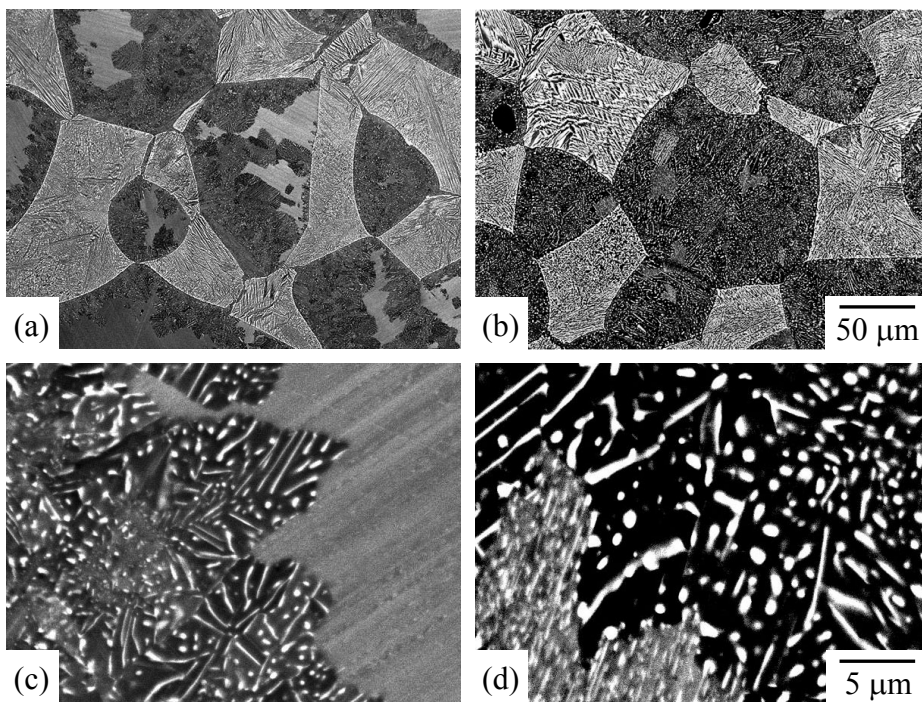


Fig. 3-13 Back-scattered electron images of Ti-45Al-6Cr heat treated at 1553 K for 48 h followed by W.Q. and then aged at 1173 K for (a, c) 1 h and (b, d) 10 h: (a, b) low and (c, d) high magnification views.

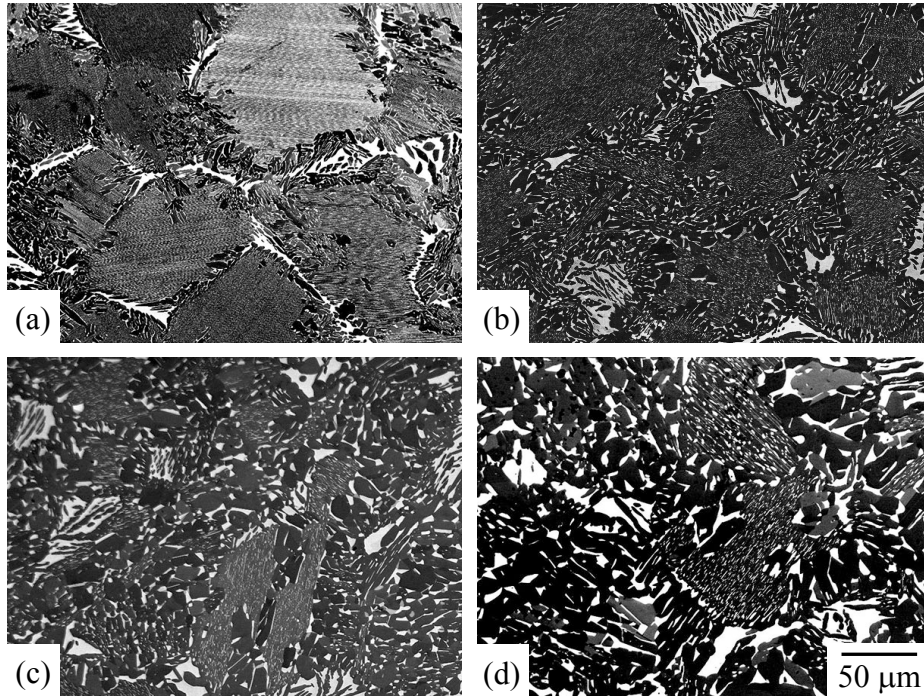


Fig. 3-14 Back-scattered electron images of Ti-44Al-4Cr heat treated at 1573 K for 48 h followed by controlled cooled to 1523 K, then A.C. and aged at 1273 K for (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 100 h and (d) 325 h.

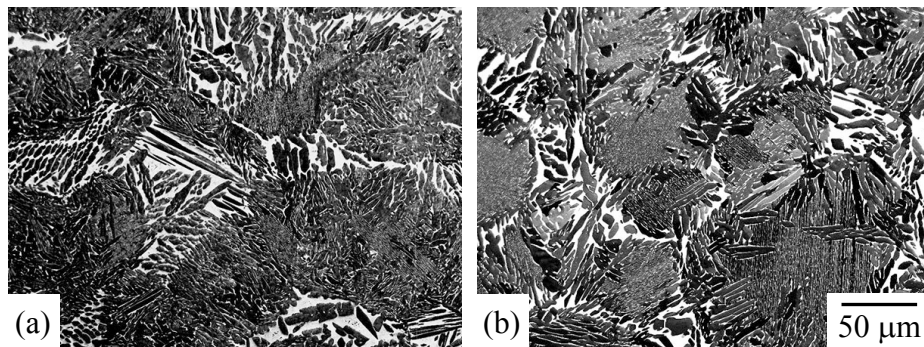


Fig. 3-15 Back-scattered electron images of Ti-45Al-6Cr heat treated at 1573 K for 48 h followed by controlled cooled to 1523 K, then A.C. and aged at 1273 K for (a) 1 h and (b) 10 h.

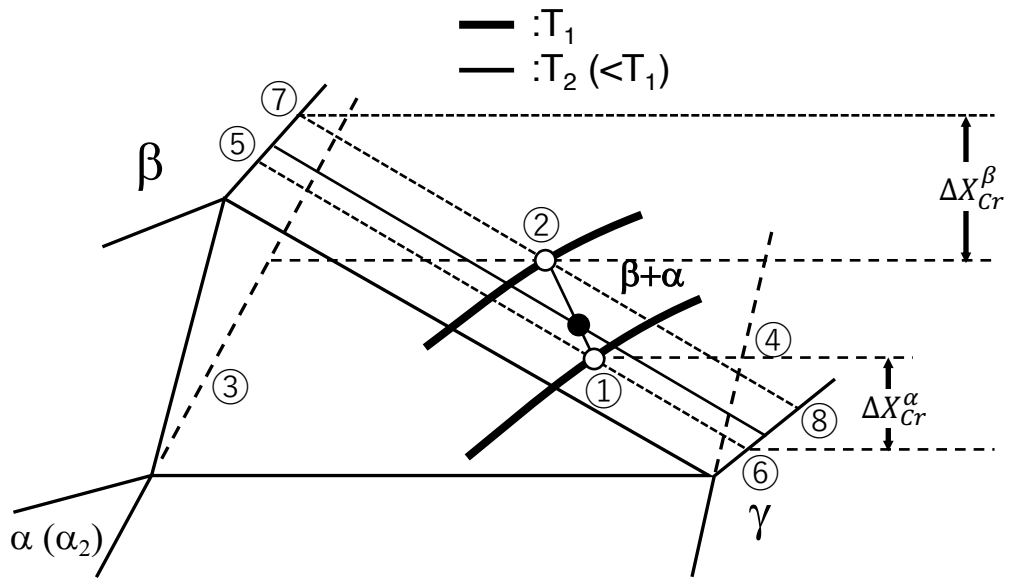


Fig. 3-16 Schematic illustration showing decomposition process of β and α phase.

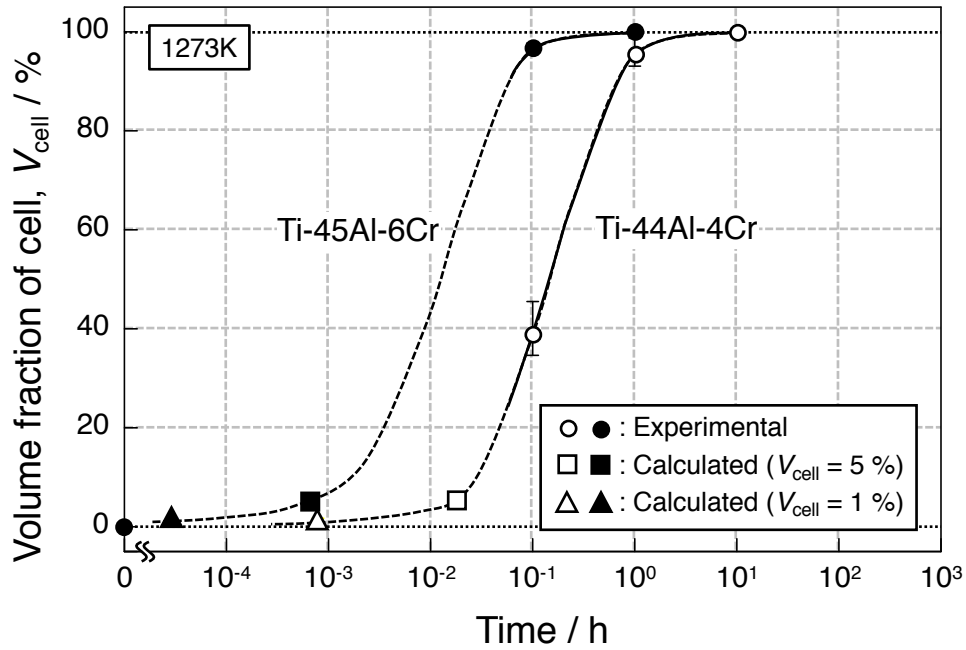


Fig. 3-17 Change in volume fraction of the transformed β/γ cell in the prior α region with aging time at 1273 K in the water quenched Ti-44Al-4Cr and Ti-45Al-6Cr.

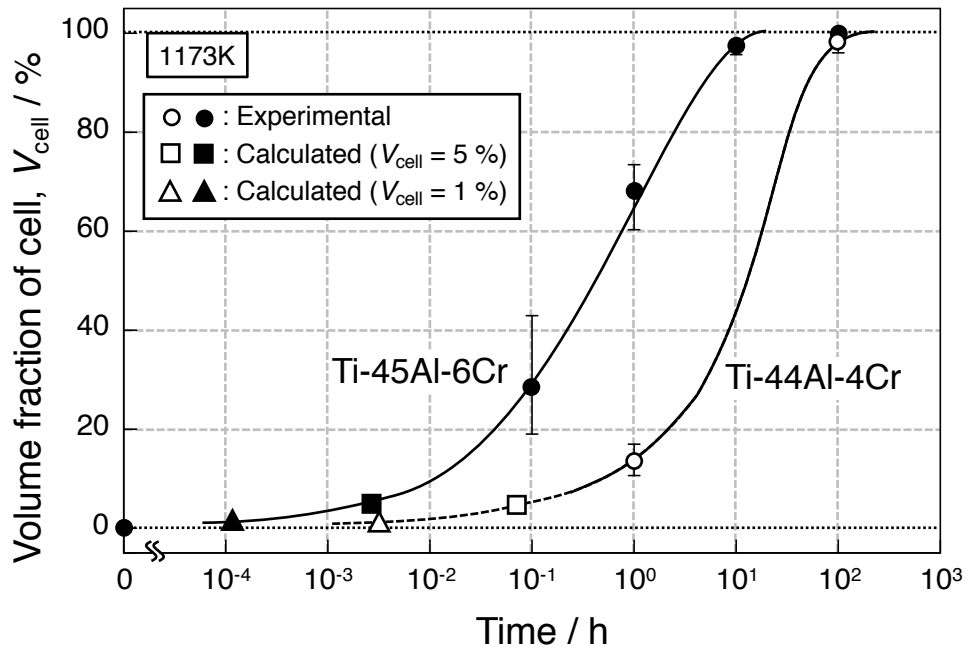


Fig. 3-18 Change in volume fraction of the transformed β/γ cell in the prior α region with aging time at 1173 K in the water quenched Ti-44Al-4Cr and Ti-45Al-6Cr.

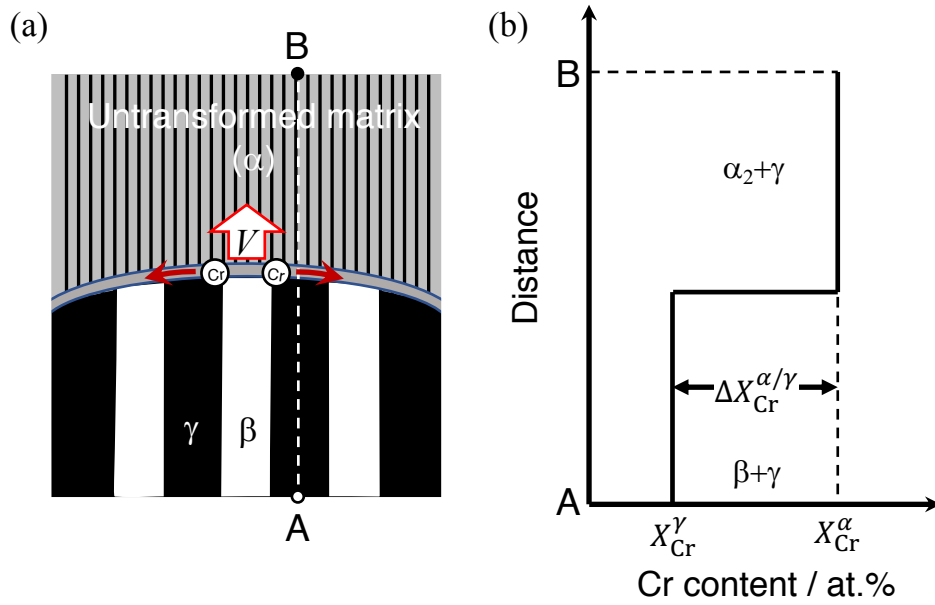


Fig. 3-19 Schematic illustration showing (a) a reaction of $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$ transformation at a vicinity of interface between α_2/γ lamellar (α) and β/γ cell transformation and (b) Cr concentration change in segment AB in (a).

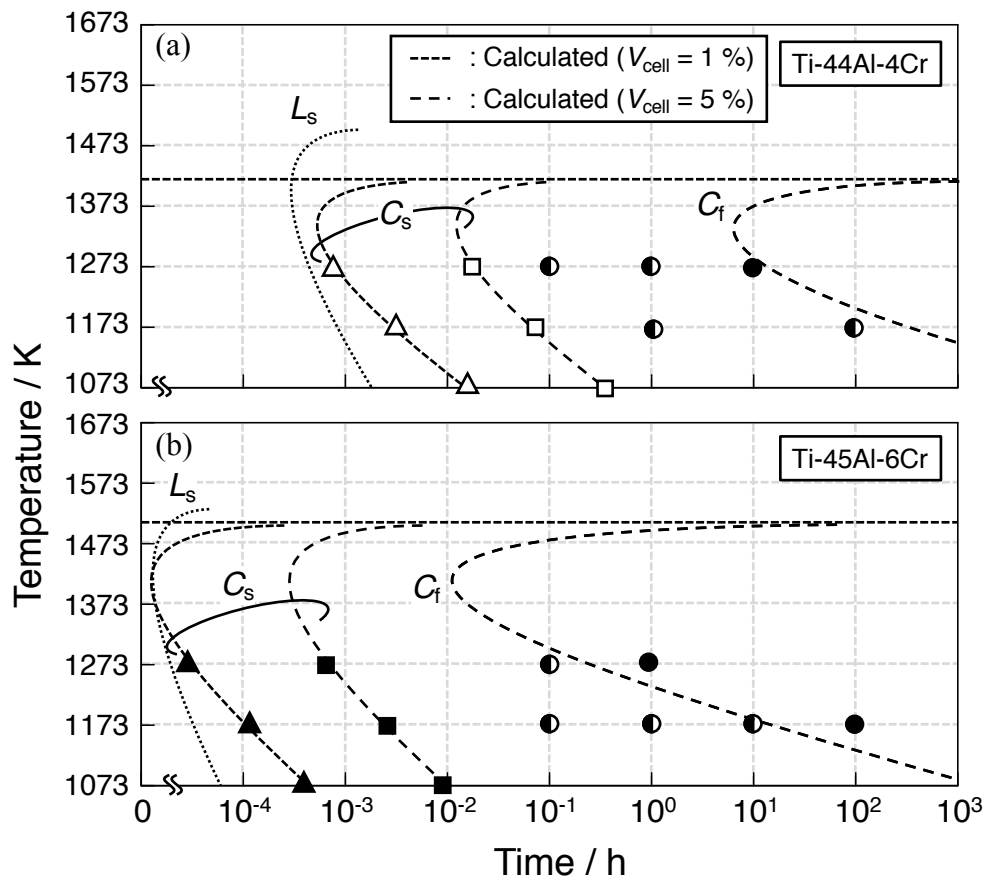


Fig. 3-20 TTT diagrams of the γ lamellae precipitation start (L_s), $\alpha_2 \rightarrow \beta + \gamma$ transformation start (C_s) and finish (C_f) in (a) Ti-44Al-4Cr and (b) Ti-45Al-6Cr heat-treated at 1553 K for 48 h followed by water quenched.

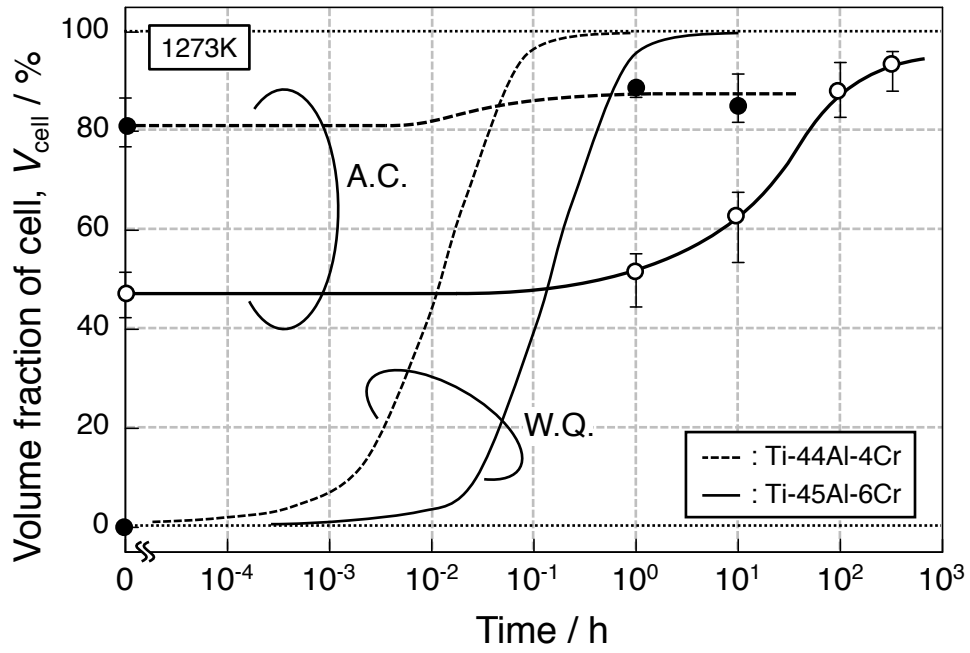


Fig. 3-21 Change in volume fraction of the transformed β/γ cell in the prior α region with aging time at 1273 K in the air-cooled Ti-44Al-4Cr and Ti-45Al-6Cr.

第4章

クリープに及ぼす粒界 β 相の 体積率の影響

4-1 緒言

第3章では、安定な α_2/γ ラメラ粒界を熱力学的に安定な β 相による組織制御法を明らかにした。それは、 $\beta+\alpha$ 二相域において熱処理後制御冷却するというものである。空冷すると、旧 α 粒では、 $\alpha \rightarrow \alpha_2+\gamma$ 変態が生じ水冷した試料を $\beta+\gamma$ 二相域で時効するとほぼ全面が β/γ セルに覆われるが、制御冷却を行った試料は時効により約10 h まではセル状析出反応は生じない。すなわち、1273 K では10 h までは α_2/γ ラメラが安定でありほとんど組織変化しない。Fig. 4-1 に報告にある α -Ti 中の Cr の拡散係数の温度ともなう変化を示す[1-3]。拡散係数は、1273 K において $3.56 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、1073 K において $1.93 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ であると予想される。すなわち、試験温度である1073 K においては、少なくとも約200 h 時効しても α_2/γ ラメラ組織は安定であると推察される。 β 相の体積率は、44-4 の空冷材において約10 %、45-6 の空冷材において20 %である。

そこで本章では、第3章において見出した組織制御法を用い、安定な α_2/γ ラメラ粒界に存在する熱力学的に安定な β 相の体積率を変化させた試料を用い、クリープに及ぼす熱力学的に安定な β 相の効果の体積率依存性を検討することを目的とする。

4-2 実験方法

供試材は第3章と同様 Ti-44Al-4Cr 合金および Ti-45Al-6Cr 熱間鍛造材である。本合金から12mm x 15 mm x 80 mm の角柱試料を切り出した。これらの試料を $\beta+\alpha$ 二相域である1573 K にて24 h 熱処理後0.5 K/min の冷却速度にて1523 K まで制御冷却した後空冷した。これらの組織は、それぞれ Fig. 3-9(c) および Fig. 3-9 (d) であり、以降は44-4 as-cooled および45-6 as-cooled と呼ぶ。また、これらの試料に対して1273 K にて1 h の時効を施した。その組織は、それぞれ Fig. 3-14 (a) および Fig. 3-15 (a) であり、以降は44-4 aged および45-6 aged と呼ぶ。Fig. 4-2 に高倍の組織を示す。粒界 β/γ セルの厚さは、44-4 の as-cooled 材および aged 材において約5-10 μm 、45-6 の as-cooled 材および aged 材において約15-20 μm 程度である。セル内の β 相の体積率は約20 %である。

引張クリープ試験には、第2章と同様の JIS G0567 II -6 号試験片を用い、1073 K にて90 MPa の定応力下、大気中にて行った。ひずみの測定は、第2章と同様の方法にて行った。クリープ試験は、as-cooled 材に関しては破断まで行い、aged 材に関しては加速域の途中である約700 h まで行い、応力を負荷したまま試験片に圧縮空気を吹き付けた後に蒸留水をかけ速やかに中断した。

4-3 実験結果

4-3-1 クリープ挙動

(A) 空冷まま材

Fig. 4-3 に 44-4 as-cooled 材および 45-6 as-cooled 材のクリープ速度時間曲線の横軸 log を示す。45-6 における遷移初期のクリープ速度は 44-4 よりもわずかに大きく遷移クリープ速度の減少の程度は、ほぼ同じであるが加速を開始する時間は 10 h と 44-4 における 70 h と比べて短時間である。最小クリープ速度は、45-6 において 3.8×10^{-4} /h であるのに対して、44-4 では 1700 h 経っても最小クリープ速度に到達しない。

Fig. 4-4 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 log を示す。加速を開始するひずみは、44-4 において 1.5 %、45-6 において 1 % である。44-4 はひずみが 20 % 加わっても最小クリープ速度に到達しない。

Fig. 4-5 にひずみ 1.5 % までのクリープ曲線を示す。クリープひずみ 1 % に到達するまでの時間は、44-4 にて 35 h と 45-6 の 23 h より長い。

Fig. 4-6 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。45-6 におけるクリープ加速の程度 ($\Delta \dot{\epsilon}_{ast}$) は、第 2 章で示した試料と比べて緩やかであり、ひずみが 30 % 加わっても最小クリープ速度の約 1.3 倍である。一方、44-4 はひずみ 0.22 % までクリープ速度は減少する。破断時間は、44-4 において 1990 h であるのに対して、45-6 では 1152 h である。

(B) 時効材

Fig. 4-7 に 44-4 aged 材および 45-6 aged 材のクリープ速度時間曲線の横軸 log を示す。45-6 における遷移初期のクリープ速度は 44-4 よりもわずかに小さく遷移クリープ速度の減少の程度は、わずかに小さく、加速を開始する時間は 7 h と 44-4 における 40 h と比べて短い。最小クリープ速度は、45-6 において 3.8×10^{-4} /h であるのに対して、44-4 では 1.5×10^{-4} /h である。

Fig. 4-8 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 log を示す。加速を開始するひずみは、44-4 において 3 %、45-6 において 0.4 % である。

Fig. 4-9 にひずみ 1.5 % までのクリープ曲線を示す。クリープひずみ 1 % に到達するまでの時間は、44-4 にて 25 h であるのに対して、45-6 では 46 h と長い。

Fig. 4-10 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。44-4 における $\Delta \dot{\epsilon}_{ast}$ は顕著に緩やかであり、ひずみが 10 % 加わってもほとんど増加しない。45-6 における加速もひずみ 20 % において最小クリープ速度の約 1.2 倍である。

4-4 考察

4-4-1 クリープに及ぼす β 相体積率の影響

これまでの結果をまとめると熱力学的に安定な β 相による粒界被覆は、 $\Delta\dot{\epsilon}_{ast}$ を著しく減少させ、クリープ強化に効くのは明らかである。しかし、 β 相の体積率を増加させるとその効果は減少する。本項では、どの程度の β 相体積率であればクリープ強化を向上させる効果が大きくなるのかについて考察する。

Fig. 4-11 に 44-4 および 45-6 の初期組織の模式図を示す。両試料における旧 α 粒径 (d) は約 $100\ \mu\text{m}$ であり、セルの体積率 (V_{cell}) は、それぞれ 47% および 81% である。旧 α 粒を球と仮定すると、粒界に存在するセルの平均厚さ (δ) は以下の式で示される。

$$\delta = \frac{d}{2} (1 - \sqrt[3]{1 - V_{cell}})$$

セルの平均厚さは、44-4 において約 $10\ \mu\text{m}$ であり、45-6 における $20\ \mu\text{m}$ よりも薄い。両試料における β/γ セルのサイズは約 $10\ \mu\text{m}$ であり、このセルは、44-4 では厚み方向に約 1 個、45-6 では約 2 個存在する。このことから、 β 相の体積率の低い 44-4 における加速の開始が長く、加速の程度が小さいのは、粒界 β 相の体積率が小さいことに起因するわけではなく、結晶粒界と同様の働きをすると考えられるセルとセルの境界が少なく、弱い組織が形成しにくいことに起因すると推察される。粒界 β 相の体積率を増加させると β/γ セルの幅が増加する。すなわち、セルサイズ以下の β 相による粒界被覆であればクリープ強度の向上に特に有効であると考えられる。

Fig. 4-12 に加速を開始するクリープ速度において規格化したクリープ速度-ひずみ曲線を示す。クリープ加速の程度は、44-4 および 45-6 において 43-4-5 と比べて著しく小さいことは明らかである。クリープ中に、 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ 相変態は 44-4 および 45-6 においてはほとんど生じないが、43-4-5 では、著しく生じると予想される。44-4 および 45-6 における緩やかなクリープ加速は、 α_2/γ ラメラ組織の安定性の高さに起因すると推察される。

第 2 章において得られた 43-4-5 の $70\ \text{MPa}$ におけるクリープ試験の結果から、クリープ中に $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ 相変態が生じず、かつ、ラメラ粒界を粒状の β/γ によって被覆した場合のクリープ速度の増加は、ひずみ 0.1 において最小クリープ速度の約 2 倍、ひずみ 0.2 において 4 倍と見積もっている (図 11 中の灰色の領域)。この加速の程度が $90\ \text{MPa}$ のクリープ試験においても同等であると仮定すると、今回試験した試料におけるクリープ加速の程度は、その程度より著しく小さい。すなわち、熱力学的に安定な板状 β 相による粒界被覆に起因するクリープ加速の程度を低下する効果は、粒状の β 相によ

り被覆した場合よりも大きく、クリープの高強度化に有効であると推察される。

4-5 結言

本章では、Ti-44Al-4Cr および Ti-45Al-6Cr 合金を用い、第3章において見出した組織制御法を利用し、 α_2/γ ラメラ組織が安定であり、かつ熱力学的に安定な粒界 β 相の体積率を変化させた試料を用い、クリープに及ぼす粒界 β 相の影響を検討した。得られた結果および知見を以下に示す。

- (1) 熱力学的に安定な板状 β 相 (β/γ セル) による粒界被覆は、 α_2/γ ラメラ粒界近傍における変形を抑制し、クリープ加速の程度を著しく低下させ、クリープ強度を向上させる。この効果は、粒界に存在する板状 β 相の幅が、セルのサイズよりも小さい場合に特に有効に働く。

- (2) 板状 β 相による粒界被覆がクリープ加速の程度を低下させる効果は、粒状 β 相の場合よりも著しく大きいと推察される。

参考文献

- [1] H. Nakajima, K. Ogasawara, S. Yamaguchi, M. Koiwa: Materials Transaction, JIM, 31, 4 (1990), pp. 249-254
- [2] K. Ouichi, Y. Iijima, K. Hirano: Proceedings of 4th International Conference on Titanium, (1980), pp. 559-568
- [3] J. Askill, G. B. Gibbs: Physical Status Solidi (b), 11, 2 (1965), pp. 557-565

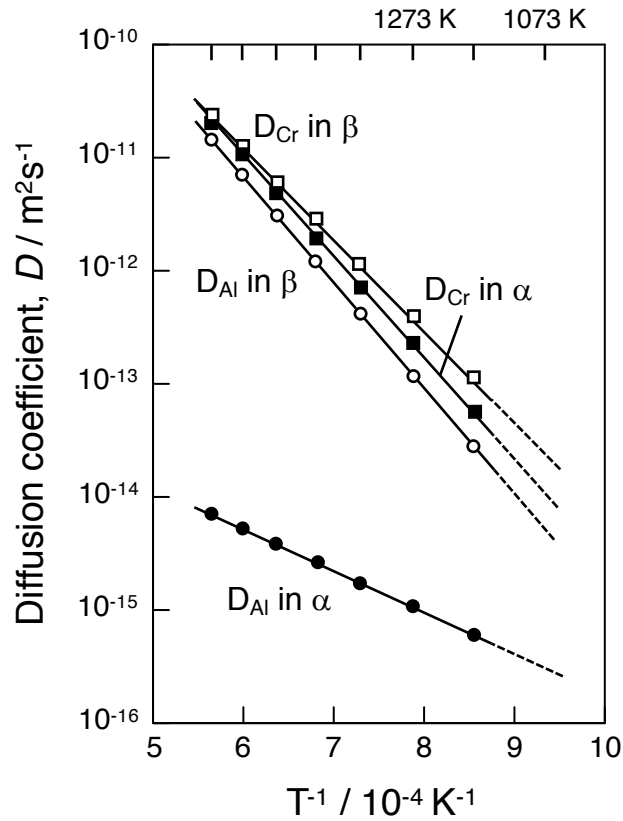


Fig. 4-1 Reported diffusion coefficient of Al and Cr in α and β phase[1-3].

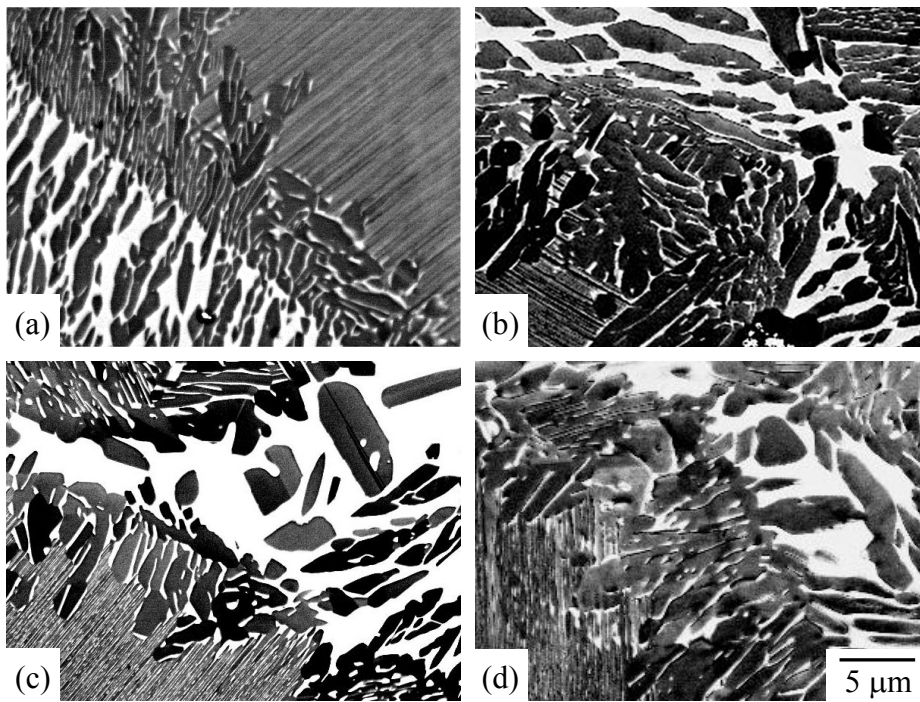


Fig. 4-2 Back-scattered electron images of (a, c) Ti-44Al-4Cr and (b, d) Ti-45Al-6Cr heat treated at (a, b) 1573 K for 48 h followed by controlled cooled to 1523 K, then A.C. and aged at (c, d) 1273 K for 1 h.

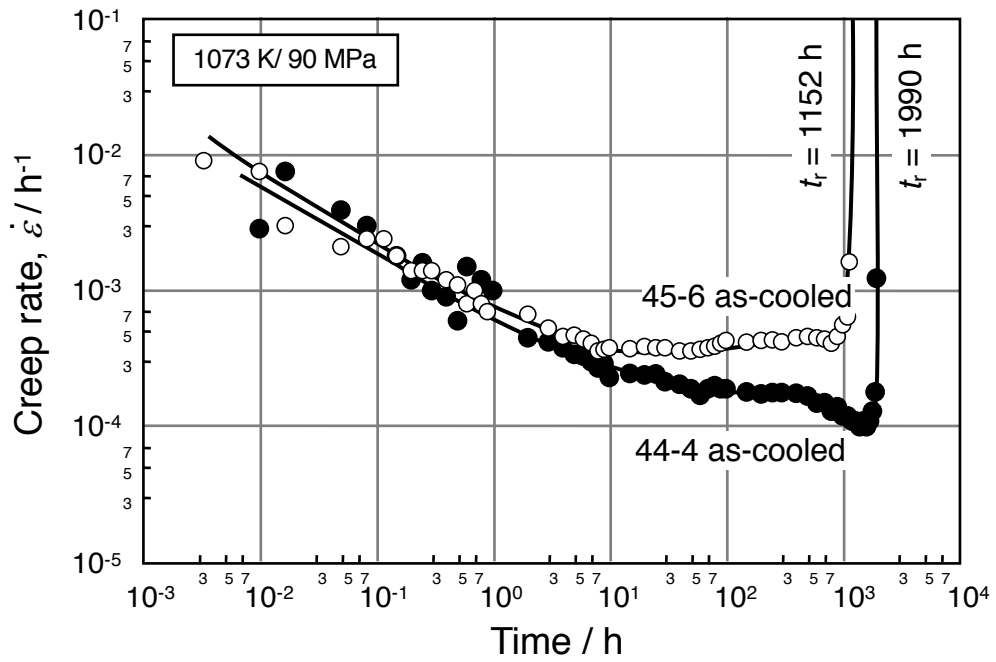


Fig. 4-3 Creep rate time (logarithmic) curves of Ti-44Al-4Cr as-cooled ($V_{\beta}=10\%$) and Ti-45Al-6Cr as-cooled ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

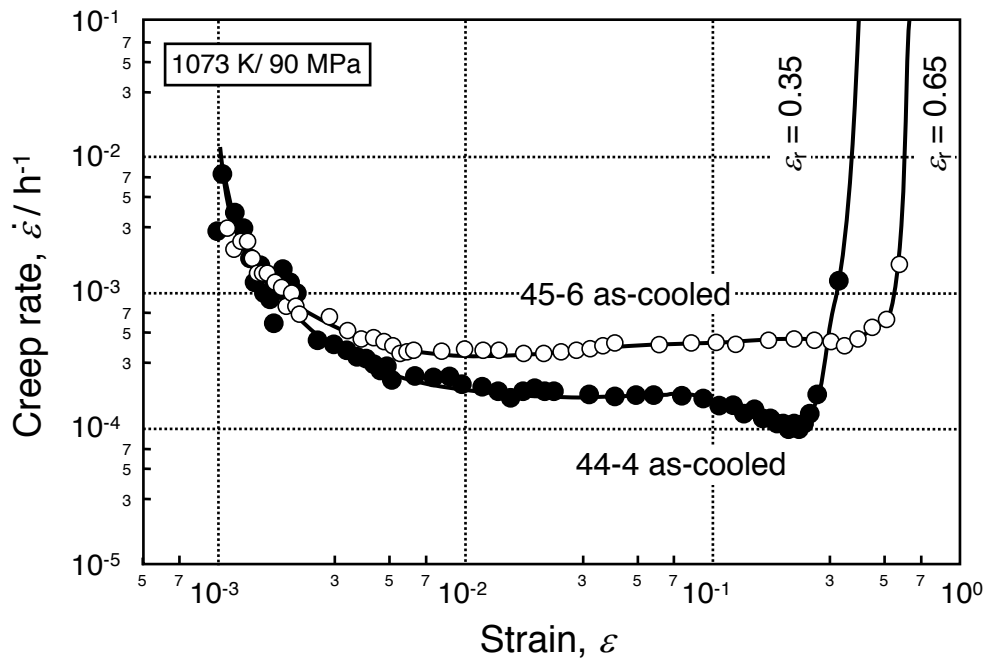


Fig. 4-4 Creep rate strain (logarithmic) curves of Ti-44Al-4Cr as-cooled ($V_{\beta}=10\%$) and Ti-45Al-6Cr as-cooled ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

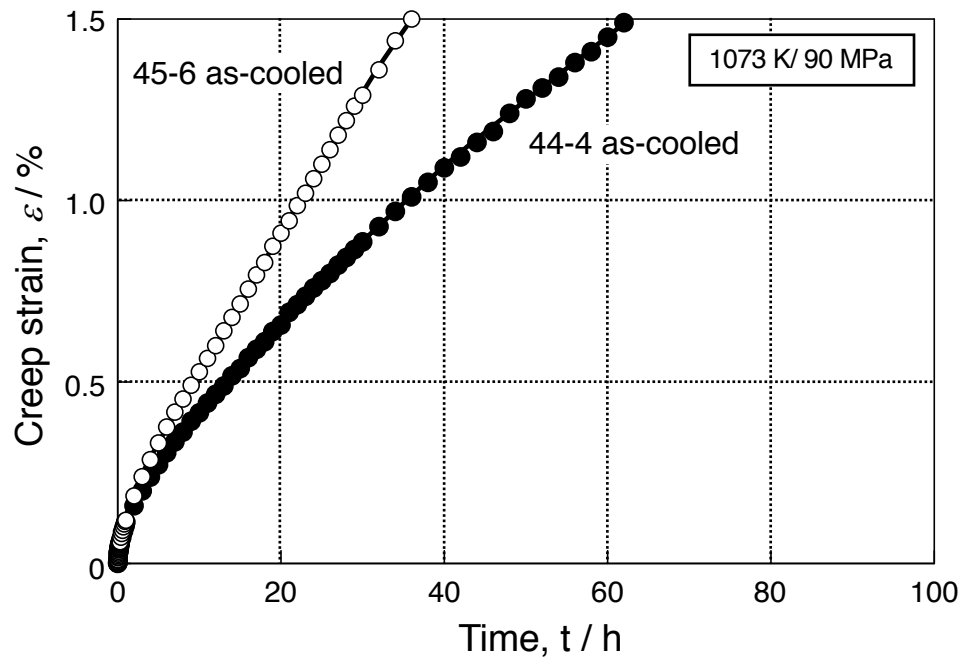


Fig. 4-5 Creep curves of Ti-44Al-4Cr as-cooled ($V_{\beta}=10\%$) and Ti-45Al-6Cr as-cooled ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

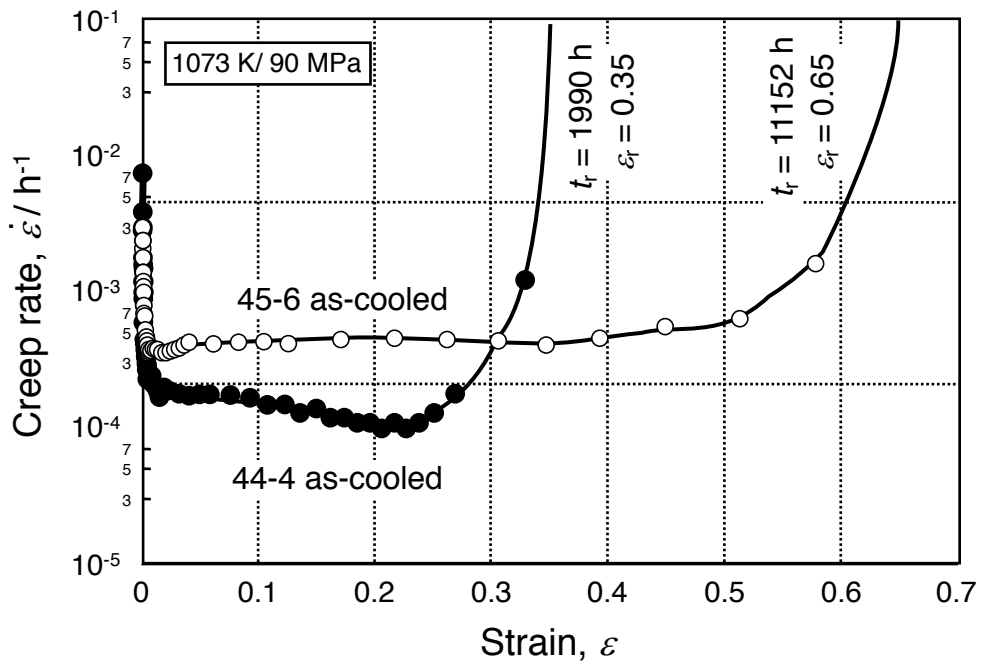


Fig. 4-6 Creep rate strain (linear) curves of Ti-44Al-4Cr as-cooled ($V_{\beta}=10\%$) and Ti-45Al-6Cr as-cooled ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

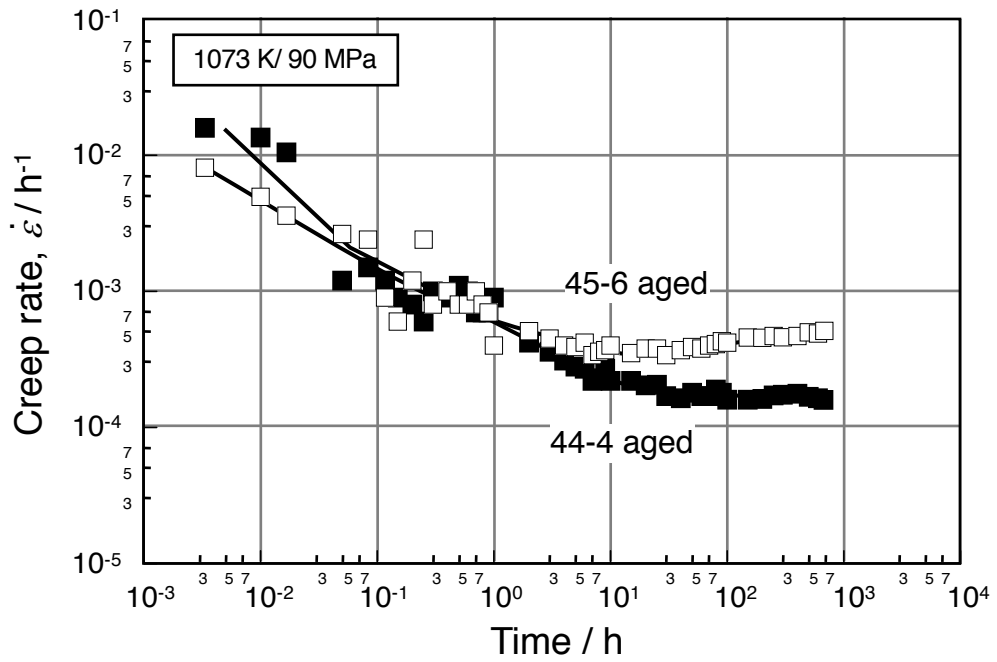


Fig. 4-7 Creep rate time (logarithmic) curves of Ti-44Al-4Cr aged ($V_{\beta}=15\%$) and Ti-45Al-6Cr aged ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

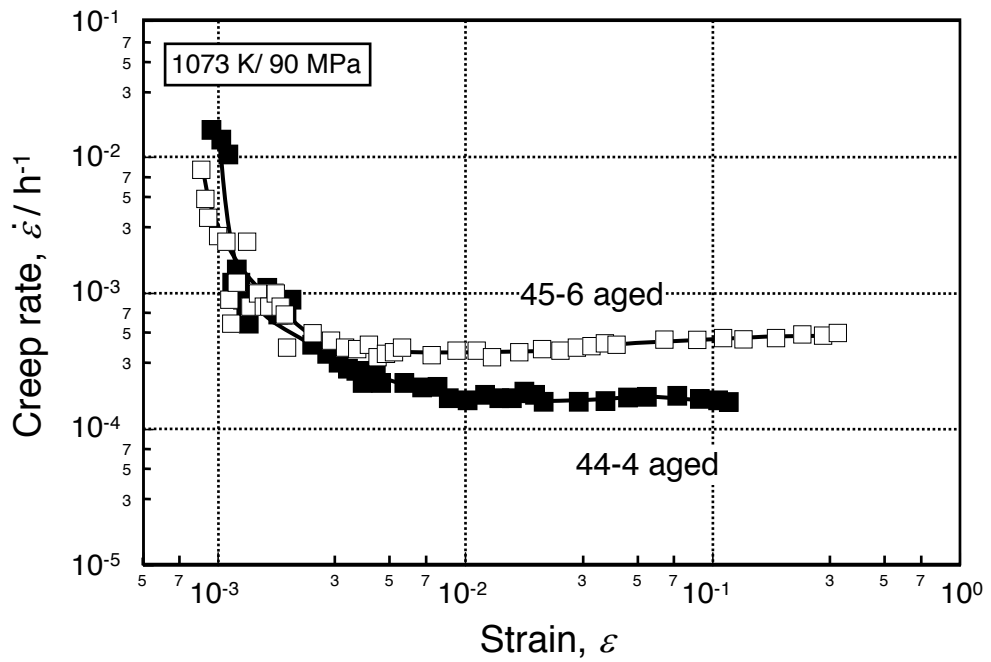


Fig. 4-8 Creep rate strain (logarithmic) curves of Ti-44Al-4Cr aged ($V_{\beta}=15\%$) and Ti-45Al-6Cr aged ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

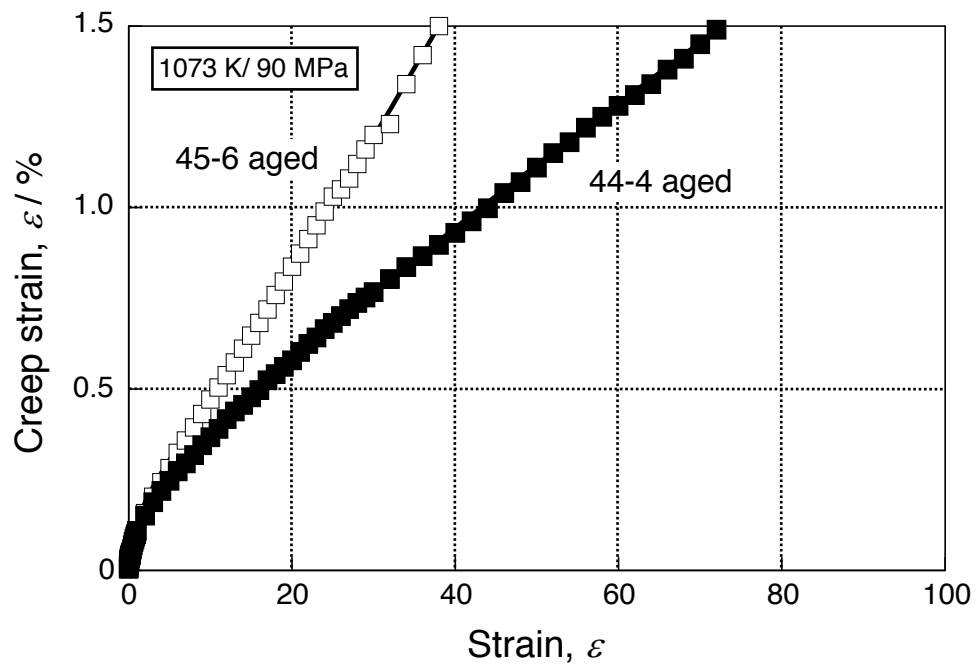


Fig. 4-9 Creep curves of Ti-44Al-4Cr aged ($V_{\beta}=15\%$) and Ti-45Al-6Cr aged ($V_{\beta}=20\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

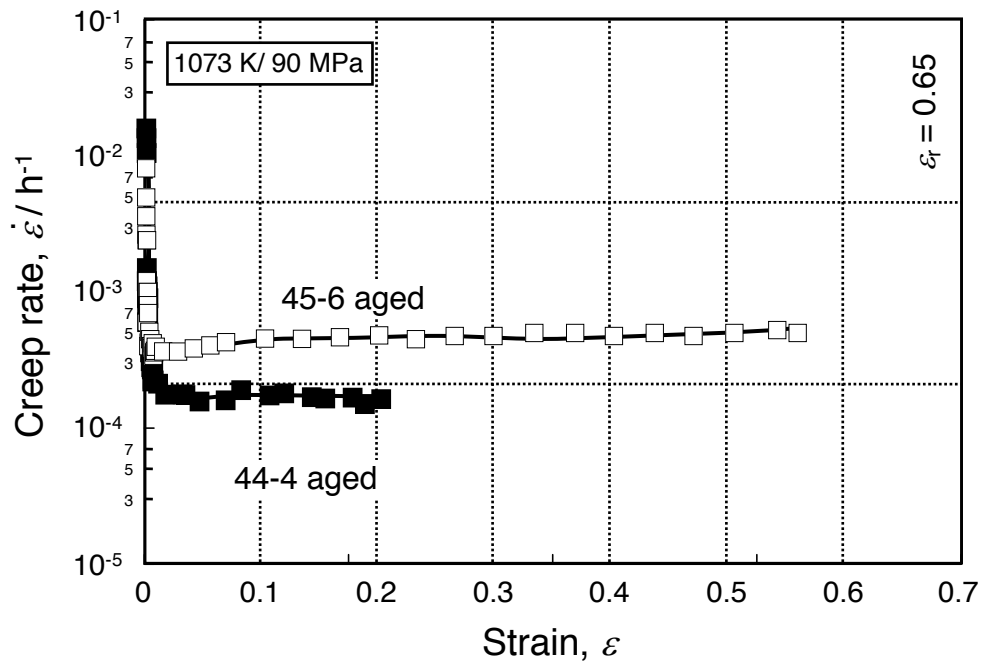


Fig. 4-10 Creep rate strain (linear) curves of Ti-44Al-4Cr aged ($V_{\beta}=10\%$) and Ti-45Al-6Cr aged ($V_{\beta}=15\%$) sample tested at 1073 K / 90 MPa.

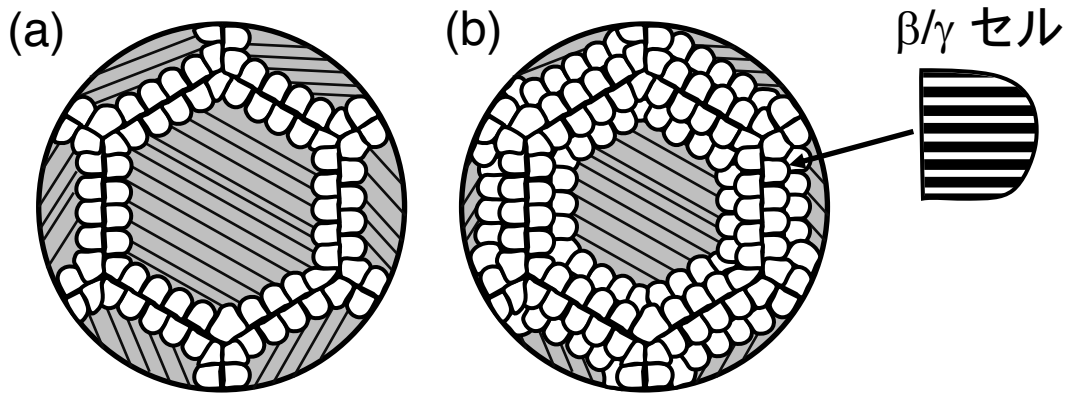


Fig. 4-11 Schematic illustration showing microstructure with different thickness of β/γ cell: (a) 10 μm and (b) 20 μm in the thickness direction.

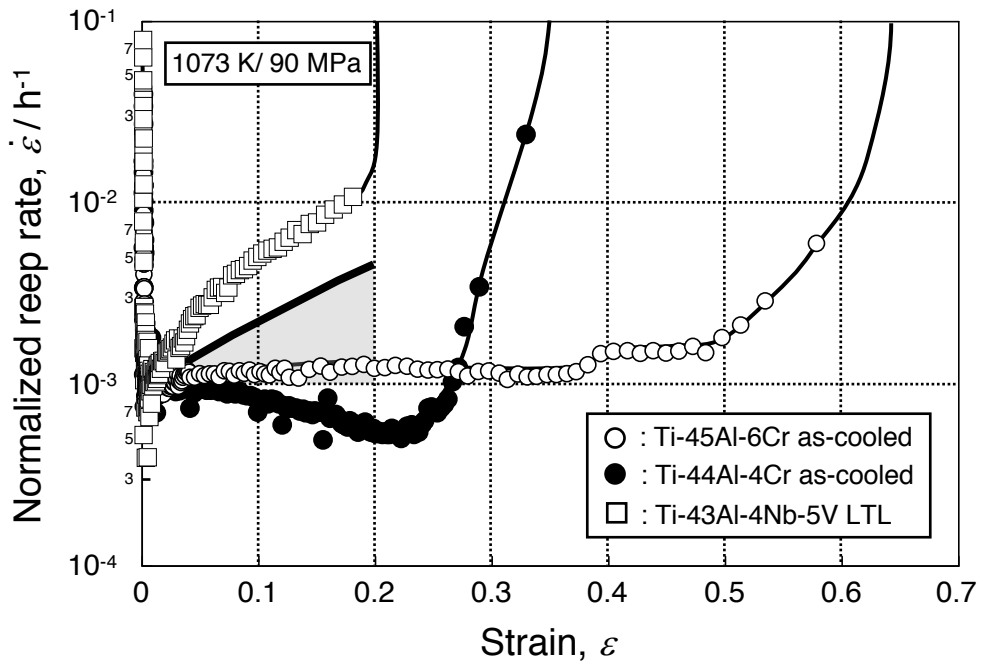


Fig. 4-12 Creep rate of Ti-44Al-4Cr as-cooled, Ti-45Al-6Cr as-cooled and Ti-43Al-4Nb-5V LTL normalized by creep rate that acceleration starts with strain (grey region shows acceleration of α_2/γ lamellar with grain boundary β/γ globular of Ti-43Al-4Nb-5V).

第5章

クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響

5-1 緒言

前章では、熱力学的に安定な β 相 (β/γ ラメラ) による α_2/γ ラメラ粒界の被覆はクリープ加速を抑制する効果がある、すなわち、 β 相は粒界析出強化相として有用であることを示した。一方で、 α_2 および γ を構成相とする鋳造合金は、クリープ強度に優れる α_2/γ フルメラ組織に頼っており、粒界組織に着目した組織制御は行われていない。そこで、 α_2 相及び γ 相から構成される鋳造合金においても α_2/γ ラメラ粒界を熱力学的に安定な析出物により被覆にできれば、粒界析出強化によるクリープ強度の向上が期待される。 α_2/γ ラメラ粒界を析出物にて被覆することは難しいが、等軸 γ 単相を α_2 相によって被覆することが可能であることが報告されている。Ti-48Al 合金において near- γ 組織とした後に、高温の $\alpha+\gamma$ 二相域にて熱処理を行うと、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 逆変態が生じ、粒界に α 相を、粒内に Widmanstätten 状の α 相 (α_2/γ ラメラ) を析出させることが可能であると報告している[1]。この相変態を利用することにより、等軸 γ 粒界を α_2 相によって被覆することができると考えられ、Ti-50Al 合金において主に粒界を被覆した組織制御が可能であると報告されている[2]。 α_2 相による粒界被覆の効果を調べるには、粒内を強化したラメラ組織との比較が必要だと考える。そのためには、同一の合金組成を用いてフルメラ、等軸 γ 及び等軸 γ の粒界を α_2 相によって被覆した組織とすることができればよい。このような組織制御は、高温において α 単相となり、低温において γ 単相になり、中間の温度域において $\alpha+\gamma$ 二相となる変態経路を有する合金によって可能となる。Ti-Al 2 元系にはこの相変態経路は存在しないが、 β 安定化を添加することにより出現することが報告されている[3]。

そこで本章では、Ti-Al-M 多元系特有の反応経路である $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \gamma$ を利用し組織制御を行い、クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響を明らかとすることを目的とする。

5-3 実験方法

供試材は、Ti-48Al-8Nb (at.%) である。Fig. 5-1 に報告されている Ti-Al-Nb 三元系の 48 at.%Al 等濃度縦断面図を示す[3, 4]。本合金は、遠心鋳造により直径 14 mm、高さ 200 mm の丸棒とした。この試料を鋳造まま材と呼ぶ。この鋳造まま材から熱処理用試料を切り出した。その際、組織制御用の試料には直径 14 mm、高さ 10 mm の円柱を使用し、クリープ試験用の試料には直径 14 mm 高さ 80 mm の円柱を用いた。本合金に 2 段階の熱処理を施した。1 段階目の熱処理は γ 単相域である 1473 K にて最長 30 h 時効した。1273 K/30 h 時効材を等軸 γ 材と呼ぶ。等軸 γ 材を、 $\alpha+\gamma$ 二相域である、1553 K~1623 K において 3 h 時効後水冷または空冷した。また等軸 γ 材を α 単相域である 1673 K にて 2 min~15 min 熱処理した後、10 K/min の速度で 1473 K まで冷却後空冷した。1 段階目

の熱処理にはシリコニット炉を用い、試料の酸化を抑えるために Ta 箔にて試料を包み、石英管の中に入れ 2×10^{-5} torr まで真空排気したのちに Ar 置換をした。2 段階目の熱処理には雰囲気制御可能なカンタルスーパー炉を用い、 6×10^{-3} Pa まで真空排気後 Ar ガス置換をした後に行った。試料の酸化を抑えるため Ta 箔にて包み熱処理を行った。15 min 以下の短時間の熱処理は、均熱帯中心位置に試料を入れた瞬間から開始した。

引張クリープ試験には、第 2 章と同様の JIS G0567 II -6 号試験片を用い、1073 K にて 150 MPa の定応力下、大気中において行った。ひずみの測定は第 2 章と同様の方法にて行った。破断材については、平行部 2 mm ごとに断面積減少率からマクロひずみを測定した。

組織観察には、光学顕微鏡および電界放出型電子銃の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を使用した。FE-SEM による観察には、加速電圧を 15 kV、照射電流 7×10^{-9} A にて行った。結晶方位解析には SEM-EBSD 法を用い、加速電圧 15 kV、照射電流 7×10^{-9} A、ステップ間隔 0.3 μm の条件下において行った。Material data は、 α_2 相については α -Ti、 γ 相については fcc 相として分析を行い、超格子反射によるバンドは用いないものとした。

5-3 実験結果

5-3-1 鋳造まま材の組織

Fig. 5-2 に鋳造まま材の組織を示す。鍛造まま材の組織は、粒径約 20 μm の等軸 γ 粒からなり、粒界および粒内に粒径 1 μm の α_2 粒が認められる。

5-3-2 熱処理材の組織

(A) γ 単相域熱処理材の組織

Fig. 5-3 に鋳造まま材を、1473 K にて 3 h、10 h および 30 h 時効した組織を示す。いずれの組織も等軸 γ 粒からなる。 γ 粒径は、3 h の時効により 30 μm 、10 h の時効により 50 μm 、30 h の時効により 150 μm へと増加する。3 h および 10 h 時効材において、 γ 粒内に粒径数 μm の α_2 粒が認められるのに対して、30 h 時効材では認められない。以降は、30 h 時効材を等軸 γ 材 (equiaxed γ) と呼ぶ。

(B) α + γ 二相域熱処理材の組織

Fig. 5-4, Fig. 5-5 および Fig. 5-6 (a, c) に等軸 γ 材を、1553 K から 1623 K において 3 h 時効したのち水冷した組織を示す。いずれの組織も γ 粒径はほとんど変化せず 150 μm である。1553 K 時効材では主に粒界に α_2 粒が認められ、その粒界被覆率は約 10 %

である。1563 K にて時効すると、 α_2 粒による粒界被覆率は約 60 % まで増加し、粒内にも Widmanstätten 状の析出物が認められ、熱処理温度を増加させると、粒界被覆率は 90 % 以上に達し、粒内の析出密度は著しく増加する。粒界に存在する旧 α 相は、1553 K 熱処理材では、明るいコントラストを有する α_2 相であるのに対して、1623 K 熱処理材では直径数 μm の細かな粒から構成される。粒内の α 板は、1553 K 熱処理材では、明るいコントラストを有する Widmanstätten 状 α_2 相であるのに対して、1623 K 熱処理材では Widmanstätten 状の α はラメラへと変態しており、微細な γ 板が認められる。以降は、1553 K 熱処理材を $\text{GB}\alpha_2$ (grain boundary α_2) 材と呼ぶ

Fig. 5-6 (b, d) に、1623 K にて 3 h 熱処理後空冷した試料の組織を示す。水冷材において細かな粒が認められた粒界析出物は、間隔約 1 μm のラメラからなる。粒内の Widmanstätten 状の α は間隔約 1 μm のラメラとなる。

(C) α 単相域熱処理材の組織

Fig. 5-7 に、等軸 γ 材を、 α 単相域である 1673 K にて 2 min から 15 min 保持後 γ 単相域である 1473 K まで制御冷却した後空冷した試料の組織を示す。2 min 熱処理材は、直径約 100 μm のラメラおよびその粒界に存在する粒径 50 μm の等軸 γ 粒からなる。4 min の熱処理では 2 min 熱処理材とほぼ同等である。10 min 熱処理すると、ラメラ粒は成長し、その粒径は約 300 μm へと増加するものの粒界に γ 粒が存在する。15 min 時効するとラメラ粒の著しい粗大化が認められ、等軸 γ 粒はほとんど認められない。**Fig. 5-8** に 15 min 時効材のラメラ組織の高倍写真を示す。 α_2 板はほとんど認められず、大半が厚さ数 μm の γ 板で構成されるフルラメラ組織を呈する。以降は、この試料を γ/γ フルラメラ (γ/γ FL) 材と呼ぶ。

5-3-3 クリープ挙動

Fig. 5-9 に $\text{GB}\alpha_2$ 材及び等軸 γ 材のクリープ速度時間曲線の横軸 \log を示す。 $\text{GB}\alpha_2$ 材における遷移初期のクリープ速度は等軸 γ 材と比べてわずかに低い。遷移クリープ速度の減少の程度は等軸 γ 材より小さいが、加速を開始する時間は約 100 h と等軸 γ 材の 40 h よりも長い。 $\text{GB}\alpha_2$ 材の最小クリープ速度は $6.0 \times 10^{-5}/\text{h}$ と等軸 γ 材の $6.5 \times 10^{-6}/\text{h}$ よりも 1 order 大きい。

Fig. 5-10 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 \log を示す。 $\text{GB}\alpha_2$ 材の加速を開始するひずみは 0.8 % と、等軸 γ 材における 0.3 % の約 3 倍である。

Fig. 5-11 にひずみ 1.5 % までのクリープ曲線を示す。 $\text{GB}\alpha_2$ 材のひずみ 1 % に到達する時間は 120 h と等軸 γ 材の 1120 h よりも 1 order 短い。

Fig. 5-12 に GB α_2 材および等軸 γ 材のクリープ速度時間曲線の横軸 linear を示す。GB α_2 材の加速の程度は、等軸 γ 材よりもわずかに大きく 2064 h と等軸 γ 材の 3990 h の約半分破断する。

Fig. 5-13 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を示す。GB α_2 材のひずみに伴う加速の程度は、等軸 γ 材と比べて著しく小さく、0.47 と等軸 γ 材の 0.18 より大きな破断ひずみを示す。

5-4 考察

5-4-1 $\gamma \rightarrow \alpha$ 逆変態による組織変化

Fig. 5-14 に 1553 K 時効材の組織、phase map および逆極点図を示す。粒界および粒内に析出した α 相は γ 相と Blackburn の方位関係 $\{111\}_\gamma // (0001)_{\alpha_2}, \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_\gamma // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2}$ を有して析出していることは明らかである[7]。Fig. 5-15 に実験状態図および等軸 γ 単相とした試料を $\alpha + \gamma$ 2 相域の各温度において熱処理中に生じる組織変化を示す[3, 4]。 α 相は、低温での時効では粒界に、温度を増加させると Widmanstätten 状の α 相が粒内にも認められるようになる。さらに温度を増加させると、 α 相による粒界被覆率は増加し、Widmanstätten 状の α 相の析出密度および幅は増加する。その後の冷却において、低温において析出した α 相は、 α_2 相へ、高温にて析出した α 相は冷却中に、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が生じ、 α 相はマッシュ γ または α_2/γ ラメラへと変態するのは、高温において生成した α 相の Al 濃度が高いことに起因すると考えられる。Ti-51Al および Ti-50Al-2Mn-1Nb 合金においても同様の相変態が生じることが報告されている[3, 5, 6]。

5-4-2 クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響

Fig. 5-16 に等軸 γ 材および GB α_2 材の破断材のクリープ破断材の外観、ゲージ部の 2 mm ごとの断面積及び断面減少率から求めたマクロひずみを示す。マクロひずみは、破断部近傍にかけて単調に増加しており、破断部近傍においてネッキングが認められる。

Fig. 5-17 に等軸 γ 材のクリープ破断材のひずみ 0% および 10% における組織を示す。ひずみ 0%，すなわち、1073 K/3990 h 単純時効材の組織は、初期組織と同じであるが、粒内に板状の明るいコントラストの析出物がわずかに認められる。ひずみが 10% 加わると、コントラストの異なる粒が粒界近傍および粒内に認められる。

Fig. 5-18 に GB α_2 材のクリープ破断材のひずみ 0% および 10% における組織を示す。ひずみ 0%，すなわち、1073 K/2064 h 単純時効材の組織は、等軸 γ の粒界を明るいコントラストの析出物が被覆した組織を呈する。析出物内部には暗いコントラストの析出物が多数認められる。この析出物は γ 相であり、時効中の $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 変態により生じ

たと推察される。ひずみが 10 %加わると、粒内にはわずかにコントラストの変化が認められる。

Fig. 5-19 に $GB\alpha_2$ 材及び等軸 γ 材のクリープ破断材のひずみ 10 %における組織及び結晶方位マップを示す。 $GB\alpha_2$ 材において、 γ 粒界及び粒内において顕著な変形は認められない。一方、等軸 γ 材において、粒界近傍に細かな粒の形成が認められる。また粒内にも方位の異なる領域が広がっている。すなわち、 $GB\alpha_2$ 材における緩やかな加速の程度は、粒界近傍における動的再結晶粒の形成が抑制されたことに起因すると推察される。

5-4-3 クリープに及ぼすラメラの影響

Fig. 5-20 に γ/γ FL 材及び等軸 γ 材のクリープ速度時間曲線の横軸 \log を示す。 γ/γ FL 材における遷移初期のクリープ速度は等軸 γ 材とほぼ同じである。遷移クリープ速度の減少の程度は等軸 γ 材より小さいが、加速を開始する時間は約 70 h と等軸 γ 材の 40 h よりも長い。 γ/γ FL 材の最小クリープ速度は $4.0 \times 10^{-5}/h$ と等軸 γ 材より大きい。

Fig. 5-21 にクリープ速度ひずみ曲線の横軸 \log を示す。 γ/γ FL 材の加速を開始するひずみは 0.7 %と、等軸 γ 材における 0.3 %の約 2 倍である。

Fig. 5-22 にひずみ 1.5 %までのクリープ曲線を示す。 γ/γ FL 材のひずみ 1 %に到達する時間は 160 h と等軸 γ 材よりも 1 order 短い。

Fig. 5-23 にクリープ速度時間曲線の横軸 linear を示す。 γ/γ FL 材の加速の程度は、等軸 γ 材とほぼ同等であり 2437 h と等軸 γ 材の 3990 h の 6 割の時間で破断する。

Fig. 5-24 に γ/γ FL 材のクリープ速度ひずみ曲線の横軸 linear を $GB\alpha_2$ 材及び等軸 γ 材とあわせて示す。 γ/γ FL 材のひずみに伴う加速の程度は、等軸 γ 材と比べて著しく小さく、ひずみ 0.2 までは $GB\alpha_2$ 材とほぼ同等である。しかしその後、著しい加速を示しひずみ 0.27 にて破断する。

Fig. 5-25 に γ/γ FL 材のクリープ破断材の外観、ゲージ部の 2 mm ごとの断面積及び断面減少率から求めたマクロひずみを示す。マクロひずみは、破断部近傍にかけて増加しており、破断部近傍においてネッキングが認められる。

Fig. 5-26 に γ/γ FL 材のクリープ破断材のひずみ 0 %および 10 %における組織を示す。ひずみ 0 %、すなわち、1073 K/2437 h 単純時効材の組織は、初期組織とほぼ同じである。ひずみが 10 %加わると、粒界近傍にコントラストの異なる直径 20 μm 程度の粒が認められる。

Fig. 5-27 に γ/γ FL 材のクリープ破断材のひずみ 10 %における組織及び結晶方位マップを示す。ラメラ粒界に方位の異なる粒の形成が認められるが、粒内において方位の

異なる領域はほとんど認められない。すなわち、 γ/γ FLにおける加速の程度が等軸 γ 材よりも緩やかなのは、粒界近傍における動的再結晶粒の粒内への進展を抑制することに起因すると推察される。

5-4-4 クリープに及ぼす粒界および粒内組織の影響

これまでの結果をまとめると、粒界 α_2 および粒内のラメラ組織は、どちらも等軸 γ 材と比べて加速の開始を遅滞させ、かつ、加速の程度を抑制する効果がある。しかし、この効果は、GB α_2 材では、粒界 α_2 相により粒界近傍における動的再結晶粒の形成が抑制されたことに、 γ/γ FL材では、粒界近傍において形成された動的再結晶粒の粒内への進展がラメラ界面により抑制されたことに起因すると推察した。

Fig. 5-10 および Fig. 5-21 から、ひずみ1%から10%までの加速の傾き、すなわち、加速の程度 ($\Delta\dot{\epsilon}_{ast}$) を算出した。クリープ加速の程度は、GB α_2 材において等軸 γ 材の30%、 γ/γ FL材の80%程度と最も小さい。一方で、GB α_2 材は、等軸 γ 材と比べて著しく低い遷移クリープ強度を示すことから、粒界析出物は、遷移域においてクリープ強度を低下させるとも考えられるが、 γ/γ FL材の遷移クリープ強度も低い。このことから、GB α_2 材の高い遷移クリープ速度は、粒内組織に起因すると考えられる。Fig. 5-28に遷移域および加速域における組織変化の模式図を示す。GB α_2 材および γ/γ FL材において、 α_2/γ 界面または γ/γ 界面に界面転位が多数存在することが考えられる。遷移域におけるGB α_2 材および γ/γ FL材のクリープ速度が大きいのは、この界面転位の運動が変形を促進しているためと推察される。一方、GB α_2 材において加速の程度が抑制されるのは、被覆されていない粒界近傍に堆積した転位は、粒界から供給された空孔により上昇運動が生じ、サブグレインが形成する一方で、析出物に覆われた粒界では、粒界近傍に堆積した転位が α_2/γ 界面で二次すべりを起こして消費される、または、析出物に覆われていることにより空孔の供給源として働かず、サブグレインが生じにくいことに起因すると推察される。 γ/γ FL材では粒界近傍においてサブグレインが形成するが、その粒内への進展がラメラ界面によって抑制されることに起因すると推察される。

5-5 結言

本章では、Ti-Al-M多元系特有の反応経路 ($\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma$) を有するTi-48Al-8Nb合金を用い、等軸 γ 粒界に α_2 相を析出させる組織制御を行い、クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響を検討した。得られた知見を以下に示す。

(1) α_2 相による等軸 γ 粒界の被覆は、加速の開始を遅滞させ、加速の程度を著しく減少

させる。

- (2) ラメラ組織とした試料においても α_2 相による粒界被覆と同様の効果が認められるが、その程度は小さい。これは、ラメラ組織が粒界近傍において形成した動的再結晶の粒内への進展を抑制するのに対して、粒界 α_2 相は動的再結晶の形成自体を抑制することに起因すると推察される。

参考文献

- [1] M. Takeyama, *Materials Science and Engineering*, A152 (1992), pp.269-276.
- [2] 竹山雅夫, 菊池實, *熱処理*, 34, 4 (1994), pp. 179-183
- [3] M. Takeyama, Y. Ohmura, M. Kikuchi, T. Matsuo, *Intermetallics*, 6, 7-8 (1998), pp. 643-646.
- [4] A. Hellwig, M. Palm, G. Inden, *Intermetallics*, 6, 2 (1998), pp. 79-94
- [5] T. Kumagai, E. Abe, T. Kimura and M. Takeyama, *Scripta Materialia*, 34, 2 (1996), pp. 235-242
- [6] Y. G. Zhang, M. C. Chaturvedi, *Materials Science and Engineering*, A 174 (1994), pp. 45-57
- [7] M. J. Blackburn, in *The science, technology, and application of titanium: proceedings*, eds. R. I. Jaffe, N. E. Promisel, Pergamon press, oxford (1970), pp. 663-

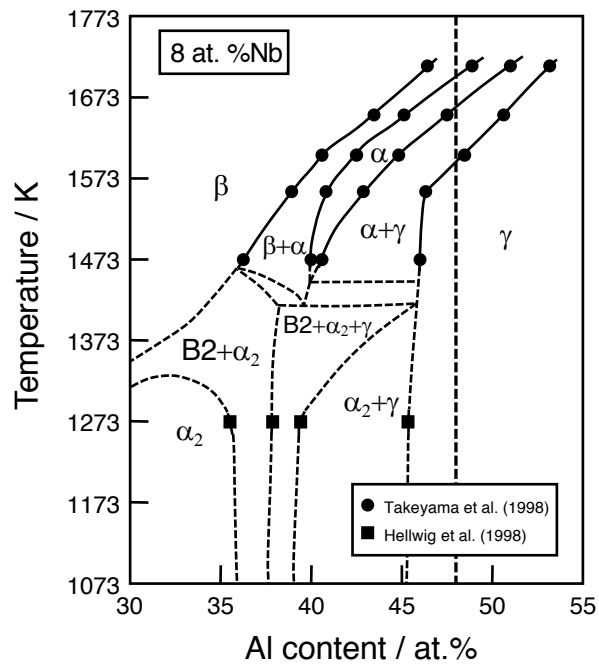


Fig. 5-1 Vertical section of Ti-Al-Nb ternary system at 8 at.% Nb.

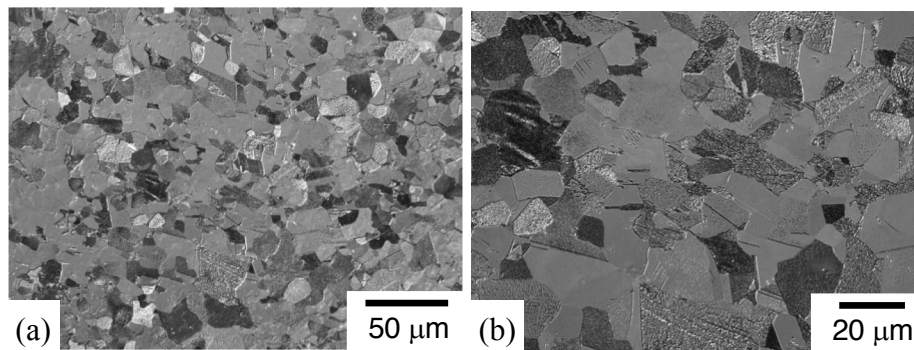


Fig. 5-2 Optical micrographs of Ti-48Al-8Nb as-cast (a) low magnification and (b) high magnification view.

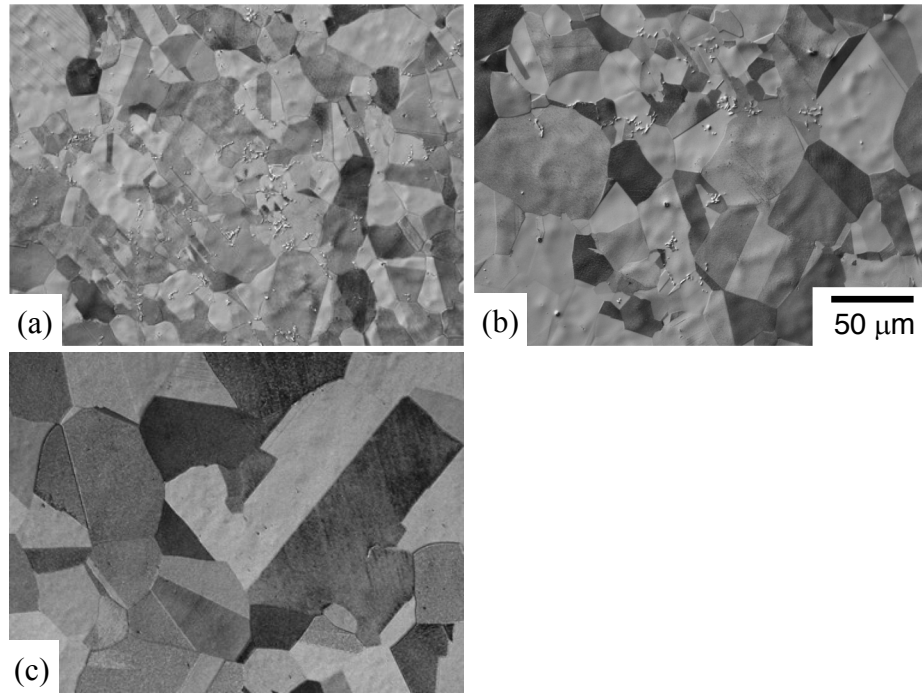


Fig. 5-3 Optical micrographs of Ti-48Al-8Nb as-cast heat treated at 1473 K for (a) 3 h, (b) 10h, (c) 30h.

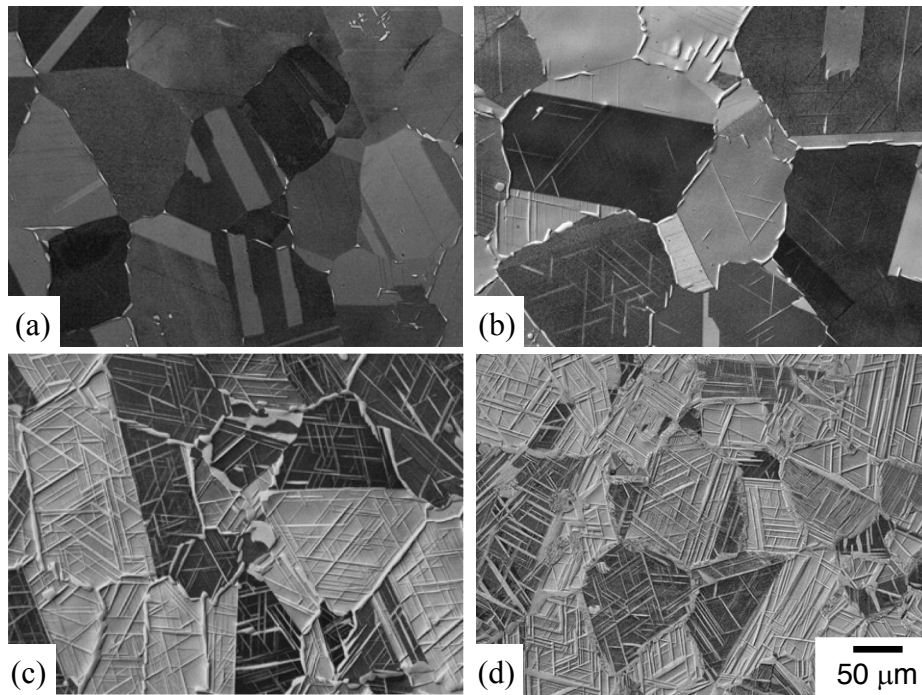


Fig. 5-4 Optical micrographs of Ti-48Al-8Nb sample heat treated at 1473 K for 30 h followed by water quench and then heat treated at (a) 1553 K, (b) 1563 K, (c) 1573 K, (d) 1623 K for 3 h followed by water quench.

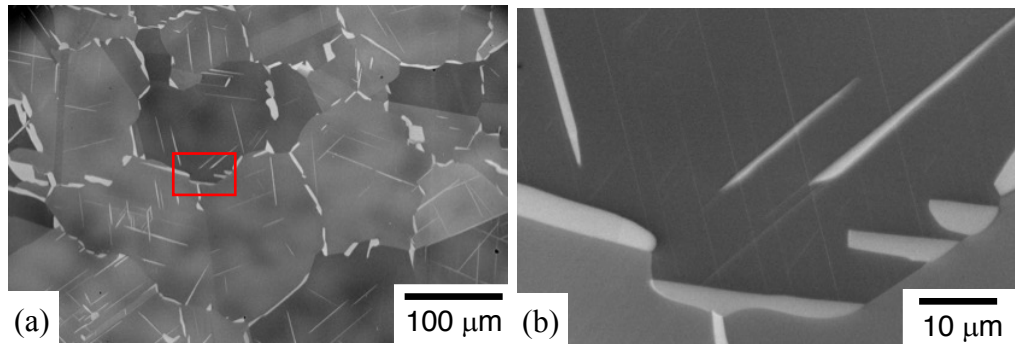


Fig. 5-5 Back-scattered electron images of Ti-48Al-8Nb equiaxed γ heat treated at (a, b) 1553 K: (a) low magnification, (b) enlarged view of red square in (a) .

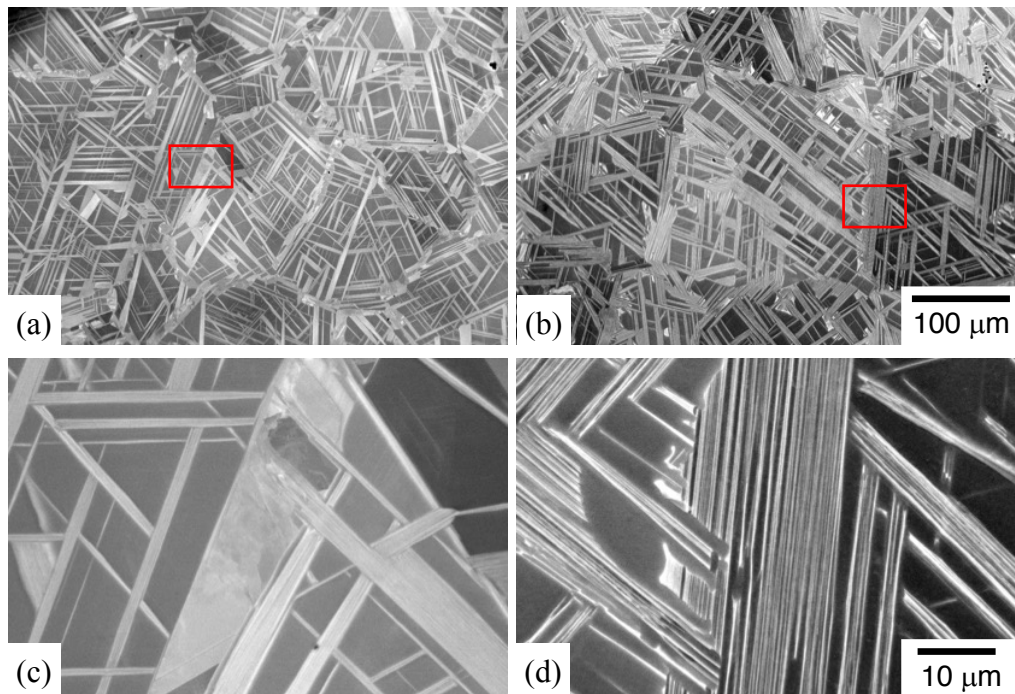


Fig. 5-6 Back-scattered electron images of Ti-48Al-8Nb sample heat treated at 1473 K for 30 h followed by water quench and then heat treated at 1623 K for 3 h followed by (a, c) water quench (b, d) air-cooled: (a, b) low magnification, (c) and (d) enlarged view of red square in (a) and (b) respectively.

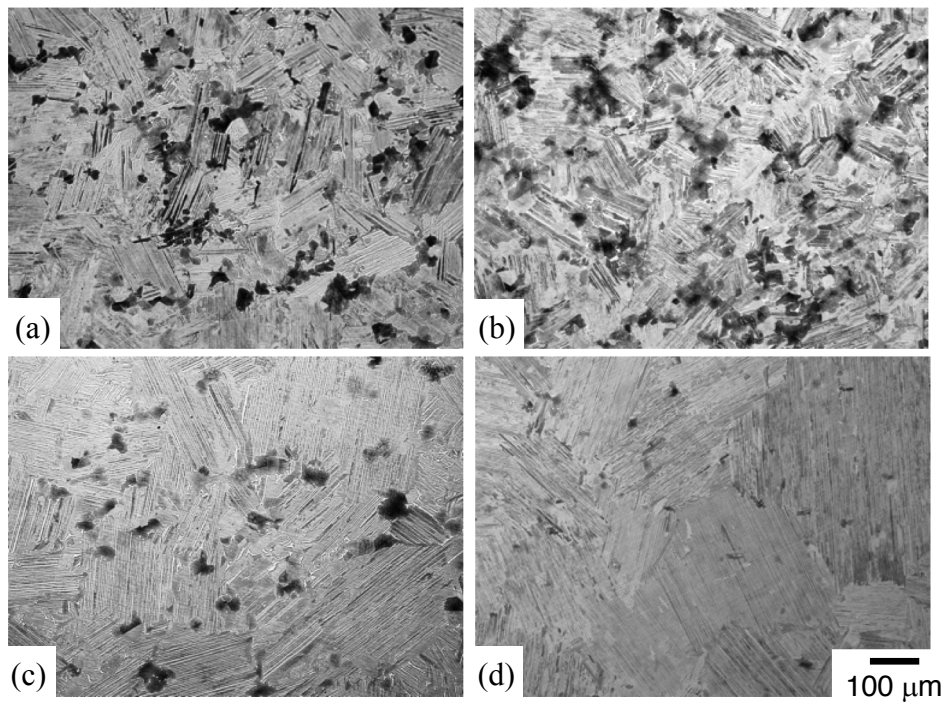


Fig. 5-7 Optical micrographs of Ti-48Al-8Nb heat treated at 1693 K for (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 10 min (d) 15 min followed by controlled cooling to 1473 K with a rate of 10 K/min then air cooled.

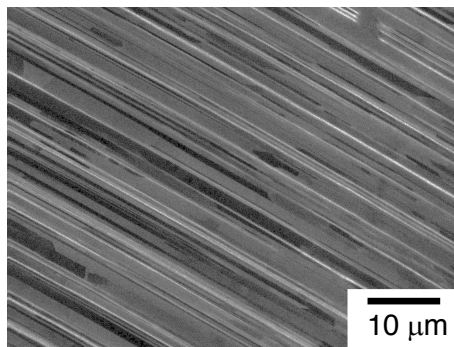


Fig. 5-8 Basket-scattered electron images of Ti-48Al-8Nb heat treated at 1693 K for 15 min followed by controlled cooling to 1473 K with a rate of 10 K/min then air cooled.

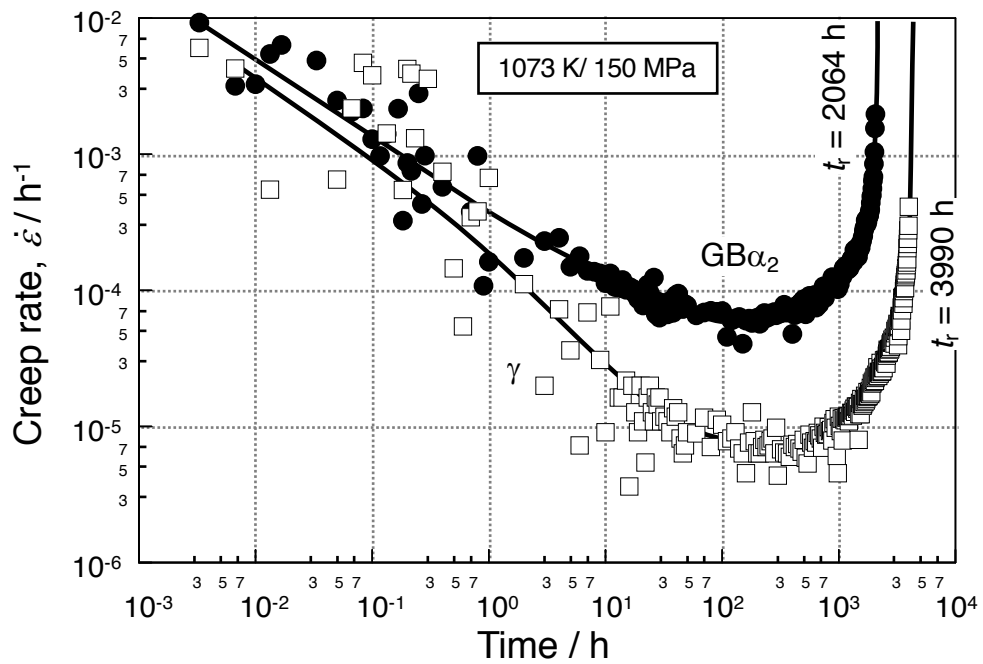


Fig. 5-9 Creep rate time (logarithmic) curves of γ and $\text{GB}\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

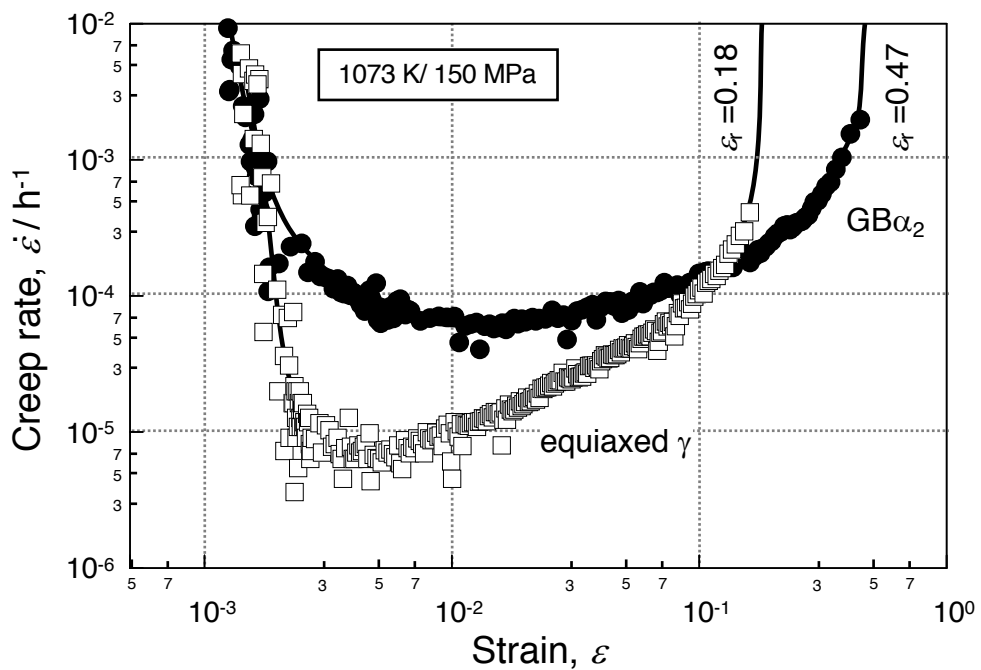


Fig. 5-10 Creep rate strain (logarithmic) curves of equiaxed γ and $\text{GB}\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

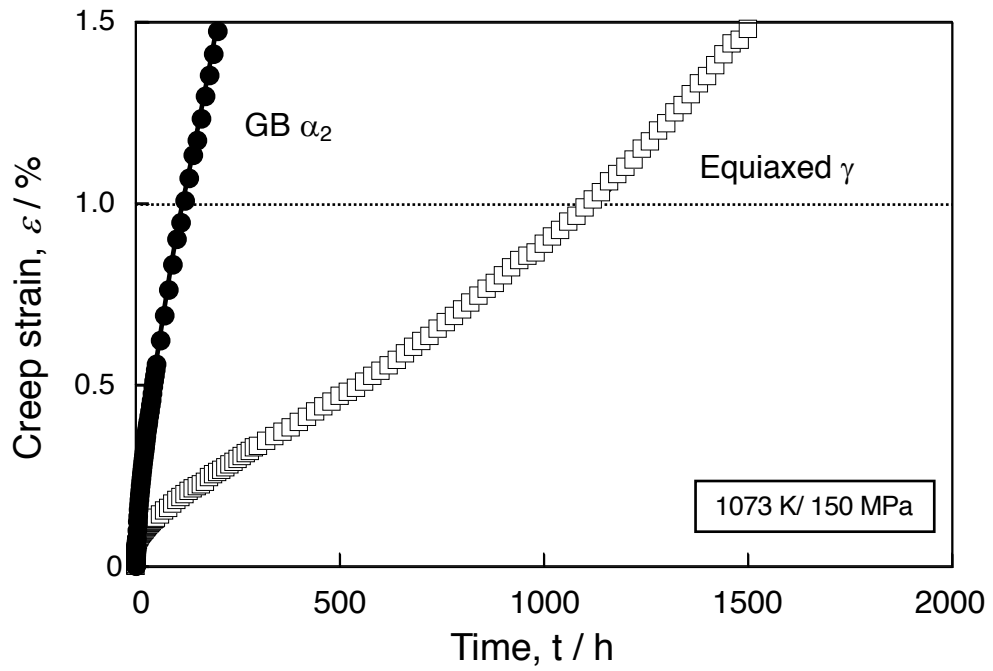


Fig. 5-11 Creep curves of equiaxed γ and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

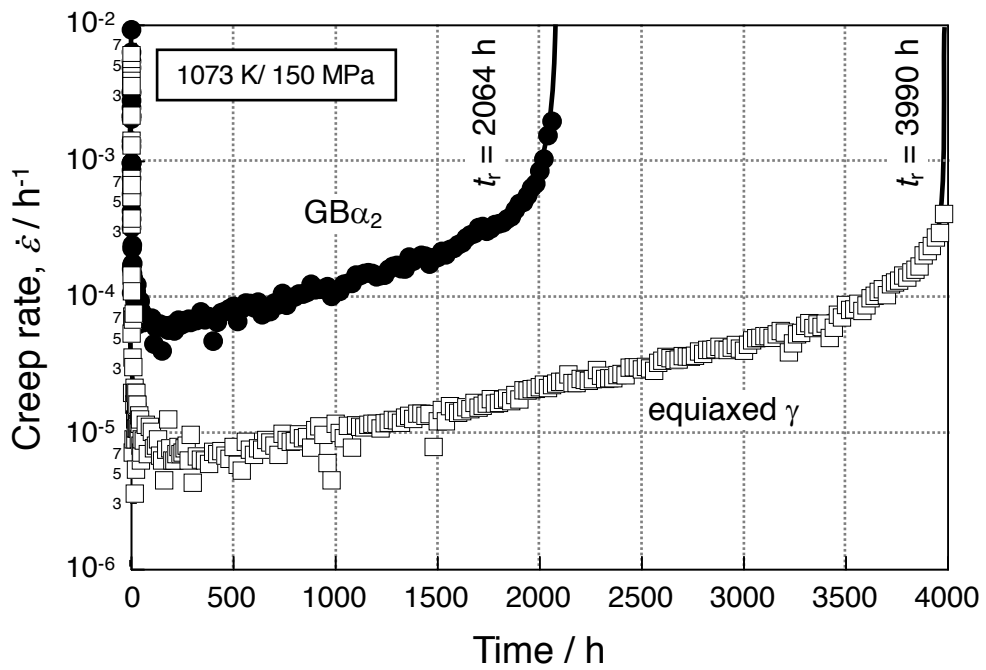


Fig. 5-12 Creep rate linear time curves of γ and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

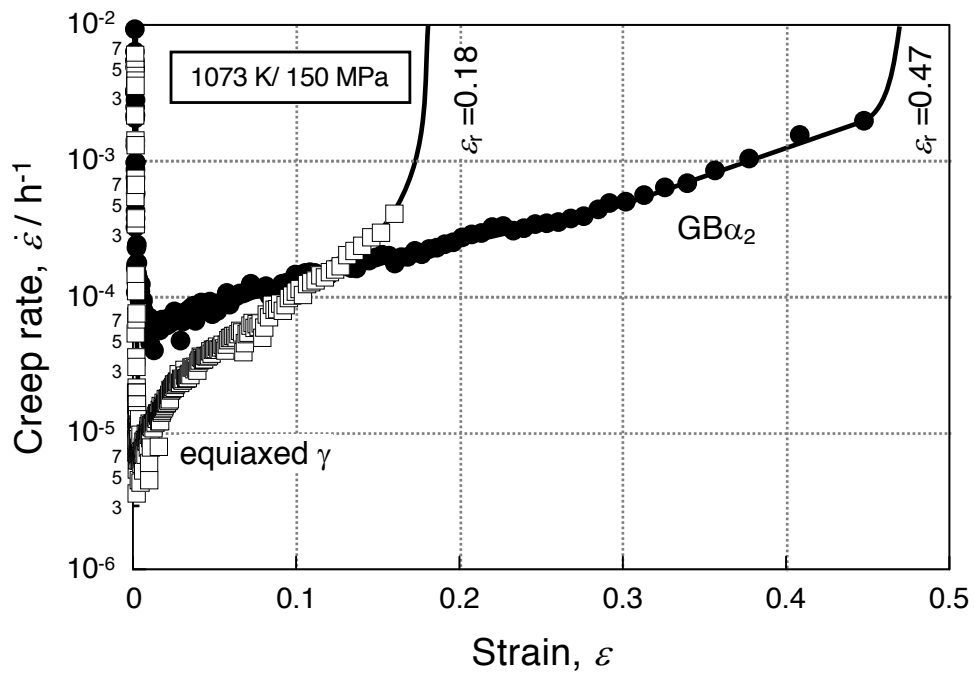


Fig. 5-13 Creep rate linear time curves of γ and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

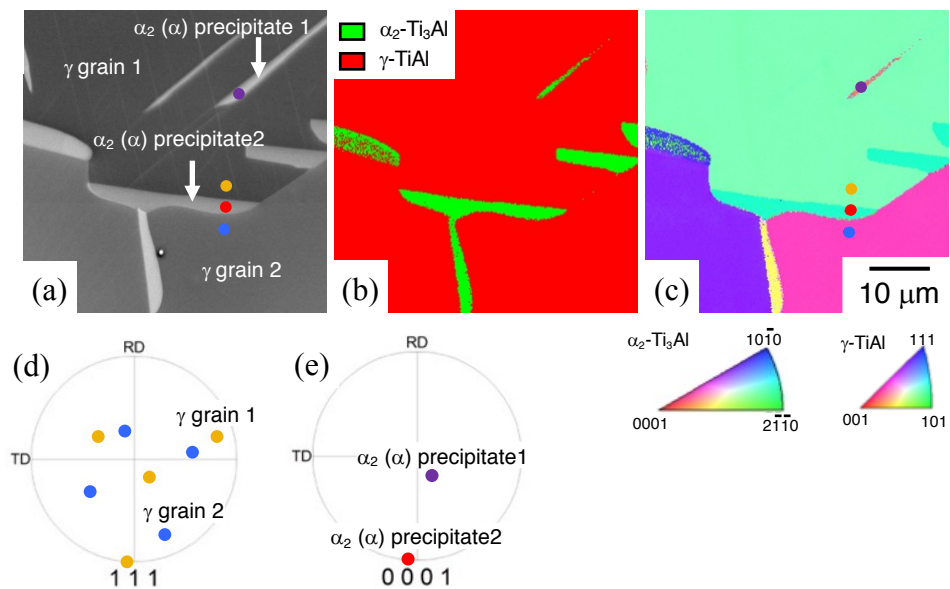


Fig. 5-14 (a) Microstructure, (b) phase map, (c) inverse pole figure of Ti-48Al-8Nb heat-treated at 1473 K for 30 h followed by water quench and aged at 1553 K for 3 h and then water quench, pole figure of (d) γ phase and (e) α_2 phase.

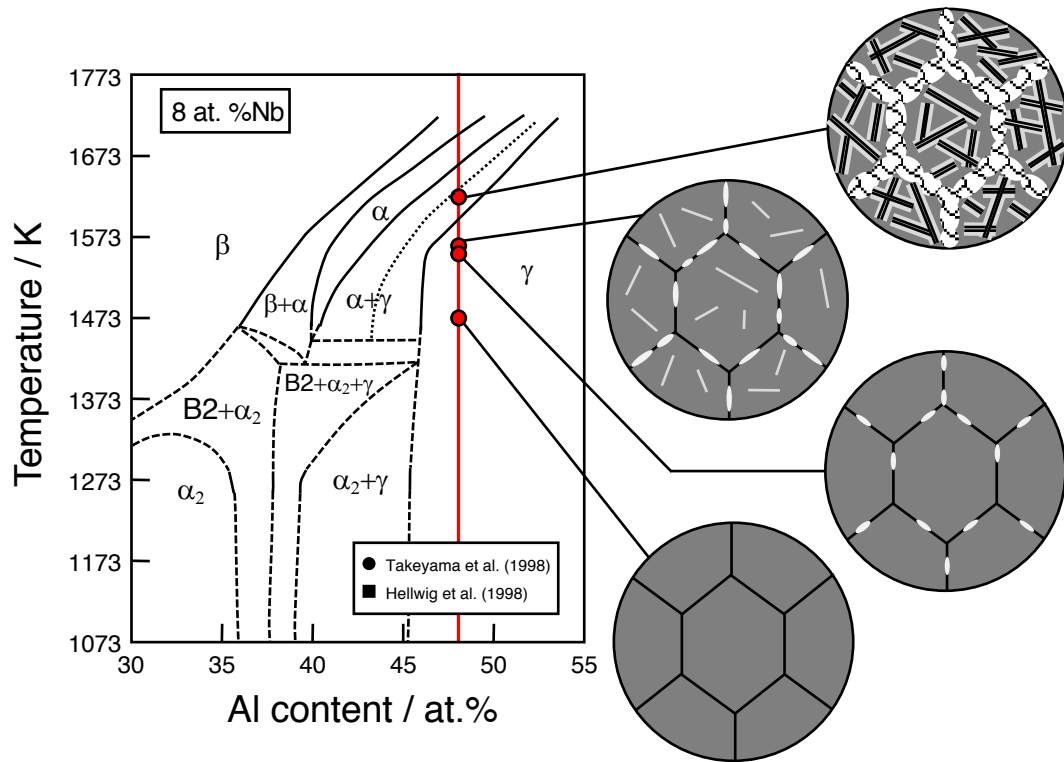


Fig. 5-15 Microstructural evolution during heat treatment at $\alpha+\gamma$ 2 phase region [3, 4].

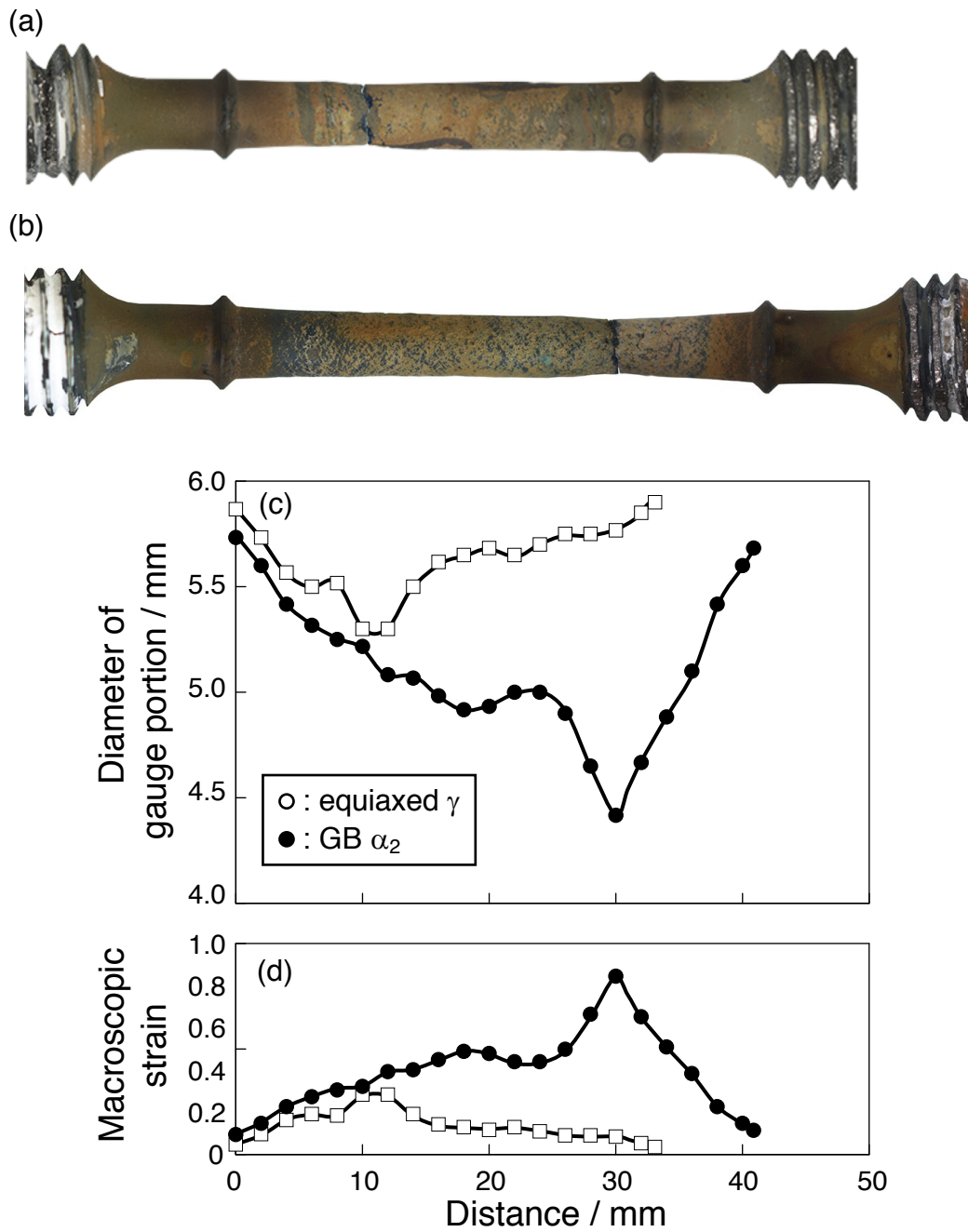


Fig. 5-16 (a, b) Macrographs, (c) change in diameter of gauge portion and (d) macroscopic strain of the specimens in Ti-48Al-8Nb alloy with (a) equiaxed γ and (b) GB α_2 specimens crept at 1073 K / 150 MPa.

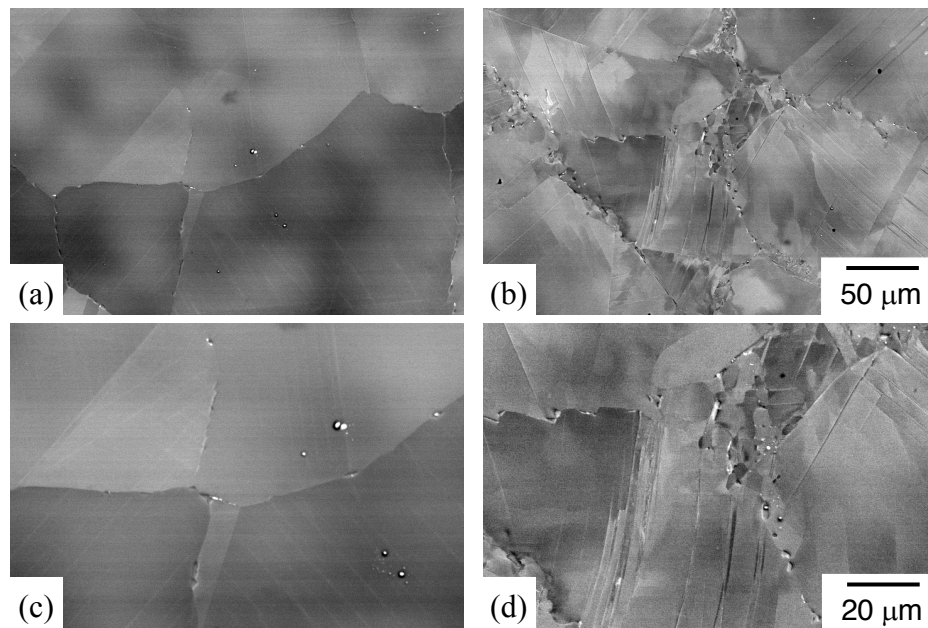


Fig. 5-17 Back-scattered electron images of equiaxed γ crept sample with macroscopic strain of (a, c) 0 % and (b, d) 10 %: (a, b) low magnification and (c, d) high magnification view.

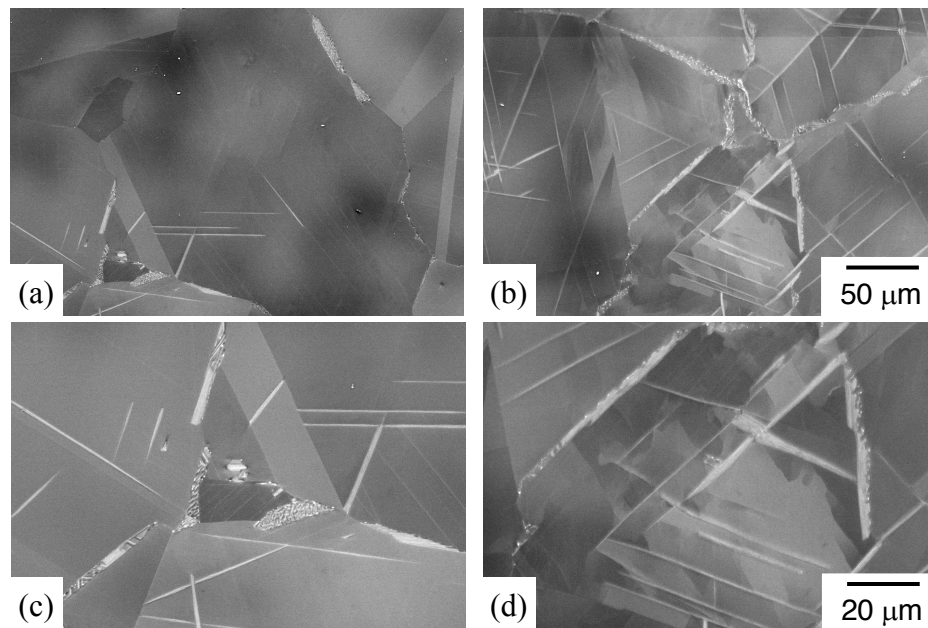


Fig. 5-18 Back-scattered electron images of $GB\alpha_2$ crept sample with macroscopic strain of (a, c) 0 % and (b, d) 10 %: (a, b) low magnification and (c, d) high magnification view.

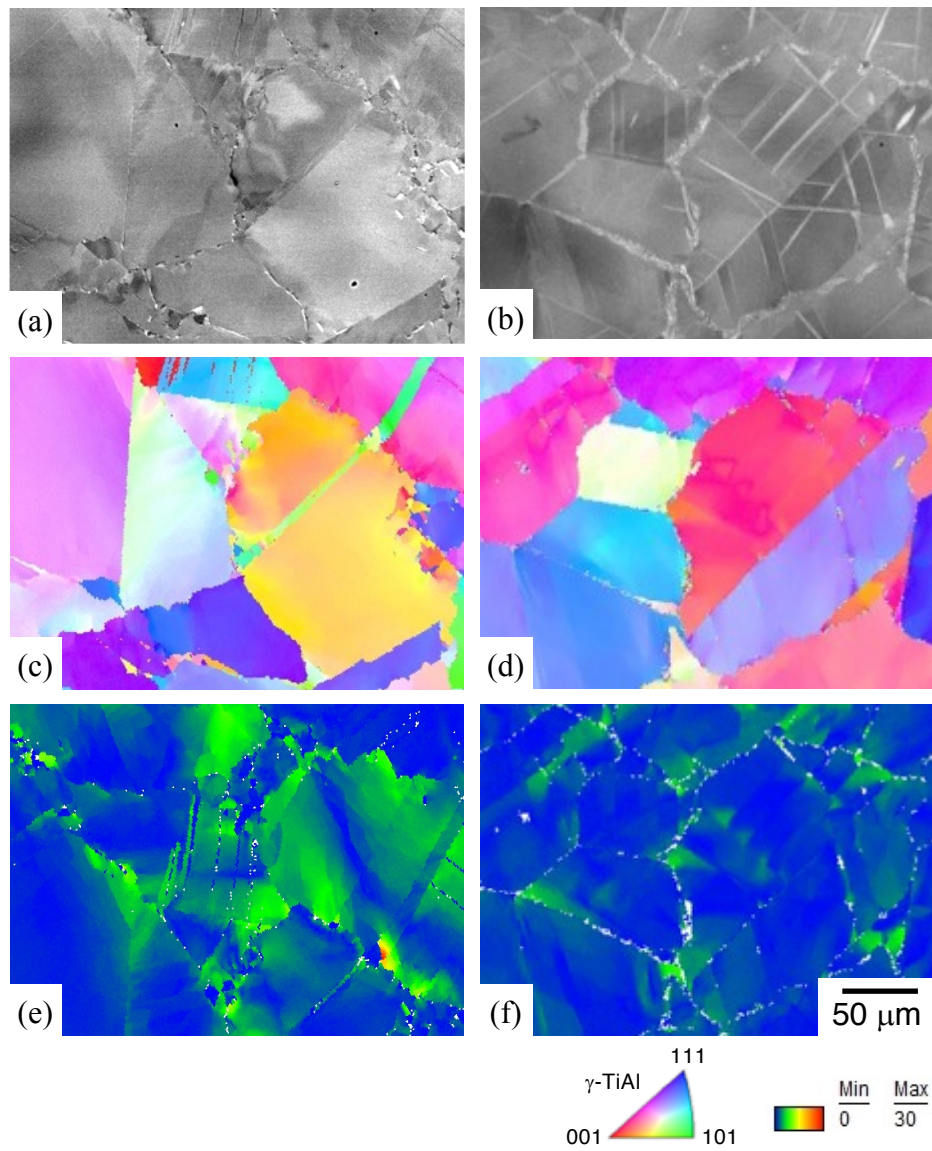


Fig. 5-19 (a, b) Microstructures, (c, d) inverse pole figure maps and (e, f) Grain Reference Orientation Deviation maps of (a, c, e) equiaxed γ and (b, d, f) crept sample with macroscopic strain of 10 %.

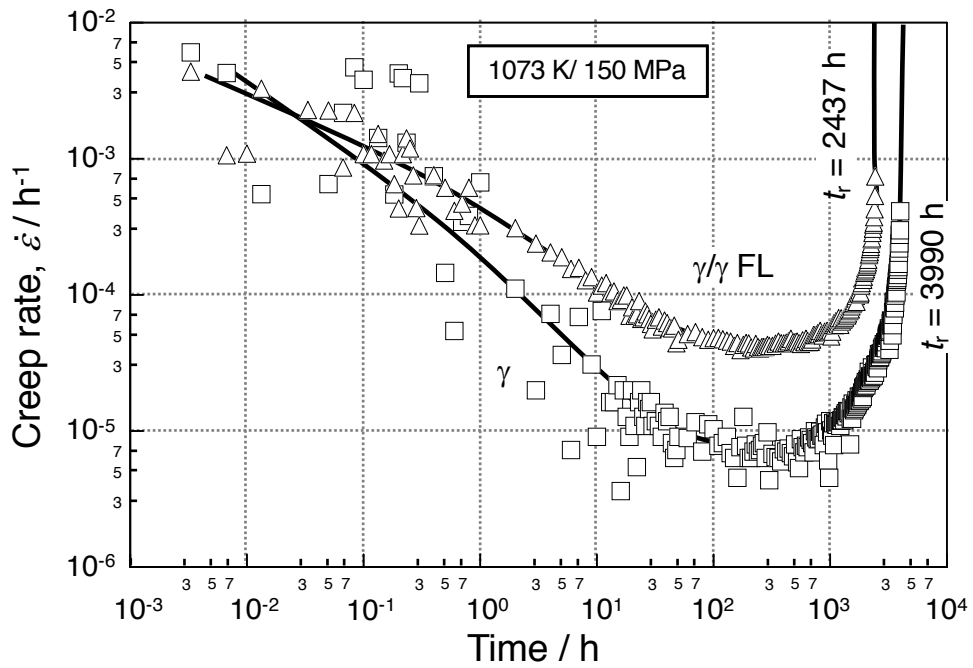


Fig. 5-20 Creep rate logarithmic time curves of γ , γ/γ FL and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

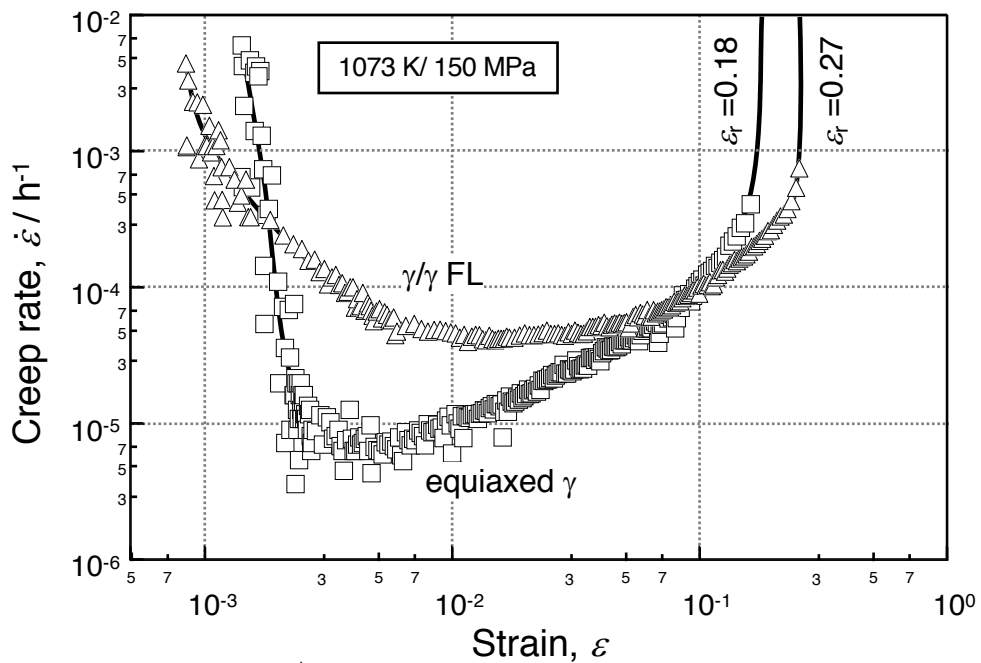


Fig. 5-21 Creep rate logarithmic strain curves of γ , γ/γ fully lamellar and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

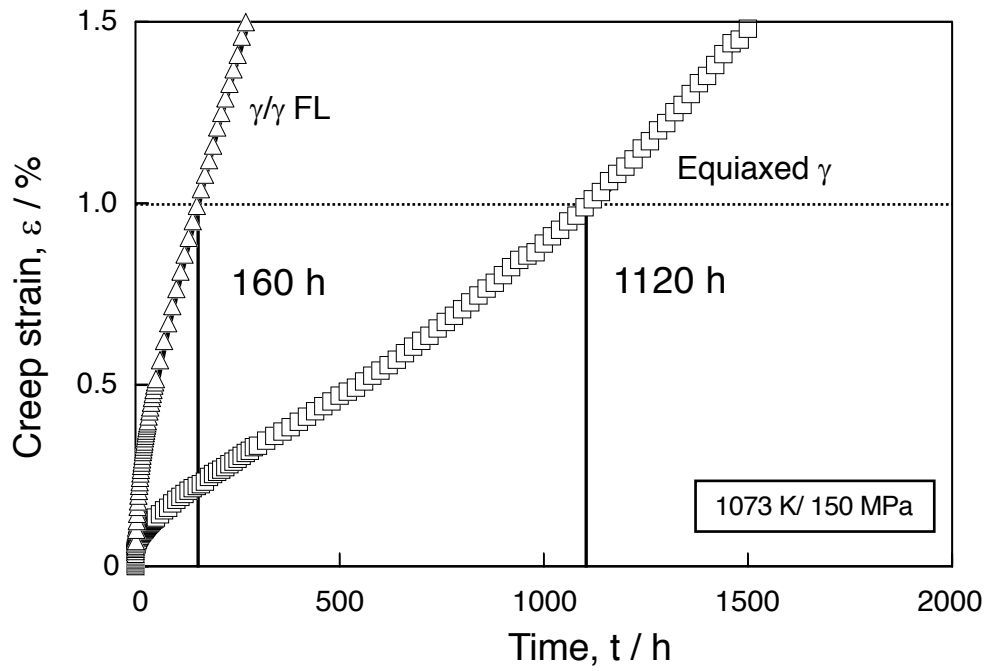


Fig. 5-22 Creep curves of γ , γ/γ fully lamellar and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

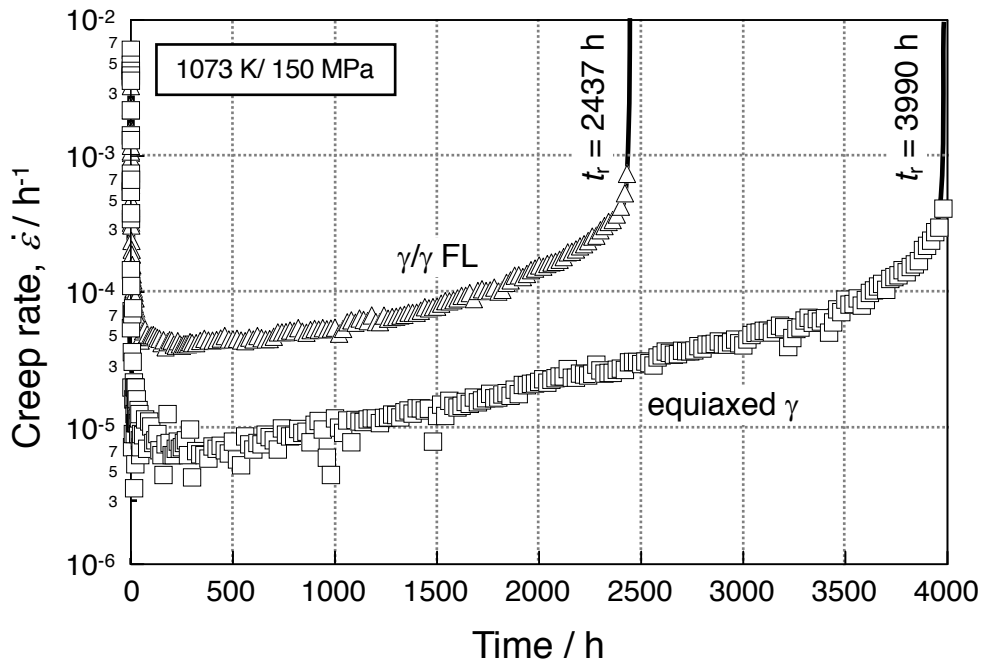


Fig. 5-23 Creep rate linear time curves of γ , γ/γ fully lamellar and $GB\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

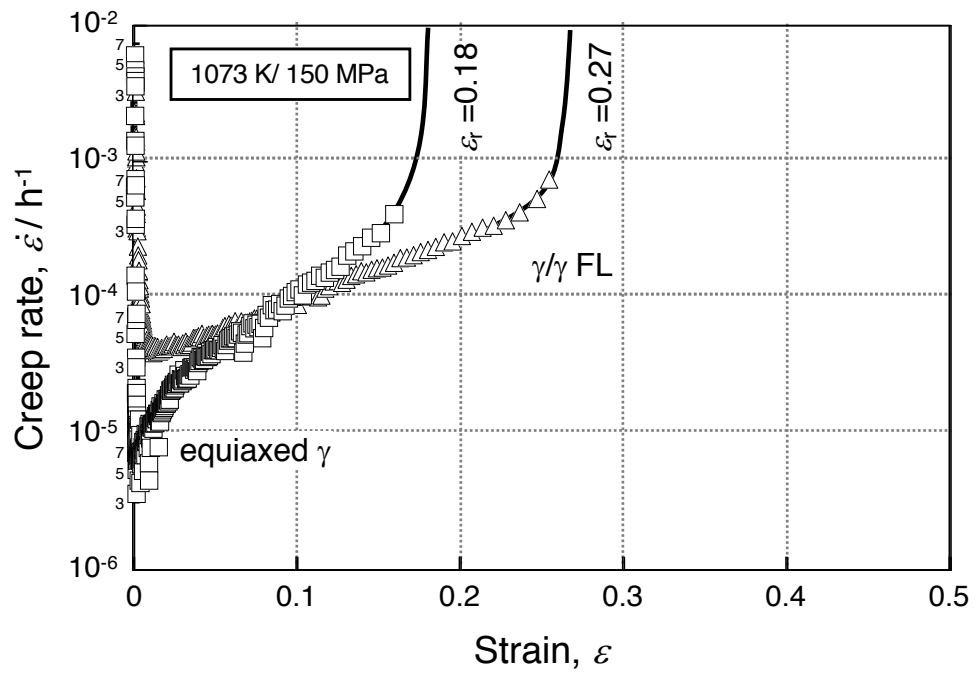


Fig. 5-24 Creep rate linear time curves of γ , γ/γ fully lamellar and $\text{GB}\alpha_2$ at 1073 K/150 MPa.

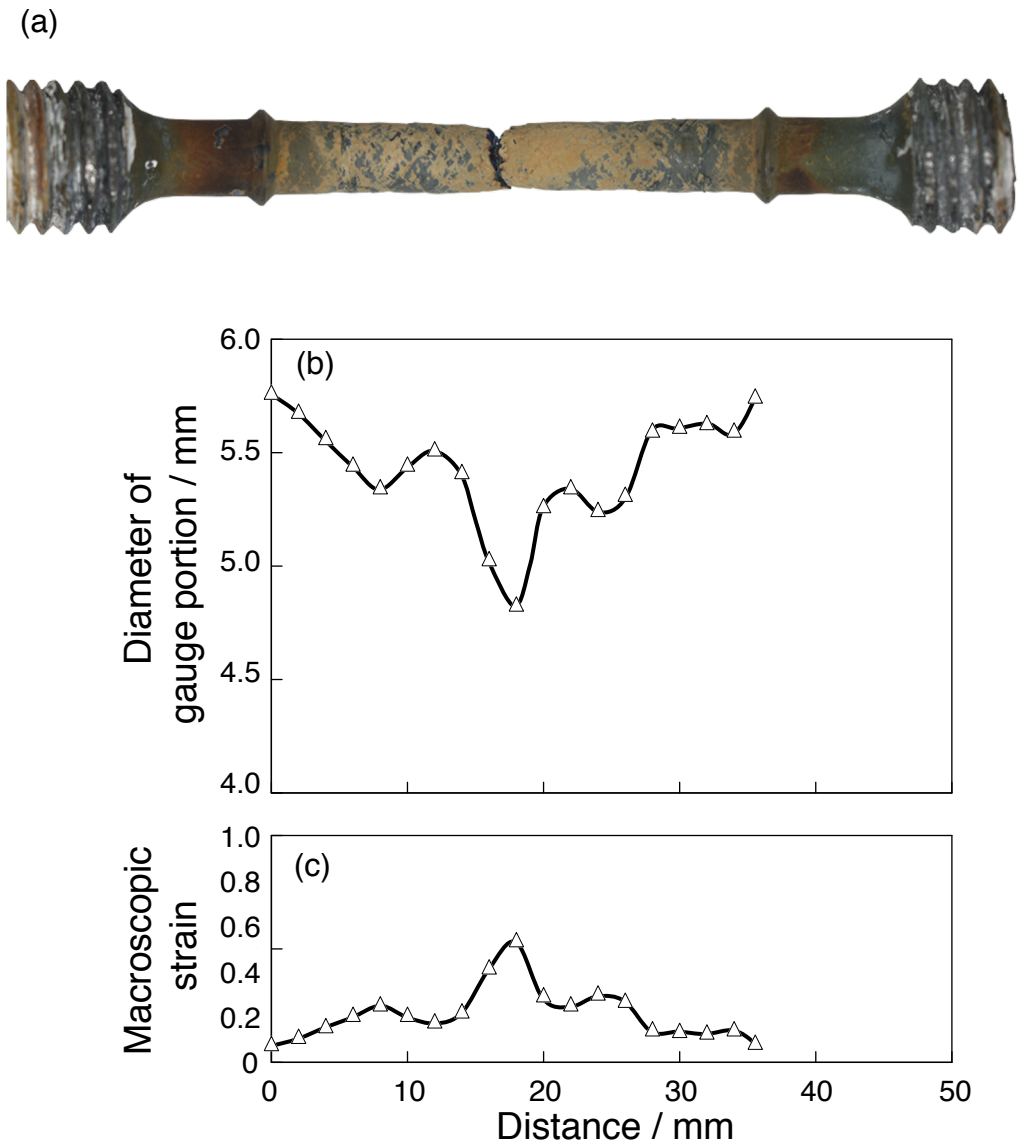


Fig. 2-25 (a) Macrographs, (b) change in diameter of gauge portion and (c) macroscopic strain of the specimens in Ti-48Al-8Nb alloy with γ/γ' fully lamellar specimens crept at 1073 K / 150 MPa.

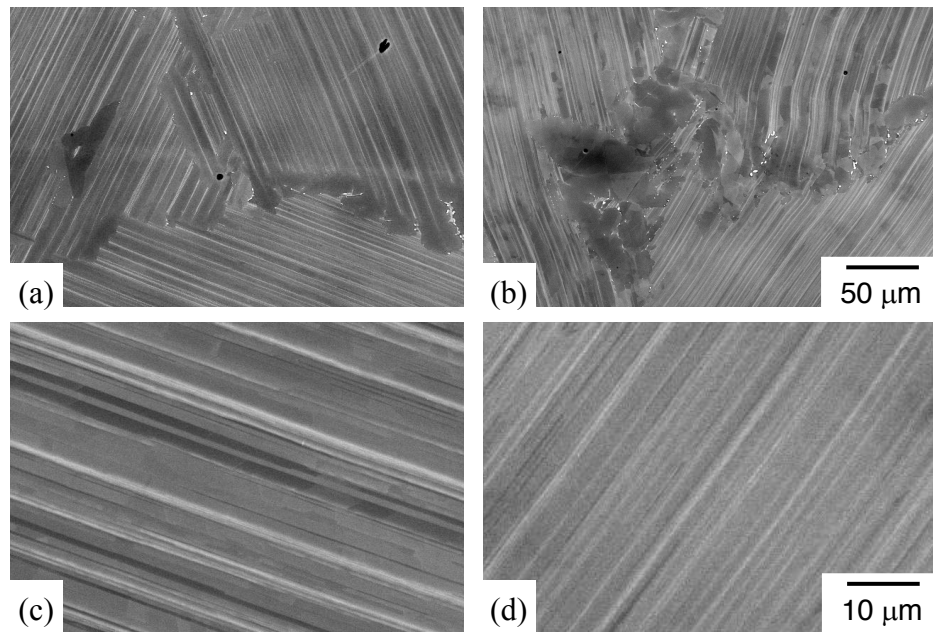


Fig. 5-26 Microstructures of $GB\alpha_2$ crept sample with macroscopic strain of (a, c) 0 % and (b, d) 10 %: (a, b) low magnification and (c, d) high magnification view.

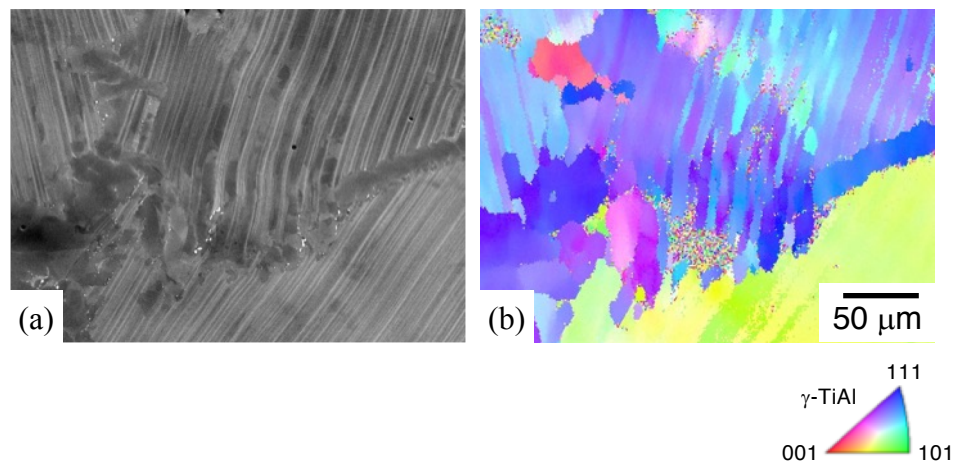


Fig. 5-27 (a) Back-scattered electron image and (b) inverse pole figure map of γ/γ fully lamellar crept sample with macroscopic strain of 10 %.

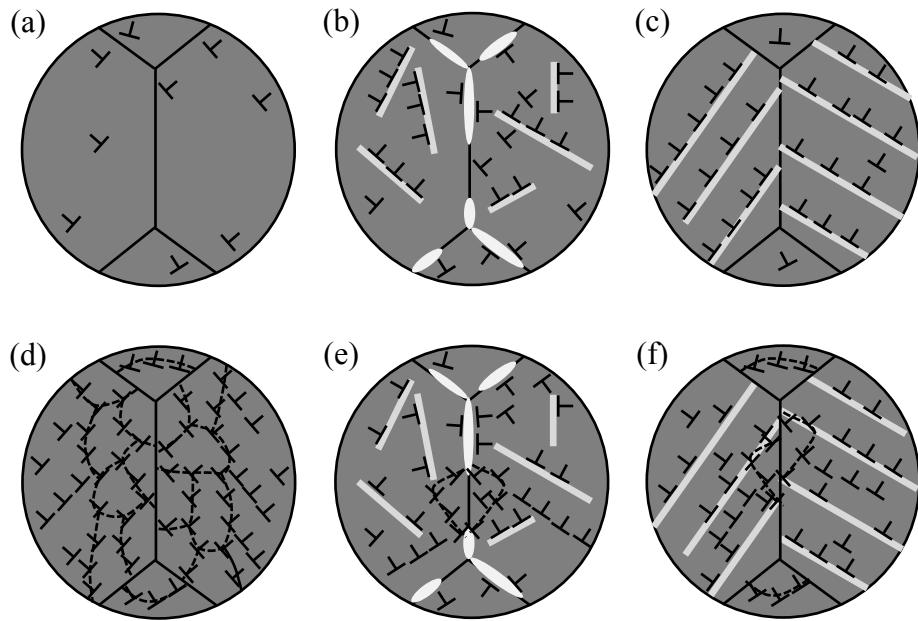


Fig. 5-28 Schematic illustration of microstructures of (a, d) equiaxed γ , (b, e) $GB\alpha_2$, (c, f) γ/γ fully lamellar at (a-c) transient stage and (d-f) acceleration stage.

第 6 章

結論

6-1 総括

本論文は、 α_2/γ ラメラを基本とする鍛造及び鋳造 TiAl 基合金のクリープ強度の向上を目標に、鍛造合金において必要不可欠ではあるがクリープ劣化因子と見なされていると考えられている β 相及び鋳造合金においてクリープ強度の向上に有効とされる α_2 相に着目し、Ti-Al-M 多元系特有の相変態経路を利用し、粒界組織の制御の制御を行うとともに、クリープに及ぼす各粒界析出相の有効性を検討した。本論文は、6 章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第 1 章「緒論」では、ジェットエンジン材料としての TiAl 基合金の現状を概観し、高燃費化に向けた適用範囲の拡大には、現状よりも 100 K 高い 1073 K でのクリープ強度の向上が求められることを述べた。また、クリープの高強度化には、クリープ加速の原因となる弱い組織の形成の抑制が重要であること、そのためには、従来の α_2/γ ラメラ組織による粒内強化に加えて、高温において弱化因子として作用する粒界近傍の変形を抑制する組織制御が重要であることを指摘し、本研究の意義、目的および構成を述べた。

第 2 章「クリープに及ぼす粒界 β 相の影響」では、粒界 β 相がき裂進展抵抗に有効であることを示した Ti-Al-Nb-V 四元系合金を用い、多元系特有の相変態 ($\beta+\alpha \rightarrow \alpha (\alpha_2)+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$) を利用して、組織をほぼ α_2/γ ラメラ組織 (NL) とした試料、そのラメラ粒界を粒状の β 相 (粒状 β/γ duplex) により被覆した試料、およびその粒界を $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応を利用して板状の β 相 (ラメラ状 β/γ duplex) にて被覆した試料を準備し、1073 K にてクリープ試験を行った。その結果、遷移域におけるクリープ速度の減少の程度の低下 (加速の開始) は、前者では、NL 材に比べて早期に生じるのに対し、後者では遅滞し、また、その後の加速域におけるクリープ速度の増加の程度も抑制され、クリープ破断強度が向上することを見出した。また、組織解析より、粒状 β 相の場合には、クリープひずみの増加に伴う粒界近傍の動的再結晶の形成が促進されるのに対し、板状の場合には抑制されることを明らかにした。これらの結果から、粒界 β 相のクリープ抵抗に及ぼす効果の形態依存性は、その組織の熱力学的な安定性に起因すると推察した。

第 3 章「 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応を利用した組織形成」では、前章の結果を受けて、 β 安定化能の高い Cr を添加した Ti-Al-Cr 三元系合金を用い、まず相平衡を調べた後、 $\beta+\alpha \rightarrow \alpha (\alpha_2)+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ 反応経路を有し、且つ、 β 相の生成に対する Cr の過飽和度を変えたモデル合金を用い、 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応による組織形成過程を調べた。その結果、 β/γ ラメラ組織は、冷却中に高温における α 相領域での γ 板の析出による微細 α_2/γ ラメラ組織の形成後、そのラメラ粒界から粒内に向かって形成され、板状の β 相と γ

相の方位が揃った領域（セル）の大きさは初期 α 粒径に依らず直径約 $10\ \mu\text{m}$ となることから、その形成機構は sympathetic nucleation 型であると提案した。また、セル内の β 相の体積率は 25 % と、平衡状態図における β/γ 二相タイラインから得られる値と一致すること、また、セルの形成速度は、Cr の過飽和度が 0.4 % から 1.8 % に増加すると約 1 桁増加することを見出した。以上の結果から、セル状析出反応の TTT 図および CCT 図を作成し、 α_2/γ ラメラ粒界を β/γ ラメラセルによって被覆する組織制御法を示した。

第 4 章「クリープに及ぼす粒界 β 相の体積率の影響」では、前章で示した組織制御法を利用して、粒径約 $100\ \mu\text{m}$ の α_2/γ ラメラの粒界をセルサイズとほぼ同じ幅約 $10\ \mu\text{m}$ および $20\ \mu\text{m}$ 、すなわち β 相の体積率を 10 % 及び 20 % とした β/γ ラメラ組織にて被覆した試料を作成し、クリープ中に組織変化が生じない条件にてクリープ試験を行った。その結果、前者の遷移域におけるクリープ抵抗は、後者よりも大きく、加速の開始は、後者に比べて 5 倍以上も遅滞する。以上より、熱力学的に安定な β 相による粒界被覆はクリープ加速を著しく抑制し、クリープ強度の向上に有効であるが、セルサイズを超えた粒界制御は、細粒化効果によりその有効性を失うと結論した。

第 5 章「クリープに及ぼす粒界 α_2 相の影響」では、Ti-Al-Nb 三元系特有の反応経路である $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ を用い、等軸 γ 組織とした試料、それを γ 単相域直上の $\alpha + \gamma$ 二相域にて保持し、粒界を α_2 相により被覆した試料、および α 単相域からの制御冷却により γ/γ フルメラ組織とした試料を準備し、1073 K にてクリープ試験を行った。その結果、 α_2 相による粒界被覆材の遷移域におけるクリープ速度は等軸 γ 材よりも大きく、フルメラ材とほぼ等しいが、加速の開始は遅滞し、加速域におけるクリープ速度の増加の程度は、フルメラ材および等軸 γ 材に比べてそれぞれ 0.8 倍および 0.3 倍と、最も小さくなることを明らかにした。組織解析より、等軸 γ 材の急激な加速は粒界近傍での動的再結晶粒の早期形成とその粒内への発達に起因する。以上より、 α_2 相による粒界被覆は、粒界近傍での動的再結晶の形成を抑制し、その効果は、粒内のラメラ化よりも有効であることを示した。

第 6 章「結論」では、本研究にて得られた知見を総括し、TiAl 基鍛造および鋳造合金のクリープ強度の向上に向けた組織制御法を述べた。

6-2 クリープの高強度化に向けた組織設計指針

本論文では、TiAl 基合金においてこれまでクリープ強度を劣化させると考えられてきた粒界 β 相、および粒界 α_2 相はクリープ加速の開始を遅滞させ、かつ、その程度を抑制し、クリープ強化に効くことを示し、本合金における粒界析出強化の有効性を明らかにした。Fig. 6-1 に本研究にて使用した合金のひずみ 1 % から 10 % までのクリ

ープ加速の程度と加速を開始するひずみとの関係を示す。加速を開始するひずみが大きくなるほど加速の程度は減少する。このことは、第1章において提案した、クリープ加速が最小クリープ速度に到達するより前に生じており、遷移クリープ速度の減少の程度が低下する時点から加速が開始するという考えを支持するものであると考えられる。したがって、クリープの高強度化には、弱い組織の形成によって生じるクリープ加速を抑制することが重要であり、その手段として粒界析出強化は有効であると考えられる。

Fig. 6-2 に本研究で使用した合金の応力-ひずみ1%に到達するまでの時間の Larson-Miller Parameter 曲線を示す。ジェットエンジン用高温構造材料では、ひずみ1%に到達するまでの時間が求められる。今回クリープ試験に供した試料は、モデル合金でありながら既存の合金と同等かそれ以上の強度を示す。鍛造用モデル合金である Ti-43Al-4Nb-5V の LMP は、 α_2/γ ラメラ粒界を熱力学的に安定な β 相により被覆することにより、熱力学的に不安定な β 相により被覆した場合と比べて、高応力側で 600、低応力側で 300 増加する。一方で、ひずみ1%に到達する時間は、180 h から 380 h と、加速を開始する時間である 50 h から 100 h よりも長い。本合金におけるクリープ加速は、主にクリープ中の $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \beta + \gamma$ 相変態によって引き起こされるため、 α_2/γ ラメラ組織の安定化により、さらなるクリープ強度の向上が期待される。一方、鑄造用モデル合金である Ti-48Al-8Nb の LMP は、等軸 γ 組織において最も優れる。本試料においても、ひずみ1%に到達する時間は 1120 h と、加速を開始する時間である 40 h よりも著しく長い。そこで、加速をもたらす動的再結晶の粒界近傍での形成および粒内への進展を、粒界析出物によって抑制することができれば、クリープ強度の向上が期待される。

Fig. 6-3 に本研究で使用した合金の応力-破断時間の Larson-Miller Parameter 曲線を示す。破断時間においても、本研究において使用した試料はいずれも既存の合金と同等かそれ以上の強度を示す。鍛造用モデル合金である Ti-44Al-4Cr は、特に優れた破断強度を示す。このことから、安定な α_2/γ ラメラの粒界を熱力学的に安定な β 相により被覆することの有効性が見て取れる。鑄造用モデル合金である Ti-48Al-8Nb では、等軸 γ 材が最も優れたクリープ破断強度を示す。しかし、**Fig. 6-4** に示すように等軸 γ 組織とした Ti-50Al 合金のクリープ破断強度は、フルメラ組織とした Ti-48Al 合金に比べて、高応力側では優れるものの、低応力側では劣る。本合金においても同様の傾向があると仮定すると、フルメラ組織は、低応力では等軸 γ 組織より優れると予想される。また、ラメラ粒界を析出物により被覆することにより、高強度化が図れると推察される。

以下に、得られた知見を基に、TiAl 基合金のクリープ強度の向上に向けた組織設計指針を、鍛造材及び鋳造材に分けて提案する。

(A) 鍛造材

ひずみ 1% に到達するまでの強度および破断強度の向上には、安定な α_2/γ ラメラの粒界を熱力学的に安定な β 相により被覆することが効果的である。そこで、**Fig. 6-5** に示すように $\beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \beta+\alpha+\gamma \rightarrow \beta+\gamma \rightarrow \beta+\alpha_2+\gamma$ 相変態経路を有する合金を用い、 $\beta+\alpha$ 二相域で鍛造後、 α 単相としたのち、 $\beta+\gamma$ 二相域において時効し、 $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ セル状析出反応を利用し、セルサイズ以下の幅を有する β 相によりラメラ粒界を被覆する組織制御である。使用温度の平衡相が $\beta+\alpha+\gamma$ 三相であるため、 α_2/γ ラメラ組織が安定であり、クリープ中の相変態は著しく抑制されると考えられる。

(B) 鋳造材

α_2 相による等軸 γ 粒界の被覆は、クリープ加速を著しく抑制することを示した。一方で、 α_2 相により粒界を被覆した試料の遷移クリープ強度が低いのは、粒内に析出した α_2 相と γ の界面に存在する界面転位の存在に起因すると推察した。 α_2 相は、 $D0_{19}$ 構造であり、 $L1_0$ 構造の γ 相と整合性が高く、粒界のみに析出させる組織制御は難しいと考えられる。そこで、**Fig. 6-6** に示すように $\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ 相変態経路を有する合金を用い、等軸 γ 単相組織としたのちに、 $\gamma \rightarrow \beta$ 変態を利用し、粒界のみを β 相によって被覆する組織制御である。 β 相は bcc 構造を有するため、 α_2 相と比べて粒界に優先的に析出すると考えられる。粒界 β 相は、粒界近傍における動的再結晶の形成を抑制し、クリープひずみ 1% に到達するまでの時間を増加させると推察される。

クリープ破断強度の向上には、ラメラ組織化が有効である (**Fig. 6-3**)。このラメラ組織による粒ない強化に加えて、粒界を析出物によって被覆する粒界析出強化が適用できれば、さらなる高強度化が期待される。そこで、**Fig. 6-7** に示すように $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma$ 変態経路を有する合金を用い、一度 α_2/γ フルラメラ組織とした後に、 γ 単相域における熱処理により α 板を消失させ γ/γ フルラメラ組織にし、 $\alpha+\gamma$ 二相域での熱処理により、粒界に α 相を析出させる制御法である。使用温度である 1073 K における平衡相を $\alpha_2+\gamma$ とすることにより、粒内の組織安定性は高いと推察される。

参考文献

- [1] E. Schwaighofer, B. Rashkova, H. Clemens, A. Stark, S. Mayer, *Intermetallics*, 46 (2014), pp. 173-184.
- [2] M. Kasthuber, B. Rashkova, H. Clemens, S. Mayer, *Intermetallics*, 63, 7-8 (2007), pp. 19-26.
- [3] H. Saari, S. Bulmer, D. Y. Seo, P. Au, *ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea , and Air*, 5 (1998), pp. 71-79
- [4] G. B. Viswanathan, S. Kartikeyan, M. J. Mills, V. K. Vasudevan, *Materials Science and Engineering*, A319-321 (2001), pp. 833-837
- [5] G. E. Fuchs, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29 A (1998), pp. 27-36
- [6] 具明会, 東京工業大学博士論文 (1992)
- [7] 荒木克之, 東京工業大学修士論文 (1996)

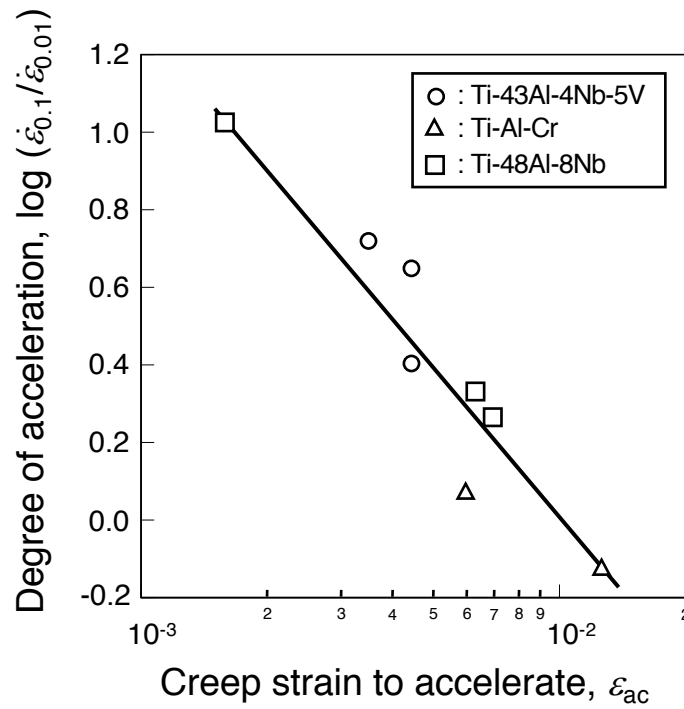


Fig. 6-1 Degree of acceleration from 1 % to 10 % creep strain with creep strain to accelerate of the studied alloy.

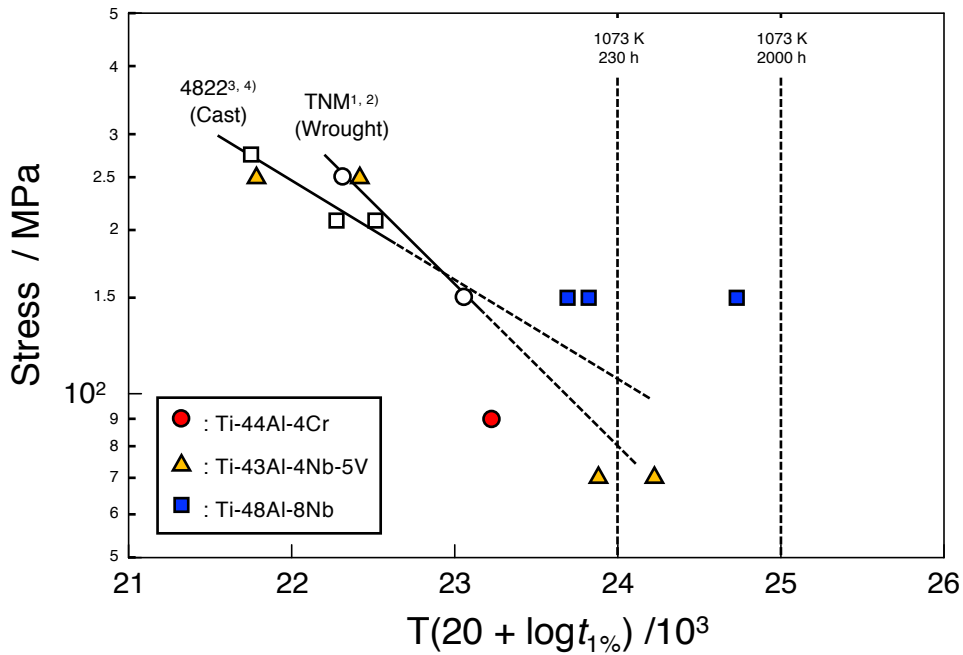


Fig. 6-2 Stress/Larson-Miller Plot (time to 1 % creep strain) of studied alloy together with commercial alloy[1-4].

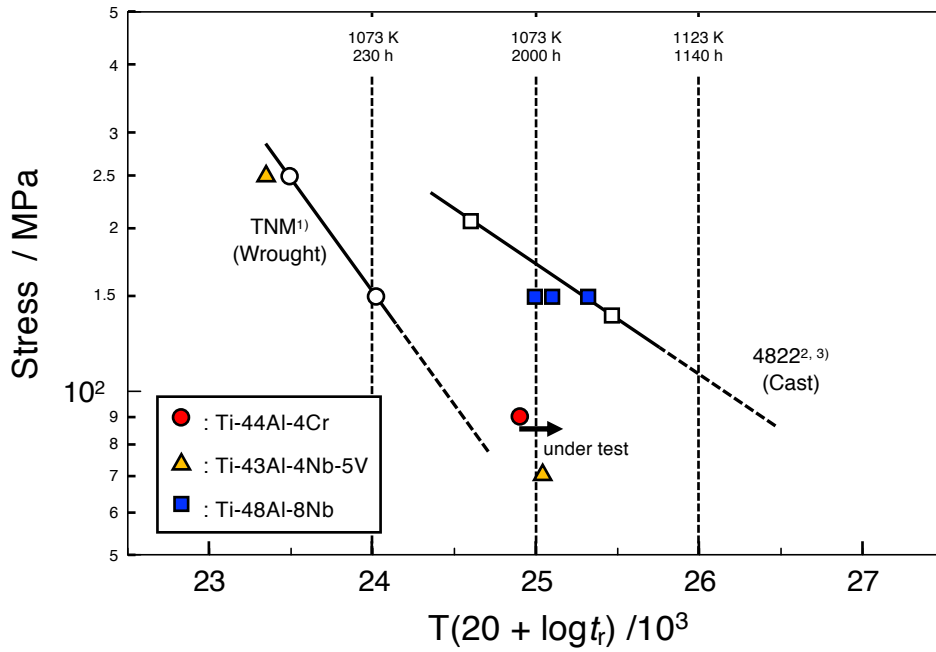


Fig. 6-3 Stress/Larson-Miller Plot (ruptured time) of studied alloy together with commercial alloy[2, 4, 5].

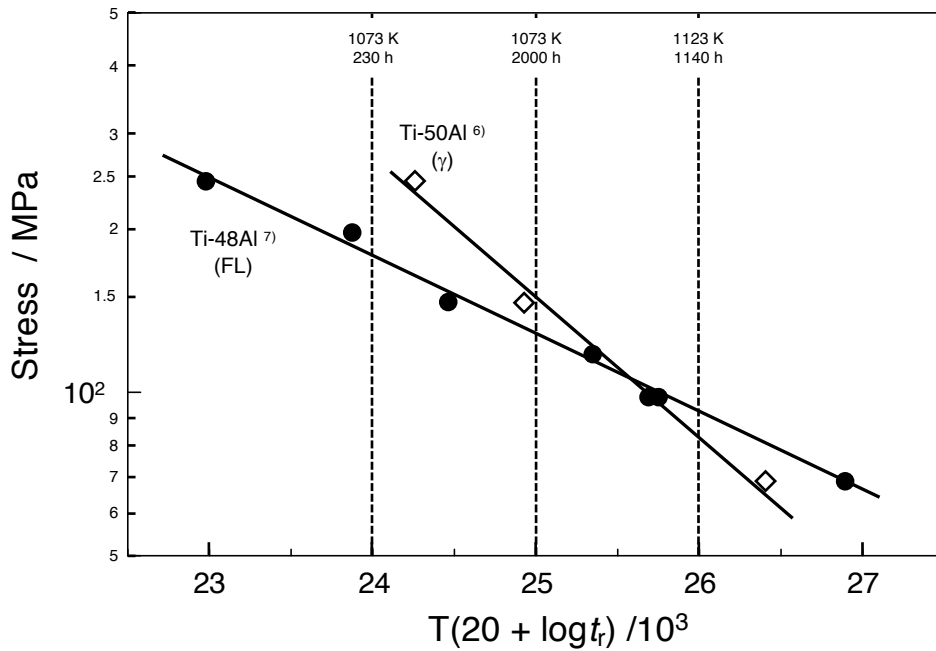


Fig. 6-4 Stress/Larson-Miller Plot (ruptured time) of fully lamellar Ti-48Al and equiaxed γ Ti-50Al[6, 7].

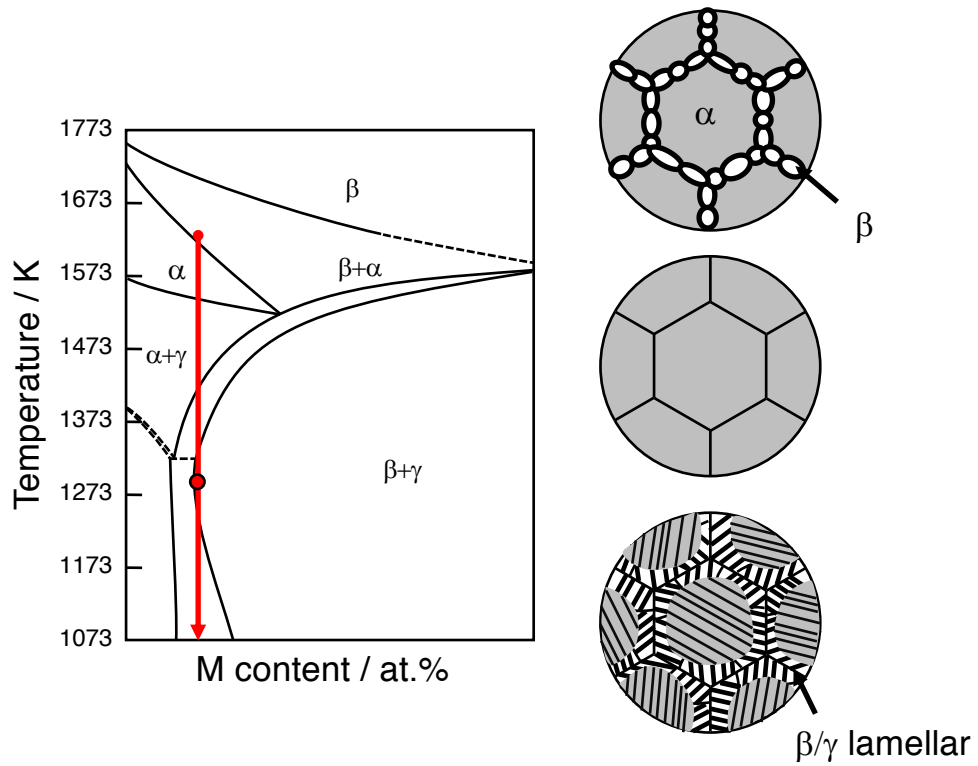


Fig. 6-5 Microstructure design proposal of wrought TiAl based alloy with superior 1 % creep strength and creep rupture strength.

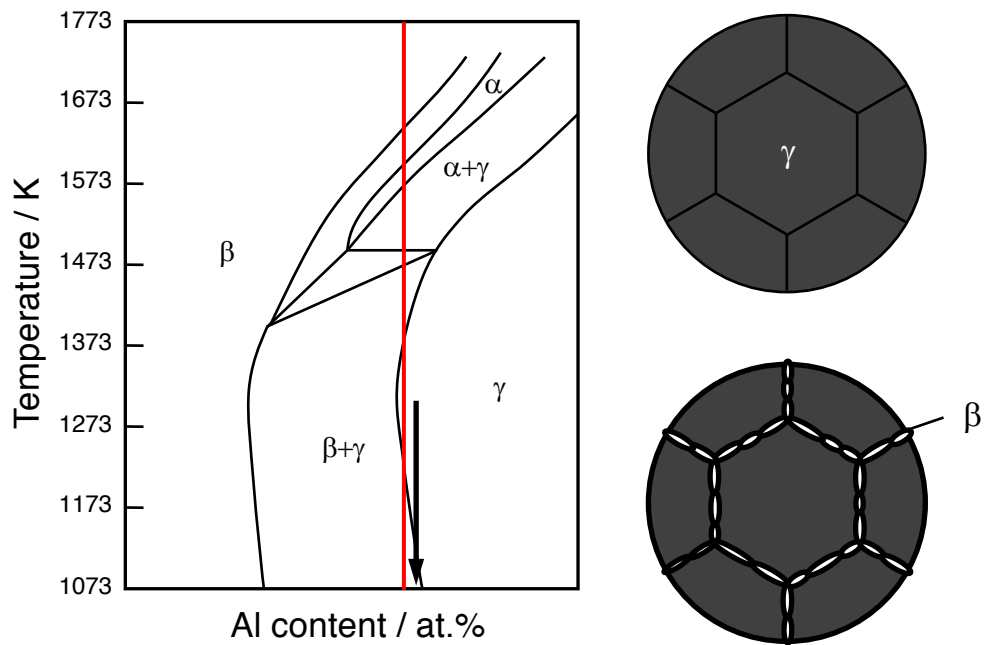


Fig. 6-6 Microstructure design proposal of cast TiAl based alloy with superior 1 % creep resistance.

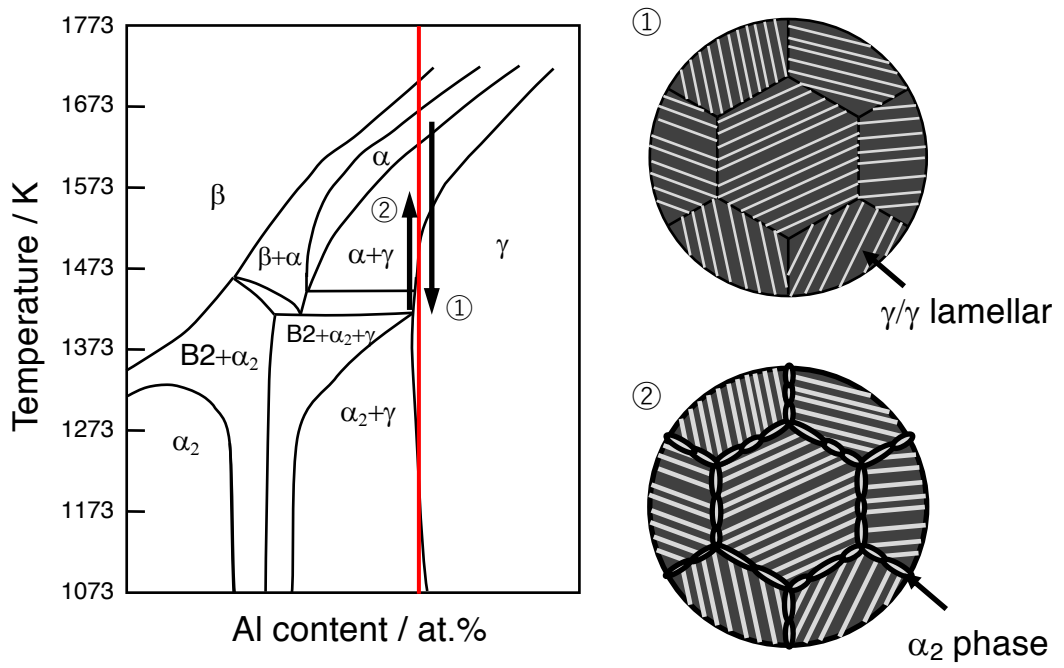


Fig. 6-7 Microstructure design proposal of cast TiAl based alloy with high creep resistance.

謝辞

竹山雅夫教授には、研究の進め方から論理的な物事の考え方まで、学位論文をまとめるに当たり熱心にご指導ご鞭撻を賜りましたことを深く感謝申し上げます。先生からいただいた数々の言葉は、私の至らない点を数多く気づかせてくださりました。先生の言葉を胸に刻み、今後の研究に精進して参りたいと存じます。

小林覚准教授には、貴重なご助言をくださり、また温かい言葉をかけてくださり深く感謝いたしております。研究を進める上で大変励みとなりました。

熊井真次教授、藤居俊之教授、村石信二准教授には、博士論文の審査に際して数々のご助言ならびにご指導を賜りましたことを感謝申し上げます。

北海道大学の林重成准教授には、先生が東工大に准教授として赴任されている間にご確なご助言をくださり感謝申し上げます。高温酸化という異なる視点からの意見は大変勉強になりました。中島広豊助教には、実験および研究を行う上で多くのことを指導いただき感謝しております。山形遼介特任助教には、研究についての議論をしてくださり感謝いたします。東北大学の井田俊太郎助教には、先生が東工大に博士課程の学生として在籍している間に、数々の指導をしてくださったことを感謝いたします。Loris Signori 工学博士には、研究に関するアドバイスをくださったことを感謝いたします。

村田健太氏、池村郁弥氏には、第4章および第5章の実験に際し多大な尽力をしてくださったことに感謝いたします。多賀三千代様には、数多くの叱咤激励の言葉をくださり感謝申し上げます。竹山・小林（覚）研究室の学生には、研究を行う上でお世話になりました。

最後に、私を育ててくださり、また応援してくださった家族に感謝いたします。