

TiAl 金属間化合物合金の 組織と機械的特性およびその部品応用

Microstructure and Mechanical Properties in TiAl Intermetallics Alloy and Their Application

藤 原 良 也* 徳 根 敏 生* 鹿 屋 出*
Yoshiya FUJIWARA Toshio TOKUNE Izuru KANOYA

要 旨

われわれは次世代軽量構造用材料であるTiAl合金の組織と機械的特性に着目し、合金成分と熱処理条件を検討した結果、強度と延性のバランスのとれた合金を開発した。

開発したTiAl合金は、TiAlとTi₃Alの二つの金属間化合物相から構成されている。これら規則相の体積率はそれぞれ、前者が延性に対して弱い正の相関を、後者が強度に対して強い正の相関を持つことが明らかになった。一方TiAl合金の特性と熱処理温度の関係を調べ、温度と強度には負の相関があり、伸びに対しては正の相関があることも明らかになった。

開発したTiAl合金を用いてピストンリングを試作し実機評価を行なった結果、リングの軽量化によってガスシール機能が向上し、リング挙動が悪化する限界回転数を2000rpm向上できた。

ABSTRACT

Extensive research is being carried out to develop new application for Titanium Aluminide (TiAl) intermetallics alloy. Great attention of the relationships is being paid to its microstructure and mechanical properties. Alloying elements and heat treatment conditions have been carefully considered. The result has been the development of alloys that has optimum balance between strength and ductility.

Developed TiAl alloy is mainly composed of two intermetallics phase which are Ti₃Al and TiAl. Phase of TiAl has weak positive correlation for ductility, and has strong negative correlation for strength. In other hand, it is clarified that correlation of heat treatment temperature and strength is negative, but elongation is positive.

Experimental piston ring were manufactured from the TiAl alloy and performed in a commercial automotive engine. The extremely lightweight piston ring has seal characteristics superior to those of ordinary piston rings. Additionally, they were found to maintain there gas seal capability up to engine speeds of 2,000 rpm.

1. まえがき

TiとAlが1:1の原子比(化学量論組成)で結びついたTiAl金属間化合物(以下単にTiAl)は、比重が鉄のほぼ半分(約3.9)と低いにもかかわらず縦弾性率が約170GPaと高く、耐熱強度限界もおおよそ800℃と優れており、既存の金属材料と比較して注目すべき特性を有している。そのために次世代の軽量耐熱構造材料として有望

視され国内外で盛んに研究されている¹⁾。

しかし今のところ実用化まで至った例はなく、部品適用を試みた報告がわずかにあるだけである^{2) 3)}。その原因の一つとして既存の金属材料と比較して製造コストが高いことが挙げられる。そこで我々はTiAl合金の製法としてコスト上有利と考える鑄造プロセスを選択し、それ

*和光基礎技術研究センター

を前提に合金組織と機械的特性について検討した。

合金の成分については、この材料の短所の一つである脆性を克服するために遷移金属元素であるバナジウム（以下V）とニオブ（以下Nb）を複合的に添加することを試みた結果、最初の目標としていた常温延び2%を達成できた。さらにボロン（以下B）の添加で合金組織の微細化効果も得られた。

Fig. 1にTi-Al二元系状態図⁴⁾を、Fig. 2に二つの規則相の結晶構造モデルを示す。一般に二元系TiAl合金の機械的特性を決めるのは主要構成元素であるAlとTiの原子比であるとされている。化学量論組成からわずかにTi量過剰側の γ 相と Ti_3Al 相（ α_2 相）との二相共存域で強度と延性が良いバランスを示すことが知られている⁵⁾⁶⁾。 γ 相は面心立方格子を基本とした $L1_0$ 規則構造であり、この結晶単位格子のa軸とc軸の長さの比 c/a の値が1に近いほど結晶が変形し易いとされている。TiAlの場合は $c/a=1.02$ と1に近いため、主としてこの γ 相が合金の延性を支配すると考えられる^{7)~9)}。一方の α_2 相は、稠密六方格子を基本とした $D0_{19}$ 規則構造で、 γ 相より結晶としての変形能は低く、主として強度を支配していると考えられている。したがってこれら二相の体積率が合金の機械的特性に大きく影響することになる。

本報ではこれら二相の体積率に着目し、それに最も影響の大きい合金中のAl量を変えたときの組織構成と機械的特性との関係について報告する。さらにその知見をも

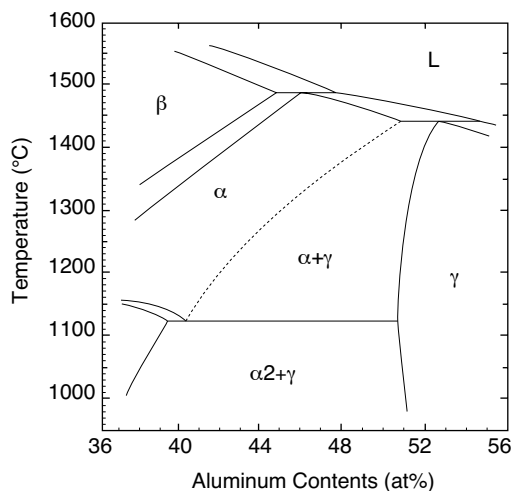


Fig. 1 Elevated Temperature Partial Phase Diagram of Ti-Al Binary System at Vicinity Gamma Region

とに開発したTiAl合金の特徴を生かし、ピストンリングへの適用を試みた結果についても報告する。

2. 実験方法

2. 1. TiAl 合金素材および試験片製造方法

合金原料には純度99.9wt%（以下単に%）スポンジチタン、純度99.99%Al、純度99%以上のAl-V合金、Al-Nb合金およびBを用いた。原料をインダクションスカル炉にて溶解した後、直径14mm、深さ150mmの円柱状のキャビティを同心円上に複数有する銅金型にて遠心鋳造した。

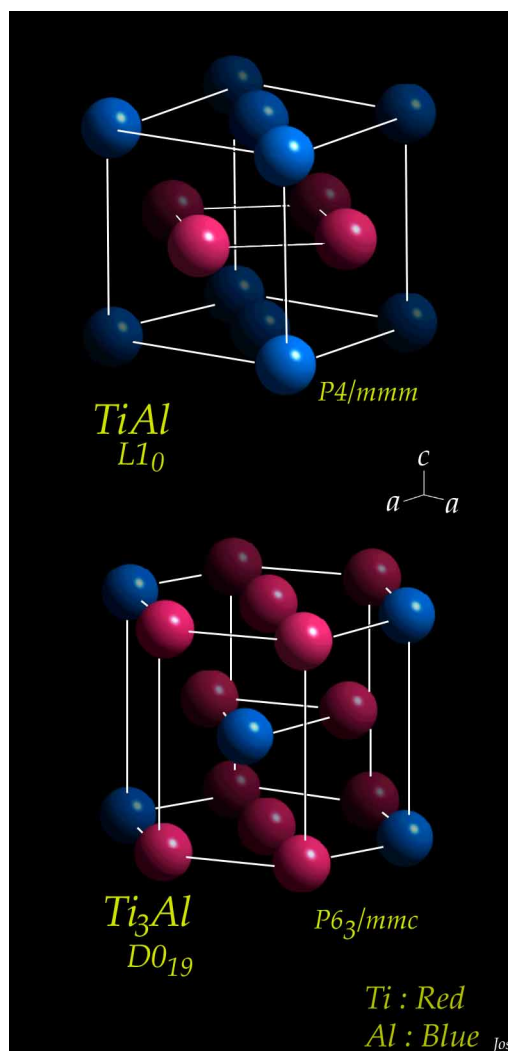


Fig. 2 Structure Models of TiAl($L1_0$) and Ti_3Al ($D0_{19}$) Intermetallic Compounds

供試合金の成分は Ti - X Al - 2V - 2Nb - 1.5B (Xは 44 ~ 48 原子%) の範囲である。鑄造インゴットの欠陥除去と組織制御を目的として、Ar ガス圧 196MPa および後述する温度と時間で熱間等方プレス (以下 HIP) 処理を実施した。

2. 2. 組織観察および解析

組織観察はインゴット断面を鏡面研磨した後、クロール液によりエッチングして光学顕微鏡 (Nikon 社製 EPIPHOT) を用いて行った。合金の相解析には、走査型電子顕微鏡 (JEOL 社製 JSM-330) による反射電子組成像 (BEI) を用い、相と析出物の同定には X 線回折装置 (XRD: MAC SCIENCE 社製 MXP18) を用いた。また α_2 相の体積率は BEI をもとに市販画像処理ソフトを用い計算した。

2. 3. 材料特性評価試験

合金の常温硬度はマイクロビッカース硬度計 (AKASHI 社製 MVK-E) を用い、荷重 2.94N で 10 秒間付加の条件で測定した。

引張試験片は ASTM-E8 規格に準拠し、平行部直径 ϕ 6.35mm、標点間距離 25.4mm の試験片を、HIP 処理材よ

り旋盤加工により作製した。表面仕上げは、旋盤目を除去する目的で軸方向にエメリ紙 #600 番を用いて研磨した。

引張試験は材料試験機 (MTS 社製 System810) を用いて上記規格に従って大気中、室温で実施した。ひずみ速度は試験片が破断するまで伸び計による制御で 3×10^{-3} / min. 一定とし、最大引張強度 (UTS)、0.2% 耐力 (YS)、および応力ひずみ線図から弾性ひずみ分を除外した伸び (EI) を求めた。

3. 結果と考察

3. 1. 開発合金の組織形態

Fig. 1 をもとに α_2 相の高温不規則相 α 相と、 γ 相の二相共存域で実施した HIP 処理後の平均結晶粒径は、鑄造合金としては微細な約 $20 \mu\text{m}$ が得られた。これは金型鑄造による急冷効果と B 添加による微細化効果とによるものである。その代表的な組織写真と組織形態のモデルを Fig. 3 に示す。この組織は Duplex と呼ばれ、 α_2 と γ 相が交互に層状になった Lamellar 組織からなる結晶粒と γ 等軸粒とから構成されている。Lamellar 組織は、高温の α 単相領域からの冷却中に、 α 粒内に γ 相が整合的に板状析出して発現することが明らかになっている¹⁰⁾。この組織は破壊靱性と耐熱性に優れるため、等軸組織中に適量分布した Duplex 組織が特性のバランスをとる上で好ましいとされている¹¹⁾。

Fig. 4 には合金の BEI 写真を示す。写真中の白地が α_2 相、黒地は γ 相であり、粒状もしくは針状に見えるのは TiB 化合物であることが Fig. 5 の XRD の回折チャートから同定される。この TiB は、合金溶解中に B が溶湯の Ti

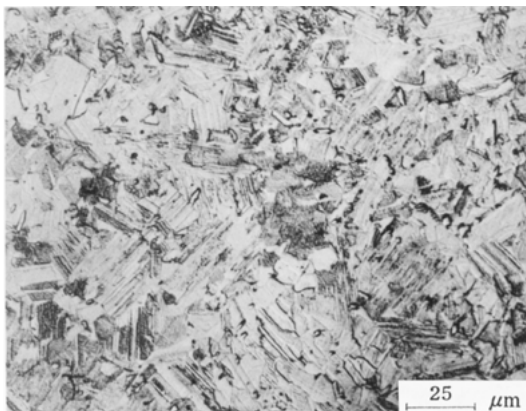


Fig. 3 Microstructure of Developed TiAl Intermetallics Alloy and Duplex Model

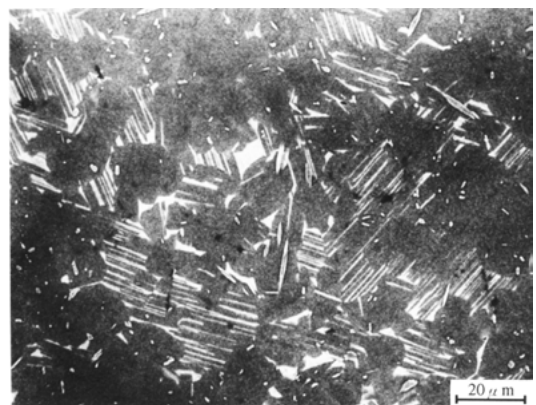


Fig. 4 Backscattering Electron Image of Developed TiAl Intermetallics Alloy

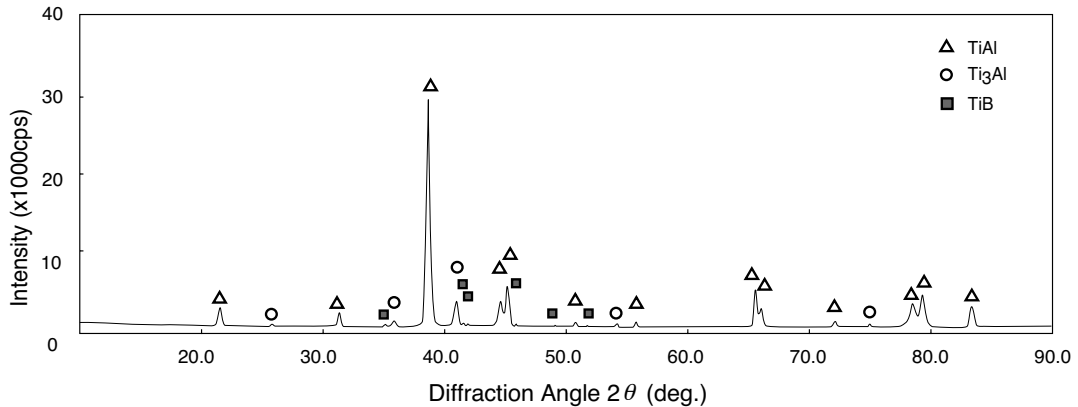


Fig. 5 Typical Diffraction Pattern of Developed TiAl Intermetallics Alloy

と反応して in-situ 析出したものとする。XRD チャートにそのほかのピークは観察されないことから、添加した V と Nb は合金中に固溶しているとする。ピーク角度 (2θ) から求めた面間隔 d を用いて計算した γ 相の軸比は、 $c/a=1.01$ であった。これは前述の二元系 TiAl の値よりさらに 1 に近くなっており、固溶した V と Nb による効果と考える。

3. 2. HIP 温度と組織および機械的特性

HIP 温度が組織と機械的特性におよぼす影響を調べるために、Ti-44Al-2V-2Nb-1.5B (以下 Ti-4422B) 合金を用いて、1200℃で 8 時間、1250℃で 4 時間、1300℃で 3.5 時間 (圧力はすべて 196MPa) の三条件で HIP 処理を行った試料の引張試験を実施した。

強度および伸びと処理温度の関係を Fig. 6 に示す。また Fig. 7 に処理温度 1200℃と 1250℃の合金組織の BEI を示す。Fig. 6 から処理温度の上昇と共に強度が低下することがわかる。処理後の炉冷による冷却速度は十分に遅く、構成相の比率に大きな影響は与えないと考えられる

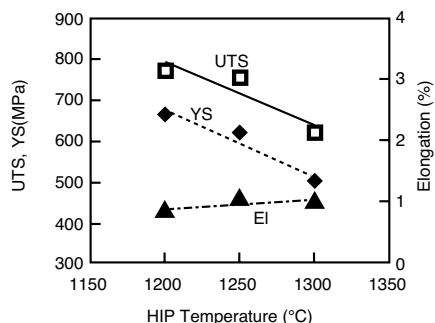


Fig. 6 Relation between Tensile Mechanical Properties and HIP Temperature

ため、この強度低下は組織写真に見られる平均結晶粒径の粗大化と α_2 等軸結晶粒の凝集による粗大化が原因と考える。したがって強度上好ましい組織は結晶粒が微細でマトリクス中に α_2 相が微細に分散している Duplex である。

一方、伸びに着目すると HIP 処理温度の影響は、強度特性とは反対の傾向が認められ、これは温度が高いほど Duplex 中の Lamellar 組織の割合が増加するためと考え

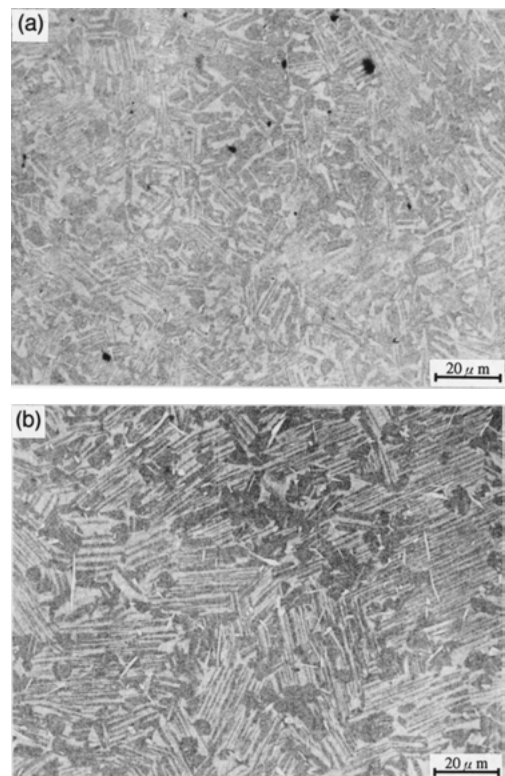


Fig. 7 Backscattering Electron Image of Ti-4422B at 1200℃ (a), and 1250℃ (b) HIPPED

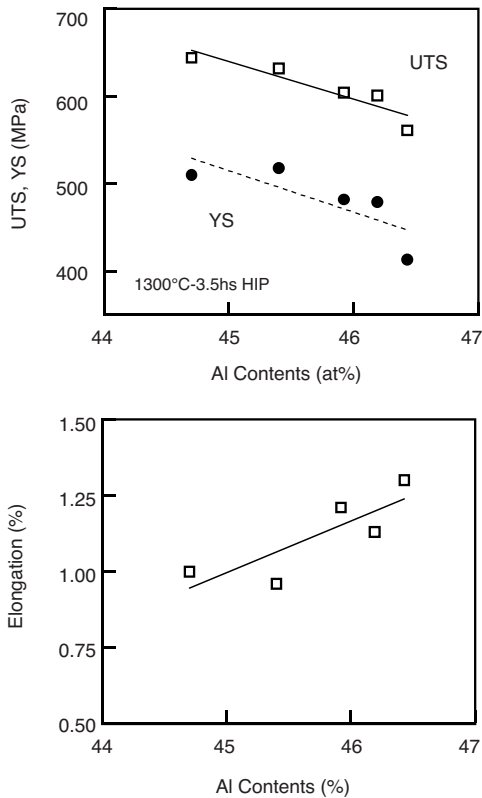


Fig. 8 Mechanical Properties and Aluminum Contents of Ti-xAl-2V-2Nb-1.5B

る。したがって伸びについても γ 相の割合だけでなく、Duplex 中の Lamellar 組織の存在割合も支配因子であると考えられる。しかし α 単相領域に近づくほどの高温処理は、逆に Lamellar 組織の割合が増え過ぎ、粒径も粗大化するため強度と伸びが共に低下する。すなわち伸びに関しては、単に Lamellar 組織の比率が高ければ良いということではなく、その割合とサイズには適正值が存在する。熱処理条件の最適化による TiAl 合金の強度と延性を両立させることは困難であるが、処理条件は可能な限り α_2 と γ の二相体積率がほぼ等しい温度で実施することが好ましく、それによって強度と伸びのバランスした TiAl 合金が得られる。

3. 3. 合金を構成する Al 量と機械的特性の関係

部品応用に重要な機械加工性を保証するためには最低限の伸びが必要である。比較的伸びの大きかった 1300°C で 3.5 時間の HIP 条件で、強度および伸びと Al 量の関係

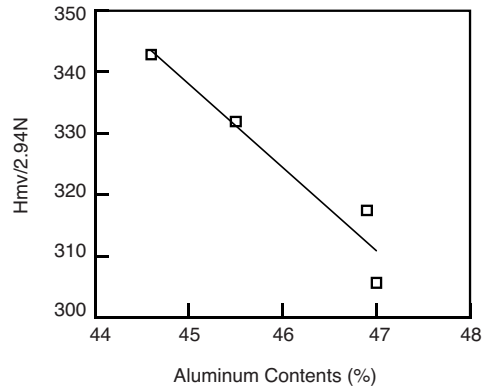


Fig. 9 Hardness and Aluminum Contents of TiAl Intermetallics Alloy at 1200°C-4hours HIPPED

を調べた結果を Fig. 8 に示す。強度特性は、Al 量と強い負の直線関係を有する。TiAl 合金の Al 量と α_2 量にはトレードオフの関係があることから、 α_2 相体積率と強度との間には、強い正の相関があることになる。一方伸びは、逆に Al 量とは弱い正の相関がある。Al 量の増加は γ 相の増加と同義であるため、結果として伸びは γ 相の体積率と正の相関を有すると考える。したがって、TiAl 合金を部品へ適用するためには、個々の部品の必要な強度特性を確保できる Al 量を選択した後、加工に耐えうる伸びを確保する HIP 処理条件を組み合わせることが好ましい。

3. 4. 合金の強度と硬度の関係

通常の金属材料の場合、硬度から簡易的に強度が推定できる点は部品適用に際して有用である。そこで TiAl 合金でもこれが可能かどうかを検討した。Al 量を変化させた種々の合金組織をすべて Duplex に保つために HIP 条件を 1200°C で 4 時間に固定して処理した後、熱処理として Fig. 1 をもとに Al 量に応じ、 α と γ の構成比率がほぼ等しくなる温度で 3 時間保持した後、さらに規則不規則変態点以下の 900°C で 8 時間時効処理を施した。こうして得たインゴットの硬度と引張強度の関係を整理すると式 (1) が導かれる。

$$Hv \approx 3.58\sigma_b - 600 \cdots \cdots (1)$$

ここで Hv: ビッカース硬度

σ_b : 引張強度 (MPa)

すなわち開発した TiAl 合金は、通常の金属材料と同様に硬度による強度の簡易的な推定が可能である。また Fig.

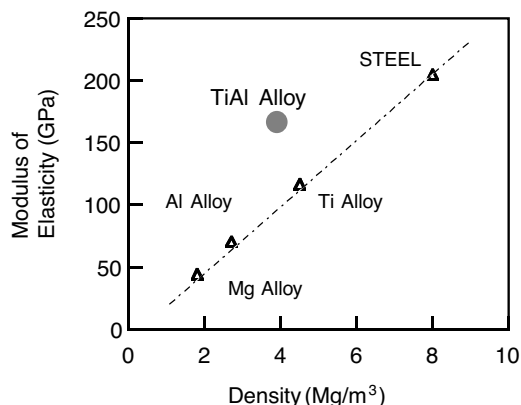


Fig. 10 Modulus of Elasticity and Density of Various Metallic Materials

9に示すようにビッカース硬度とAl量との間にも明瞭な直線性があり、その関係は式(2)で表される。

$$H_v \approx -13.6Al_{at\%} + 950 \cdots (2)$$

すなわち開発TiAl合金の硬度は、構成するAl量によってあらかじめ推定することができる。さらに式(1)と式(2)を整理すると強度がAl量によって式(3)のように推定可能となる。

$$\sigma_b \approx -47.6Al_{at\%} + 2800 \cdots (3)$$

3. 5. 部品応用

3. 5. 1. 実機評価仕様

TiAl合金の部品応用の試みはほとんどが耐熱性に着目したものであるが、我々は別な見方としてTiAl合金の密度と縦弾性率に着目した。Fig. 10にTiAl合金の縦弾性率と密度の関係を既存の金属材料と比較したものを示す。図からTiAl合金は、既存の金属材料の線上から外れた比剛性(弾性率/密度)の高い材料であることがわかる。この高い比剛性を生かせる部品としてピストンリング(以下リング)を選択し、その性能・耐久性をエンジンのベンチ試験により評価した。

リングを試作した合金は、要求特性を考慮して組織を調整した合金である。エンジンは、排気量1800cc、DOHC-VTEC仕様で、100PS/Lの高出力をもち、ピストン速度が23m/sec.以上に達するため、リングへの負荷が非常に高いエンジンである。

性能評価は、「回転数-負荷-ブローバイガス量」の関係を測定してリングフラッタによるブローバイガス量の変化を調べた。さらにレッドゾーン入口回転数で100時

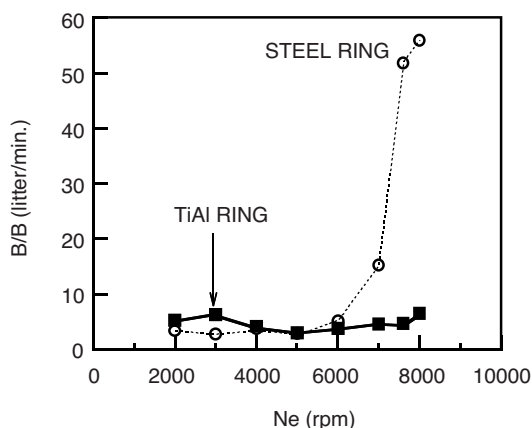


Fig. 11 Comparison of B/B Gas Flow with TiAl Intermetallics Alloy and Production Top Ring at Pb=-500

間連続で運転し、周辺部品を含めた耐久性も評価した。なお、TiAl合金はトップリングのみに適用し、他のリングは量産品を流用した。トップリングの軽量化率は、量産仕様のスチール製リングに対して約40%である。

3. 5. 2. 実機評価結果

Fig. 11に極低ブースト域(Pb=-500mmHg:大気圧を0とした場合のゲージ圧)でのブローバイ特性を量産リングの結果と比較示す。この領域では慣性重量の影響がリング挙動に大きく現れ、リングが重い慣性に負けてフラッターリングを生じ、結果としてガスシール機能が低下する。比較試験したスチール製の量産リングでは、ブローバイガス量は約6000rpmを境に増加した(ただし通常この領域で運転することはないため、特に問題にはならない)。それに対しTiAlリングの場合のブローバイガス量は高回転域まで安定して低く、フラッターリング限界回転数にして約2000rpmの向上が見られた。これは明らかにリング軽量化の効果によるものと考えられる。

また100時間の耐久試験後もリング摩耗などの問題はなく、ピストン、シリンダなどの周辺部品への影響も量産リングと同様であり、TiAlピストンリングの耐久性は適用上問題がない。

4. まとめ

TiAl合金の組織形態およびその機械的特性について検討した結果、強度と延性のバランスした鑄造TiAl合金を開発し、以下のような結論を得た。

- (1) 開発した合金の組織は、 γ と α_2 の二つの金属間化合物で構成されるマトリクス中に、In-situ 析出した TiB 粒子が分散した Duplex である。合金の延性が向上したのは V および Nb のマトリクスへの固溶により γ 相の c/a が二立方晶により近づいたことによるものとする。
- (2) 強度は合金中の α_2 相の体積率とその分散形態に強く依存し、伸びは γ 相の体積率と Lamellar 組織の割合に依存する。また熱処理温度と強度および伸びの間にも同様にトレードオフの関係がある。したがって部品の要求特性により両者が適正なバランスを示す合金成分と組織を決定することが重要である。
- (3) 従来の金属材料と同様に、開発した TiAl 合金の強度はマトリクスの硬度からほぼ推定でき、熱処理条件が同一であれば最終的には Al 量から合金の強度を推定することができる。
- (4) 開発した TiAl 合金を用いてピストンリングを試作し、実機エンジンによる性能および耐久評価を実施した。その結果、リング軽量化によるフラッターリング限界回転数の向上と量産リングと同等の耐久性が実証された。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、試験片素材の溶解鑄造に協力いただいた、(株)三菱マテリアル総合研究所およびピストンリングの試作に協力いただいた、(株)リケンの皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T.M.F Ronald: Advanced Materials to Fly High NASP, Adv. Mater. & Proc., 135 (1989) 39
- 2) M. J. Blackburn and M. P. Smith: AFWAL Technical Report No.AFWAL-TR-82-4086, 1992
- 3) H. A. Lipsitt: Titanium Aluminides - Future Turbine Materials, Advanced High-Temperature Alloys (Metals Park, OH: ASM, 1986), pp.157-164
- 4) C. McCullough et.al.: The High Temperature α Field in Titanium-Aluminum Phase Diagram, Scripta Met., 22 (1988), pp.1131-1136
- 5) Y-W. Kim: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 213 (1991), p.711
- 6) M. Takeyama, T. Hirano and G. Frommeyer: Z. Metallkd., 81 (1990) 802
- 7) E. S. Bumps, H. D. Kessler and M. Hansen: Trans. AIME, 194(1952), pp. 609-614
- 8) P. Dvwez and J. L. Taylor: JOM (January 1952), pp.70
- 9) S. C. Huang, E. L. Hall and M. F. X. Gigliotti: Rapidly Solidified Binary TiAl Alloys, High Temperature Ordered intermetallic Alloys II (Pittsburgh, PA:MRS, 1987), p. 481
- 10) M. J. Blackburn: Some Aspects of Phase Transformations in Titanium Alloys, The Science, Technology and Application of Titanium, (Oxford: Pergamon Press, 1970), pp.633-643
- 11) S. C. Huang and D. S. Shih: Microstructure-Property Correlation In TiAl-Base Alloys, Microstructure/Property Relationship in Titanium Aluminides and Alloys, 1991, p.105

■ 著 者 ■



藤原 良也



徳根 敏生



鹿屋 出