The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Ti-Al系金属間化合物の力学特性に関する研究
Author(s)	中野, 貴由
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110215
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Ti－Al系金属間化合物の力学特性に関する研究

1995年

中野 貴由

Ti－Al系金属間化合物の力学特性に関する研究

1995年

中野 貴由

目　　次

第一章　序　　論 ---------- 1
§１－１　『なぜ、一部のTiAl系化合物は強度が高く、変形できるのか？』 ---------- 1
§１－２　「brittle」＋「brittle」⇒『ductile』？ ---------- 3
§１－３　金属間化合物と『脆さ』 ---------- 4
§１－４　Ti-Al系金属間化合物 ---------- 5
§１－５　各章の構成 ---------- 8
参考文献 ---------- 9

第二章　TiAl-PST結晶の組織制御とその力学特性 ---------- 11
§２－１　緒言 ---------- 11
§２－２　実験方法 ---------- 12
§２－３　実験結果 ---------- 13
２－３－１　二相（$\gamma+\alpha_2$）層状組織の形成過程と組織制御 ---------- 13
２－３－２　TiAl-PST結晶の変形挙動に及ぼす結晶方位依存性 ---------- 19
２－３－３　TiAl-PST結晶の変形挙動に及ぼす微細層状組織の影響 ---------- 25
§２－４　考察 ---------- 28
２－４－１　TiAl-PST結晶作成のための条件について ---------- 28
２－４－２　塑性異方性とα_2相の役割について ---------- 29
２－４－３　複合則の適用について ---------- 33
２－４－４　Hall-Petchの法則の適用について ---------- 35
§２－５　結言 ---------- 39
参考文献 ---------- 39

第三章　TiAl-PST結晶の熱的安定性と高温変形挙動 ---------- 41
§３－１　緒言 ---------- 41
§３－２　実験方法 ---------- 41
§３－３　実験結果 ---------- 41
３－３－１　層状組織の熱的安定性 ---------- 41
３－３－２　変形応力の温度依存性とその異方性 ---------- 43
§３－４　考察 ---------- 46
３－４－１　高温変形におけるα_2相の役割と異常強化現象について ---------- 46
３－４－２　高温変形挙動における層界面及びドメイン境界の役割について ---------- 47
§３－５　結言 ---------- 49
参考文献 ---------- 50

第四章　Ti_3Al単結晶の塑性異方性とその変形モード ---------- 51
§４－１　緒言 ---------- 51
§４－２　実験方法 ---------- 52
§４－３　実験結果 ---------- 52
４－３－１　Ti_3Al単結晶における変形挙動の結晶方位ならびにAl濃度依存性 ---------- 52
４－３－２　Ti_3Al単結晶における変形応力の温度依存性とそのAl濃度依存性 ---------- 57
４－３－３　Ti_3Alの力学特性に及ぼすβ相安定化元素(Nb、V、Mo)添加の効果 ---------- 60
４－３－４　Ti_3Al単結晶の変形挙動に及ぼす不規則化ならびに規則化熱処理の効果 ---------- 64
４－３－５　Ti_3Al単結晶の規則－不規則変態近傍での高温変形挙動 ---------- 68
§４－４　考察 ---------- 74
４－４－１　Ti_3Alの塑性異方性と面欠陥について ---------- 74
４－４－２　錘面すべり系活動時の異常強化機構について ---------- 76
４－４－３　柱面転位の転位芯の拡張とCRSSの異方性について ---------- 77
４－４－４　APDの形成とドメインハードニングについて ---------- 79
４－４－５　規則-不規則変態近傍での柱面すべりにおける異常強化現象について ---------- 80
４－４－６　Ti_3Alの塑性異方性の改善について ---------- 82
§４－５　結言 ---------- 84
参考文献 ---------- 85

第五章　TiAl単相単結晶の変形挙動と異常強化現象 ---------- 87
§５－１　緒言 ---------- 87
§５－２　実験方法 ---------- 88
§５－３　実験結果 ---------- 88
５－３－１　$L1_0$型構造中に形成されるAl_5Ti_3型超格子規則構造 ---------- 88
５－３－２　TiAl単相単結晶の変形挙動のAl濃度依存性と変形微細組織 ---------- 90
５－３－３　高温変形挙動とその異方性 ---------- 97
§５－４　考察 ---------- 100
５－４－１　Al_5Ti_3型構造内での転位構造と面欠陥エネルギーについて ---------- 100
５－４－２　TiAl単相単結晶における異常強化機構について ---------- 103
５－４－３　正方晶ベース$L1_0$型構造を持つ多結晶体での均一変形を行うためのvon Misesの条件について ---------- 105
５－４－４　TiAl(γ)相の変形能の改善について ---------- 107
§５－５　結言 ---------- 108
参考文献 ---------- 109

第六章　第三元素添加によるTiAl-PST結晶の変形特性改善 ---------- 111
§６－１　緒言 ---------- 111
§６－２　実験方法 ---------- 111
§６－３　実験結果 ---------- 112
６－３－１　Nb添加による塑性異方性の制御 ---------- 112
６－３－２　B添加による変形能改善と水素脆化の抑制 ---------- 116
§６－４　考察 ---------- 119
６－４－１　TiAl-PST結晶の塑性異方性に対するNb添加の効果について ---------- 119
６－４－２　層界面におけるB添加効果について ---------- 121
６－４－３　B添加による水素脆化の抑制について ---------- 123
§６－５　結言 ---------- 123
参考文献 ---------- 124

第七章　塑性異方性を利用した低温加工法 ---------- 125
§７－１　緒言 ---------- 125
§７－２　実験方法 ---------- 125
§７－３　実験結果 ---------- 126
７－３－１　TiAl-PST結晶における圧延特性と微小亀裂形成 ---------- 126
７－３－２　Ti_3Al単結晶の変形モードと圧延挙動 ---------- 127
７－３－３　圧延変形組織の熱処理、回復挙動 ---------- 137
§７－４　考察 ---------- 139
７－４－１　TiAl-PST結晶の低温加工性について ---------- 139
７－４－２　Ti_3Al単結晶での圧下率の増加にともなう結晶回転について ---------- 140
７－４－３　せん断ひずみによる圧延加工性の評価について ---------- 142
７－４－４　Ti_3Al単結晶における加工、熱処理による圧延特性の改善について ---------- 143
§７－５　結言 ---------- 144
参考文献 ---------- 145

第八章　TiAl-PST結晶およびTi_3Al単結晶の破壊挙動とその異方性 ---------- 147
§８－１　緒言 ---------- 147
§８－２　実験方法 ---------- 147
§８－３　実験結果 ---------- 149
８－３－１　TiAl-PST結晶の破壊挙動とα_2相の役割 ---------- 149
８－３－２　Ti_3Al単結晶の破壊挙動とその異方性 ---------- 153
§８－４　考察 ---------- 158
８－４－１　TiAl-PST結晶における亀裂形成・伝播機構について ---------- 158
８－４－２　Ti_3Al相内での亀裂進展面について ---------- 160
§８－５　結言 ---------- 161
参考文献 ---------- 162

第九章　総括 ---------- 165
◇　本研究に関する投稿論文 ---------- 168
◇　謝辞 ---------- 170

第一章　序論

§１－１　『なぜ、一部のTiAl系化合物は強度が高く、変形できるのか？』

『なぜ、一部のTiAl系化合物は強度が高く、変形できるのか？』

この二律背反する特性を理解し、その特性改善策を模索することが、本研究の主題である。そして、この重要かつ困難な課題が耐熱性金属間化合物、とりわけTi-Al系金属間化合物の基礎研究と開発に携わる世界の多くの研究者にとって最大の関心事であり、この課題の理解ならびに克服なくしては、新軽量耐熱材料としてのTiAlの実用化は望むことができない。

さて、Ti-Al系金属間化合物は、他の化合物と同様にほとんどの組成領域で、塑性変形を示すことなく容易に破壊する。しかし、化学量論組成から数％Ti側の二相共存の狭い組成領域に限っては塑性変形が可能となり、著しく加工性が改善され、さらに高強度を示す[(1)~(4)]。

『なぜ、このような特定の組成領域においてのみ、強度が高く、変形が可能なのであろうか？』

この疑問に答え、その解決策を見い出すことが金属間化合物を新たな耐熱構造材の主役として世に送り出すための、材料研究者に課せられたいわば使命とも言える。

遠く金属間化合物の歴史を顧みれば、金属間化合物はその”脆さ”故に「材料中に存在すること自体有害な物質である」として嫌われていた。しかし、1979年の東北大学の和泉、青木らによるボロン少量添加によるNi_3Alの粒界破壊の抑制と著しい加工性の改善は、これまでの常識を打ち破り、一変して金属間化合物を新耐熱構造材の有力候補として、その地位を揺らぎないものとした[(5)~(8)]。さらに、近年の輸送機器の高速化とエネルギーの効率利用は、必然的に高強度、良好な耐熱、耐酸化性とともに軽量化を材料に求めるようになった。このような状況下にあって優れた可能性を秘めるTi-Al系金属間化合物の発見は、非常に重要かつ魅力的なものであった。そして、『なぜ、強度が高く、変形できるのか？』の命題を解くことがTi-Al系金属間化合物を実用化に導くための必要不可欠な命題となったのである。

思えば、私がこの命題に出会ったのは、学部4回生の頃、今からおよそ6年前にさかのぼる。当時、多種に渡る金属間化合物のうちTi-Al系、Ni-Al系およびSi系材料にターゲットを絞り、その力学物性に関する最先端の研究を紹介した「第2編耐熱構造材料に関する調査報告書」と題したレポートが金属系材料研究開発センターより出版されていた[(9)]。その中の1枚の図面としてFig.1-1に示すような、応力－ひずみ曲線が示されていたのである。

この図は、様々な組成を持つTi-Al系多結晶鋳造材を室温で引張試験し、系統的にそのデータを整理したものである[(10)]。この中で、化学量論組成のTiAlより僅かにTi側に偏倚したTi-47.2at.%Al、Ti-49.1at.%Alの組成では、高い降伏強度を示すとともに明らかに塑性変形が認められる。さらに、この図はFig.1-2に示したTi-Al系状態図と対比させることで、興味深い事実を与える[(11)]。著しく常温延性が改善される領域は、状態図上では、二相共存領域であり、比較的単純なfctを基本格子とする$L1_0$型構造のTiAl(γ)相の母相に加え、hcpを基本格子とする$D0_{19}$型構造のTi_3Al(α_2)相が10～20vol.%程度含まれている[(11)]。一方、そ

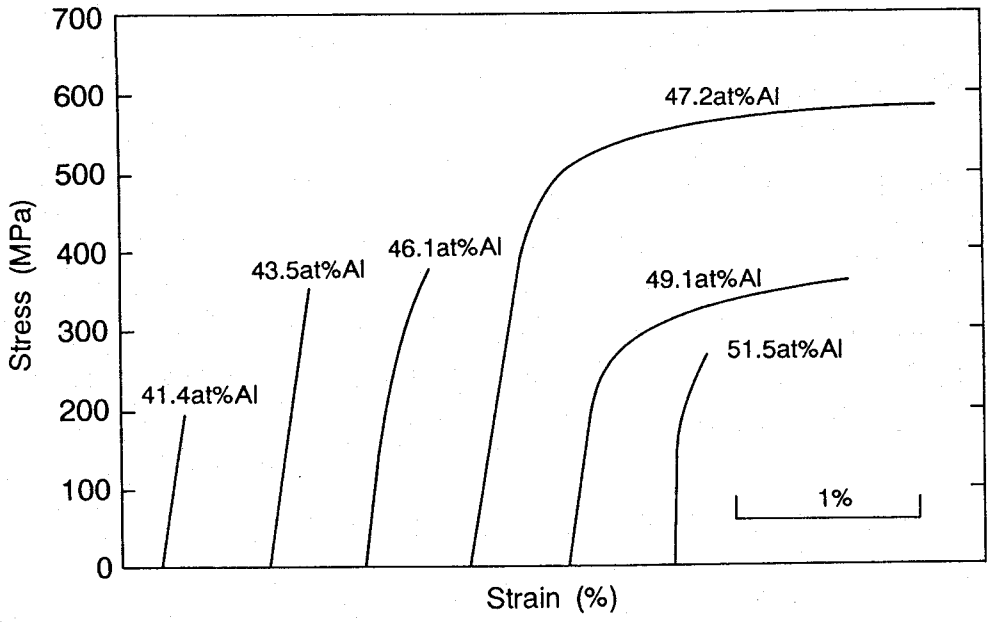


Fig.1-1 Effect of Al concentration on stress-strain curves of Ti-Al alloys deformed at room temperature.

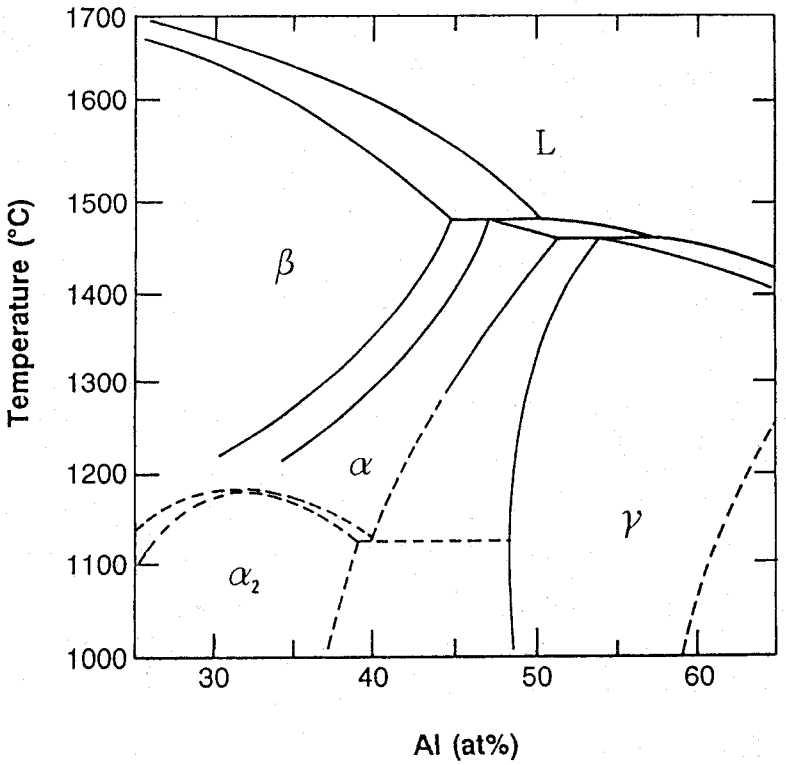


Fig.1-2 Phase diagram of Ti-Al binary system.

れ以外の組成での二相域や、TiAl(γ)相、Ti_3Al(α_2)相の単相域内では、ほとんど塑性変形を示さない。すなわち、『脆いTiAl(γ)相』と『脆いTi_3Al(α_2)相』を組み合わせることで『変形でき、しかも高強度なTi-rich TiAl』が得られるという、複合材料の常識では考えられない何とも不可思議な関係が成り立っているわけである。この『なぞ』を解くことが本研究の主題であり、長期にわたる系統的な研究によって限りなく『解』に近いものが得られたものと確信している。以下、そのアプローチの詳細について述べる。

§1－2　「brittle」＋「brittle」⇒『ductile』?

従来、「脆性相」と「脆性相」を組み合わせることで『高強度延性材料』が得られるとすれば、その原因は常に組織学的因子に求める。なぜならば、金属間化合物のみならず、一般の金属材料全般に渡ってそうであるように、材料の力学特性とミクロ・マクロ組織との間には密接な関係があるためである。Fig.1-3に示すように、Ti-Al系化合物も例外ではなく、一部の変形能が改善される組成領域では、鋳造時に発達した層状組織が認められる[(2)~(4),(10)]。したがって、本研究の命題を説くための1つの重要な鍵がγ相とα_2相からなる微細層状組織にあることは疑う余地がなく、この形態学的見地からの研究は不可欠である。しかし、このような形態学と塑性との関わり合いだけでは、脆い二相の合体による変形能改善効果を十分に説明することはできない。したがって、その構成相自体が本当に脆いか否かも含めて、その塑性挙動を知る必要がある。

また、層状組織の形成には両者の結晶構造が深く関わっている。特に、構成相のうちのα_2相は、結晶学的対称性が低く、その結果生ずる力学特性には異方性や特異性の発現が予想される。したがって、Ti-Al系金属間化合物の力学特性の解明にはイクストリンシック(extrinsic)な立場である組織学因子に加えて、構成相中での転位構造ならびにその運動挙動といったイントリンシック(intrinsic)な立場からの研究が不可欠である。後者の立場としては、結晶学的因子に加えて、さらに、化学量論組成からのずれや第三元素添加の有無といった構成組成の問題、さらには非化学量論組成における構造欠陥のタイプといった

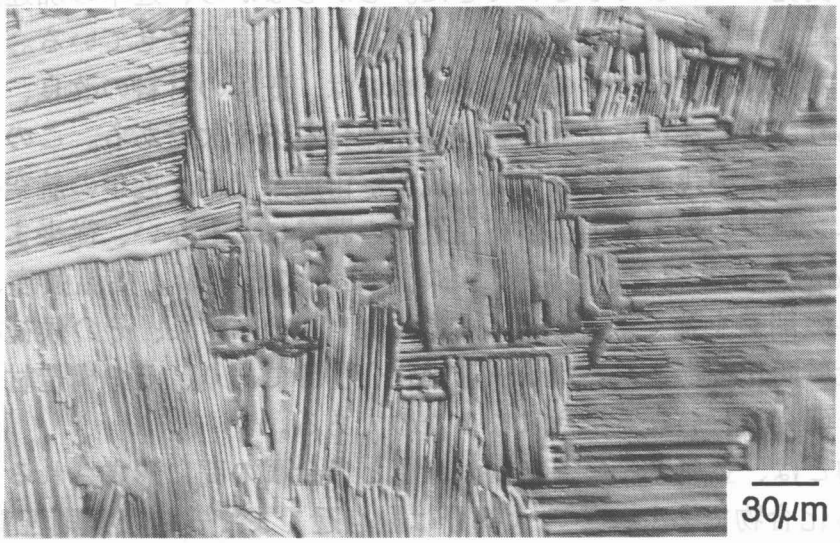


Fig.1-3 Typical lamellar structure in as-cast Ti-rich TiAl alloy.

内的因子の寄与があげられる。なぜならば、金属間化合物では異種原子が各格子位置に規則配列するため、その力学特性は内的因子に対し非常に敏感であるためである。

本研究は、以上述べてきた「組織学的因子」、「結晶学的因子」、「内的因子」の三本柱を軸に転位論的立場から『なぜ、強度が高く、変形できるのか？』、『なぜ、脆性相が靭性を生み出すのか？』という命題への解を明らかにすることを目的とした。しかしながら、本命題解明への最大の障壁は、層状組織の効果と構成相自体の塑性異方性を分離して測定できない点にあった。これまで、多結晶材を用いて数多くの研究がなされてきたが[(1)~(4),(12)]、このような障害により命題に対する明瞭な解答は得られなかった。そこで、本研究では、γ相とα_2相からなる層状組織について、光学式浮遊帯域溶融法（以下、Floating Zone Methodを略してFZ法と呼ぶ。）を用いて、層状組織を一方向に制御することにより、その力学特性について組織学的因子と構成相自体の特性を知るための系統的な研究を可能とした。さらに、層状構造を構成するγ(TiAl)相ならびにα_2(Ti_3Al)相の層状組織内での個々の役割を明らかにするために、それぞれの単相単結晶を作製し、イントリンシックな立場からの力学特性へのアプローチを試みた。

さらに、学会・産業界でのTi-Al系金属間化合物に対する開発目標の1つが「さらなる常温延性の改善」であることを考慮し、Ti-Al系化合物における「脆性」および「延性」の原因追求への一連の研究の中で、結晶学的異方性を利用した低温加工の可能性も併せて探った。

§１－３　金属間化合物と『脆さ』

金属間化合物を研究するにあたっては、材料の中で金属間化合物が特に注目されるに至った背景とともに、全産業における材料の歴史的位置付けを再認識する必要がある。なぜならば、今も昔も、材料はあらゆる分野における科学技術や産業の基盤をなすものであり、新しい材料の出現なくしては飛躍的な技術の進展は望めないためである。実際、日本の高度成長における科学技術の進展を支えて来たのは材料工学であり、鉄、銅、アルミニウムといった金属からプラスチック、セラミックスに至るまで、多種多様の時代のニーズを満足させる材料の開発がこれまでなされてきた。しかしながら、近年の加速度的な科学技術の発達は、材料に対する特性要求をますます厳しく、高度化させている。その結果、更なる技術の進歩、ならびに材料工学の躍進のためには、既存の材料の改良、プロセスの改善では不十分であり、新たな視点からの新材料の開発が不可欠である。このような状況下にあって、ハイテク産業の代表種ともいえる航空宇宙産業では、近年の航空機の高速度化、ガスタービンエンジンの効率向上、宇宙往還機の開発にともない、従来までのTi基、Al基合金、Ni基、Co基、Fe基超合金等に変わる材料として、軽量、高温強度、耐環境性を備えた新しい材料の開発を強く求めるようになった[(9)]。その結果、その候補材として急浮上してきたのが金属間化合物と言われる一連の化合物群であり、その構造材としての実用化に対し精力的な研究が行われるようになったのである。

金属間化合物とは、金属と金属、または金属と半金属の間に形成される二種類以上の構成元素からなる化合物であり、その大部分は融点近くまで安定な規則配置をとる[(13),(14)]。これは異種原子同士の強い結合力に起因するものであり、高温安定性、高強度とともに優

れた耐食性を示す。しかし一方では、その強固な異種原子間の結合力を支える自由電子分布の局在化により、低温でのすべり変形が困難であり、応力集中にともなうクラック伝播が容易であるという『脆さ』を欠点として持っている。この『脆さ』の克服が、金属間化合物を研究・開発するにあたっての共通の課題であり、実用化に向けて避けては通れない問題となっている。

この金属間化合物における『脆さ』を定義し、計測・評価するには幾通りかの考え方や方法があるが、一部で行われている高速度での衝撃波破壊試験を除いて、研究室レベルでは引張試験、圧縮試験、そして静的・動的破壊試験によることが多い。引張または圧縮試験を例にとると、通常一定のクロスヘッドスピードにより試片の両端より荷重を連続的に負荷する間、材料は弾性変形、塑性変形、微小亀裂発生、主亀裂進展を経て破断に至る。この際、『脆さ』は、降伏後の塑性変形開始点（厳密には、多量の転位が生成・増殖を始めるマクロイールドポイント）から、破断に到るまでの全行程のひずみ量により評価される。したがって、『脆さ』と一口にいっても、その評価は種々の要素を重ね合わせた結果であり、各変形段階において様々な原因が考えられる。

第1の塑性領域における『脆さ』の原因としては、転位源の不足・増殖の困難さと転位運動の困難さがあげられる。前者としては、（1）金属間化合物特有の性質である大きいバーガースベクトルに起因する自己エネルギーの高さから、転位の生成と増殖そのものが困難である、（2）特有の面欠陥を含む転位対としての運動が余儀なくされるため、交差すべりが困難である、(3) 不均一変形による大きい活動すべり面間隔に起因して転位の形成サイトが少ない、(4) 不純物原子との強い結合力により転位が固着される、等が考えられる。

一方、後者の転位運動が困難となる原因としては、(1) 長い変位ベクトルによりパイアレス応力が高い、(2) 規則構造に由来する強い結晶異方性を反映して、非平面的で複雑な転位芯構造を持つことがあげられる。

さらに、たとえ転位の増殖や運動が可能であったとしても、低対称性に起因した独立したすべり系の不足、さらには、粒界や界面での応力集中による微小亀裂の発生は脆化に対する深刻な問題となる。したがって、この微小亀裂の主亀裂への発展、そしてその伝播過程も材料の『脆さ』を決定する重要な要素である。

以上のように、金属間化合物を構造材として実用化するためには、新耐熱材料として注目されるようになった背景を理解した上で、本来的に持つ優れた特性を生かしつつ、それに付随して生じた欠点である『脆さ』を克服していく必要がある。そのためには、塑性変形から破壊に至るまでの諸過程を段階的に分類し、さらにミクロ・マクロ両面からとらえることで、金属間化合物の『脆さ』の本質を理解し、改善することが不可欠である。

§1－4　Ｔｉ－Ａｌ系金属間化合物

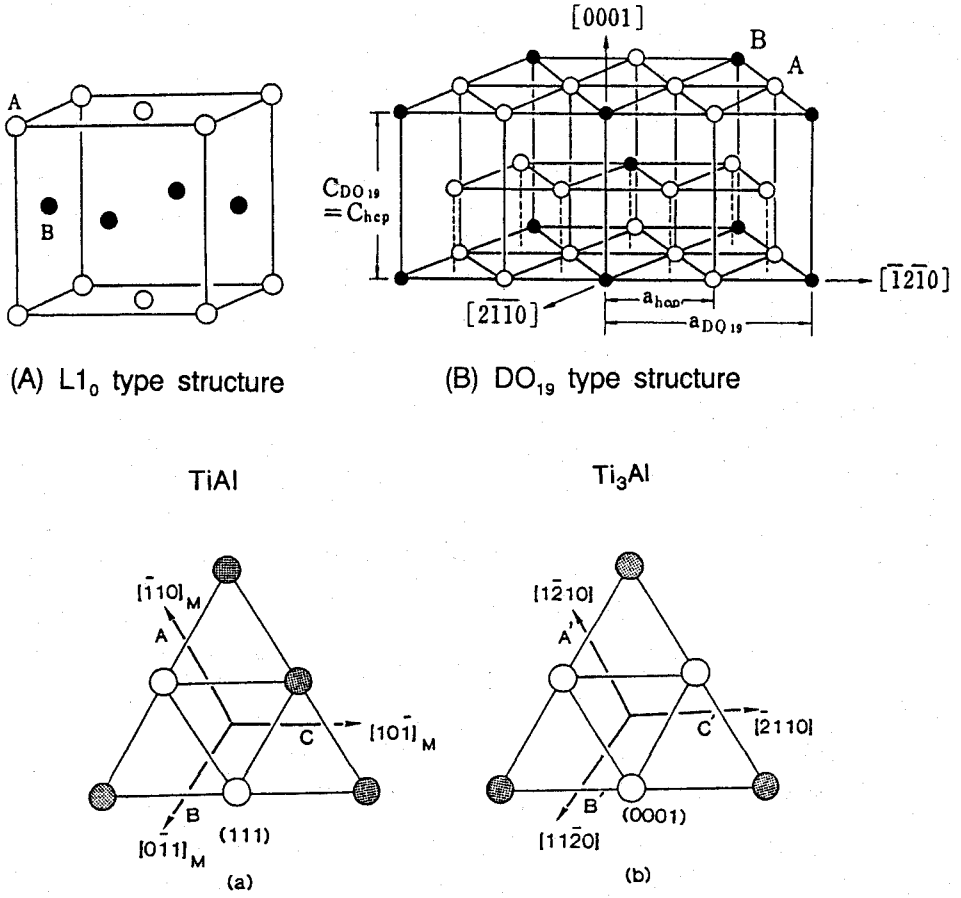
金属間化合物の中でもTi-Al系化合物は、軽量で耐酸化性に優れる上、1-1節、1-2節でも述べたように、TiAl化学量論組成より数%Ti側のTi-rich　TiAl組成では、高い強度とともに、比較的良好な加工性を示すため、軽量耐熱材料として大変注目されている[(1)~(4),(15)~(21)]。このTi-rich TiAl組成では、鋳造状態において特異な発達した層状組織が形成される。

したがって、この組織の形成過程ならびに変形挙動との相関を明らかにし、さらに制御していくことが、Ti-Al系金属間化合物の実用化にとっては近道と言える。

層状組織はTiAl(γ)相と少量のTi_3Al(α_2)相から構成される。結晶学的には、Fig.1-4(A)、(B)に示すようにTiAl(γ)相はfctをベースとする$L1_0$型構造であり、[001]方向に対しTiとAlが交互に積層している。その格子定数はa=0.400nm、c=0.408nmであり、c/a=1.02となるため、原子を区別しない限り、ほぼfcc格子とみなすことができる。一方のTi_3Al(α_2)相は六方晶を基本格子とする$D0_{19}$型構造を持ち、その格子定数はa=0.567nm、c=0.462nmであり、剛体球モデルで考える理想的な六方稠密格子に比べc/aは僅かに小さい。

さらに、Fig.1-4(C)に示すように、$L1_0$型構造の(111)面と$D0_{19}$型構造の(0001)面は互いに類似した原子配列を持ち、その原子間隔は以下の関係を満足する。

$$\left|a_\gamma <1\bar{1}0>_\gamma\right| \approx \left|\frac{a_{\alpha_2}}{3} <11\bar{2}0>_{\alpha_2}\right| \qquad (1-1)$$



(A) $L1_0$ type structure

(B) DO_{19} type structure

(C) Atomic arrangement and orientation relationship between $L1_0$ $D0_{19}$ structures.

(a) (111) in TiAl with $L1_0$ structure

(b) (0001) in Ti_3Al with DO_{19} structure.

Fig.1-4 Crystal structures and atomic arrangement of TiAl ($L1_0$ structure) and Ti_3Al ($D0_{19}$ structure) alloys.

その結果、凝固過程における層状組織の形成は、α_2相の不規則相であるα相からγ相が両結晶の整合関係を保ちつつ、板状に析出することにより生じる。この際、γ相板は粒界で優先的に核生成され、粒内に向かって成長する[22]。さらに、γ相板の成長は、部分転位がα母相内の(0001)原子面を2枚毎に掃くことによって進行するため、界面移動型の成長形態をとらない[22]。

一方、状態図におけるα/γ相境界は温度の低下とともに急速にTi-rich側へとシフトするため、α相の大部分はγ相に固相変態し、最終的には1125℃の共析温度において不規則α相は規則α_2相に変態する。その結果、γ相とα_2相の間には、次式で示されるBlackburnの方位関係が成立する[23]~[25]。

$$\{111\}_\gamma // (0001)_{\alpha_2} \qquad (1-2)$$

$$<1\bar{1}0>_\gamma // <11\bar{2}0>_{\alpha_2} \qquad (1-3)$$

その時、Fig.1-4(C)に示すようにα_2相の(0001)における、$<11\bar{2}0>$方向に沿った三方向の充填は等価であるが、γ相の(111)上での$<1\bar{1}0>$方向への充填は等価ではないため、Fig.1-5に示したように同一γ層内には極端な格子ひずみが生じないように、三つの約120°のローテーション関係を持つドメイン（A、B、C）が形成され、以下の方位関係を満足する。

$$[1\bar{1}0]_\gamma(A) // [11\bar{2}0]_{\alpha_2} \qquad (1-4)$$

$$[\bar{1}01]_\gamma(B) // [11\bar{2}0]_{\alpha_2} \qquad (1-5)$$

$$[01\bar{1}]_\gamma(C) // [11\bar{2}0]_{\alpha_2} \qquad (1-6)$$

さらに、α相に対するγ相の積層方向から、$(111)<11\bar{2}>$の双晶関係を持つドメインが形成されるため、結果的には以下に示すような合計6種類のドメインが形成されることになる。

(i) A⇗⇗A　(ii) A⇗⇗B　(iii) A⇗⇗C

(iv) A⇗⇘A　(v) A⇗⇘B　(vi) A⇗⇘C　(1－7)

ここで、⇗⇗は平行を、⇗⇘は反平行の重ね合わせを表す。したがって、γ相内には、(i)で表されるⅠタイプ、(ii)、(iii)で表されるⅡタイプ、(iv)で表されるⅢタイプ、(v)、(vi)で表されるⅣタイプの合計4種類のドメイン境界が存在することになる[14],[17]。Ⅰタイプは積層欠陥を挟むか、さもなければ境界を持たず、Ⅱタイプは層界面に平行な(111)面に対し120°の回転関係を持つローテーション境界であり、原子の積層にのみ注目した場合には境界とはならない。一方、Ⅲタイプの境界は、$(111)a/6<11\bar{2}]$部分転位を一原子面毎に導入した場合に生じる変形双晶界面と同じタイプであり、隣り合うドメイン同志は互いに完全双晶の関係を持つ。さらに、Ⅳタイプは、原子の積層にのみ注目するとⅢタイプと同様に双晶関係を持つが、Ti、Al各原子を区別した場合には、(111)まわりに60°または300°の回転関係を持ち、余分なAPBエネルギーを有することから擬双晶境界（Pseudo-twin boundary）と呼ばれる。

発達した層状組織を示すTi-rich TiAlの力学特性は上記の特殊な結晶学的方位関係を持つα_2/γ、γ/γ層境界やドメイン境界での転位の堆積、通過挙動と密接な関係があるものと思われる。例えば、Ⅰ、Ⅱタイプのローテーション境界に比べ、Ⅲ、Ⅳタイプの双晶境界は、転位運動の抵抗としては、より有効であることが予想される。そこで、第二章よ

り、まずその結晶学的な特異性を持つ層状組織に注目し、その形成過程や力学特性との相関について明らかにする。

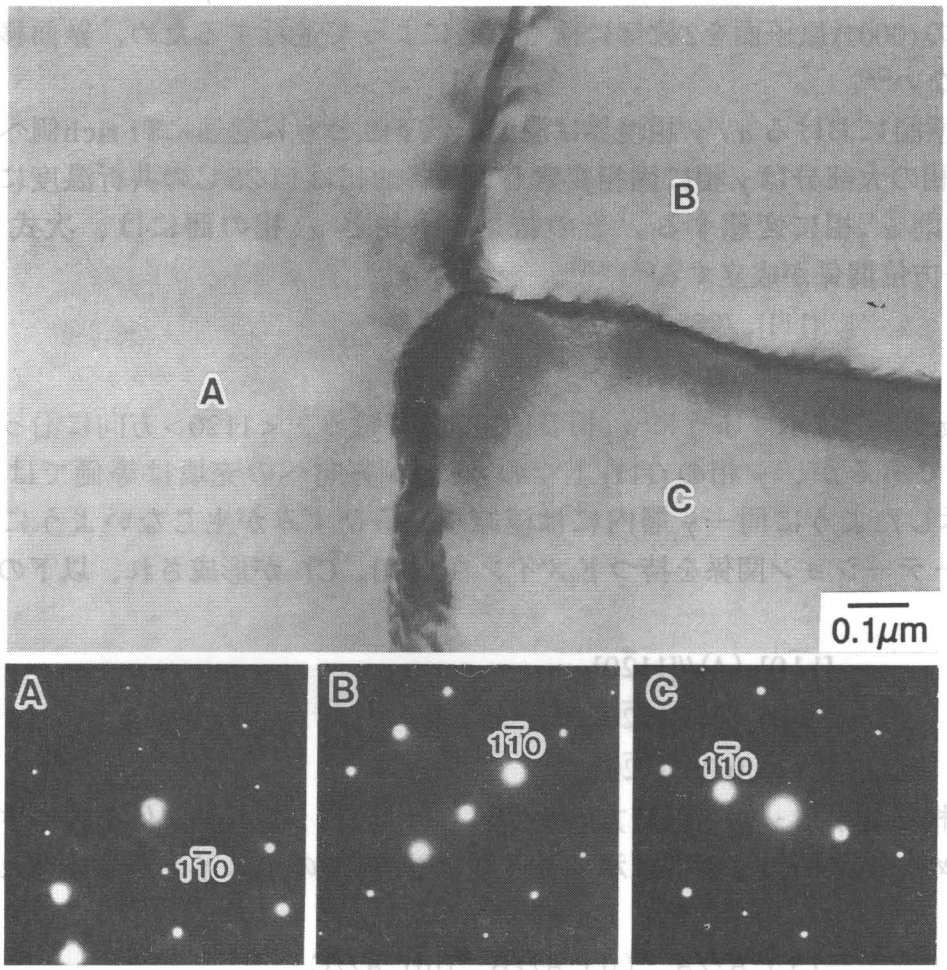


Fig.1-5 γ domain boundaries and their orientation relationship.

§1－5　各章の構成

本研究は、Ti-Al系金属間化合物のうちTiAl化学量論組成より数%Ti側の($\gamma+\alpha_2$)二相組成において、降伏強度が高く、常温延性が著しく向上することに注目し、その原因を究明するとともに、TiAl系化合物を開発するのための基礎的知見を得るため、その力学特性に関する系統的な研究を行った。その際、組織ならびに結晶の異方性を考慮して、二相組織については層状組織を一方向に制御した結晶を用いることで変形挙動への支配因子を明らかにするとともに、層状組織を構成するα_2相、γ相を単結晶として取り出し、その変形モードを調べることで、各相の層状組織中での力学的役割について明らかにすることを目的とした。本論文は、その成果をまとめたものであり、以下の九章から構成される。

第一章は序論であり、本研究の背景及び目的について述べた。

第二章では、FZ法によりTiAl化合物の層状組織を一方向に制御した結晶（以下、Polysynthetically twinned TiAl結晶を略してTiAl-PST結晶と呼ぶ [26]）を作製するとともに、合金のAl含有量と結晶成長速度を変化した際のTiAl-PST結晶の組織形態を調べることで、その組織制御の可能性について検討した。さらに、この結晶を用いて、層状組織、

ならびにα_2相の力学特性に及ぼす役割について結晶学的見地からの検討を行った。

第三章では、層状TiAlを耐熱材料として開発するために不可欠な情報である高温での変形挙動について、構成相であるα_2相ならびにγ相の変形モードに注目し、検討を行った。

第四章では、TiAl-PST結晶の中でその体積率は僅かであるものの、その変形を支配しているα_2(Ti_3Al)相の塑性挙動を理解するため、各種組成のTi_3Al単結晶を作製し、変形モードの結晶方位依存性、Al濃度依存性、および変形温度依存性を調べるとともに、これらの塑性挙動に対するβ相安定化添加元素ならびに規則度の影響について検討を行った。

第五章では、層状組織の主たる構成相であるγ (TiAl)相の変形モードがAl濃度に強く依存することに注目し、γ単相単結晶を用いてその原因究明を図るとともに、高温度域で見られる異常強化現象のメカニズムについて検討を行った。

第六章では、前章までに得られた知見をもとに、層状TiAlの変形能改善を目的とし、TiAl-PST結晶の変形挙動に及ぼす第三添加元素(Nb、B)の影響について検討を行った。

第七章では、層状組織ならびにα_2(Ti_3Al)相が持つ塑性異方性を積極的に利用することで、Ti-Al系金属間化合物での低温加工法について検討を行った。

第八章では、層状TiAlの変形能を決定する重要な因子である主亀裂伝播過程について、TiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶の静的破壊試験を行い、明らかにした。

第九章では、本研究で得られた諸結果を総括し、TiAl系金属間化合物開発への提言をまとめた。

◇　参考文献

(1) J. B. McAndrew and H. D. Kessler: J. Met., 8 (1956) 1348.

(2) D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt: Metall. Trans. A, 5 (1974) 1373.

(3) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: Metall. Trans. A, 6 (1975) 1991.

(4) S. M. Sastry and H. A. Lipsitt: Metall. Trans. A, 8 (1977) 299.

(5) K. Aoki and O. Izumi: J. Jpn. Inst. Metals, 43 (1979) 1190.

(6) A. I. Taub, S. C. Huang and K. M. Chang: Metall. Trans. A, 15 (1984) 399.

(7) A. I. Taub, S. C. Huang and K. M. Chang: in C. C. Koch et al. (ed.), High Temperature Ordered Intermetallic Alloy I, MRS. Sympo., 39 (1985) 221.

(8) C. T. Liu, C. L. White and J. Horton: Acta Metall. Mater., 33 (1985) 213.

(9) 財団法人　金属系材料研究開発センター　金属間化合物部会、第2編耐熱構造材料に関する調査報告書、(1990) 1.

(10) 磯部晋　飯久保知人　野田俊治、チタニウム・ジルコニウム、37 (1989) 67.

(11) J. J. Valencia, C Mcllough, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Metall. Mater., 37 (1989) 2518.

(12) S. C. Huang and E. L. Hall: Metall. Trans. A, 22 (1991) 427.

(13) 山口正治　馬越佑吉、金属間化合物、日刊工業新聞社、(1981) 1.

(14) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: Prog. Mater. Sci., 34 (1990) 1.

(15) Y. W. Kim: JOM, 41 (1989) 24.

(16) Y. W. Kim: JOM, 43 (1991) 40.

(17) 山口正治　乾晴行　呉明勲、日本金属学会会報、30 (1991) 43.

(18) M. Yamaguchi: ISIJ Inter., 31 (1991) 1127.

(19) Y. W. Kim: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 403.

(20) M. Yamaguchi and H. Inui: Structural Intermetallics, TMS., Warrendale, PA, (1993) 127.

(21) Y. W. Kim: JOM, 46 (1994) 30.

(22) 山邊容子　菊池寛、日本金属学会会報、30 (1991) 37.

(23) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U. S. Patent, Oct. 13 (1981), No. 4294615.

(24) Y. S. Yang and S. K. Wu: Scripta Metall., 25 (1991) 255.

(25) H. Inui, M. H. Oh, A. Nakamura and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 66 (1992) 539.

(26) T. Fujiwara, A. Nakamura, H. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 66 (1990) 557.

第二章　TiAl-PST結晶の組織制御とその力学特性

§２－１　緒言

Ti-Al系金属間化合物の実用化に対する最大の課題は、構造材料として不可欠な要素である高強度を保ちつつ、低温加工性を改善するという、相反する特性を同時に引き出すことにある。層状組織よりなるTi-rich TiAlは鋳造状態でさえも、降伏強度が高く、1～2%もの塑性変形が可能である[(1)~(4)]。したがって、層状組織ならびにそれを構成する微細組織ならびにその制御が、Ti-Al系化合物の変形能改善への鍵を握っていることは間違いない。

Ti-richTiAlが層状組織を形成することは、既に1970年に、Blackburnらによって報告されている[(5)]。1974年にはSchechtmanらにより、多結晶材におけるその変形挙動が報告され、それ以来これまでに、数多くの研究がなされてきた[(1)~(13)]。しかしながら、多結晶を用いた研究では、（1）各々の結晶粒での層状組織配向が不規則である、（2）層状組織を構成する微細組織が鋳造状態や熱処理に対し敏感である、（3）鋳造状態での結晶粒度が大きい、といった制約があり、層状組織の果たす変形ならびに力学特性への本質的な役割は必ずしも明らかにはならなかった。

しかしながら、1990年、山口らのグループは、FZ法を用いて結晶を一方向にゆっくりと育成することにより、層状組織を同一方向に制御した結晶（TiAl-PST結晶）を作製し、Fig.2-1に示すように、その塑性挙動が層界面と荷重軸のなす角度(ϕ)に強く依存することを明らかにした[(14),(15)]。

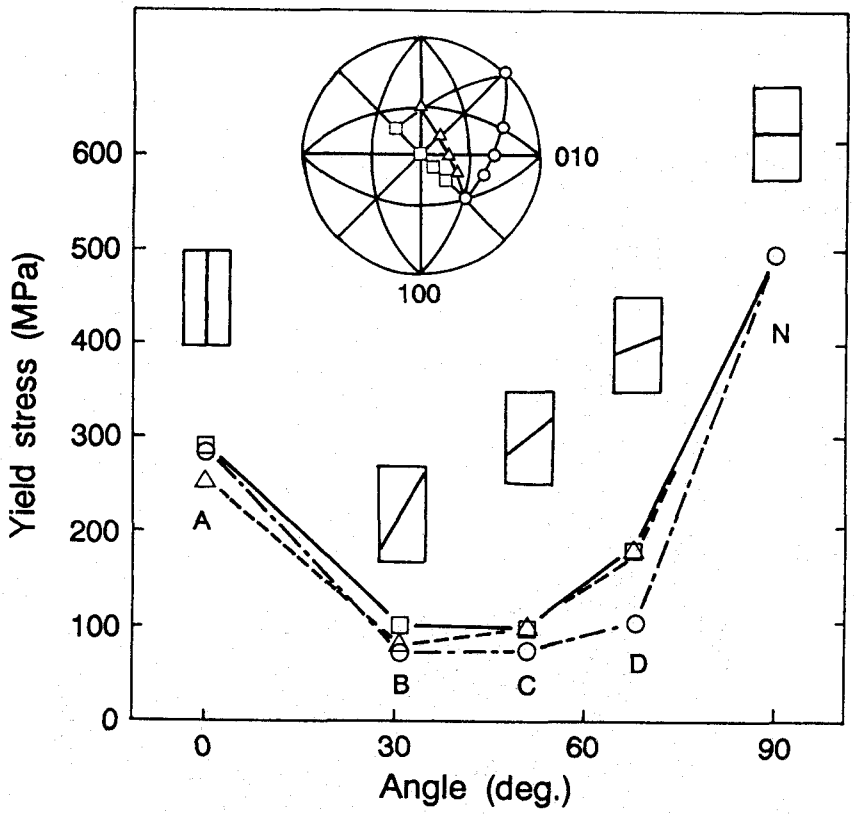


Fig.2-1 Orientation dependence of the yield stress of TiAl-PST crystals (Fujiwara et al.(2-14)).

ただし、層界面を横切って変形が進行する$\phi=0^{\circ}$ならびに90°において降伏強度が大きく異なる原因は今なお不明であり、依然として変形挙動に及ぼす微細組織の役割については明らかではない。

そこで本研究では、FZ法を用いて層状組織を一方向に制御したTiAl-PST結晶を作製し、Al濃度ならびに結晶成長速度の変化によるas-grown状態での組織制御を試みるとともに、得られた結晶を用いて、層状組織を構成するγ相ならびにα_2相の体積率、分布、サイズといった微細組織や変形モードの力学物性に及ぼす役割について明らかにすることを目的とした。

§2－2　実験方法

高純度TiならびにAlを用いて、プラズマスカル法によりTi-48.1at.%Al、Ti-49.1at.%Al、Ti-50.3at.%Al、Ti-50.8at.%Al、Ti-51.6at.%Alの組成を持つ5種類の母合金を溶製した。放電加工機にて直径10mm、長さ100mmの丸棒を切り出した後、FZ法（NEC-SD-35HD炉、Fig.2-2参照）を用いて、2.5mm/h、5.0mm/h、10mm/h、20mm/hの結晶成長速度にて帯溶融を行った。この際、偏析防止のため、上下のロッドは2.0rpmにて、回転させた。このようにして得られた結晶にて、層界面に対し平行な(111)を表面に現れた層界面のトレース解析により同定した。さらに、放電加工機によりこの結晶を層状組織と平行方向に切り出した。600～1200番のエメリー紙による機械研磨の後、過塩素酸/n-ブチルアルコール/メチルアルコールを6/35/59の体積率でそれぞれ混合した溶液により、－25℃～－30℃、電圧8Vの条件下で電解研磨を行った。つづいて、背面ラウエ法を用いて、層界面に垂直方向である(111)法線方向ならびに$<11\bar{2}>$晶帯を決定した。さらに、6つのγドメインのうちの１つに注目し、その$[11\bar{2}]$晶帯に沿って、層界面と荷重軸とのな

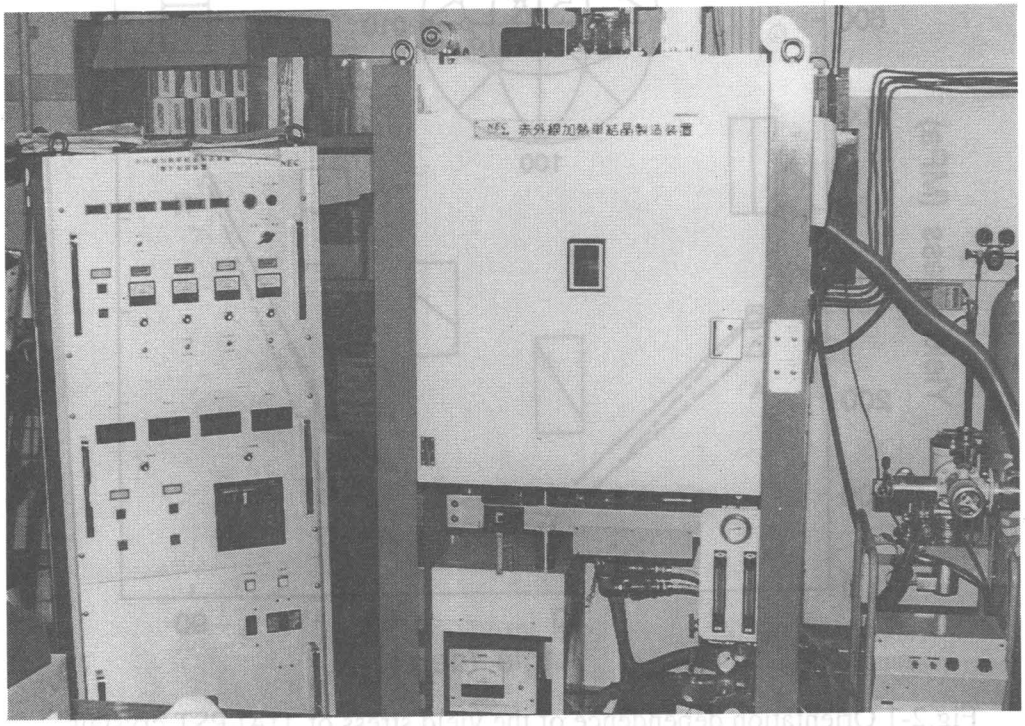


Fig.2-2 NEC SC-35HD single crystal growth apparatus.

す角度が、0°、45°、90°となるように、約2.5x2.5x5mm^{3}の角柱試験片を切り出し、機械研磨、電解研磨の後、室温大気中にて圧縮試験（SHIMADZU AUTOGRAPH AG-5000C)を行った。組織観察用試料は電解研磨の後、フッ酸/硝酸/水を、それぞれ2.5/4.5/250(vol.%)の割合で混合した溶液を用いて腐食処理を施した。変形前の微細組織は、層状組織の層界面に対し、垂直または平行方向から、それぞれ層状組織およびγドメインを観察した。また、平均層間隔は、光学顕微鏡および電子顕微鏡により測定した。さらに、γ相とα_2相の同定は、電子顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡に装着されたEDXにより特性X線を測定し、ZAF法を用いて補正することで行った。また、変形後のすべり線ならびに微細変形組織は、ノマルスキー型微分干渉式光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡(HITACHI H-800)にて観察した。ただし、電子顕微鏡用薄膜は、放電加工機にて、厚さ400μm、直径3mmの円盤状試料を切り出した後、800～1200番のエメリー紙で厚さ80μmまで研磨し、過塩素酸/グリセリン/メチルアルコールを10/20/70(vol.%)で混合した溶液中で、ジェット式電解研磨器(Tenupol-3)を用いて作製した。

§２－３　実験結果

２－３－１　二相($\gamma+\alpha_2$)層状組織の形成過程と組織制御

Fig2-3に、Ti-48.1at.%Al～51.6at.%Alの組成を持つ母合金の鋳造状態での典型的な光学顕微鏡組織を示す。組織は大きく三形態に分類することができた。

Ti-48.1at.%Alでは、発達した層状組織が試料全面を覆い、層境界が明確である。これは、Fig.1-2に示したTi-Al系状態図からも明らかなように[16]、次の過程を経て、層状組織が形成されるためである。

$$L \rightarrow L+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \alpha_2+\gamma \qquad (2-1)$$

ここで、Lは液相、αはhcp構造を持つ不規則α相、γは$L1_0$型規則構造を持つTiAl相、そして、α_2は$D0_{19}$型構造を持つTi_3Al規則相であり、500℃ではTi-35at.%Al組成を示す[16]。

次に、Ti-49.1at.%Alでは、Ti-48.1at.%Alと同様に(2-1)式の凝固過程をたどるが、α相からγ相への変態量が多くなるため、層状組織の一部は崩壊しγ相粒として存在するようになる。

さらに、Al濃度の高いTi-50.3at.%Al、Ti-50.8at.%Al、Ti-51.6at.%Alでは、いずれも初晶のγ相が存在し、Al濃度の増加とともにその体積率は増加した。この組織は、Ti-Al系状態図より容易に理解され、初晶のγをγ_Lで表した場合には、包晶反応を含めた次式により表される。

$$L \rightarrow L+\alpha \rightarrow \gamma_L+\alpha \rightarrow \gamma_L+(\alpha+\gamma) \rightarrow \gamma_L+(\alpha_2+\gamma) \qquad (2-2)$$

したがって、鋳造時にはαからの固相変態により生じるγ相のみが、Blackburnの方位関係を満足して板状に析出することで層状組織を形成し、初晶のγ相は層状組織粒の周囲に取り残される。

以上のような、鋳造組織を持つTi-48.1at.%Al～51.6at.%Al組成の母合金を用いて、FZ法により種々の結晶成長速度にて帯溶融を試みた。その結果、2.5mm/hにて結晶を成長させた場合、Ti-48.1at.%Al、Ti-49.1at.%Al、Ti-50.3at.%Al、50.8at.%Alの4種の組成で、結晶成長速度5.0mm/hでは、Ti-48.1at.%Al、49.1at.%Alの2種類の組成で、Fig.2-4に示すよ

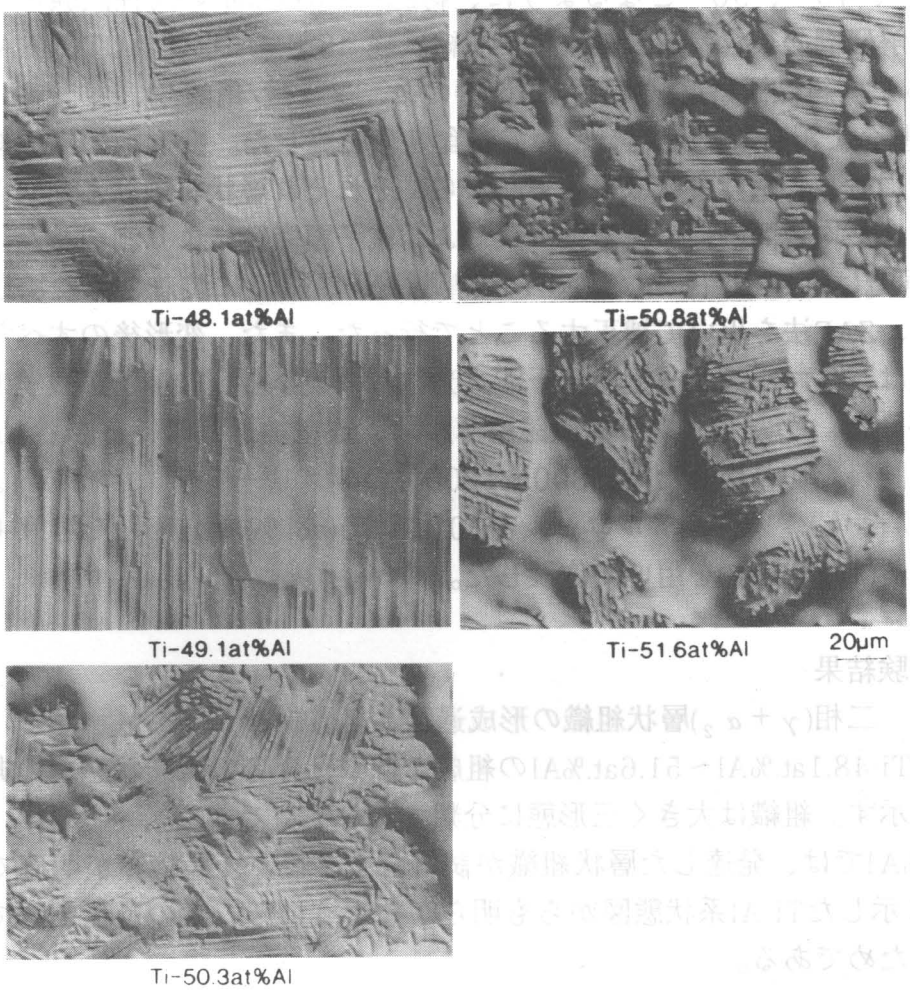


Fig.2-3 Optical micrographs of lamellar structure in TiAl alloys, as cast.

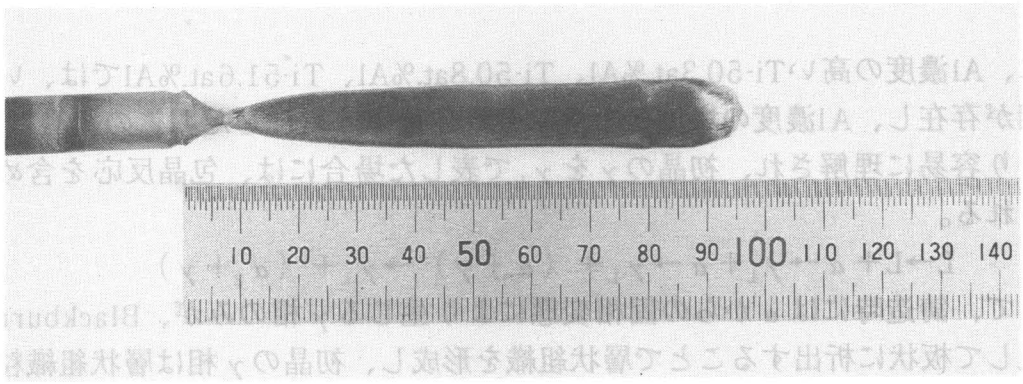


Fig.2-4 Appearance of a unidirectionally solidified TiAl-PST crystal.

うな、層状組織が一方向にそろった結晶(TiAl-PST結晶)を作製することができた。結晶成長速度が2.5～5.0mm/hの範囲内では、いずれの組成においても層状組織の方向制御がで

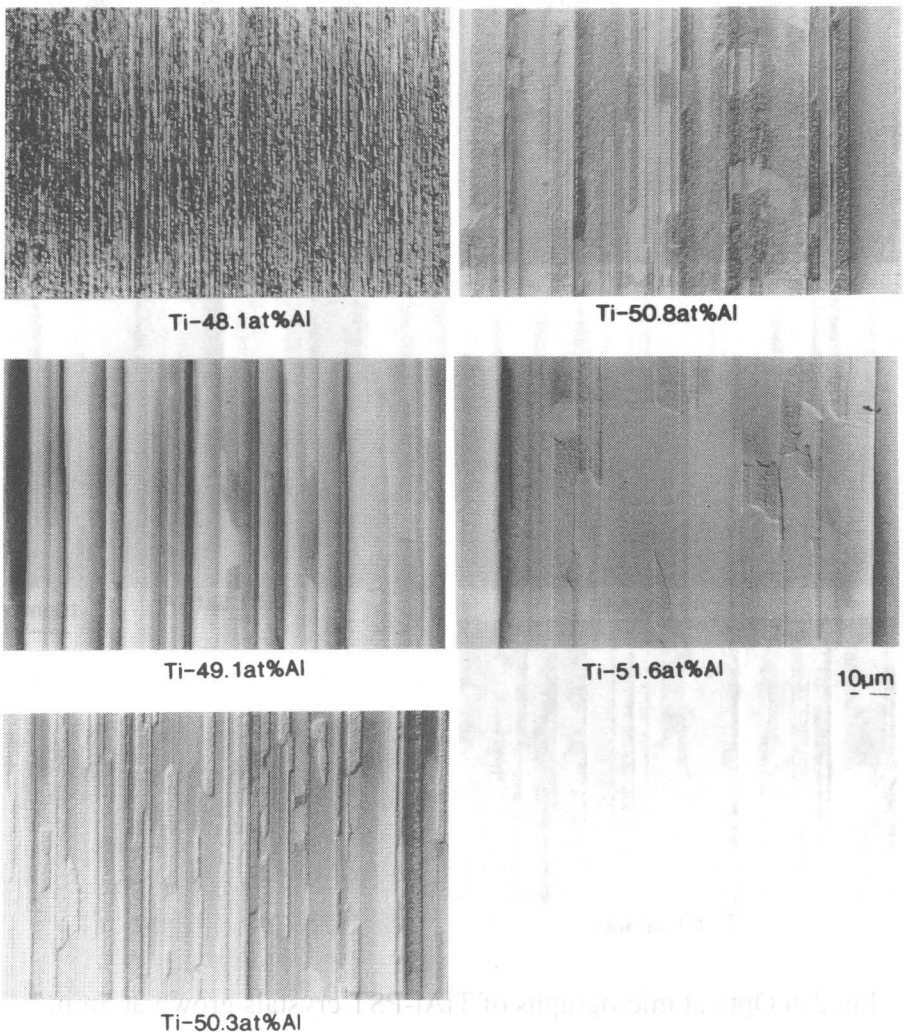


Fig.2-5 Optical micrographs of lamellar in TiAl-PST crystals grown at 2.5mm/h.

きなかった場合でも、ロッドは2～数個の非常に大きな結晶粒から構成されていた。

TiAl-PST結晶の作製が容易であるTi-48.1at.%Alについては、さらに速い成長速度である10mm/h、20mm/hにて帯溶融を試みた。その結果、ロッド内には多数の結晶粒が形成され、この条件下でのTiAl-PST結晶の作製は困難であった。

しかしながら、熱流方向を一方向に制御し、安定な結晶成長が可能となる条件（結晶成長速度；5mm/h以下）を選択することで、今まで困難であるとされてきた層状組織の方向制御が可能であった。TiAl-PST結晶作成するための条件については、2-4-1項で詳しく考察する。

Fig.2-5、Fig.2-6に、Ti-48.1～51.6at.%Al-PST結晶の微細組織のうち、それぞれ2.5mm/h、5.0mm/hの速度で結晶成長させたものについて、層界面の垂直断面写真を示す。さらに、Fig.2-7には、γ相中に存在するドメインの分布を明らかにするため、結晶成長速度ならびにAl濃度の異なるTiAl-PST結晶における層界面の平行断面写真を示す。いずれの結晶も、完全層状組織（fully-lamellar structure）から成り、その層間隔ならびにγドメイン径は、Al濃度ならびに結晶成長速度に強く依存した。このうち、($\gamma + \alpha_2$)層間隔のAl濃度依存性をFig.2-8に示す。平均層間隔は、結晶成長速度によらず、Al濃度の増加とと

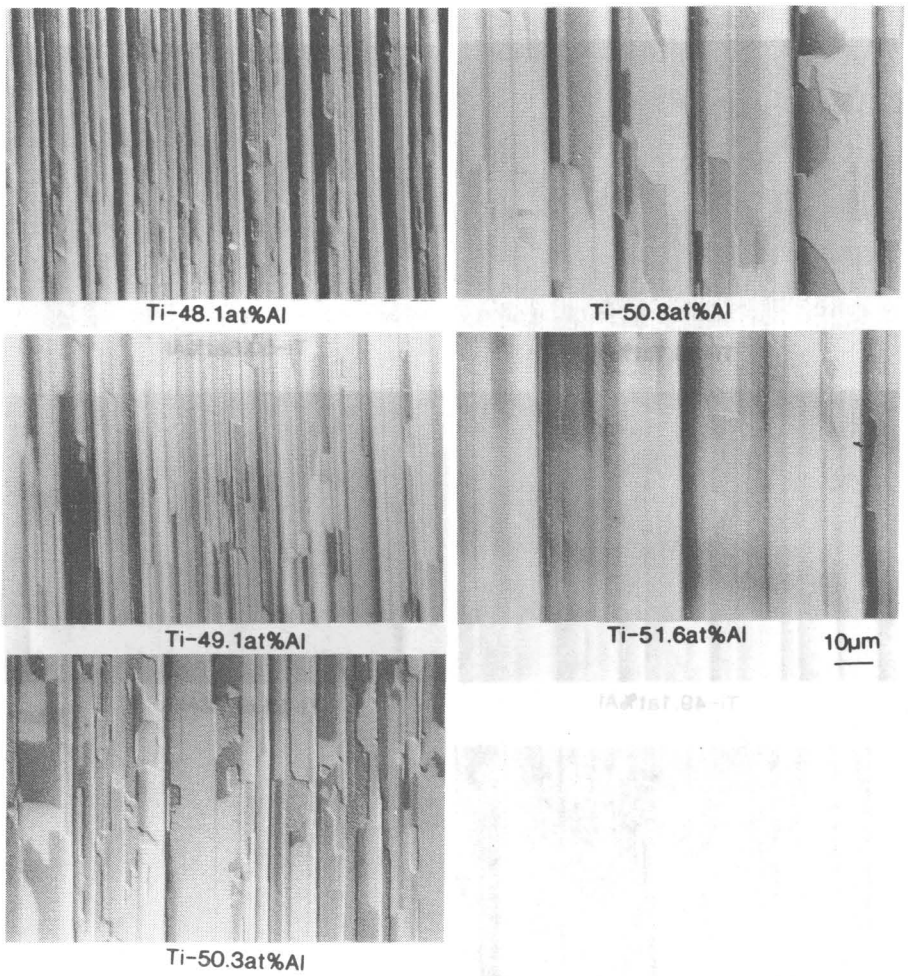


Fig.2-6 Optical micrographs of TiAl-PST crystals grown at 5mm/h.

に急速に増大した。さらに、FZ処理後は、鋳造時にTi-50.3at.%Al、50.8at.%Alの両組成において観察されたような独立相としての初晶のγ相は認められず（Fig.2-9参照）、すべてのγ相は、層状組織内でBlackburnの方位関係に従って存在していた[(17)~(19)]。ただし、層状組織内に組み込まれた初晶のγ相は、α相から析出したγ相に比べて、その幅はかなり厚い。このことが、TiAl-PST結晶における、Al濃度の増加にともなう平均層間隔や平均ドメイン径の急激な増大の原因である。また、初晶のγ相をともなわない場合でも、Al濃度の低下は凝固後のαからγ相への固相変態量の増加を導き、γ相の核生成サイトの増加、さらには組織の微細化をもたらす。さらに、Ti-49.1at.%Alより高Al濃度組成では、γ相は二通りの異なった経路により形成されるにもかかわらず、濃度差はほとんど認められなかった。このことは、結晶成長速度ならびに固相の冷却速度が遅く、十分拡散が行われたことによるものである。

一方、平均層間隔は結晶成長速度にも強く依存し、とりわけ鋳造組織が完全層状組織となるTi-48.1at.%Alにおいてその傾向が顕著であった。Fig.2-10に示すように、結晶成長速度の低下とともに、平均層間隔は減少し、結晶成長速度2.5mm/hで作製されたTi-48.1at.%Al-PST結晶では、平均層間隔0.39μmと、本研究中での最も微細な層状組織を得ることができた。

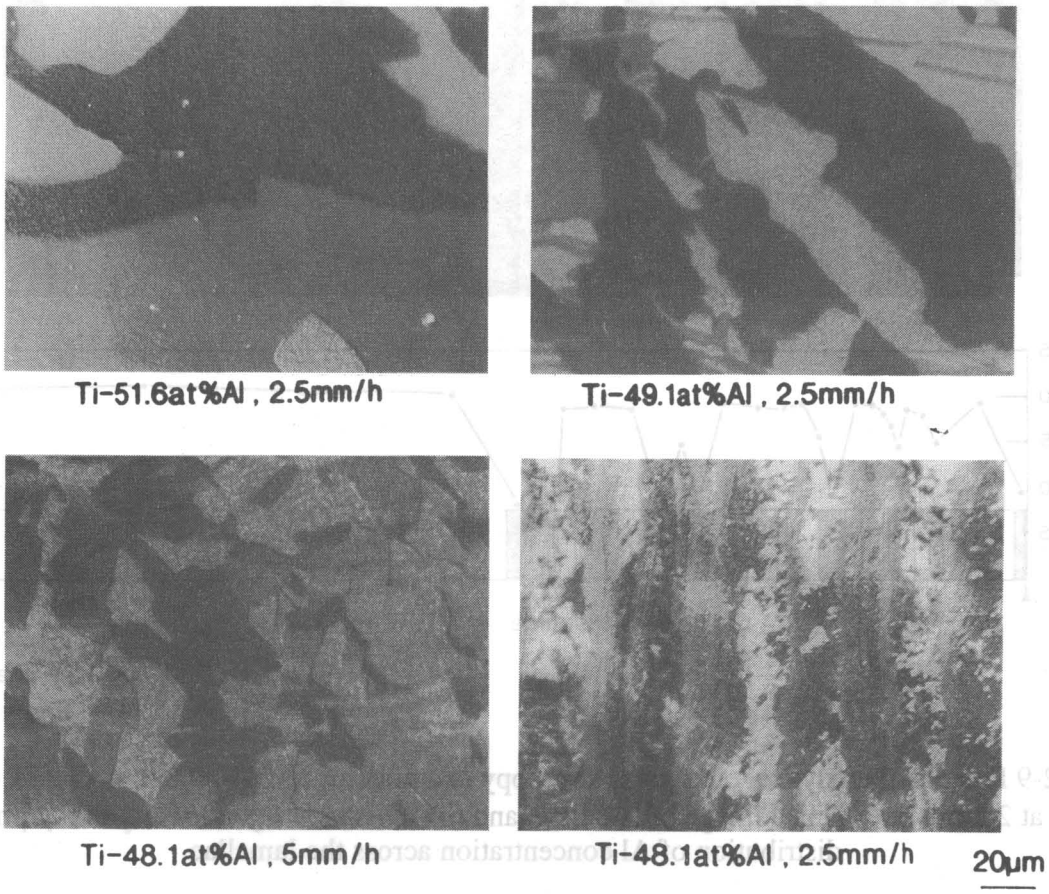


Fig.2-7 Optical micrographs of γ domains in TiAl-PST crystals.

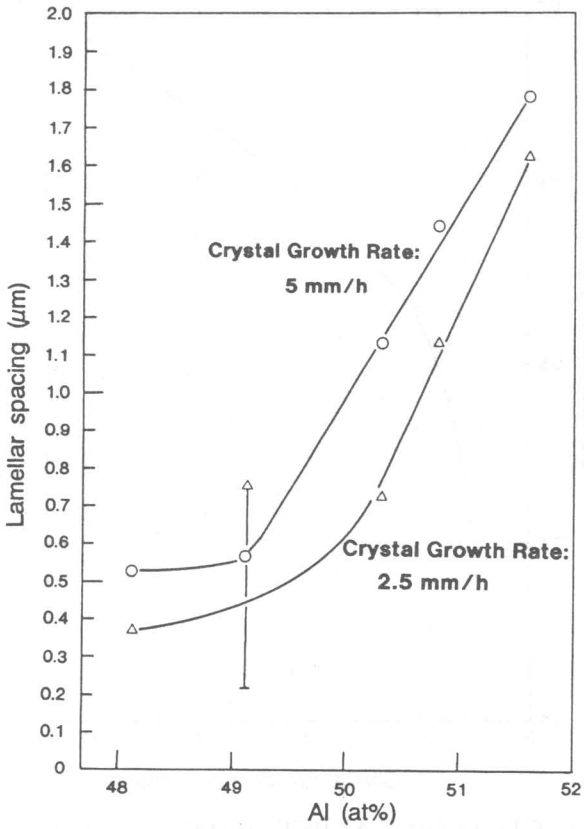


Fig.2-8 Lamellar spacing of TiAl-PST crystals as a function of Al concentration.

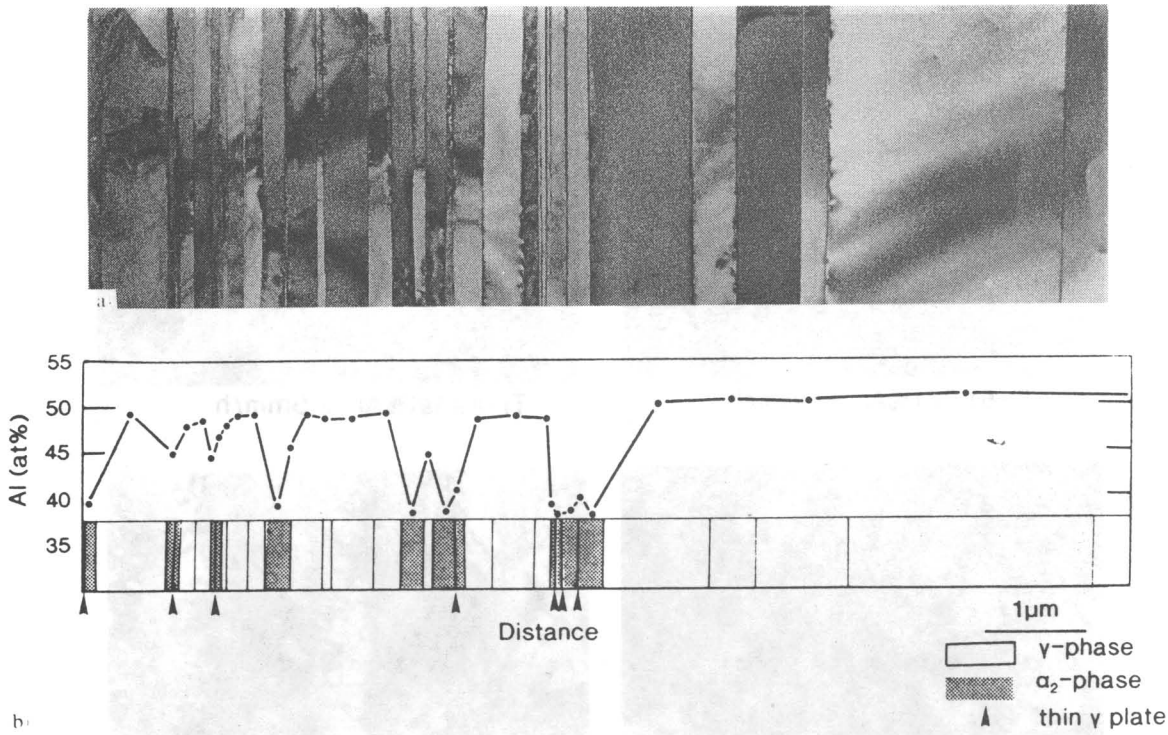


Fig.2-9 Results of analytical electron microscopy examinations of Ti-50.8at.%Al-PST crystal grown at 2.5mm/h. (a) TEM image of lamellae, and (b) schematic figure of α_2 and γ phases and distribution of Al concentration across the lamellae.

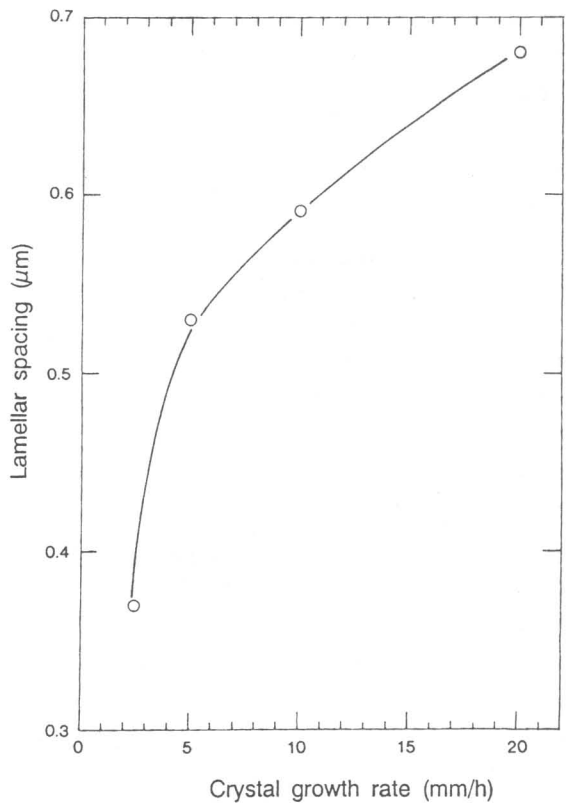
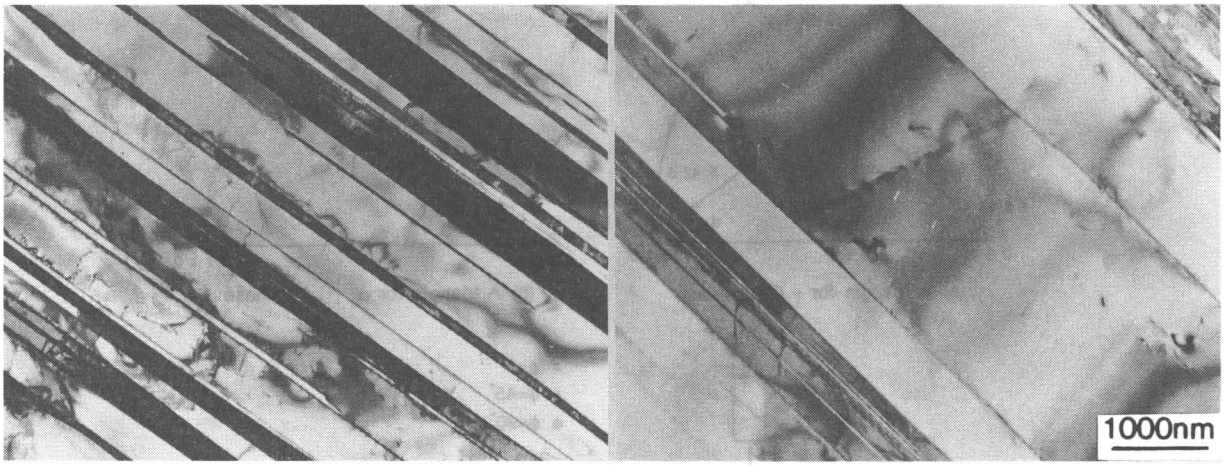


Fig.2-10 Lamellar spacing of Ti-48.1at.%Al-PST crystals as a function of crystal growth rate.

層状組織の層間隔は、Fe-C系の共析変態に代表されるように、一般に過冷度の逆数に比例することが知られている[20],[21]。このことは、結晶成長速度の低下、すなわち過冷度の低下にともない、平均層間隔が減少した本研究の結果とは矛盾する。この原因として、Fe-C系における層間隔は、過冷により形成される析出相の核生成サイト数により律速されるのに比べ、Ti-Al系化合物に見られる層状組織の形成は、α相内でのγ相析出による整合ひずみの緩和と密接な関係があり、さらに結晶成長速度も十分に遅いため、平均層間隔は核生成サイト数よりはむしろ核生成サイトの分布により律速されているものと考えられる。この一つの根拠として、Fig.2-11に示すように、2.5mm/hにて育成したTi-48.1at.%Al結晶では、α相からγ相が析出した後に残留するα_2相の分布が均一であるのに比べ、5mm/hの成長速度ではγ相の核生成時期が遅く、ほとんど成長していない不均一なα_2相コロニーさえも確認された。このことは、$\alpha \rightarrow \gamma$変態温度近傍での結晶成長速度が層状組織の微細構造を決定する重要な因子であり、ここでの熱処理が組織制御にとって有効な手段であることをも示唆している。



(a) crystal growth rate: 2.5mm/h　　(b) crystal growth rate: 5mm/h

Fig.2-11 Variation of lamellar structure of Ti-48.1at.%Al-PST crystals as a function of crystal growth rate.

一方、竹山らによれば、層状TiAlの育成時における結晶成長速度をさらに速くした際には、Fe-C系の共析変態の場合と同様に、層間隔は結晶成長速度の増加とともに、狭くなることを報告している[22]。したがって、Ti-Al系化合物における層状組織の層間隔も、高速度結晶成長領域では過冷度によって支配されている可能性がある。

以上のように、Al濃度や結晶成長速度を変化することで、TiAl-PST結晶内の層間隔、γドメイン径、α_2相の体積率や分布といった微細組織を制御することができた。そこで、次項からは、組織制御されたTiAl-PST結晶を用いて、その力学特性について検討を行う。

2－3－2　TiAl-PST結晶の変形挙動に及ぼす結晶方位依存性

TiAl-PST結晶では、一般的な結晶粒界を含むことなく層状組織が一方向に制御されているため一定の結晶学的方位関係を持たない層界面は存在せず、力学特性に対する層状組

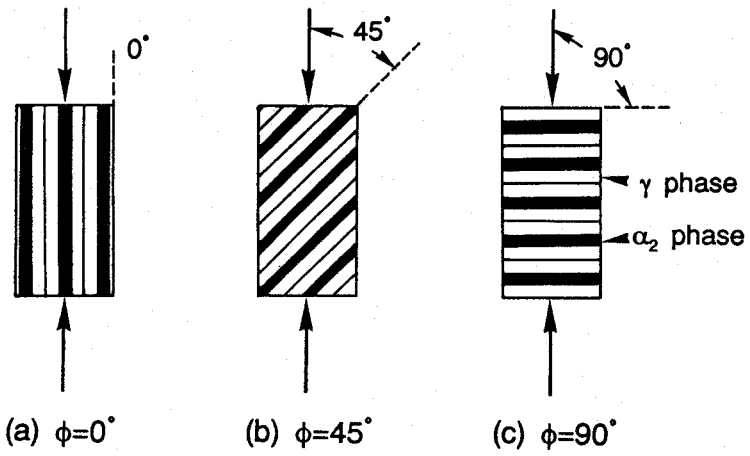


Fig.2-12 Schematic drawings of orientation relationships between loading axis and lamellar planes.

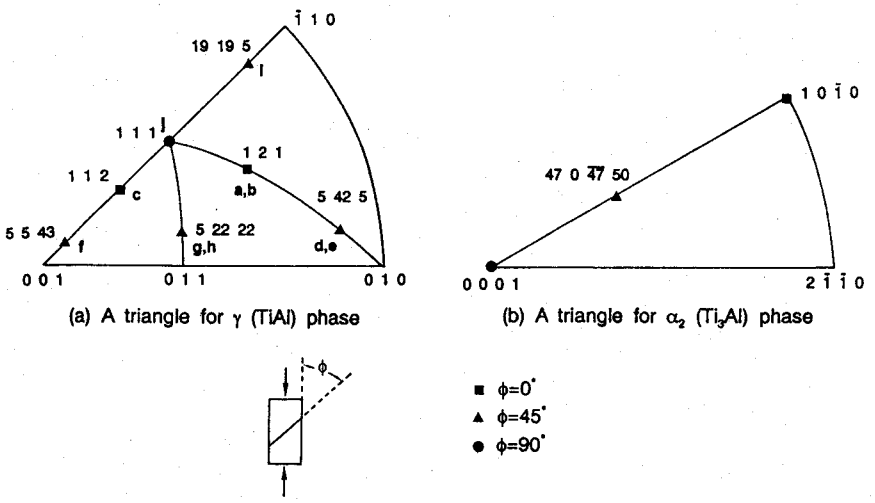


Fig.2-13 Compressive axis of TiAl-PST crystal composed of γ (TiAl) and α_2 (Ti_3Al) phases.
(a) A stereographic projection for each domain in γ phase,
and (b) a stereographic projection for α_2 phase.

織の役割を純粋に抽出し、研究することができる。本研究では、変形の進行方向と層界面との角度関係(ϕ)に特に注目し、Fig.2-12に示すような荷重軸が層界面と平行となるϕ=0°、垂直となるϕ=90°、そしてその中間角であるϕ=45°の3方位を荷重軸として選択した。しかしながら、前章の1-4節で述べたように、この結晶の成長過程を考慮すると、結晶内ではα_2相の方位は一定であるものの、γ相内には6つのドメインが存在するために、4種類のドメイン境界ならびにα_2/γ異相界面が存在する。したがって、TiAl-PST結晶の力学特性を評価する場合、通常の単結晶の研究の場合とは異なり、荷重軸を必ずしも一方向でのみ表現することはできない。本研究では、各相の変形モードについて詳しく考察するため、1つのドメインに注目し、[111]方向から[001]方向に向かって、[11$\bar{2}$]晶帯に沿って、層界面と荷重軸との関係(ϕ)を変化させた。その結果、Fig.2-13に示すように、荷重軸はγ相ならびにα_2相におけるステレオ基本三角形上に、特定の方位として表現するこ

とができる。Fig.2-13 (a) より、γ 相内では、層界面に平行方向(ϕ=0°)、および45°方向（ϕ=45°）に応力を負荷した場合、荷重軸はそれぞれ2方位および4方位で表示されるのに対し、層界面に垂直（ϕ=90°）に負荷した場合では、荷重軸は1つの方位でのみ表示され、ドメイン境界が存在することを除けば、γ 相内での変形は、単結晶を変形した場合と類似した方位関係で進行する。

一方、TiAl-PST結晶内に存在するすべての α_2 相は、同一結晶方位を持つため、Fig.2-13(b)に示すように、ϕ には依存せず、その荷重軸は1方向のみで表わされる。さらに、ϕ=0°と90°の場合、せん断変形はいずれも層界面を横切って進行するが、α_2 相における荷重軸の幾何学配置は、それぞれ[10$\bar{1}$0]、[0001]となり全く異なっている。これまでの研究では、この層状組織の構成相の1つである α_2 相は、体積率が僅かであることから、ほとんど考慮されなかった。しかしながら、層状組織の形成過程から考えて、結晶学的異方性の強い α_2 相が上述の特定方位を向いて存在していることは無視できない。

Fig.2-14にTiAl-PST結晶を ϕ=0°、45°、90°の異なる軸方位で室温にて圧縮試験を行った際の典型的な応力－ひずみ曲線を、Fig.2-15にその際の降伏応力の方位依存性ついて示す。降伏応力は ϕ=90°で最も高く、次いで ϕ=0°、45°となり、とりわけ ϕ=45°においては、ϕ=90°に比べて、約1/5の非常に低い応力にて塑性変形が始まった。一方、延性を評価する1つの指標としての破断ひずみは、ϕ=0°、90°が、結晶のAl濃度、結晶成長速度に依存して数%の塑性ひずみしか示さないのに比べ、ϕ=45°では、いずれの結晶においても20%以上の塑性変形が可能であった。

TiAl-PST結晶における結晶方位依存性の存在については、既に山口らによって報告されており、その原因として彼らは ϕ=0°、90°にて変形する場合、γ 相内では層界面を交差する{111}面上で塑性変形が進行するため、層界面が転位運動の有効な障害となり、

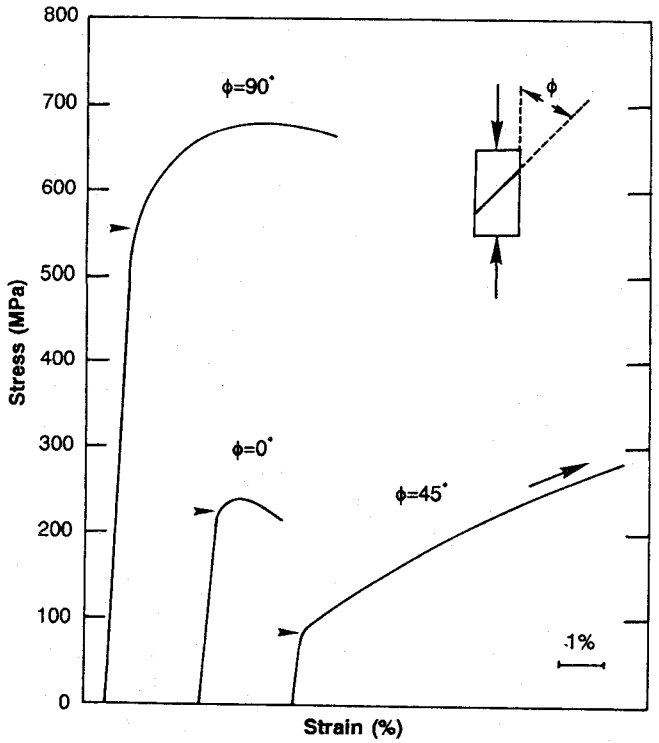


Fig.2-14 Stress-strain curves of Ti-50.8at.%Al-PST crystal deformed at room temperature.

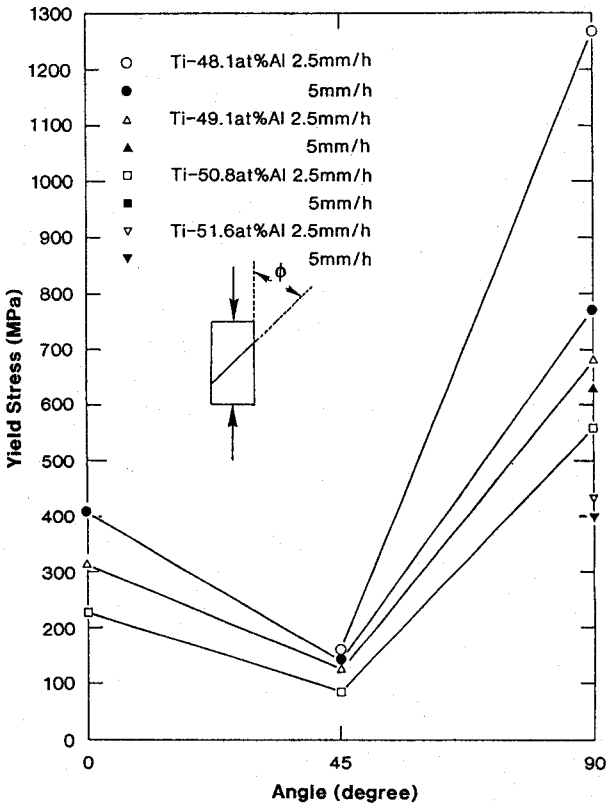


Fig.2-15 Orientation dependence of the yield stress of TiAl alloys. ϕ is angle between compressive axis and lamellar planes.

高い変形応力を示すのに対し、ϕがその中間角度の場合、層界面に平行なγ相の(111)上で主に変形が進行するため、低い降伏応力を示し、その加工性も高いと説明している[14),(15)]。彼らは、前者をハードモードの変形、後者をイージーモードの変形と呼び区別している[14),(15)]。実際に変形後の組織を透過型電子顕微鏡により観察すると(Fig.2-16)、ϕ=45°の場合には、γ相内に層状組織の層界面に平行に多数の普通転位や変形双晶の存在が確認される。一方、層界面に垂直方向(ϕ=90°)に圧縮した場合には、層界面を横切る方向に転位や変形双晶が活動し、層界面が変形進行の障害となっている。この様子は、光学顕微鏡内でのすべり線を観察した場合でさえ明瞭に認められることから、ハードモード(ϕ=0°、90°)とイージーモード(ϕ=45°)の著しい応力差の原因は、転位や変形双晶が層界面を横切るか否かによることは明らかである。

一方、ハードモードであるϕ=0°ならびに90°で変形した場合、前者に比べ後者の降伏応力は約2倍となった。γ相の変形モードにのみ注目し、両方位間でシュミット因子を計算すると、Table2-1のようになり、いずれも層界面を横切る3タイプの{111}上で、せん断応力成分が大きくなり、主要なすべりに関するシュミット因子は、大きくは異ならない。しかしながら、実際には降伏応力が大きく異なることは、α_2相内の変形モードにその原因があるものと考えられる。

ϕ=0°では、Fig.2-17(A)に示すようにα_2相内においては、層界面に対し垂直方向に明瞭なすべり線が観察された。また、Fig.2-18に示すように、TEM観察の結果、転位のコントラストは、g=0002で消滅することから、そのバーガースベクトルはc成分を含まないこ

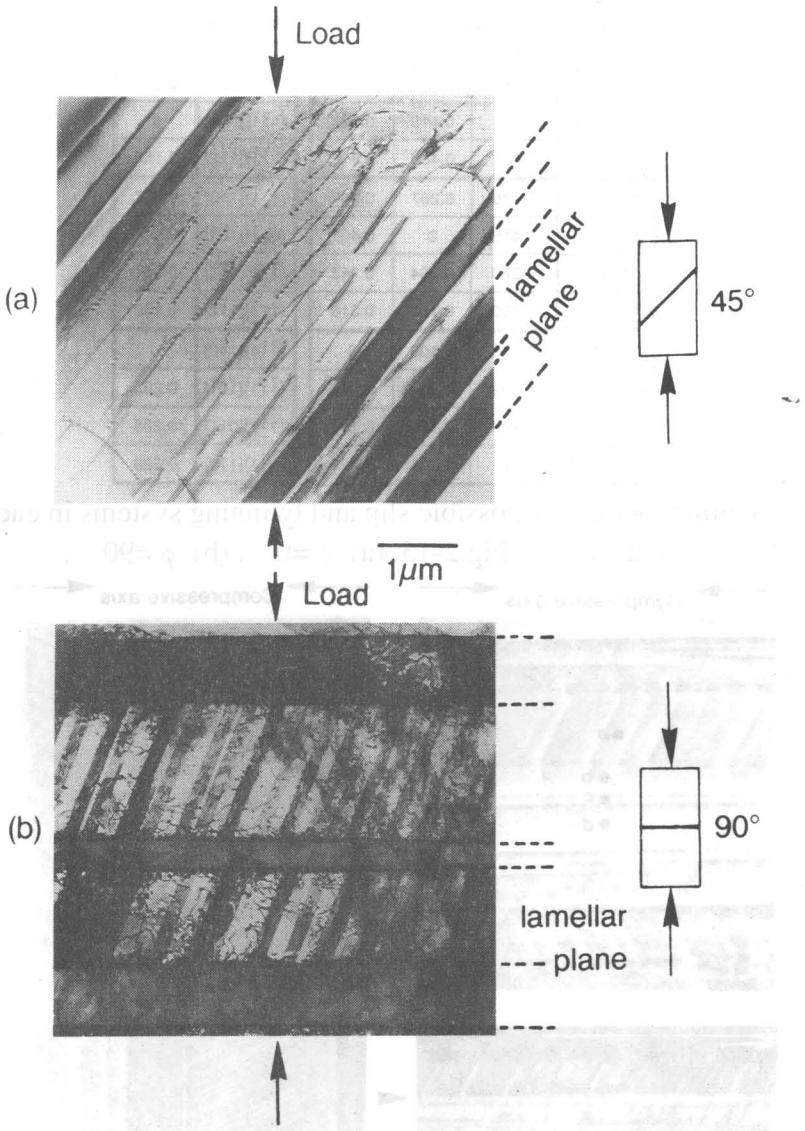


Fig.2-16 Deformation structure of Ti-48.1at.%Al-PST crystals grown at 5mm/h and deformed at room temperature. (a) ϕ =45° , (b) ϕ =90° .

とが理解される。さらに、Ti_3Al単結晶において観察されるすべり系でのすべり面の幾何学的方位関係を考慮すると、この方位でのα_2相の変形は$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系によって支配されていることは明らかである。

一方、ϕ=90°では、α_2相内の一部に、$\{11\bar{2}1\}$タイプの錘面すべり系の活動により導入されたすべり線が観察された(Fig.2-17(B))。しかしながら、そのすべり線密度は、ϕ=0°の場合に見られる柱面すべりに比べ極端に少なく、このモードでの変形の進行が困難であることを示唆している。Ti_3Al単結晶を用いた変形モードの研究によれば[23],[24]、[0001]方位近傍で変形した場合でのみ、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$タイプの錘面すべり系が高い変形応力をともなって活動し、それ以外の方位においては容易に$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が発現する。この時、$(0001)<1\bar{2}10>$タイプの底面すべり系は初期すべりとしては観察されない。また、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$ タイプの錘面すべり系の室温におけるCRSSは、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$のそれに比べ約7倍も高い。

(a) $\phi=0^\circ$

slip system	type of domain		
	a	b	c
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}0]$	0.267	0.136	0.267
$(1\bar{1}\bar{1})[101]$	0.264	0.280	0.143
$(1\bar{1}\bar{1})[01\bar{1}]$	0	0.415	0.407
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}1\bar{2}]$	0.152	0.400	0.316
$(1\bar{1}1)[110]$	0.136	0.267	0.267
$(1\bar{1}1)[\bar{1}01]$	0.415	0	0.407
$(1\bar{1}1)[0\bar{1}\bar{1}]$	0.280	0.264	0.143
$(1\bar{1}1)[1\bar{1}\bar{2}]$	0.400	0.152	0.316
$(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$	0.403	0.403	0
$(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}0\bar{1}]$	0.129	0.269	0.285
$(\bar{1}\bar{1}1)[011]$	0.269	0.129	0.285
$(\bar{1}\bar{1}1)[112]$	0.081	0.081	0.329

(b) $\phi=90^\circ$

slip system	domain
	j
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}0]$	0.267
$(1\bar{1}\bar{1})[101]$	0.264
$(1\bar{1}\bar{1})[01\bar{1}]$	0
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}1\bar{2}]$	0.152
$(\bar{1}1\bar{1})[110]$	0.267
$(\bar{1}1\bar{1})[\bar{1}01]$	0
$(\bar{1}1\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}]$	0.264
$(\bar{1}1\bar{1})[1\bar{1}\bar{2}]$	0.152
$(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$	0
$(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}0\bar{1}]$	0.285
$(\bar{1}\bar{1}1)[011]$	0.285
$(\bar{1}\bar{1}1)[112]$	0.329

Table 2-1 Schmid factors for possible slip and twinning systems in each γ domain indicated in Fig.2-13. (a) $\phi=0^\circ$, (b) $\phi=90^\circ$.

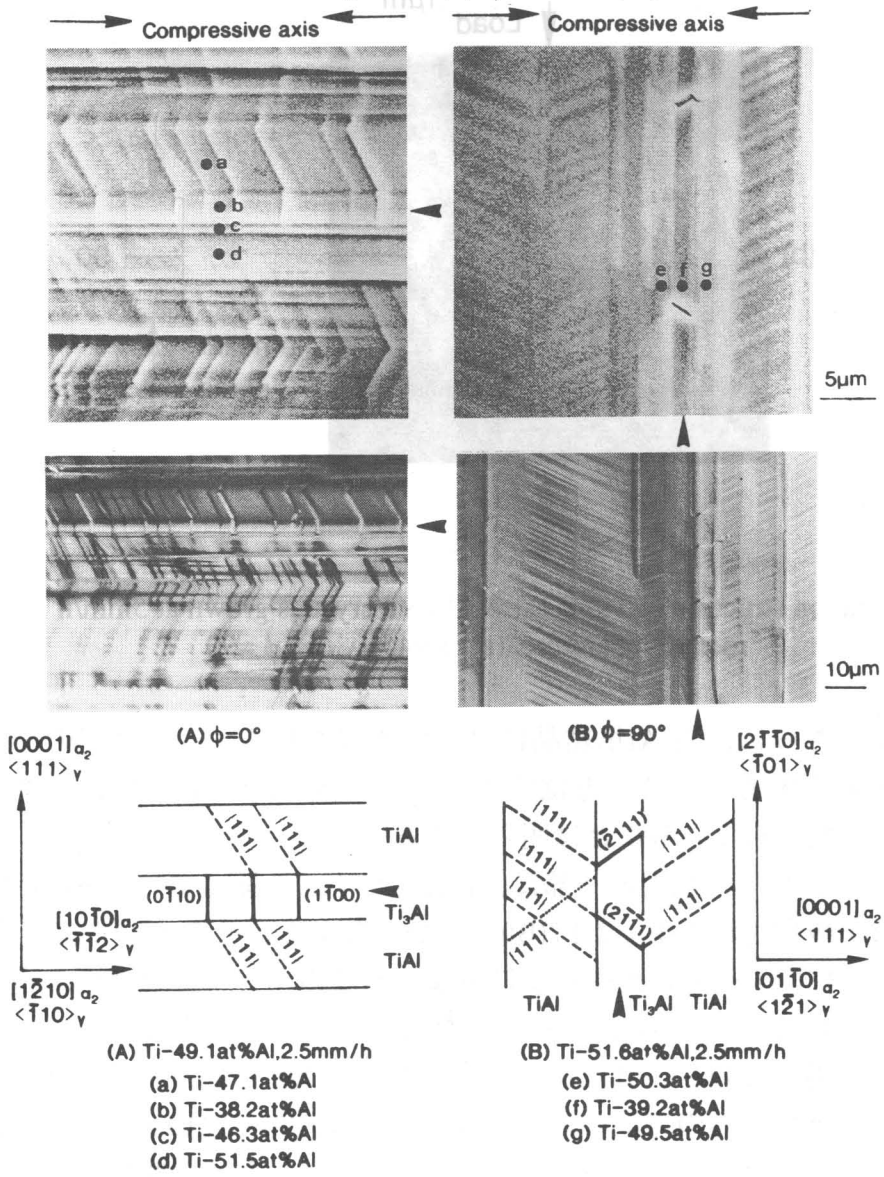


Fig.2-17 Slip traces in γ and α_2 phases of TiAl-PST crystals deformed at room temperature. The arrow shows the α_2 phase. (A) Ti-49.1at.%Al-PST crystal with $\phi=0^\circ$, (B) Ti-50.8at.%Al-PST crystal with $\phi=90^\circ$.

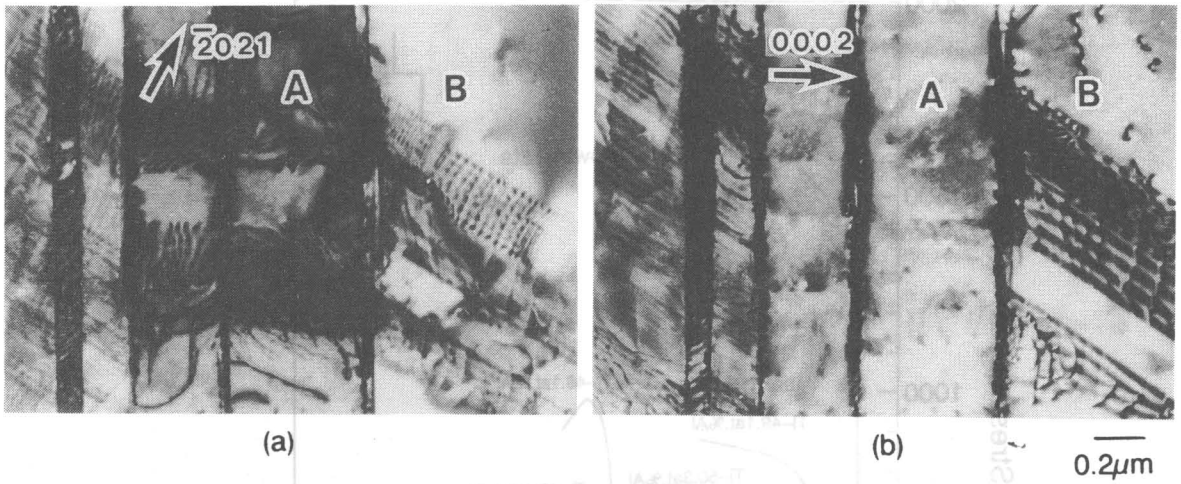


Fig.2-18 Electron micrographs of TiAl-PST crystals deformed at ϕ=0° . A and B region show α_2 and γ phases, respectively. (a) **g**=$\bar{2}$021 in α_2 phase, (b) **g**=0002 in α_2 phase.

したがって、本研究において見られたTiAl-PST結晶のϕ=0°、90°における降伏応力の違いは、層状組織内に僅かに残留するα_2相によるものであり、ハードモードにおいてはα_2相内の変形モードが層状組織の変形を支配することを意味している。さらに、γ相内でのみ変形が進行するϕ=45°において、20%以上の塑性変形が可能であることは、層状組織を構成するγ相は本質的には脆くなく、延性相として働くことを示している。Al-rich側において、γ相が脆化する原因については、第四章で詳しく研究ならびに考察を行う。

2－3－3　TiAl-PST結晶の変形挙動に及ぼす微細層状組織の影響

前項において、TiAl-PST結晶は強い塑性異方性を示し、とりわけ少量存在するα_2相の変形モードの重要性について指摘した。本項では、この変形モードの違いに留意しつつ、さらに層状組織を構成する微細組織の力学特性に及ぼす役割について述べる。

Fig.2-19に層界面に対し垂直方向(ϕ=90°)に圧縮変形した際の、各種層間隔ならびにγドメイン径を有するTiAl-PST結晶の応力－ひずみ曲線を示す。とりわけ、降伏応力は、Fig.2-20に示すように、Al濃度の増加とともに低下し、結晶成長速度の低下とともに増大した。TiAl-PST結晶では、γ相ならびにα_2相の組成は、合金組成によらず一定であるため、降伏応力、延性といった変形挙動の違いは、層間隔、γドメイン径、α_2相やγ相の体積率や分布といった微細組織の違いに起因するものであると考えられる。とりわけ、Al濃度の減少にともなう降伏応力増加の原因は、α_2相の体積率の増加と層間隔の微細化による相乗効果によるものである。また、α_2相が均一微細に分布するような、結晶成長速度2.5mm/hで育成したTiAl-PST結晶では、5.0mm/hのそれと比べ、Al濃度の減少にともなう降伏応力の増加傾向が顕著である。このことは、層間隔のみならず、その分布状態によっても応力が支配されることを意味している。また層状組織の均一微細化は、降伏強度の増加のみならず、常温延性の改善にも有効であり、例えば、2.5mm/hの結晶成長速度により育成されたTi-48.1at.%Al-PST結晶では、ϕ=90°でさえも、10%程度の塑性変形が可能であった。

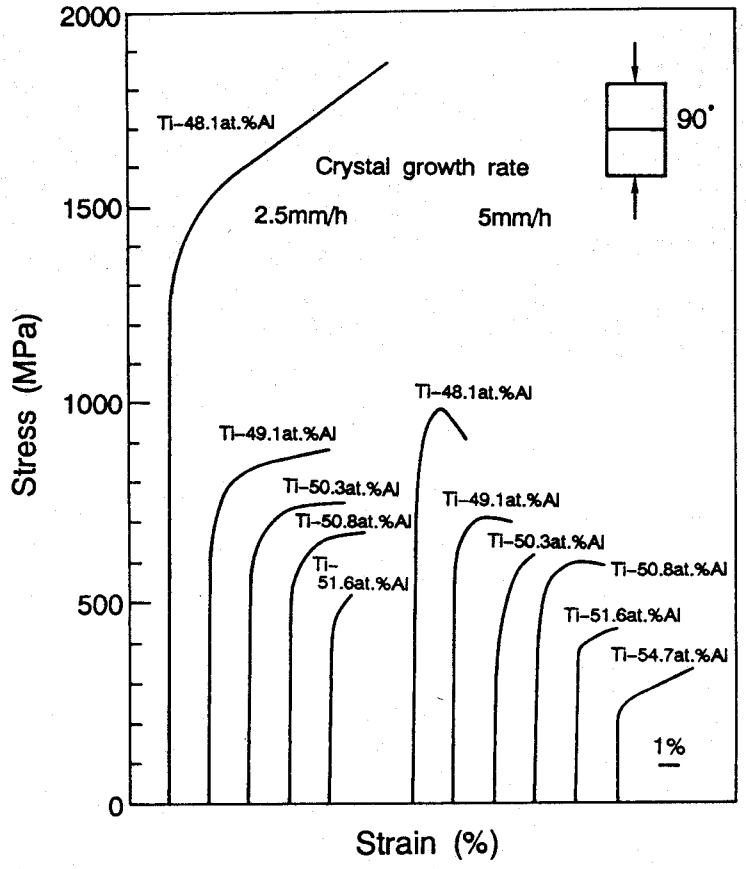


Fig.2-19 Variation of the stress-strain curves in TiAl-PST crystals deformed with ϕ =90° at room temperature as a function of Al concentration and crystal growth rate.

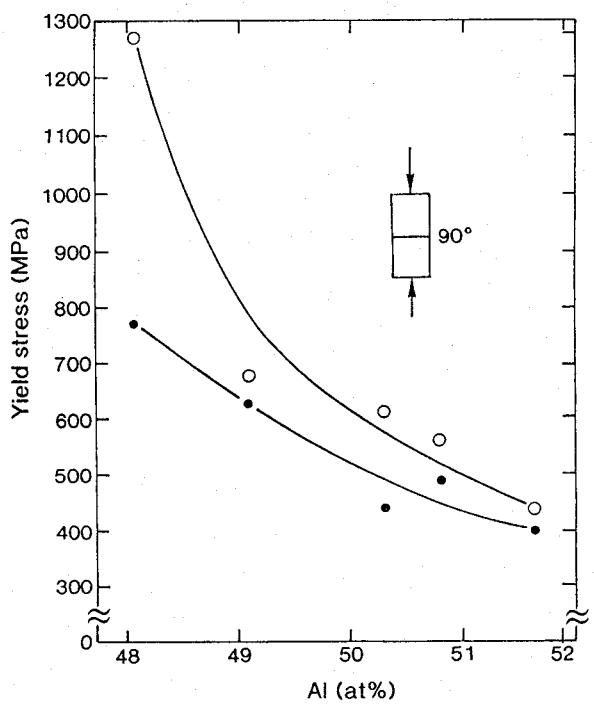


Fig.2-20 Yield stress of TiAl-PST crystals as a function of Al concentration. The stress was applied perpendicular to the lamellar planes (ϕ =90°). Open and closed circles show the results of crystal grown at 2.5mm/h and 5mm/h, respectively.

一方、イージーモードのϕ=45°の場合、降伏応力は他の方位と同様にTiAl-PSTのAl濃度の増加とともに低下する傾向を示すが、Fig.2-21に見られるように、ハードモードであるϕ=90°の場合に比べその依存性は小さい。この方位における変形は主に層界面に平行なγ相の(111)上で進行するため、転位運動はα_2相の影響をほとんど受けることなく、その塑性挙動はγ相の変形モードのみを反映する。しかしながら、γ相内には6つのドメインが存在し、γ相の一層のみを考えても、120°の回転関係を持つような3種類のドメインが存在する。したがって、γ/γドメイン境界が転位ならびに変形双晶の活動にとって有効な障害として働く。

このドメイン境界では原子の積層に乱れが生じないため、粒界ほどの大きな転位の堆積効果は期待できない。しかし、$L1_0$構造に由来するすべり系の異方性の存在により、隣接ドメイン間でのすべりの連続性が容易に保たれない場合には、そのドメイン境界の変形に及ぼす役割は重要となる。例えば、γ同一相内で層界面に平行な(111)上で1/2$[1\bar{1}0]$普通転位が活動し、ドメイン境界を乗り越えて他のドメイン内に侵入していく場合、異なるタイプの$[\bar{1}01]$または$[01\bar{1}]$超格子転位もしくは変形双晶に変位ベクトルは変換されなければならない。したがって、Al濃度の増加は、γドメイン径を増大し、ドメイン境界を少なくすることで、転位運動に対する障壁を減少し、降伏応力の低下を導いているものと考えられる。

以上、TiAl-PST結晶の力学特性は、層状組織を構成する微細組織と密接な関係があり、さらに、層状組織の制御によりTi-Al系化合物の変形能改善が可能であることが明らかになった。この組織と力学特性の間の定量関係については、2-4-3項、2-4-4項で考察を行う。

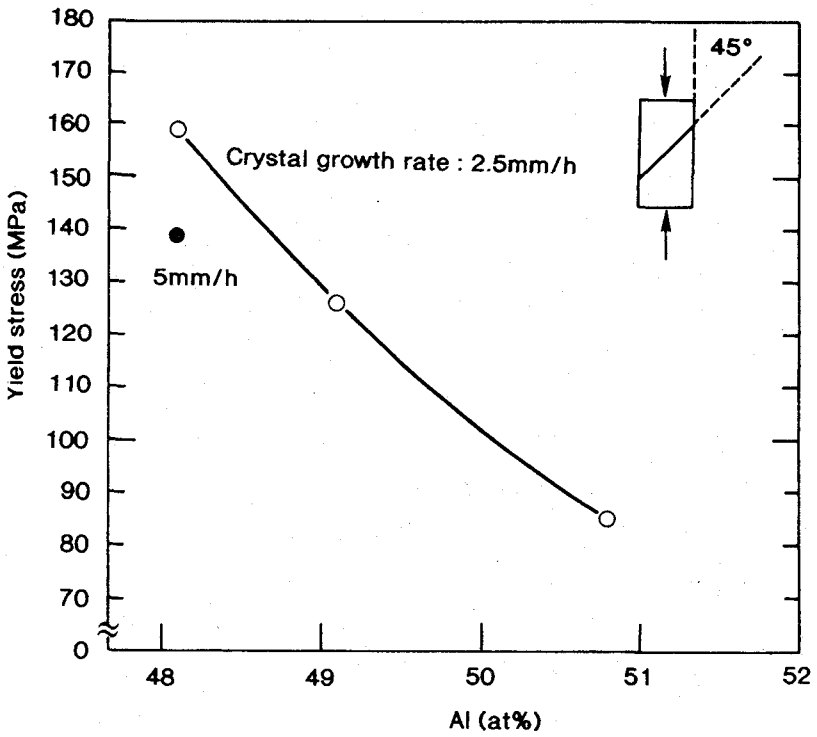


Fig.2-21 Yield stress of TiAl-PST crystals deformed at ϕ=45° as a function of Al concentration.

§２－４　考察

２－４－１　TiAl-PST結晶作成のための条件について

帯溶融によってTiAl-PST結晶を作製するには、固液界面の安定性を保つことが重要であり、組成的過冷による液相内部での結晶核の生成ならびに成長を防ぐ必要がある[25]。そこで、本項では、組成的過冷を考慮した界面の安定条件について考察する。

今、Fig.2-22に示すような分配係数k_0＜1のTi-Al系化合物の固液界面が結晶成長速度Vの一定速度で、左から右に向かって成長するような定常状態を考える。ただし、FZ炉の温度勾配はZ軸方向に１次元であり、X軸、Y軸方向への温度勾配は存在しないものと仮定する。その時、液相中での溶質保存則は、Zを固液界面を原点(000)とする移動座標系として考えると、次の微分方程式によって表される。

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_L}{\partial Z^2} + V \cdot \frac{\partial C_L}{\partial Z} \qquad (2-3)$$

ここで、C_Lは液相内でのAl濃度、D_Lは液相内のAlの拡散係数である。

今、定常状態を仮定しているため、

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = 0 \qquad (2-4)$$

であり、これを境界条件、

$$Z = 0 \ : \ C_L = C_L^*$$
$$Z = \infty \ : \ C_L = C_o \qquad (2-5)$$

で解くと、

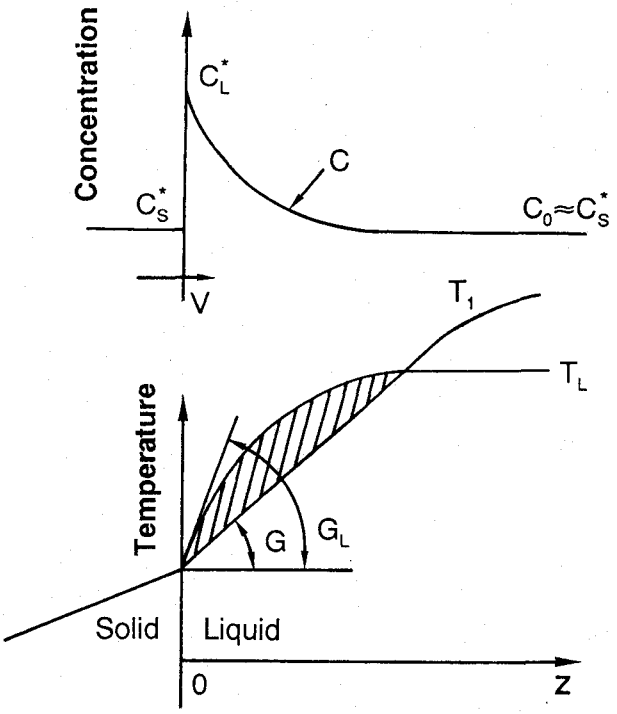


Fig.2-22 Schematic drawings of constitutional supercooling.

$$C_L = C_0\left[1+\left\{\frac{(1-k_0)}{k_0}\right\}\cdot\exp\left(-\frac{V\cdot Z}{D_L}\right)\right] \qquad (2-6)$$

で表される。また液相線温度T_Lは、状態図から液相線をAl濃度に関する一次関数で近似することで次のように表される。

$$T_L = T_f + m_L \cdot C_L \qquad (2-7)$$

この時、界面における液相内での温度勾配をG_Lとすると、

$$G_L = \left(\frac{\partial T_L}{\partial Z}\right)_{Z=0} = m_L \cdot \left(\frac{\partial C_L}{\partial Z}\right)_{Z=0}$$

$$= m_L \cdot c_0 \cdot \left(\frac{V}{D_L}\right)\cdot\left\{\frac{k_0-1}{k_0}\right\} \qquad (2-8)$$

となる。さらに、安定な界面を保つには、FZ炉の温度勾配Gは、次式を満足しなければならない。

$$G < G_L \qquad (2-9)$$

以上より、次の条件式が導かれる。

$$\frac{G}{V} > m_L \cdot c_o \cdot \frac{k_0-1}{k_0 \cdot D_L} \qquad (2-10)$$

したがって、単結晶を作製するためには、結晶成長速度を遅くするほど、また温度勾配を大きくするほど良い。このことは、本研究において結晶成長速度の最も遅い2.5mm/hにてTiAl-PST結晶が容易に得られたことと良い一致を示した。さらに、本研究で用いたFZ法は赤外線を集光する方式であり、非常に高い温度勾配を付加できることから単結晶の作製には適した方法であると言える。

また、凝固相を一方向に整列させるためには凝固時に発生する潜熱を凝固した結晶を通じて取り除かなければならない。そのためには、固液界面の温度勾配(G)と凝固速度(V)の比は、凝固の時に放出される潜熱(ΔH)とその結晶の熱伝導率(ρ)の比より大きく、次式を満足する必要がある[26]。

$$\frac{G}{V} > \frac{\Delta H}{\rho} \qquad (2-11)$$

この条件を満足するためにも、FZ法は有効な方法であると言える。

2－4－2　塑性異方性とα_2相の役割について

本研究では、TiAl-PST結晶に見られる変形挙動の強い異方性の原因が、従来報告されてきた、層界面に対するγ相内の変形モードに加えて、α_2相内の変形モードの異方性に起因することを明らかにした。前者では、層状組織内でのγ相の結晶方位関係より、すべり面である4つの{111}の内の1つは、層界面に平行方向に、他の3つは層界面に対し70.5°の角度関係を持って交差する。したがって、層界面に平行方向に変形が進行するϕ=45°の場合では、低応力、高延性のイージーモードの変形様式をとるのに比べて、層界面を横切るγ相の3つの{111}上で変形が進行するϕ=0°、90°の場合には、高応力、低延性のハードモードの変形様式を示す。

しかしながら、層状組織を持つTiAlの変形において、その力学特性改善の障害となるのは、低応力で容易に変形できるイージーモードの変形より、むしろ容易にクラック形成、

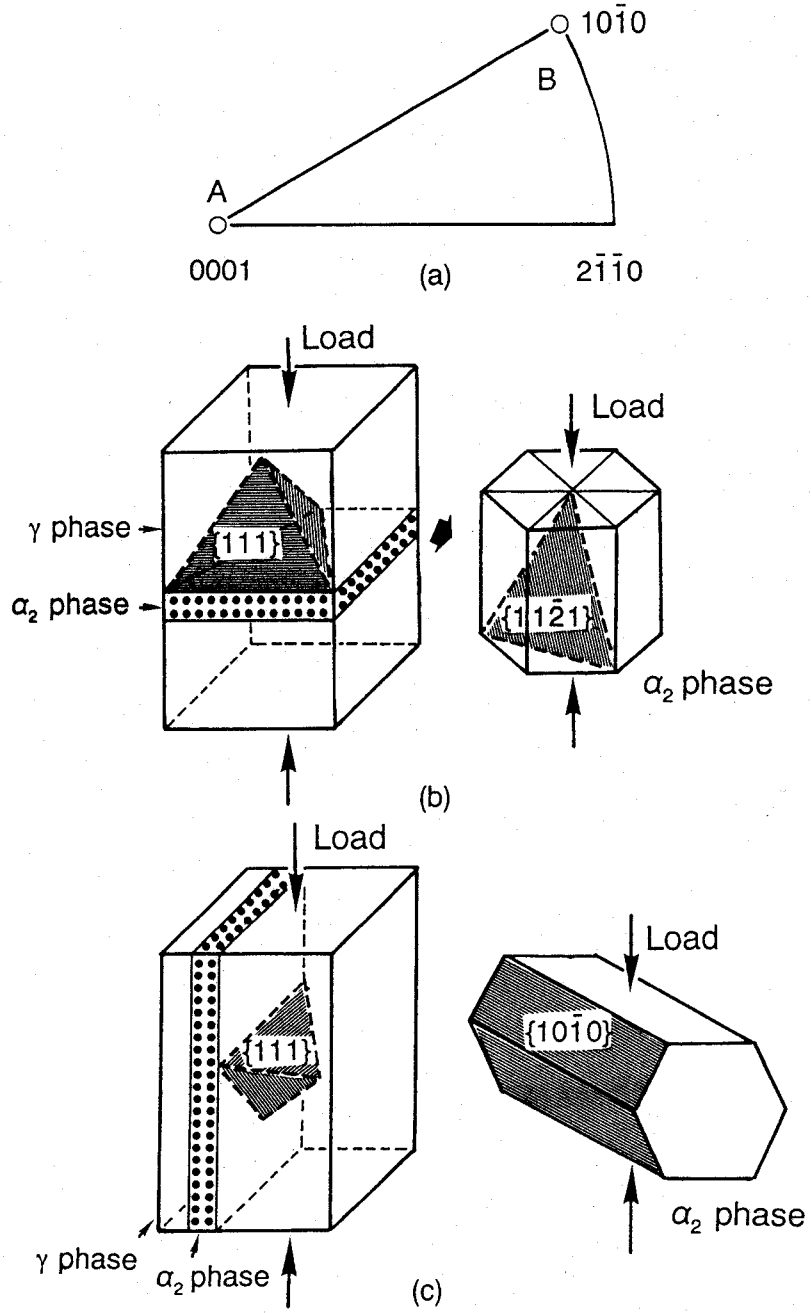


Fig.2-23 Compressive axis and slip planes in lamellar structure of TiAl. (a) a stereographic projection of compressive axes A (ϕ =90°) and B (ϕ =0°) of α_2 phase, (b) a schematic drawing of slip planes at ϕ =90° , (c) a schematic drawing of slip planes at ϕ =0° .

破壊に到り、さらに高強度の原因でもあるハードモードの変形であり、その変形挙動と深く関わり合いのあるα_2相の変形モードに注目する必要がある。

本研究で、$\phi=0^\circ$で変形した場合、α_2相内には多数の柱面すべりが、$\phi=90^\circ$では一部に錘面すべり系の活動が認められた。このα_2相内でのすべり系について、γ相内の変形モードと併せて、模式的に示したのがFig.2-23である。γ相に関しては既にTable2-1で示したように、いずれも層界面と交差した$\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$すべり系のシュミット因子が高く、層界面を横切って変形が進行する。

一方、α_2相におけるシュミット因子を計算した場合、Table2-2に示すように、$\phi=0^\circ$では柱面すべり系のシュミット因子が0.433とかなり大きいが、$\phi=90^\circ$では、柱面すべり、底面すべり系のシュミット因子はいずれも0となり、代わって錘面すべり系のそれが0.448と大きくなる。

(a) Prism slip

slip system	loading direction		
	$\phi=0^\circ$	$\phi=45^\circ$	$\phi=90^\circ$
$(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$	0.433	0.188	0
$(10\bar{1}0)[1\bar{2}10]$	0	0	0
$(0\bar{1}10)[\bar{2}110]$	0.433	0.488	0

(b) Pyramidal slip

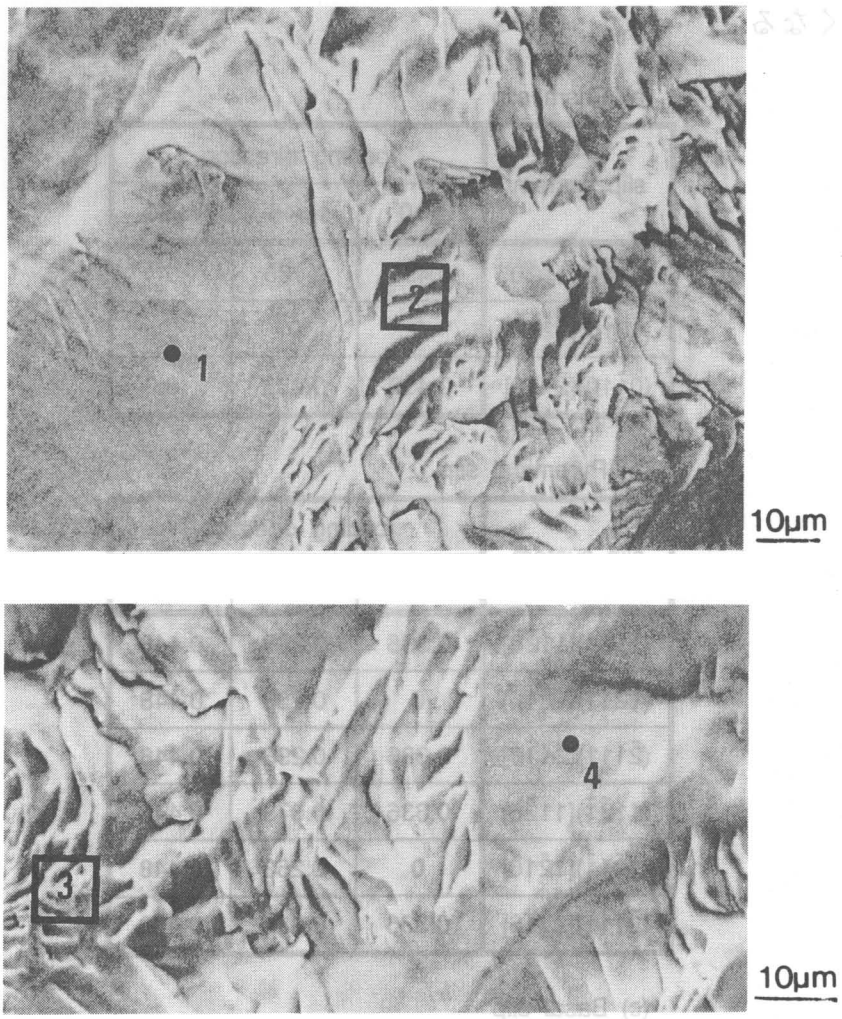
slip system	loading direction		
	$\phi=0^\circ$	$\phi=45^\circ$	$\phi=90^\circ$
$(11\bar{2}1)[11\bar{2}\bar{6}]$	0.336	0.298	0.448
$(1\bar{2}11)[1\bar{2}1\bar{6}]$	0	0.253	0.448
$(\bar{2}111)[\bar{2}11\bar{6}]$	0.336	0.298	0.448
$(11\bar{2}\bar{1})[11\bar{2}6]$	0.336	0.079	0.448
$(1\bar{2}1\bar{1})[1\bar{2}16]$	0	0.253	0.448
$(\bar{2}11\bar{1})[\bar{2}116]$	0.336	0.084	0.448

(c) Basal slip

slip system	loading direction		
	$\phi=0^\circ$	$\phi=45^\circ$	$\phi=90^\circ$
$(0001)[11\bar{2}0]$	0	0.429	0
$(0001)[1\bar{2}10]$	0	0	0
$(0001)[\bar{2}110]$	0	0.429	0

Table 2-2 Schmid factors for possible slip systems in α_2 phase.
(a) for prism slip, (b) for pyramidal slip, and (c) for basal slip.

箕西らのTi_3Al単結晶を用いた研究によれば、室温では初期すべり系として$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系および$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錘面すべり系が発現する[23],[24]。一方、底面すべり系はシュミット因子の高い方位においてのみ、柱面すべり系に次ぐ2次すべり系として活動することが報告されている。さらに、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錘面すべり系のCRSSは、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべりのCRSSに比べ、室温にて約7倍も高い。このCRSSの異方性が、TiAl-PST結晶における$\phi=0^\circ$と90°での大きな応力差の原因である。さらに、この両すべり系におけるCRSSの異方性は、この材料の延性に対しても、大きな影響を与える。例えば、Fig.2-24の濃度分析の結果から明らかなように、TiAl-PST結晶の破壊後の破面のほとんどはα_2相であり、α_2/γ界面での応力集中ならびに変形伝播の困



Ti-51.6at%Al , 2.5mm/h , θ=0°

1 Ti-40.5at%Al
2 Ti-40.8at%Al
3 Ti-37.7at%Al
4 Ti-38.1at%Al

Fig.2-24 Scanning electron fractographs of compressive fracture in Ti-51.6at.%Al-PST crystal grown at 2.5mm/h. Stress was applied parallel to the lamellar planes. Chemical compositions of areas and spots indicated by 1,2,3 and 4 were determined by energy dispersive X-ray analysis.

難さが延性の劣化につながっている。α_2相内にて容易に塑性変形が可能である柱面すべり系には、独立したひずみテンソルが2つしか含まれておらず、粒界での応力成分の伝播を容易にし、多結晶体を均一変形させるためのvon Misesの条件、すなわち5種類の独立したすべり系の活動条件を満足しない。この条件を満足するためには、柱面すべり系に加えて底面すべり系を活動させることでも不十分であるため、Ti-Al系化合物の変形能を改善するには、バーガースベクトルにc成分を含んだ錐面すべり系の活性化が不可欠となる[27]~[29]。

以上のようにTi-Al系化合物の変形能の改善には、γ相のみならず、体積率としては僅かではあるものの、その変形を支配するα_2相に注目し、その塑性挙動を明らかにする必要がある。そこで、本論文の第四章では、Ti_3Al単結晶の変形挙動について詳しく述べる。

2－4－3　複合則の適用について

多結晶層状TiAlでは、常温延性の改善とともに著しい強度の向上もなされている。この強度増加の原因を追求するには、層状組織中での層界面の役割、ならびに構成相であるγ相とα_2相それ自体役割の2通りに分けて考える必要がある。

今、層状組織を複合材料として取り扱い、その応力がγ相とα_2相の体積率に応じて分配されると考えるならば、次式が成立する。

$$\sigma_y = \sigma_\gamma \cdot V_\gamma + \sigma_{\alpha_2} \cdot V_{\alpha_2} + \alpha \qquad (2-12)$$

ここで、σ_γ、$\sigma_{\alpha 2}$はそれぞれγ相(TiAl相)、α_2相(Ti_3Al)単相での降伏応力、V_γ、$V_{\alpha 2}$はそれぞれの体積率、αは界面における転位の堆積、ならびに分解に要する余分な応力である。さらに、(2-12)式は、次式のように表される。

$$\sigma_y = \left(\frac{\tau_\gamma}{SF_\gamma}\right) \cdot V_\gamma + \left(\frac{\tau_{\alpha_2}}{SF_{\alpha_2}}\right) \cdot V_{\alpha_2} + \alpha \qquad (2-13)$$

ただし、τ_γ、$\tau_{\alpha 2}$は、それぞれγ相、α_2相単相での臨界せん断応力(CRSS)、SF_γ、$SF_{\alpha 2}$は、それぞれγ相中の$\{111\}<1\bar{1}0>$すべり系、α_2相中の$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系、あるいは$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$錐面すべり系のシュミット因子である。

(2-13)式におけるτ_γは、TiAl-PST結晶をϕ=45°で変形した際の降伏応力にて近似できるものと仮定すると、方位別に以下のように表される。

◇　ϕ=0°の場合

$$\sigma_y = \left(\frac{\sigma_{\gamma,45^\circ} \cdot SF_{\gamma,45^\circ}}{SF_{\gamma,0^\circ}}\right) \cdot V_\gamma + \left(\frac{CRSS_{prism}}{SF_{\alpha_2,0^\circ}}\right) \cdot V_{\alpha_2} + \alpha_{0^\circ} \qquad (2-14)$$

$$= \left(\frac{0.43}{0.36}\right) \cdot \sigma_{\gamma,45^\circ} \cdot V_\gamma + \left(\frac{65}{0.43}\right) \cdot V_{\alpha_2} + \alpha_{0^\circ} \qquad (2-15)$$

◇　ϕ=90°の場合

$$\sigma_y = \left(\frac{\sigma_{\gamma,45^\circ} \cdot SF_{\gamma,45^\circ}}{SF_{\gamma,90^\circ}}\right) \cdot V_\gamma + \left(\frac{CRSS_{pyramidal}}{SF_{\alpha_2,90^\circ}}\right) \cdot V_{\alpha_2} + \alpha_{90^\circ} \qquad (2-16)$$

$$= \left(\frac{0.43}{0.27}\right) \cdot \sigma_{\gamma,45^\circ} \cdot V_\gamma + \left(\frac{470}{0.45}\right) \cdot V_{\alpha_2} + \alpha_{90^\circ} \qquad (2-17)$$

(2-15)式、(2-17)式を用いて、それぞれα_{0°、α_{90°を計算した結果をTable2-3に示す。こ

(a) $\phi=0^\circ$

composition	V TiAl	V Ti_3Al	σ_y(MPa)	α
Ti-48.1at.%Al(5mm/h)	0.85	0.15	404	240
Ti-49.1at.%Al(2.5mm/h)	0.92	0.08	312	161
Ti-50.8at.%Al(2.5mm/h)	0.98	0.02	226	123

(b) $\phi=90^\circ$

composition	V TiAl	V Ti_3Al	σ_y(MPa)	α
Ti-48.1at.%Al(2.5mm/h)	0.85	0.15	1272	907
Ti-48.1at.%Al(5mm/h)	0.85	0.15	772	435
Ti-49.1at.%Al(2.5mm/h)	0.92	0.08	680	415
Ti-50.8at.%Al(2.5mm/h)	0.98	0.02	560	407

Table 2-3 Variation of volume fraction of γ and α_2 phases, yield stress (σ_y) and α. (a) $\phi=0^\circ$, (b) $\phi=90^\circ$.

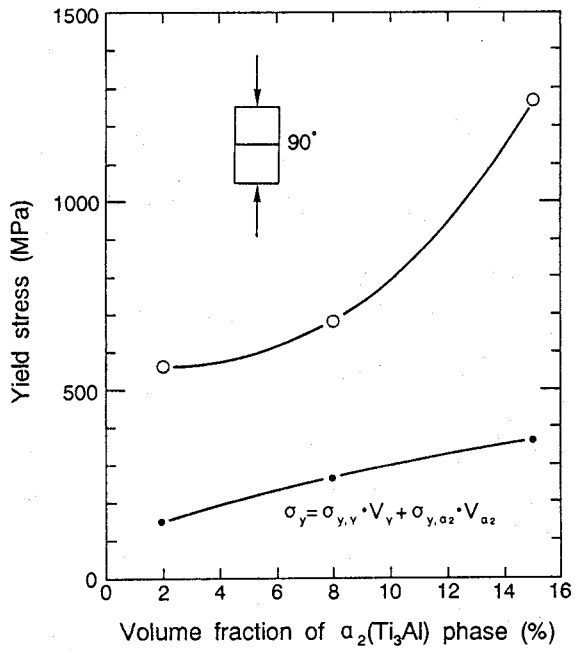


Fig.2-25 Variation of yield stress of TiAl-PST crystals as a function of volume fraction of α_2 phase. The stress was applied perpendicular to the lamellar planes. Open and closed circles show the measured and calculated values using equation (2-11), respectively.

の時、αは、層界面における転位の堆積、および分解に要する余分な応力を表しており、α_{0°に比べ、α_{90°が極端に大きいことは、$\phi=0^\circ$に比べ、$\phi=90^\circ$での界面の転位運動に対する抵抗が大きいことを示している。また、Fig.2-25には、複合則により$\phi=90^\circ$で変形した際の界面の効果を差し引いた降伏応力と実際の降伏応力とをα_2相の体積率の関数として示している。この両曲線間の差がα_{90°に対応し、層界面での転位の堆積効果が極めて大きいことを示唆している。さらに、その差は、α_2相の体積率の増加とともに急速に増大するが、この原因はγ/γ同相界面に対するα_2/γ異相界面の相対数が増加することによるものである。

2－4－4　Hall-Petchの法則の適用について

2-4-3項より、層状組織の降伏強度は、γ相やα_2相の体積率よりもむしろ層界面によって支配されていることが明らかになった。そこで、本項では層界面ならびにドメイン境界の数に注目し、各変形モード($\phi=0^\circ$、45°、90°)の相界面における転位の堆積効果について考察する。

今、TiAl-PST結晶における変形が、転位源の活性化、層界面での転位の堆積をともない進行すると仮定すると、一般の多結晶材において成立し、次式で表されるHall-Petchの法則を適用することができる[(30)~(32)]。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot \lambda^{-\frac{1}{2}} \qquad (2-18)$$

ここで、σ_0はγ相自体の転位の運動抵抗を、λは転位運動に対する障害物分布の平均間隔を、k_yは隣のγドメインやα_2相に転位が伝播するときに必要な臨界応力に関する定数である。

今、$\phi=0^\circ$、$\phi=90^\circ$のハードモードでは、変形の障害となるのは層界面であるため、λを平均層間隔で置き換えることができる。そこで、$\phi=0^\circ$ならびに90°での降伏応力を層間隔の平方根の逆数でプロットすると、それぞれFig.2-26、Fig.2-27に示すような直線関係が成立した。この時のk_y値は、$\phi=0^\circ$で0.41 MPa$\sqrt{m}$、$\phi=90^\circ$で0.50 MPa$\sqrt{m}$であり、層界面の障害としての効果は、$\phi=90^\circ$の方が、$\phi=0^\circ$よりも大きい。このことは、γ/α_2界面において転位が伝播する際、α_2相内で錐面すべりが活性化される方が、柱面すべりが活動する場合に比べ、より有効な障害となることを意味している。

一方、$\phi=45^\circ$のイージーモードで変形した場合、転位運動の障害となるのはγ/γドメイン境界のみである。そのため、γドメインの分布は非常に重要であり、Fig.2-28には、その分布と平均ドメイン径を示す。ドメイン径は、各ドメインごとの面積(S)を測定し、$2x(S/\pi)^{-1/2}$により算出したものであり、平均ドメイン径については、Fig.2-28中に矢印によって示した。この方位での降伏応力も、他の方位と同様にHall-Petchと類似の法則を満足した(Fig.2-29)。その時のk_y値は0.27 MPa$\sqrt{m}$であり、$\phi=0^\circ$ならびに$\phi=90^\circ$のハードモードの変形の場合に比べ、ドメイン境界での転位の堆積効果は小さいことがわかる。この原因としては、$\phi=45^\circ$の変形では、大きな変形抵抗であるγ/α_2界面が存在しないことに加えて、1-4節で述べたように、γ/γ境界は、Ⅰ、Ⅱタイプの120°ローテーション境界のみであり、ハードモードである$\phi=0^\circ$と$\phi=90^\circ$に見られるⅢ、Ⅳタイプの完全双晶ならびに擬双晶界面が存在しないためである。

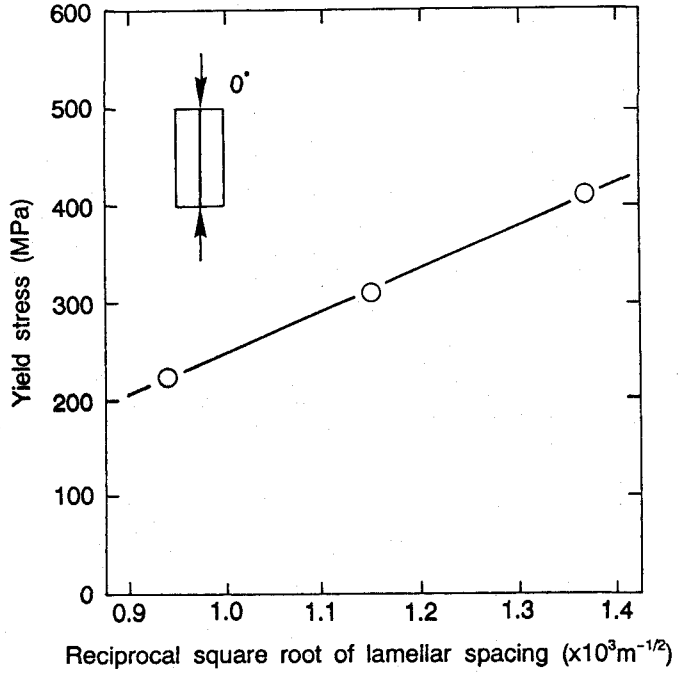


Fig.2-26 Yield stress of TiAl-PST crystals as a function of the reciprocal square root of average lamellar spacing. The stress was applied parallel to the lamellar planes (ϕ =0°).

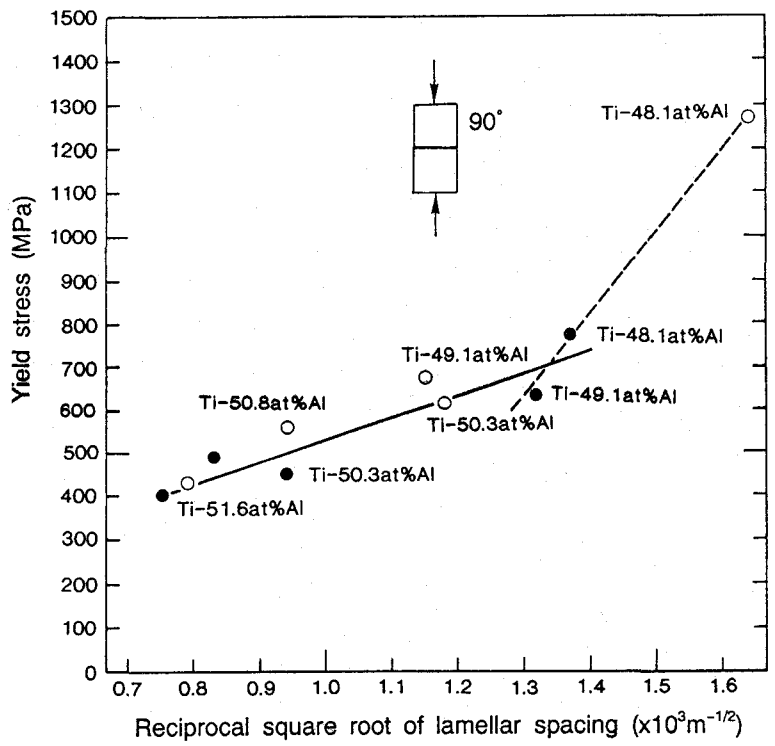


Fig.2-27 Yield stress of TiAl-PST crystals as a function of the reciprocal square root of average lamellar spacing. The stress was applied perpendicular to the lamellar planes (ϕ =90°). Open and closed circles show the results of crystal grown at 2.5mm/h and 5mm/h, respectively.

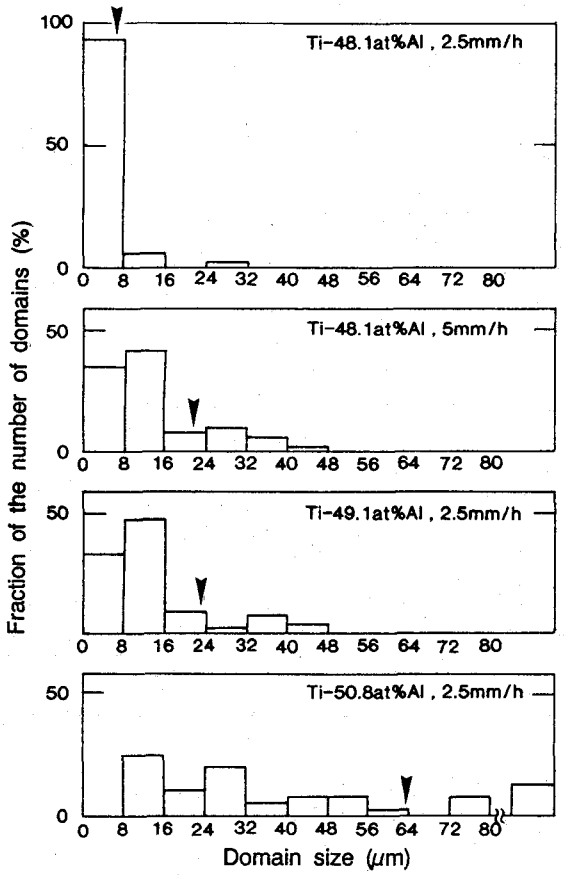


Fig.2-28 The normalized number of domains in TiAl-PST crystals as a function of domain size. The arrow shows the average domain size.

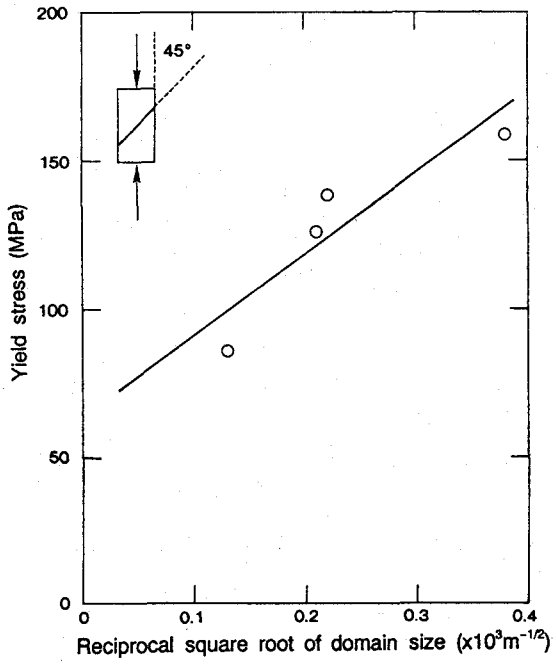


Fig.2-29 Yield stress of TiAl-PST crystals deformed at ϕ =45° as a function of the reciprocal square root of average domain size.

(a) $\phi=0^\circ$ $K_y=0.41(MPa\cdot m^{1/2})$

composition	σ_y(MPa)	d(μm)	$d^{-1/2}$
Ti-48.1at.%Al(2.5mm/h)	404	0.53	1.37
Ti-49.1at.%Al(2.5mm/h)	312	0.75	1.15
Ti-50.8at.%Al(2.5mm/h)	226	0.94	1.13

(b) $\phi=45^\circ$ $K_y=0.27(MPa\cdot m^{1/2})$

composition	σ_y(MPa)	d(μm)	$d^{-1/2}$
Ti-48.1at.%Al(2.5mm/h)	159	6.95	0.379
Ti-48.1at.%Al(5mm/h)	139	21.5	0.216
Ti-49.1at.%Al(2.5mm/h)	126	23.0	0.209
Ti-50.8at.%Al(2.5mm/h)	85	63.5	0.125

(c) $\phi=90^\circ$ $K_y=0.50(MPa\cdot m^{1/2})$

composition	σ_y(MPa)	d(μm)	$d^{-1/2}$
Ti-48.1at.%Al(5mm/h)	772	0.53	1.37
Ti-49.1at.%Al(2.5mm/h)	680	0.75	1.15
Ti--49.1at.%Al(5mm/h)	631	0.57	1.32
Ti-50.3at.%Al(2.5mm/h)	616	0.72	1.18
Ti-50.3at.%Al(5mm/h)	447	1.13	0.94
Ti-50.8at.%Al(2.5mm/h)	560	1.13	0.94
Ti-50.8at.%Al(5mm/h)	492	1.44	0.83
Ti-51.6at.%Al(2.5mm/h)	436	1.62	0.79
Ti-51.6at.%Al(5mm/h)	400	1.78	0.75

Table 2-4 Hall-Petch type relationship. (a) $\phi=0^\circ$, (b) $\phi=45^\circ$, (c) $\phi=90^\circ$.

以上、転位の運動抵抗を知るための１つの指標であるk_y値が、Table2-4に示したように、$\phi=45^\circ$ 、0° 、90° の順に大きくなっていくことは、α_2/γ 界面の降伏強度増加への寄与が極めて高いことを物語っている。

§２－５　結言

Ti-Al系($\gamma+\alpha_2$)二相化合物の持つ層状組織を、FZ法により一方向に制御し、その力学特性を調べることで以下の知見を得た。

（１）鋳造時に層状組織を示すTi-48.1at.%Al～Ti-51.6at.%Alは、結晶成長条件を選択することで、その層状組織を一方向に制御することができた。その時、層状組織中の層間隔、γドメイン径、γ相やα_2相の体積率や分布といった微細組織は、結晶成長速度やAl濃度に強く依存した。例えば、結晶成長速度を下げ、Al濃度を低下することで、層間隔やγドメイン径は減少し、組織は微細化された。

（２）TiAl(γ)相とTi_3Al(α_2)相は結晶学的類似性より、相変態時に(111)と(0001)の最密方向同士が重なる形で層状組織を形成する。その結果、γ相内には一定の方位関係を持ち[111]を回転軸とする6種類のドメインが形成される。したがって、本研究で用いた、ϕ=0°、45°、90°の圧縮方位はγ相の基本三角形上においては、各ドメイン方位に対応して、それぞれ2方位、4方位、1方位の荷重軸として表された。一方、α_2相ではドメインは形成されず、すべての方位で荷重軸は1方位として表示することができ、ϕ=0°、90°では、それぞれ$[10\bar{1}0]$、[0001]となった。

（３）TiAl-PST結晶の変形挙動は強い結晶方位依存性を示し、その降伏応力は、ϕ=90°、0°、45°の順に低下した。この原因は、γ相ならびにα_2相内での変形モードの違いで説明することができた。ϕ=90°の場合、γ相内では層界面を横切る{111}で、α_2相では$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錐面すべり系で変形するのに対し、$\phi$=0°では$\gamma$相内においては、同様の層界面を交差する{111}で変形が進行するが、α_2相内では$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系が活動した。一方、$\phi$=45°では、層界面に平行な$\gamma$相の(111)で変形するため$\alpha_2$相の変形モードの影響を受けず、低い降伏応力と高い加工性を示した。

（４）層界面は転位運動の有効な障害として働き、複合則により計算された変形に必要となる余分な応力は、ϕ=0°に対し、ϕ=90°では2倍以上の大きい値を示した。さらに降伏応力は、ϕ=0°ならびに90°のハードモードでは層間隔に対し、イージーモードのϕ=45°ではγドメイン径に対し、それぞれHall-Petchと類似の直線関係を満足した。その時、界面での運動抵抗を知るための1つの指標であるk_y値はそれぞれ、0.41、0.50、0.27 MPa$\sqrt{m}$と決定された。

◇　参考文献

(1) Y. W. Kim: JOM, 43 (1991) 40.

(2) Y. W. Kim: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 403.

(3) M. Yamaguchi and H. Inui: Structural Intermetallics, TMS., Warrendale, PA, (1993) 127.

(4) Y. W. Kim: JOM, 46 (1994) 30.

(5) M. J. Blackburn: in R. I. Jaffee et al. (ed.), The Science Technology and Application of Titanium, Pergamon Press, (1970) 633.
(6) D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt: Metall. Trans. A, 5 (1974) 1373.
(7) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: Metall. Trans. A, 6 (1975) 1991.
(8) S. M. Sastry and H. A. Lipsitt: Metall. Trans. A, 8 (1977) 299.
(9) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: Metall. Trans. A, 11 (1980) 1369.
(10) Y. W. Kim: JOM, 41 (1989) 24.
(11) H. Fukutomi, C. Hartig and H. Mecking: Z. Metallkd., 81 (1990) 272.
(12) W. Wunderlich, T. Kremser and G. Frommeyer: Z. Metallkd., 81 (1990) 802.
(13) Y. Umakoshi, T. Nakano and H. Y. Yasuda: in A. F. Giamei et al (ed.), TMS Sympo. on Mechanical Properties and Phase Transformations of Multi-Phase Intermetallic Alloys, (1995) 151-169.
(14) T. Fujiwara, A. Nakamura, M. Hosomi, S. R. Nishitani, Y. Shirai and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 66 (1990) 557.
(15) H. Inui, M. H. Oh, A. Nakamura and M. Yamaguchi: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 3095.
(16) J. J. Valencia, C Mcllough, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Metall. Mater., 37 (1989) 2518.
(17) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U. S. Patent, Oct. 13 (1981), No. 4294615.
(18) Y. S. Yang and S. K. Wu: Scripta Metall., 25 (1991) 255.
(19) H. Inui, M. H. Oh, A. Nakamura and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 66 (1992) 539.
(20) C. Zener: Trans. AIME, 167 (1946) 550.
(21) G. E. Pellisier, M. F. Hawkes, W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. ASM, 30 (1942) 1049.
(22) M. Takeyama, T. Hirano and T. Tsujimoto: in O. Izumi (ed.), Intermetallic Compounds -Structure and Mechanical Properties-, J. Inst. Metals, Sendai, (1991) 507.
(23) Y. Minonishi and M. H. Yoo: Philo. Mag. Lett., 61 (1990) 203.
(24) Y. Minonishi: Philo. Mag. A, 63 (1991) 1085.
(25) 大中逸雄　荒木孝雄、溶融加工学、コロナ社、(1987) 40.
(26) 山口正治　馬越佑吉、金属間化合物、日刊工業新聞社、(1981) 95.
(27) R. von Mises: Z. Angew. Meth. Mech., 8 (1928) 161.
(28) G. W. Groves and A. Kelly: Philo. Mag., 8 (1963) 877.
(29) W. J. S. Yang: Metall. Trans. A, 13 (1982) 324.
(30) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., London, 64 (1951) 747.
(31) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25.
(32) I. Baker, P. Nagpal, F. Liu and P. R. Monroe: Acta Metall. Mater., 39 (1991) 1637.

第三章　TiAl-PST結晶の熱的安定性と高温変形挙動

§３－１　緒言

Ti-Al系金属間化合物を耐熱材料として実用化するにあたっては、第二章で述べた室温での変形挙動とともに、高温域での力学挙動について明らかにする必要がある。高温におけるTi-Al多結晶の変形に関する研究は、数多く行われており、Lipsittらはその降伏強度が室温から600℃付近まで、ほぼ一定値を保った後、急速に低下を始め、同時に延性も改善されることを報告した[(1)]。さらに、Vasudevanらや辻本らは、降伏応力に正の温度依存性が発現することを見いだしている[(2),(3)]。しかしながら、多結晶試料を用いた研究であるがゆえに、高温変形挙動やそのメカニズムに関する統一した見解はなく、降伏応力に正の温度依存性が存在するか否かでさえも議論が分かれているのが現状である。さらに、層状組織を構成する微細組織やα_2相の変形モードに注目し、高温変形挙動との相関を明らかにした研究は全くない。

そこで、本研究では、異なる層間隔やドメイン径を持つTiAl-PST結晶を用いて、層状Ti-Al化合物の高温変形挙動に及ぼす微細組織の影響を調べるとともに、高温でのα_2相の役割について、層状組織の持つ塑性異方性に注目しつつ明らかにすることを目的とした。

§３－２　実験方法

FZ法により組織制御したTiAl-PST結晶のうち、結晶成長速度5.0mm/hで作製したTi-48.1at.%Al-PST結晶、ならびに2.5mm/hで作製したTi-48.1at.%Al-PST結晶、Ti-49.1at.%Al-PST結晶、Ti-50.8at.%Al-PST結晶について、室温から900℃の温度域にて1時間保持した後、その温度で圧縮試験を行った。ただし、圧縮は真空雰囲気中で行い、表面の汚れならびに酸化を防止するため、0.04mm厚のTi薄膜で試料を包囲した。

さらに、熱的安定性を調べるために、結晶成長速度2.5mm/hで育成したTi-49.1at.%Al-PST結晶ならびにTi-50.8at.%Al-PST結晶をTi薄膜に包んだ後、シリカチューブ内に真空封入し、1000℃、1100℃、1200℃の各温度にて1～192時間焼鈍を行った。焼鈍後の組織は、ノマルスキー型微分干渉式光学顕微鏡により、また、試料の一部は電子顕微鏡により観察した。

§３－３　実験結果

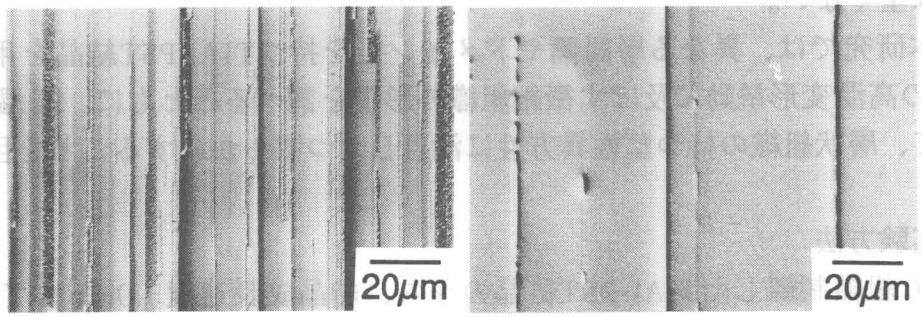
３－３－１　層状組織の熱的安定性

層状組織中のα_2/γ界面、ならびにγ/γ界面には、僅かではあるものの最大0.8%の格子のミスマッチが存在する。しかしながら、TiAl-PST結晶内の層状組織の熱的安定性は極めて高く、例えば、Ti-49.1at.%Al-PST結晶を1200℃にて、64時間焼鈍した後でさえも層界面は安定に存在し、平均層間隔の変化も30%以内にとどまった。一方、同熱処理条件にて、同組成の多結晶鋳造材を焼鈍した場合には、層状組織粒は完全に崩壊し、γ相粒とα_2相粒よりなる二相等軸粒組織となった。このことは、TiAl-PST結晶の微細組織の熱的安定性が多結晶材に比べ、極めて高いことを示唆している。

ただし、Ti-50.8at.%Al-PST結晶を1100℃にて、さらに長時間焼鈍した場合には、

Fig.3-1に示すように、γドメインの粗大化が認められた。Ti-Al系平衡状態図によれば、1100℃付近でのα_2/γ共存のγ相のTi濃度は室温より高く、Ti-50.8at.%Al組成ではγ単相領域となる[(4),(5)]。したがって、この粗大化の駆動力はα_2/γ、γ/γ層界面の格子ひずみよりはむしろ、平衡濃度の温度依存性によるものである。しかしながら、α_2からγへのTiの拡散距離が数μmと非常に大きいため、192時間焼鈍した後でさえも、層状に配列したα_2相の存在が認められた。

この間、平均層間隔はas-grown時の1.1μmから、26μmとなり、粗大な層状組織を持つTiAl-PST結晶が得られた。この結晶の微細構造をTEMにより観察した結果(Fig.3-2)、界面転位の放出とともに、小さなγドメインが消滅していく様子が明瞭に認められた。この時、ドメイン境界としては、第一章で示したⅠ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳタイプの4種類の相境界が存在するが、個々の熱的安定性については必ずしも明らかにはならなかった。しかしながら、ECP解析によると、γ相粗大化時の先端に存在するドメイン境界の多くは、積層欠陥より



(a) as grown (b) annealed for 192hour

Fig.3-1 Optical micrographs of Ti-50.8at.%Al-PST crystals grown at 2.5mm/h.
(a) as grown, (b) annealed at 1100℃ for 192h.

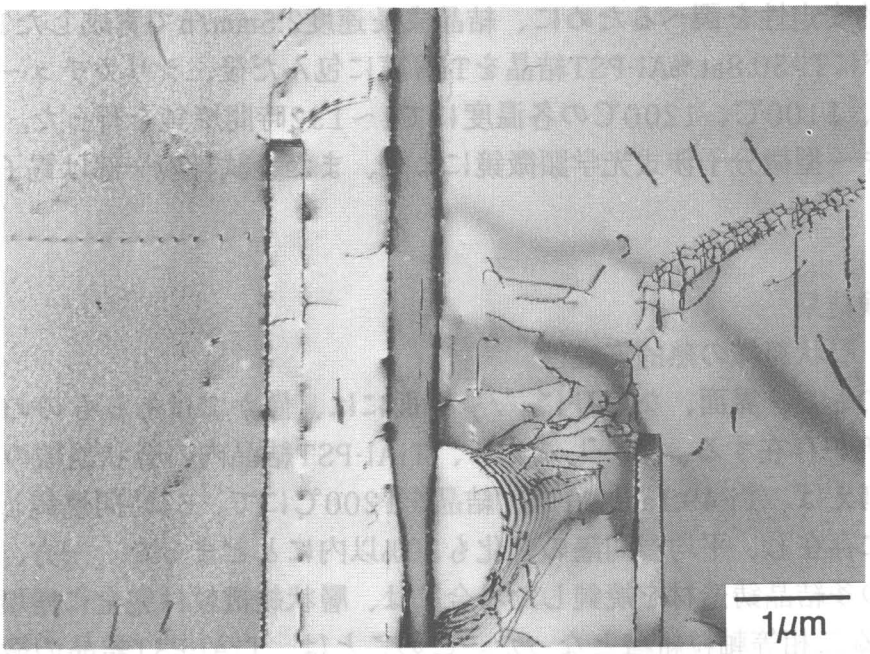


Fig.3-2 Electron micrograph of Ti-50.8at.%Al-PST crystals grown at 2.5mm/h and then annealed at 1100℃ for 192h.

なるＩタイプのA//Aドメインであった。このタイプの境界はエネルギーが低く、移動のための駆動力は低いが、その構造が比較的単純であるため、移動は容易であるものと考えられる。

以上より、ある特定の熱処理によってTiAl-PST結晶の層間隔を粗大化することは可能であったが、その層界面の熱的安定性は、鋳造材に比べ極めて高いことが判明した。したがって、次項から述べる900℃までの高温圧縮試験時には、変形挙動に及ぼす層状組織の熱的変化の影響はほとんどないものと思われる。

３－３－２　変形応力の温度依存性とその異方性

Fig.3-3にTiAl-PST結晶の典型的な降伏応力の温度依存性を示した。この温度依存性は、層界面と荷重軸とのなす角度ϕに強く依存し、それぞれの方位において特異な傾向を示した。室温で見られた3方位間の異方性は、500℃において最も顕著となり、その後、温度の増加とともに急速に減少した。いずれの方位においても、降伏応力は温度の上昇とともに増大する、いわゆる正の温度依存性を示した。とりわけ層界面に対し垂直方向(ϕ = 90°)に圧縮変形した場合、500℃を明瞭な降伏応力のピーク温度として持つような顕著な異常強化現象を示した。

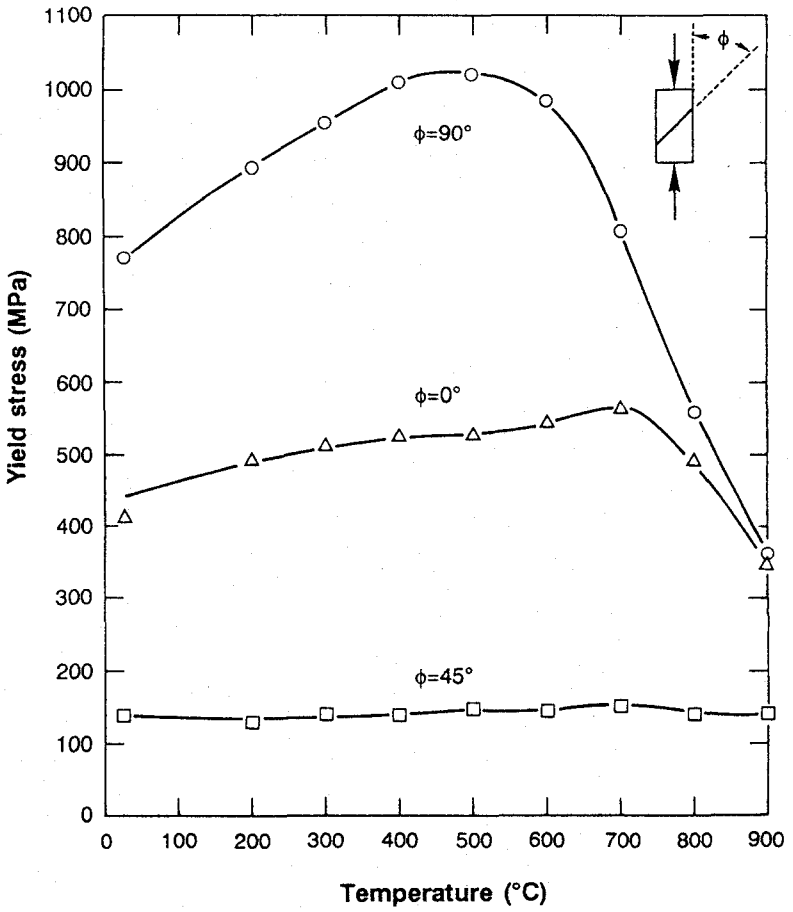


Fig.3-3 Yield stress of Ti-48.1at.%Al-PST crystal grown at 5mm/h as a function of temperature.

一方、ϕ=0°では、降伏応力は、室温から単調に増加し、700℃においてブロードなピークを示した後、急速に低下した。さらに、ϕ=45°でも、700℃付近で僅かな応力の上昇が認められるものの、室温から900℃までの温度域を通して、降伏応力の変動は少なく、ほぼ一定値を推移した。他の合金組成ならびに結晶成長速度の結晶についても、応力の絶対値は異なるものの、類似した温度依存性を示した。

変形後の試料表面を観察したところ、いずれの温度においても、ϕ=45°では、層界面に平行なγ相の(111)上ですべり線が多数観察された。一方、ϕ=0°ならびにϕ=90°では、Fig.3-4に示すように、γ相内では層界面を横切る3タイプの{111}上ですべり線が認められた。さらに、α_2相に注目すると、室温で変形した場合と同様に、ϕ=0°では、層界面に対し垂直なトレースとして現れる$\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10\rangle$タイプの柱面すべり系が多数観察されたのに比べ、$\phi$=90°ではほとんどすべり線は観察されなかった。

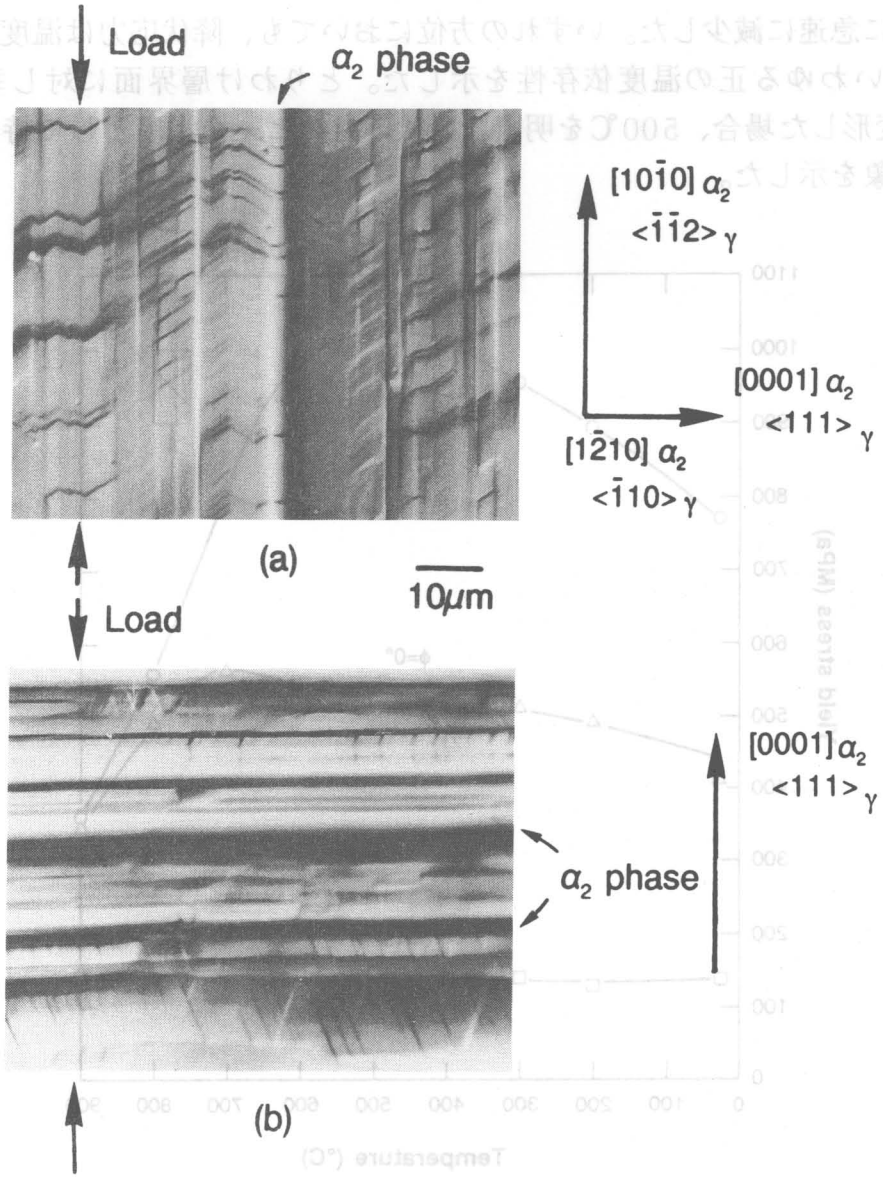


Fig.3-4 Slip traces in γ and α_2 phases of Ti-49.1at.%Al-PST crystals grown at 2.5mm/h and then deformed at 500℃. (a) ϕ=0°, (b) ϕ=90°.

Fig.3-5に様々な層間隔を有するTiAl-PST結晶におけるϕ=90°での降伏応力の温度依存性を示す。降伏応力ならびに応力の増加幅はそれぞれで異なるが、いずれの結晶においても500℃をピーク温度とするような異常強化現象の発現が認められた。

近年のTi_3Al単結晶を用いた研究によれば、[0001]近傍で圧縮した場合、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錐面すべり系が発現し、その降伏応力は500℃～600℃付近をピークとするような正の温度依存性を示すとともに、その時のCRSSはTi-25.0at.%Alにて約680MPaと極めて高いことが報告されている[(6)~(10)]。この時のピーク温度はTiAl-PST結晶のϕ=90°に見られる応力のピーク温度とも良い一致を示すことから、この方位での高温変形挙動は、α_2相の錐面すべり系によって支配されていることは明らかである。さらに、TiAl-PST結晶中に含まれるα_2相の体積率は僅かであり、さらにα_2相内にはすべり線がほとんど認められないことは、α_2相での錐面すべり系の高いパイアレス応力に起因したγ/α_2異相界面での転位の堆積効果が、この方位での高強度の原因であることを示唆している。その1つの証拠として、異なる層間隔を持つTi-48.1at.%Al-PST結晶では、α_2相の体積率はほぼ同程度であるにも関わらず、Fig.3-5に示すように全温度域にてその降伏応力は大きく異なっていた。

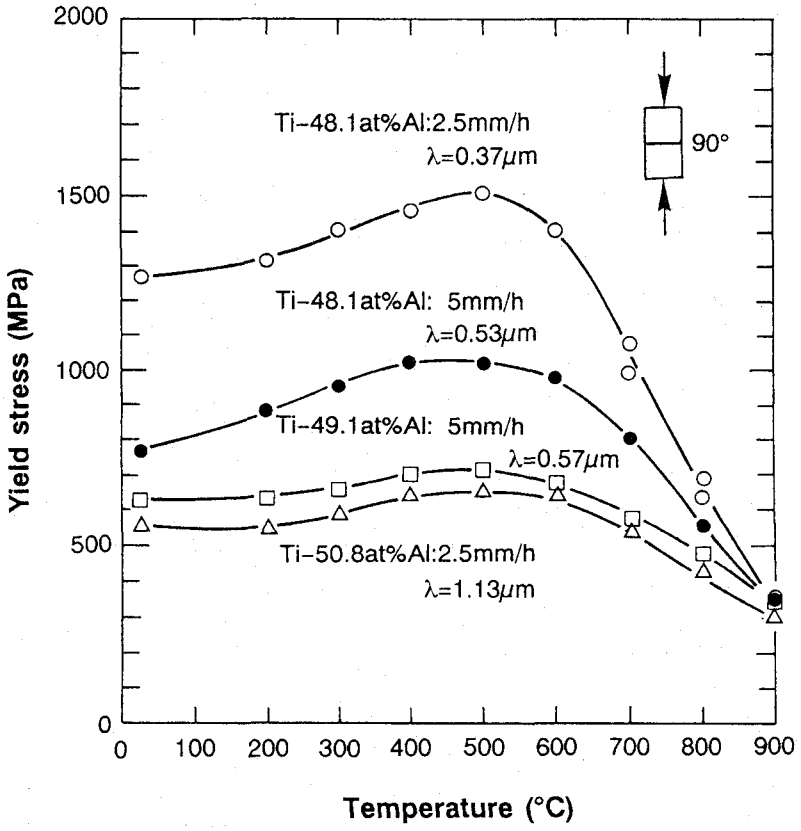


Fig.3-5 Temperature dependence of the yield stress of TiAl-PST crystals. Stress was applied perpendicular to the lamellar planes (ϕ =90°).

§３－４　考察

３－４－１　高温変形におけるα_2相の役割と異常強化現象について

TiAl-PST結晶における変形挙動は、室温のみならず高温においても層状組織を構成するγ相やα_2相の組織形態や変形モードに支配されることが明らかになった。とりわけ、α_2相における変形モードの結晶学的異方性は全温度域にわたって降伏応力を支配していた。ハードモードの変形に注目すると、ϕ=0°では、α_2相内にて明瞭なすべり線をともなって$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系が活動するのに対し、$\phi$=90°では$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$錐面すべり系の活動が困難であるため、すべり線はほとんど観察されなかった。しかしながら、ϕ=90°では錐面すべり系の活動に起因する高い強度と500℃付近をピークとする異常強化現象を示した。

Ti_3Al単結晶における各変形モードの温度依存性については、第四章で詳しく述べるが、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系と$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$錐面すべり系とは、全く異なった塑性挙動、ならびに温度依存性を示す(Fig.4-6参照)。例えば、Ti-33.0at.%Al単結晶においては、柱面すべり系は、[0001]近傍を除くほとんどの方位で容易に発現し、室温よりそのCRSSは低く、温度の上昇とともにそのCRSSは急速に低下し、500℃では室温の半分以下の値を示すようになる。一方、錐面すべり系の活動はc軸近傍を荷重軸にする場合にのみ限定され、室温からそのCRSSは高く、柱面すべり系のそれの約7倍である。さらにそのCRSSは温度の上昇とともに、さらにそのCRSSは増大し、500℃をピークとするような明瞭な異常強化現象を示す[10]。

TiAl-PST結晶の強度を支配するという点では、ϕ=90°での錐面すべり系の活動が極めて重要である。なぜならこの方位では錐面すべり系の活動の困難さに起因して、α_2/γ異相界面での転位の堆積、さらには局所的な応力集中によりマクロ降伏が始まるため、降伏応力の温度依存性はα_2相内での錐面すべりのCRSSを直接反映することになる。一方のϕ=0°では柱面すべり系のCRSSは低く、α_2/γ界面とγ/γ界面での転位のピン止め効果は大きく変わらない。したがって、この方位の降伏応力は体積率としては僅かであるα_2相の変形モードよりもむしろ主たる構成相であるγ相の変形モードの影響を強く受けるものと思われる。

川畑らによるTi-56.0at.%Al単結晶を用いたγ相の変形モードに関する研究によると(Fig.3-6)、すべての方位における降伏応力は明瞭な正の温度依存性を示し、そのピーク温度は変形方位に依存して、600～800℃となる[11]。したがって、本研究のϕ=0°で認められた700℃近傍での異常強化のピーク温度と良い一致を示し、高温変形挙動はγ相内での塑性挙動により支配されているものと思われる。

さらに、ϕ=45°では、層界面に平行なγ相の(111)上でのみ変形が進行するため、α_2相の変形モードによる影響はほとんど受けない。そのため、この方位では、γ相の変形挙動のみを抽出し研究することができる。ただし、この方位での降伏応力は、明瞭な温度依存性を示すことなく、700℃にて僅かに応力が上昇するだけであった。このことは、Al-rich TiAl単結晶が全ての方位において、明瞭な異常強化のピークを示す事実と反している。この原因については、第五章でのTiAl単相単結晶を用いた変形挙動の研究により明らかにする。

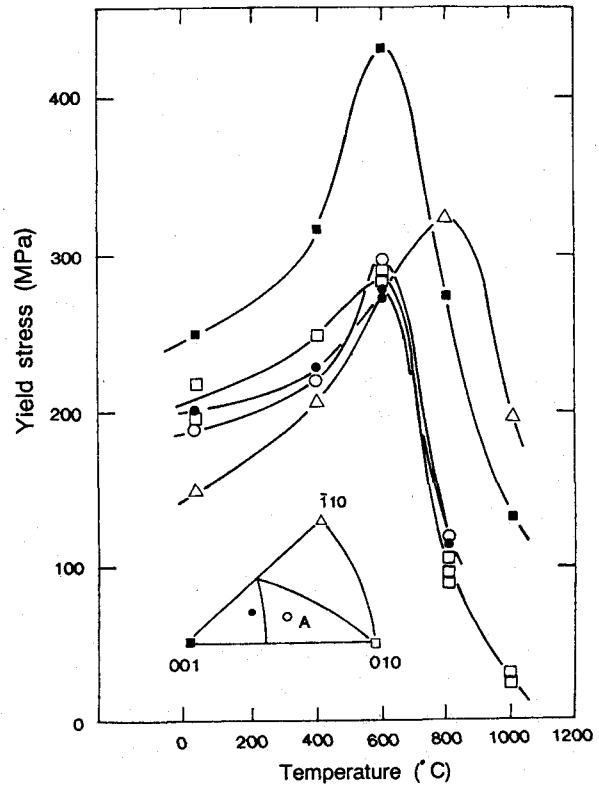


Fig.3-6 Temperature dependence of the yield stress in TiAl single crystals (Kawabata et al. (3-11)).

3－4－2　高温変形挙動における層界面及びドメイン境界の役割について

前項では、TiAl-PST結晶において高温での降伏強度を支配する変形モードについて明らかにした。ϕ=0°ではα_2相内で柱面すべり系が活動するものの、γ相によりその変形は支配され、ϕ=45°ではγ相の変形モードとドメイン境界により、そして、ϕ=90°ではα_2相の錐面すべり系の活動の困難さに起因したα_2/γ異相界面により決定されていた。したがって、材料内部の変形モードは降伏強度に対し、直接的に反映するというよりはむしろ層界面やドメイン境界にて転位を堆積することにより間接的に影響を与えている。そこで、本項ではγ相及びα_2相の変形モードに基づくバウンダリー（層界面ならびにドメイン境界）の効果について明らかにするために、その影響を最も顕著に反映するϕ=45°ならびにϕ=90°での高温における降伏応力の定量評価を行うとともに、変形応力に対するバウンダリーの役割ならびにその温度依存性を明らかにする。

ϕ=45°の場合、変形の障害として働くのは、γ/γドメイン境界のみである。したがって、前章の2-4-4項と同様の方法により、(2-17)式を用いて、平均ドメイン径で降伏応力を整理することができる。Fig.3-7には平均ドメイン径の平方根の逆数に対して、室温ならびに900℃での降伏応力をプロットしている。この直線の傾きであるk_y値は非常に小さいが、温度上昇とともに低下しないことから、γ/γ－120°ローテーション境界は、900℃でさえ室温と同程度の変形抵抗として機能していると言える。

ϕ=90°では、前項で述べた理由から、α_2/γ層界面での転位運動の抑制効果が大きいため、結果として、降伏強度に対するα_2相の体積率のそのものの影響は顕著ではないも

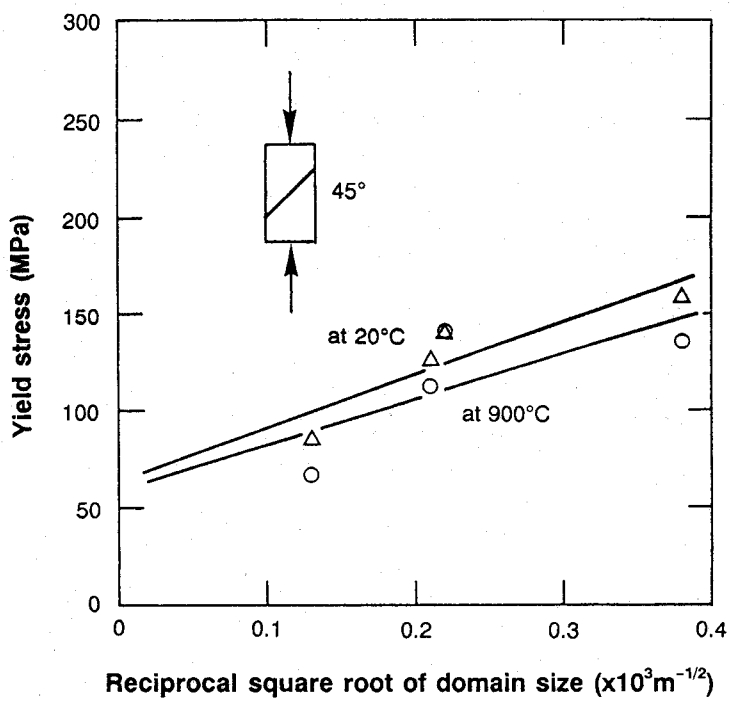


Fig.3-7 Yield stress of TiAl (48.1～50.8at.%Al)-PST crystals deformed at room temperature and 900℃ with ϕ =45° as a function of the reciprocal square root of domain size. The triangle and open circle indicate the data at room temperature and 900℃, respectively.

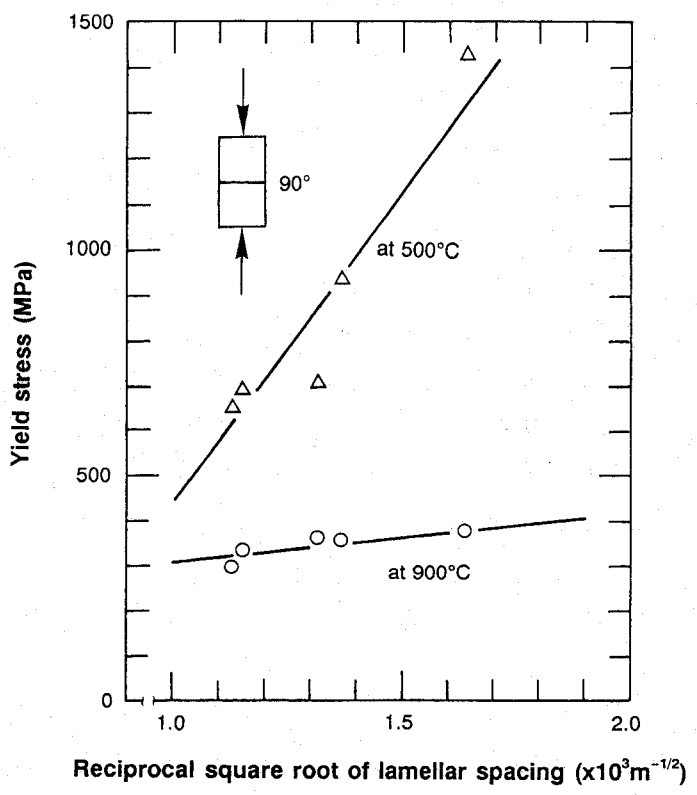


Fig.3-8 Yield stress of TiAl(48.1～50.8at.%Al)-PST crystals deformed at 500 and 900℃ with ϕ =90° as a function of the reciprocal square root of lamellar spacing. The triangle and open circle indicate the data at 500 and 900℃, respectively.

のと考えられる。しかしながら、錘面すべり系のCRSSは非常に高く、α_2相の体積率が異なるTiAl-PST結晶での層界面の強化の効果を厳密に知るには、(2-17)式を用いて評価する前に降伏応力に対するα_2相の体積率の違いを、複合則により補正する必要がある。

今、降伏応力がα_2相ならびにγ相での変形応力と、層界面での転位のピン止め効果から成り、その両者は分離可能であると仮定すると、それぞれα_2相の体積率(V)ならびに層間隔(λ)の関数として、次式で表される。

$$\sigma_y = \sigma(V) + \sigma(\lambda) \qquad (3-1)$$

さらに、σ(V)は複合則により次式で表される。

$$\sigma(V) = \sigma_\gamma \cdot (1-V) + \sigma_{\alpha_2} \cdot V \qquad (3-2)$$

今ここで、σ_y、$\sigma_{\alpha 2}$はそれぞれγ単相、α_2単相における降伏応力であり、ϕ=90°の場合を用いて、2-4-3項と同様の方法で算出される。さらに、Table2-3に示した各結晶でのα_2相の体積率を用いることで、ϕ=90°での全ての降伏応力を(3-1)、(3-2)式を用いてV=0.08（Ti-49.1at.%Al-PST結晶中でのα_2相の体積率）に外挿し、各結晶でのα_2相の体積率の違いによる降伏応力への影響を補正することができる。

Fig.3-8にこのようにして体積率補正を行った500℃、900℃での降伏応力を層間隔(λ)の平方根の逆数の関数としてプロットした。いずれの温度においても、降伏応力はHall-Petchの法則と類似な直線関係を満足したが、その傾きであるk_y値は温度に強く依存した。k_y値は、第二章で求めた室温のものが0.5 MPa$\sqrt{m}$であったのに対し、500℃では1.4 MPa$\sqrt{m}$、また900℃では0.1 MPa$\sqrt{m}$となった。したがって、層界面における、変形の障害としての層界面の効果は、温度に強く依存し、錘面すべり系のCRSSにより支配されていた。さらに、α_2相における、500℃以上の高温域での錘面すべり系の活性化ならびに塑性異方性の改善が、層界面における局所的な応力集中を緩和し、多結晶体における高温での延性改善につながっているものと結論づけることができる。ただし、この方位における高温での強化は、層間隔の微細化のみでは図られないことをも同時に意味している。

§3－5　結言

TiAl-PST結晶の高温変形挙動に対する層界面ならびにγ/γドメイン境界の影響について、各荷重軸方位にてα_2相ならびにγ相の変形モードに注目し、研究を行うことで以下の知見が得られた。

（1）層界面に垂直方向(ϕ=90°)に圧縮変形した場合、降伏応力は500℃をピークとする正の温度依存性を示し、室温から900℃までの全温度域において他の方位よりも高い応力を示した。このピークはα_2相における$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錘面すべり系に起因するものであり、この方位の降伏強度は、α_2相での錘面すべり系のCRSSに強く依存し、α_2/γ異相界面での転位の堆積効果により支配されていた。さらに、高温での錘面すべり系の活性化ならびに層界面での応力集中の緩和が、多結晶材における高温延性改善の一因であった。

（2）層界面に平行方向(ϕ=0°)に圧縮変形した場合、降伏応力は600℃～800℃付近でピークを示した。この方位では、α_2相において多数の$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべ

り系が活動するが、降伏応力のピークはγ相自体によるものであり、変形はγ相ならびにγ/γ界面を含む層界面により支配されていた。

（3）層界面に対し45°（ϕ=45°）で圧縮変形した場合、降伏応力は温度の上昇によらず、ほぼ一定値を推移した。変形は層界面に平行なγ相の(111)上で主として進行し、転位運動の障害としてのγ/γドメイン境界の効果は、温度によらず同程度であった。

◇　参考文献

(1) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: Metall. Trans. A, 6 (1975) 1991.

(2) M. Nobuki, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and Y. Asai: J. Jpn. Inst. Metals, 50 (1986) 840.

(3) V. K. Vasudevan, S. A. Court, P. Kurath and H. L. Fraser: Scripta Metall., 23 (1989) 467.

(4) J. L. Murray: Binary Alloy Phase Diagram, vol. 1, ed. by T. B. Massalski et al., ASM, Metals Park, Ohio, (1986) 173.

(5) J. J. Valencia, C Mcllough, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Metall. Mater., 37 (1989) 2518.

(6) Y. Minonishi and M. H. Yoo: Philo. Mag. Lett., 61 (1990) 203.

(7) Y. Minonishi: Philo. Mag. A., 63 (1991) 1085.

(8) Y. Umakoshi and T. Nakano: ISIJ Inter., 32 (1992) 1339.

(9) Y. Umakoshi and T. Nakano: Acta Metall. Mater., 41 (1993) 1155.

(10) Y. Umakoshi, T. Nakano, K. Sumimoto and Y. Maeda: MRS Sympo. Proc., MRS., 288 (1993) 441.

(11) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall. Mater., 33 (1985) 1355.

第四章　Ti_3Al単結晶の塑性異方性とその変形モード

§4－1　緒言

前章までに、新軽量耐熱材料として期待されるTi-richTiAlは、全温度域でその構成相であるα_2(Ti_3Al)相の変形モードによりその変形が支配されていることを明らかにした。とりわけ、TiAl-PST結晶における特定方位での強度の増加と、層界面でのひずみの不整合による延性の劣化は、Ti_3Al相の強い塑性異方性に起因するものである。したがって、『なぜ、一部のTiAl系化合物は強度が高く、変形できるのか？』の最初の命題に対する1つの解答は、『Ti_3Al(α_2)相の変形モードの中にある。』ということができ、Ti-richTiAlの実用化は、Ti_3Alの変形モードを明らかにし、いかに制御することができるかにかかっている。

Ti_3Al(α_2)相は、Ti-Al系状態図では最もTi-rich側に存在する金属間化合物であり、化学量論組成の両側にその固溶域が拡がっている[(1),(2)]。例えば、500℃でのα_2単相組成はTi-22.0at.%Al～35.0at.%Alの範囲である[(1)]。したがって、層状TiAlを構成するγ相と共存するα_2相組成は、化学量論組成のTi_3AlよりもかなりAl-richである。

その結晶構造は、六方晶を基本格子とする$D0_{19}$型構造であり、立方晶や正方晶を基本格子とする他のTi-Al系化合物と比較して、対称性が低く、すべり系に関する自由度は低い。しかしながら、1100℃～1150℃にて規則－不規則変態を持つKurnakov型化合物であることから、原子間の結合力について見れば金属的側面が強く、転位運動による変形が期待される。さらに高温ではbcc構造であるβ相が安定に存在するため、熱間加工性には優れている[(3)]。

以上のことから、Ti_3Alは、Ni基超合金に変わる新材料として、1970年頃から米国空軍の材料研究所を中心に精力的な開発研究が行われた[(4),(5)]。その結果、Ti_3Alにβ相安定化元素であるNbを大量に加えることで2相化し、強度をα_2相に、延性をβ相に担わせた「スーパーα_2合金」の開発に成功した[(3)]。しかしながら、超合金と同様にβ相を合金相として含むため、700℃以上での高温強度の低さを欠点として持っていた。さらに構成相の1つであるα_2相については、強度が高く変形が困難であるとの認識から、その当時すべり系に関する詳しい研究は行われなかった。

近年、箕西らはFZ法を用いて化学量論組成を持つTi-25.0at.%Al単結晶の作製に成功し、その力学特性は強い塑性異方性を示し、[0001]近傍以外のほとんどの方位において、$\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10\rangle$タイプの柱面すべり系で変形が進行することを報告した[(6)~(8)]。

von Misesらによれば、多結晶体の粒界にて応力集中を起こすことなく、ひずみを緩和し、均一変形を進行するには、5つのひずみテンソルが独立となるようなすべり系の活動が必要であることを示している[(9)]。$D0_{19}$型構造のTi_3Alでは、柱面すべり系の活動による独立したひずみテンソルは2つであり、von Misesの条件を満足するためには、さらにすべり方向にc軸方向の成分を含む錘面すべり系の活性化が不可欠である[(10),(11)]。このことは、層状組織を持つTi-richTiAlにおける変形能の改善を図る場合にも共通の課題である。この方策としては、c/a、APB（逆位相境界）エネルギー、SF（積層欠陥）エネルギー等の制御

が挙げられ、具体的には第3元素の添加や熱処理といった方法が考えられる。

したがって、本章では、層状組織を持つTi-Al系化合物の力学特性改善の立場から、Ti_3Al単結晶の力学特性に及ぼす（1）DO_{19}型構造に基づく結晶学的異方性、（2）Ti_3Al(α_2)相が持つ広い固溶域内でのAl濃度依存性、（3）β相安定化元素添加による効果、（4）規則－不規則変態の影響、に注目して検討を行った。

§4－2　実験方法

アーク溶解炉により、Ti-25.0at.%Al、Ti-33.0at.%Al、Ti-40.0at.%Al、Ti-29.1at.%Al-3.0at.%$_{Nb}$、Ti-29.1at.%Al-3.0at.%V、Ti-29.1at.%Al-1.0at.%Moの組成を持つ6種類の母合金を溶製した後、FZ法（NEC-SD-35HD炉）を用いて、2.5mm/hの結晶成長速度にて単結晶を作製した。この結晶をTa箔で包んだ後、シリカチューブ中に真空封入し、熱処理を行った。1000℃で、72時間均一化焼鈍を行った後、100℃/hの速度で500℃まで徐冷し、さらに規則化処理として500℃で、168時間焼鈍し、室温まで100℃/hで冷却した。方位解析はラウエ法により行い、放電加工機により代表的な方位で、約2.5x2.5x5mm^{3}の角柱試験片を切り出した。さらに、600～1200番のエメリー紙による機械研磨の後、過塩素酸/n-ブチルアルコール/メチルアルコールを6/35/59(vol.%)の割合で混合した溶液にて電解研磨を行った。圧縮試験は、インストロン型試験機（SHIMADZU AUTOGRAPH AG-5000C)を用いて、室温から950℃の温度範囲で行った。さらに、化学量論組成のTi-25.0at.%Al単結晶については、インストロン万能試験機(INSTRON 4201)を用いて、真空中、700℃～1150℃の温度範囲にて圧縮試験を行った。また、試料の一部は1150℃にて、3時間焼鈍後、氷水中に焼き入れすることで不規則化処理を行い、その後500℃ならびに700℃にて0～2x10^{5}s時効熱処理を施し、引き続き室温にて圧縮試験を行った。また、変形後のすべり線ならびに変形微細組織は、ノマルスキー型微分干渉式光学顕微鏡ならびに透過型電子顕微鏡(HITACHI H-800)にて観察した。ただし、電子顕微鏡用薄膜の作製は、2-2節と同様の方法で行った。

§4－3　実験結果

4－3－1　Ti_3Al単結晶における変形挙動の結晶方位ならびにAl濃度依存性

Ti-richTiAlの層状組織を構成するα_2相は、化学量論組成のTi_3Alと同様にDO_{19}型構造を持つ。しかしながら、そのAl濃度はAl-richの非化学量論組成であり、Murrayらの状態図によれば、500℃にてTi-35.0at.%Alの組成を示すことが知られている[1]。したがって、過剰なAl原子が、すべてanti-site型の構造欠陥を形成すると仮定すると、DO_{19}型構造のTiサイトのうち約13%はAlによって占められることになる。

一般に、NiAl、FeAl、Ni_3Alといった定比化合物の力学特性は、化学量論組成からのずれに対し非常に敏感であることが知られている[12]。したがって、層状組織中に存在するAl-richTi_3Alは、これまでに報告されてた化学量論組成のTi_3Alとは、異なった変形挙動を示すことが予想される。そこで本章では、Ti-25.0at.%Al、Ti-33.0at.%Al単結晶、ならびにTi-40.0at.%Al方向制御材を用いて、その力学特性に対するAl濃度の影響について調べた。

Fig.4-1に本研究で選択した荷重軸方位を、DO_{19}型構造でのステレオ基本三角形上に示す。さらに、Table4-1では、各荷重軸に対し計算された主要なすべり系のシュミット因子につ

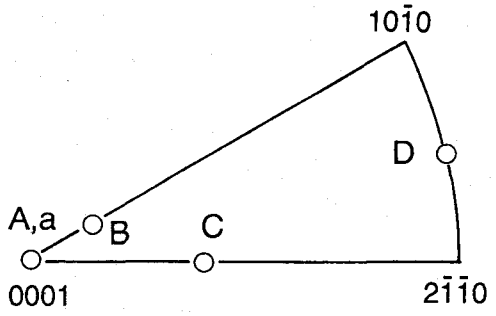


Fig.4-1 Compressive axis of Ti-33.0at.%Al (A～D) and Ti-25.0at.%Al (a) single crystals.

stress axis	slip system		
	{10$\bar{1}$0}<1$\bar{2}$10>	(0001)<1$\bar{2}$10>	{11$\bar{2}$1}<11$\bar{2}\bar{6}$>
A	0	0	0.45
B	0.027	0.22	0.49
C	0.22	0.50	0.28
D	0.50	0	0.42

Table 4-1 Schmid factors for possible slip systems of Ti-33.0at.%Al (A～D) single crystals.

いて示す。各荷重軸方位は、{11$\bar{2}$1}<11$\bar{2}\bar{6}$>タイプの錘面すべり系、(0001)<1$\bar{2}$10>タイプの底面すべり系、{10$\bar{1}$0}<1$\bar{2}$10>タイプの柱面すべり系に対するシュミット因子ならびにその比が大きくなる方位を選択している。

Fig.4-2に、Ti-33.0at.%Al単結晶を、室温で1%塑性ひずみまで変形した際の試料表面のすべり線を示す。A方位では、{11$\bar{2}$1}<11$\bar{2}\bar{6}$>タイプの錘面すべり系が、B方位では柱面すべり系をともなった(0001)<1$\bar{2}$10>タイプの底面すべり系が、さらにC、D方位については、{10$\bar{1}$0}<1$\bar{2}$10> タイプの柱面すべり系の活動が認められた。ただし、C方位は、(10$\bar{1}$0)[1$\bar{2}$10]、(1$\bar{1}$00)[11$\bar{2}$0]タイプの2つの柱面すべり系のシュミット因子が等価であるため、すべり線はこの両タイプによる二重すべりとして現れた。一方、D方位では、(1$\bar{1}$00)[11$\bar{2}$0]タイプの柱面すべり系のシュミット因子が最大であるため、単一すべり系として観察された。また、化学量論組成のTi-25.0at.%Al単結晶についても同様の観察を行ったが、活動すべり系の方位依存性ならびにすべり線形態はほとんど同じであった。

Fig.4-3に、Ti-33.0at.%Al単結晶ならびにTi-25.0at.%Al単結晶を室温で破壊するまで圧縮変形した際の、典型的な応力－ひずみ曲線を示す。Ti-25.0at.%Al単結晶については、Ti-33.0at.%Al単結晶に比べ、降伏応力は異なるものの、B、C、D方位の応力－ひずみ挙動は似通った傾向を示したため、違いの認められたA方位についてのみ示した。いずれの結晶でも降伏応力や破断ひずみといった変形挙動は、荷重軸方位に強く依存した。

降伏応力は荷重軸が[0001]から離れるにつれ急速に低下したが、この原因はA方位では錘面すべり系、B方位では底面すべり系、C、D方位では柱面すべり系と異なる初期主すべ

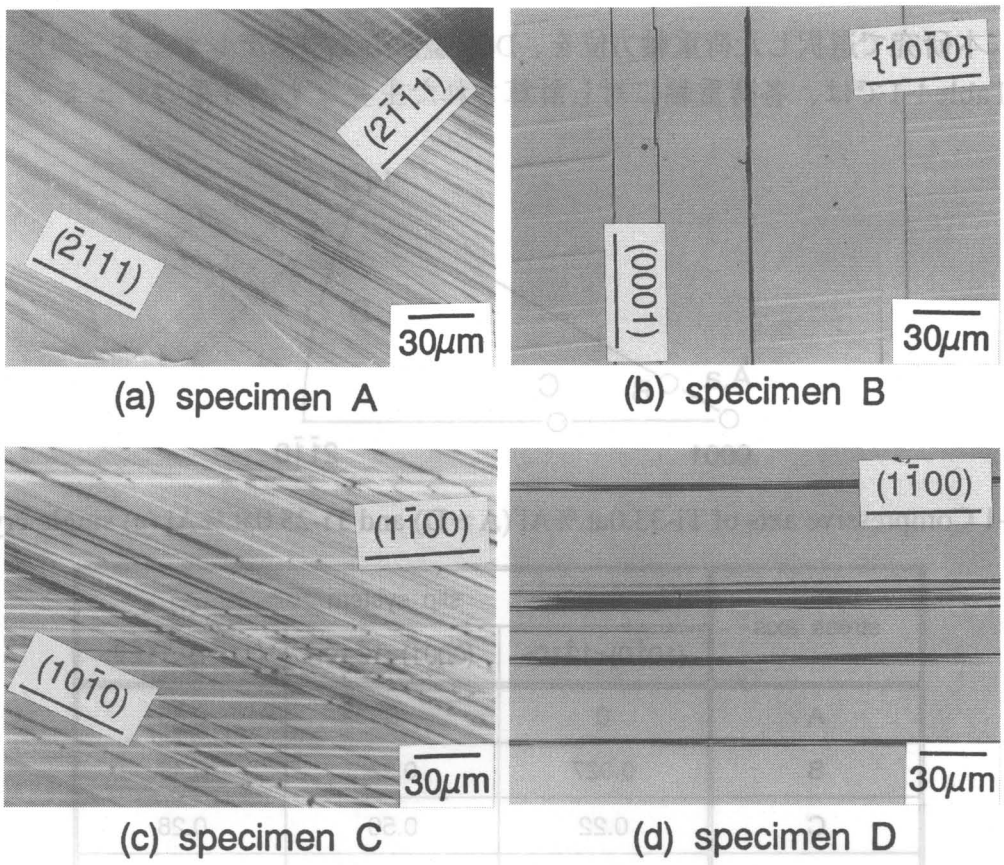


Fig.4-2 Slip traces of Ti-33.0at.%Al single crystals deformed at room temperature.
(a) specimen A, (b) specimen B, (c) specimen C, (d) specimen D.

り系の活動によるものである。さらに、このすべり系の変化は、降伏応力のみならず、破断ひずみにも大きな影響を与えた。例えば、柱面すべり系により変形が進行するD試料では、30%以上の塑性変形が可能であり、これまで異方性が強く脆いと信じられていたTi_3Alでも、変形モードさえ選択すれば決して脆くないことが判明した。また、近年、乾らによりTi-36.5at.%Al単結晶において200%もの常温伸びが得られることも報告されている[13]。一方、錐面すべり系の発現するA方位、底面すべり系の発現するB方位では、それぞれ3.1%、6.4%の比較的低い塑性ひずみで容易に破壊に到った。底面すべり系が活動する場合、Fig.4-2(b)からも明らかなように、そのすべりは不均一でしかも局在化している。その結果、すべり線近傍にて応力集中がおこり、容易に微小亀裂が発生するため、脆性破壊の原因となるものと考えられる。同様に、初期に柱面すべり系によって変形が進行するC方位でも変形途中に2次すべり系として底面すべりが発現するため、7.9%の低い塑性ひずみにて容易に破壊した。

一方、錐面すべり系が活動するA試料では、非常に低い塑性ひずみで破壊に到ったにも関わらず、底面すべりの場合とは異なり、非常に均一なすべり線が観察された。このことは、錐面すべり系での変形応力が高いパイエルス応力により支配されているため、転位が運動を始める応力そのものは高いが、その後の転位の増殖、運動については必ずしも困難ではないことを意味している。したがって、A方位にて低ひずみで破壊する原因は、変形応力が高く、容易に破壊応力に到達するためである。したがって、Ti-33.0at.%Al単結晶に比べて降伏応力が低いTi-25.0at%Al単結晶では、A方位でさえも降伏後10%以上の塑性

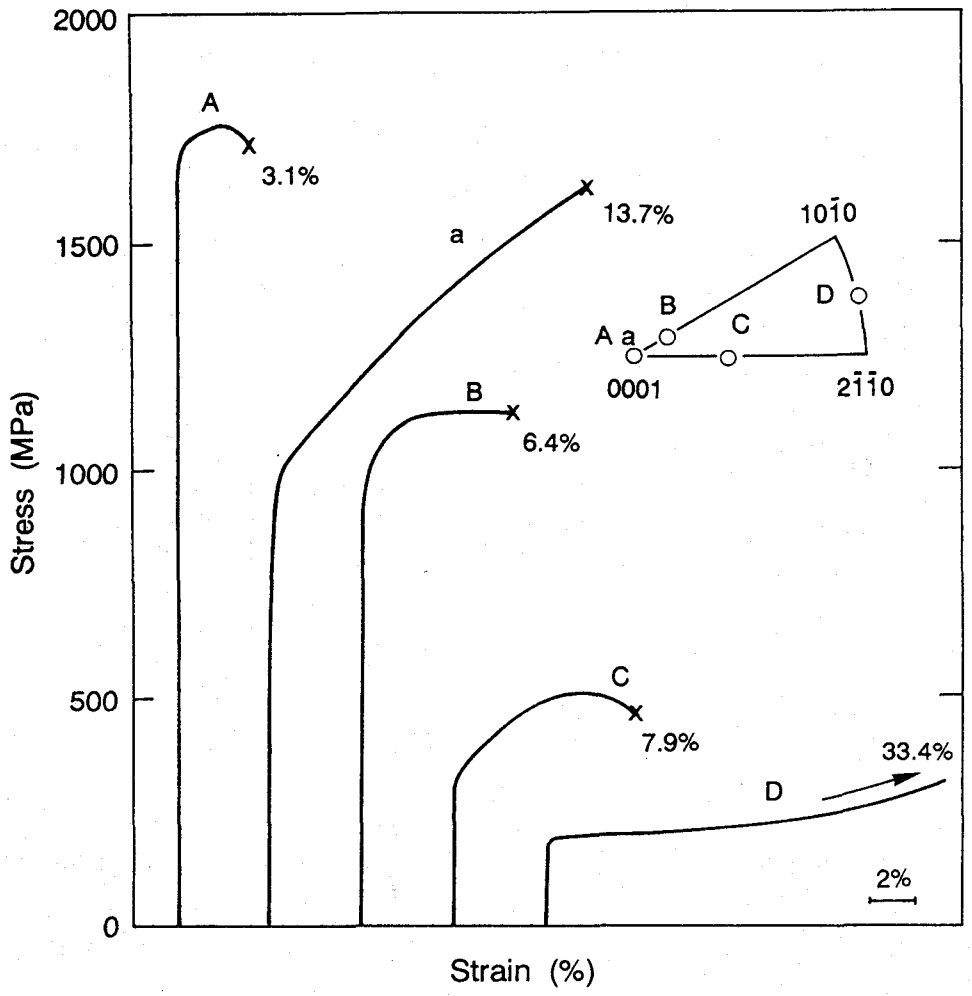


Fig.4-3 Stress-strain curves of Ti_3Al single crystals deformed at room temperature. (A)-(D), Ti-33.0at.%Al; (a), Ti-25.0at.%Al.

変形が可能であった。

以上のように、錘面すべり系における延性は、Al濃度の変化による構造欠陥の影響とともに、破壊応力に対する降伏応力の相対的な変化に強く依存しており、錘面すべり系自体は本質的には脆くない。したがって、層状組織中の α_2相は、Ti-33.0at.%Al結晶に近い塑性挙動を示すものと考えられるが、錘面すべり系の変形応力を下げることができれば、この材料の塑性異方性のみならず、錘面すべり系自体の延性も改善できるものと思われる。

Fig.4-4に、室温における各すべり系でのCRSSのAl濃度依存性を示す。Ti-25.0at.%Al、Ti-33.0at.%Al両単結晶での、主すべり系としての柱面すべりの活動は複数方位で認められたが、いずれもそのCRSSは一致し、シュミットの法則を満足した。また、Ti-40.0at.%Al結晶では、A、D方位のみ試験を行ったため、底面すべり系のCRSSは得られていない。

柱面すべり系と錘面すべり系のCRSSは、Al濃度の増加とともに急速に増大したが、底面すべり系のCRSSはAl濃度の増加とともに僅かながら低下する傾向を示した。前者に見られるCRSSの増大は、他の金属間化合物と同様、化学量論組成からの組成のずれにとも

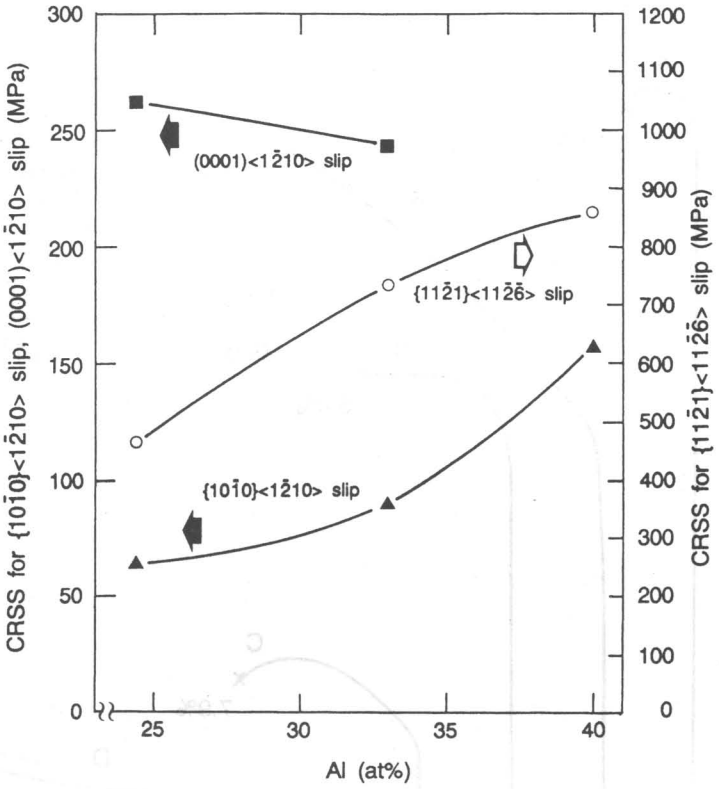


Fig.4-4 Variation in CRSS of Ti_3Al single crystals as a function of Al concentration.

なう構造欠陥の導入、さらには、固溶体硬化によるものである。一方、後者の底面すべり系でのCRSSの変化は、通常の化合物の場合とは逆の傾向を示している。この原因としては、（1）底面上でのAPBエネルギーは高く、変形はAPBにより支配されているため、Al

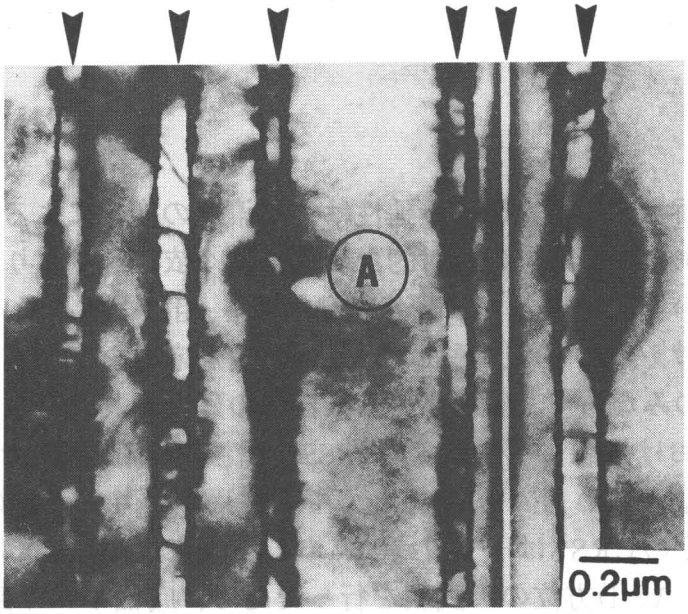


Fig.4-5 Electron micrograph of Ti-40.0at.%Al-PST crystal. The arrows indicate thin γ plate and A region shows α_2 matrix.

濃度の増加にともなう規則度の低下が、底面すべり系の活動を容易にしている。（2）底面すべり系は不均一変形を示すため、転位の増殖の難易が降伏応力に反映すると考えられ、この際のAl濃度増加がAPBエネルギーの低下、超格子転位の芯エネルギーの減少を介して転位の増殖を容易にし、降伏応力の低下をもたらす等の理由が考えられるが、必ずしも明らかではない。

また、Ti-25.0at.%Al、Ti-33.0at.%Alが単相単結晶であるのに比べ、Ti-40.0at.%Alは、Fig.4-5に示すように、α_2相中に少量ではあるものの、γ相の析出が認められた。両相は(1-2)、(1-3)式で表されるBlackburnの結晶学的方位関係を満足していた。このα_2/γ界面は転位運動の障害となるものと思われるが、すべり線の形態は単相単結晶の場合とほとんど変わらなかった。

4－3－2　Ti_3Al単結晶における変形応力の温度依存性とそのAl濃度依存性

前項では、Ti_3Al単結晶における室温変形挙動のAl濃度依存性について検討した結果、Al濃度の変化は変形応力に対し強い影響を与えることを明らかにした。そこで、本項では、各すべり系の変形応力ならびにその異方性に注目し、室温から950℃までの規則α_2単相領域内での変形挙動のAl濃度依存性について調べた。

Fig.4-6に、Ti-33.0at.%Al単結晶を各方位で圧縮変形した際の、温度の上昇にともなう降伏応力の変化について示す。降伏応力は室温と同様、高温においても強い結晶方位依存性を示すとともに、荷重軸方位に対応して特徴的な温度依存性を示した。

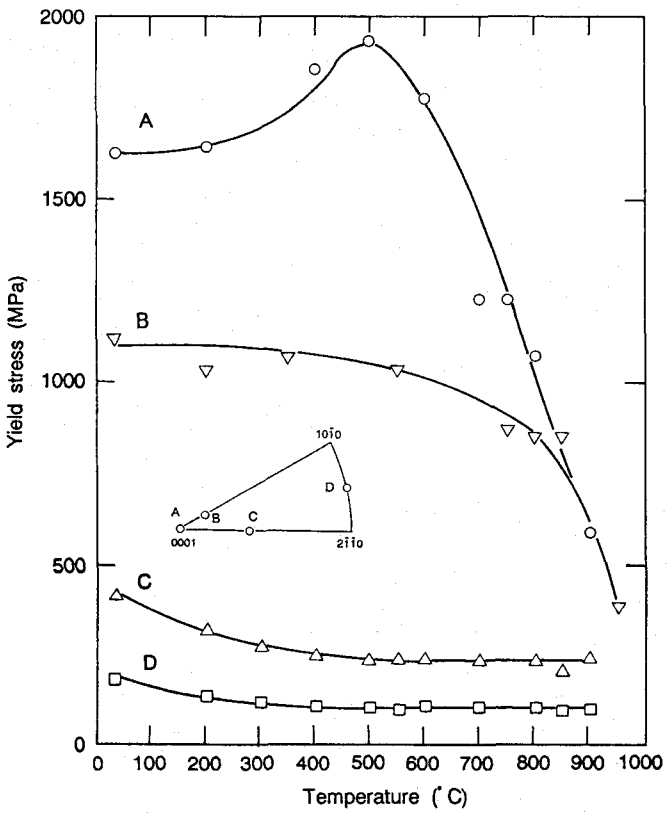


Fig.4-6 Temperature dependence of the yield stress of Ti-33.0at.%Al single crystals with various loading axes.

A方位では、降伏応力は500℃をピークとする正の温度依存性を示すとともに、全温度域にて極めて高い応力を示した。B方位では応力は600℃までほぼ一定値を保った後、700℃付近から急速に低下を始めた。一方、C、D方位ではいずれも500℃付近まで温度の上昇とともにその降伏応力は単調に低下した後、ほぼ一定値を示すような通常の合金に見られる温度依存性を示した。

すべり線観察の結果、各方位とも主すべり系は温度によって変化することなく、A方位では$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錐面すべり系が、B方位では$(0001)<1\bar{2}10>$タイプの底面すべり系が、C、D方位では$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が主すべり系としてそれぞれ活動していた。したがって、Fig.4-6に示した各方位での温度の上昇にともなう応力変化は各すべり系での変形挙動を直接反映している。また、B方位では主すべり系の底面すべり系に加えて室温にて2次すべり系としての柱面すべり系の活動が認められたが、温度の上昇にともなう柱面上での変形応力の急速な低下に対応して、柱面すべりはさらに多く観察されるようになった。しかしながら、さらなる温度の上昇にともなう応力の急速な低下に対応して、柱面すべり系の活動は認められなくなり、同時にすべり線は不均一な形態から均一な形態へと変化した。また、微小亀裂の形成サイトとして重要である試料端に見られるステップも消滅した。

Fig.4-7に、Ti-33.0at.%Alならびに Ti-25.0at.%Al単結晶をA方位で変形した際の$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錐面すべり系のCRSSを温度の関数として示した。このCRSSの温度依存性にはAl濃度の違いによる顕著な変化は認められず、さらに、異常強化現象のピーク温度は一致した。錐面上を運動する転位は、APBを挟む2つの部分転位に分解することが知られているが、Al濃度の変化にともなうAPBエネルギーの変化によらず、両結晶が似通った変形挙動を示すことは、このすべり系での異常強化の発現機構が、APBとは無関係

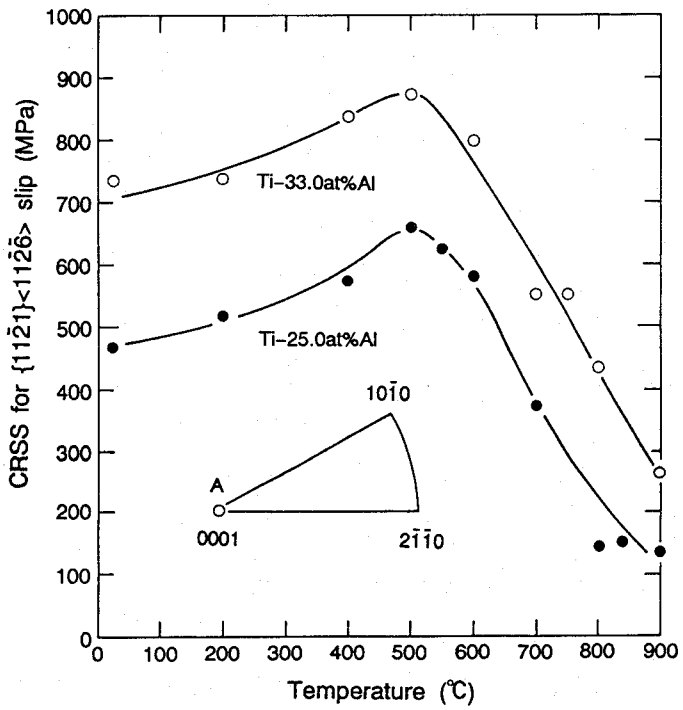


Fig.4-7 CRSS for pyramidal slip of Ti_3Al single crystals as a function of tested temperature.

であることを示唆している。さらに、Al濃度によらずピーク温度が500℃となることは、第3章で既に述べたTiAl-PST結晶をϕ=90°で変形した場合と良く一致し、この方位でのTiAl-PST結晶の変形がα_2相の錐面すべり系により支配されていることを裏付けている。しかしながら、anti-siteへのAl原子の置換に起因して、全温度域におけるTi-33.0at.%Al結晶のCRSSは、化学量論組成のそれと比較して、200MPa程度高い値を示した。

Fig.4-8には、Ti-33.0at.%Al及びTi-25.0at.%Al両結晶での柱面すべり系におけるCRSSの温度依存性を示した。いずれの結晶でも、全温度域において、そのCRSSは方位によらず一致し、転位芯の拡張等による異方性は認められなかった。錐面すべり系の場合と同様に、Ti-33.0at.%Al結晶のCRSSは、Ti-25.0at.%Al結晶に比べ全温度域に渡って高い値を示すことを除いて、Al濃度の変化に対応した変形挙動の違いは認められなかった。

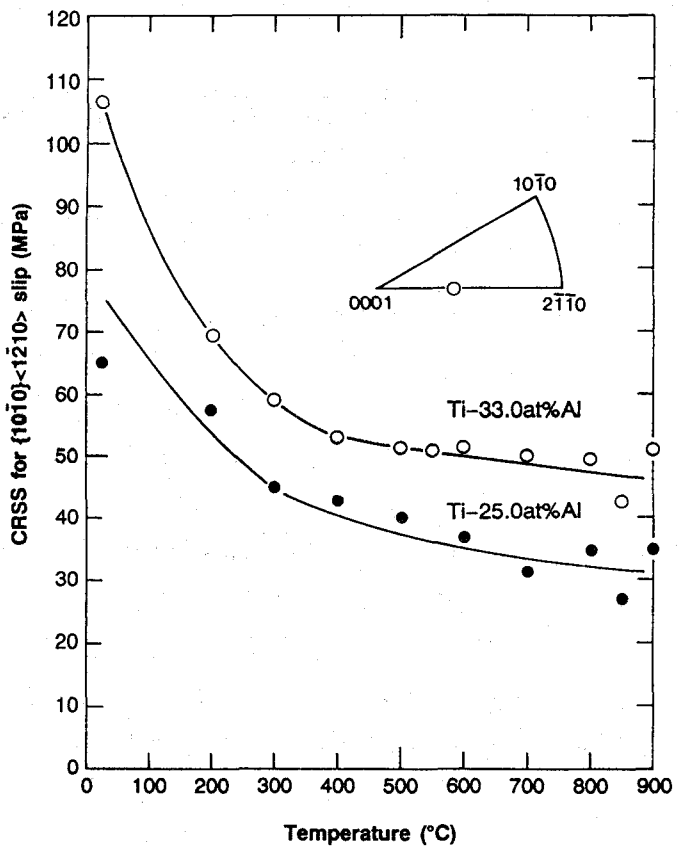


Fig.4-8 CRSS for prism slip of Ti_3Al single crystals as a function of tested temperature.

一方、底面すべり系におけるCRSSの温度依存性は、Fig.4-9に示すように、Al濃度に強く依存した。とりわけ、CRSSの低下は、Ti-25.0at.%Al結晶に比べ、Ti-33.0at.%Al結晶では200℃程高い温度より開始した。このことは、底面すべり系における高いAPBエネルギーや他の面上への転位芯の拡張と密接な関係があるものと思われる。さらに、Ti-33.0at.%Al結晶の900℃付近での変形では応力－ひずみ曲線上に明瞭なセレーションが認められることは、溶質原子の形成する雰囲気場に対し転位がトラップされ、その運動が阻害されていることを示唆している。

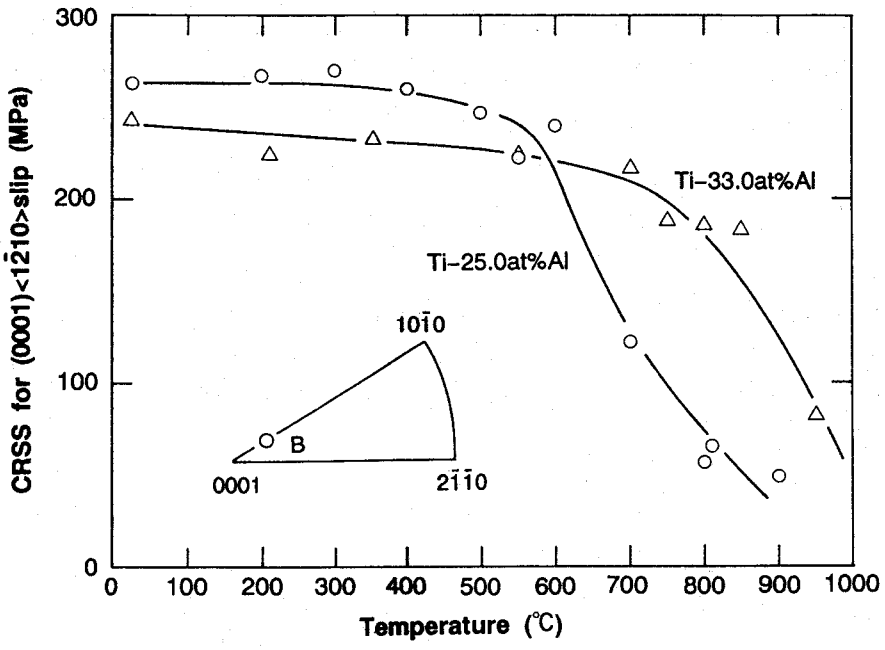


Fig.4-9 CRSS for basal slip of Ti_3Al single crystals as a function of tested temperature.

4－3－3　Ti_3Alの力学特性に及ぼすβ相安定化元素(Nb、V、Mo)添加の効果

前項までに、Ti_3Alは各すべり系の活動に対応して著しい塑性異方性を示すため、この異方性の改善がα_2相を含むTi-richTiAlならびにTi_3Al自体の変形能改善にとって有効な手段であることを明らかにした。そこで、本項では実際にその異方性を改善するための1つの方策として、Ti基合金でのβ相安定化元素として知られるNb、Mo、Vをそれぞれ添加した際のTi_3Alの変形挙動ならびにそれを支配する転位構造への影響について検討した。

Nb、Mo、Vは単独ではbcc構造を持ち、この順に原子半径が小さくなるような遷移金属元素であり、Ti_3Al相内では主としてTiサイトを置換することが報告されている[4]。本研究では、単結晶作成の容易さより、約Ti-29at.%Alを基本組成として選択し、第3元素をTiサイトにそれぞれ1～3at.%置換したような単結晶(DO_{19}型規則構造)を作製した。ただし、Nb

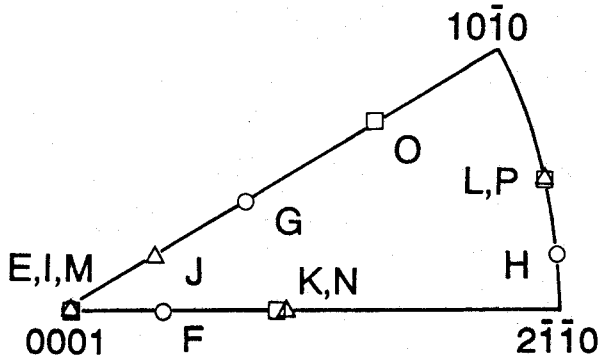


Fig.4-10 Compressive axis of Ti_3Al-Nb (E～H), and Ti_3Al-Mo (I～L) and Ti_3Al-V (M～P) single crystals.

composition	axis	Schmid factor for various slip systems		
		$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$	$(0001)<1\bar{2}10>$	$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$
Ti_3Al-Nb	E	0	0	0.45
	F	0.06	0.34	0.48
	G	0.22	0.45	0.26
	H	0.48	0	0.44
Ti_3Al-Mo	I	0	0	0.45
	J	0.03	0.22	0.49
	K	0.22	0.50	0.28
	L	0.50	0	0.42
Ti_3Al-V	M	0	0	0.48
	N	0.22	0.50	0.28
	O	0.40	0.26	0.37
	P	0.50	0	0.42

Table 4-2 Schmid factors for possible slip systems of Ti_3Al-Nb, Ti_3Al-Mo, and Ti_3Al-V single crystals.

添加材については結晶が完全な単結晶とはならず、数個の大きな結晶粒から構成されていたため方位を自由に選択することはできず、荷重軸方位は3種の結晶間で必ずしも一致していない(Fig.4-10)。しかしながら、Table4-2に示すように各荷重軸方位はそれぞれのすべり系に対するシュミット因子ならびにその比が大きくなるように選択された。

Fig.4-11に、Nb添加材の各荷重軸方位での温度の上昇にともなう降伏応力の変化について示す。無添加材と比較して、各方位での応力の温度依存性には違いが認められない。しかしながら、[0001]を荷重軸とした際に認められる異常強化のピーク温度は600℃であり、無添加材が500℃であったのに比べ、100℃高い。Mo添加材、V添加材についてもそのピーク温度は順次変化しており、それぞれ400℃、200℃であった。

この方位での変形は、すべての温度、すべての結晶において無添加材の場合と同様に$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錘面すべり系の活動により支配されていた。したがって、錘面すべり系のシュミット因子を考慮し、Nb、Mo、Vをそれぞれ含むTi_3Al単結晶でのCRSSの温度依存性を、前項で得られたTi-33.0at.%Al単結晶のそれと同時にFig.4-12に示す。その結果、ピーク温度の低下に対応して、異常強化を示す温度でのCRSSは、Nb、Mo、Vの順番に大きくなることが判明した。このことは、この順に異常強化現象の発現が促進されていることを意味しており、4-4-2項においてその機構を考察する際の大きな手がかりとなる。さらに、ピーク以上の温度領域ではこのCRSSの順序は完全に入れ替わり逆転した。

Fig.4-13には各結晶において、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が認められるNb添加材でのA、B方位、Mo添加材でのE、F方位、V添加材でのI、J、K方位でのCRSSの温度

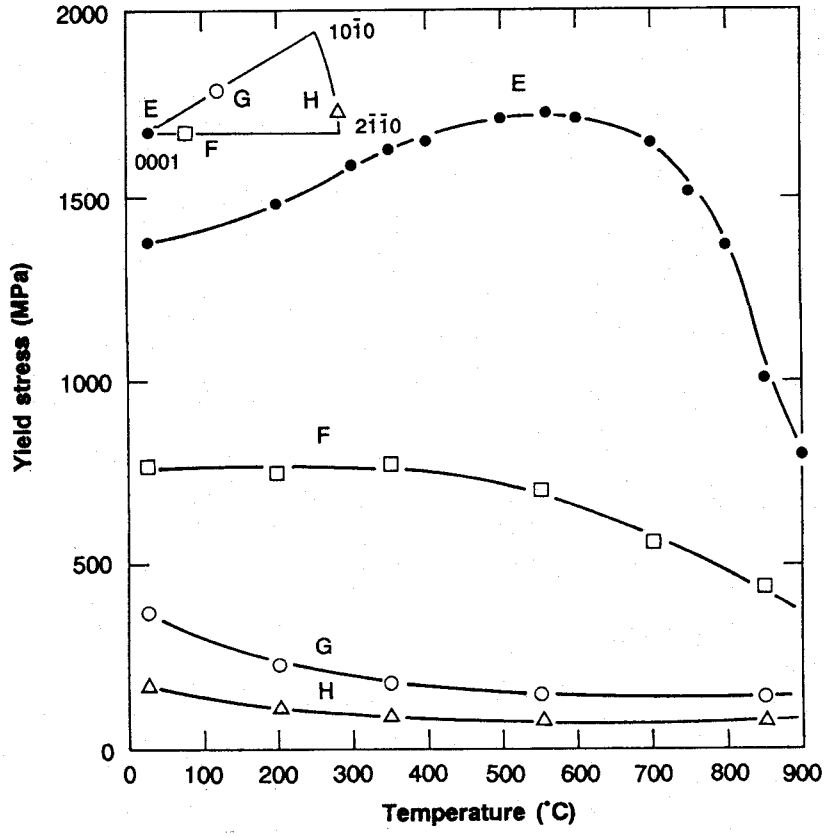


Fig.4-11 Temperature dependence of the yield stress in Ti_3Al-Nb (E～H) single crystals.

依存性を示す。Nb添加材では、そのCRSSは無添加材と同様にシュミットの法則を満足し、荷重軸方位によらず全温度域で完全に一致した。

ところが、Mo添加材、V添加材については、柱面すべり系のCRSSはシュミットの法則

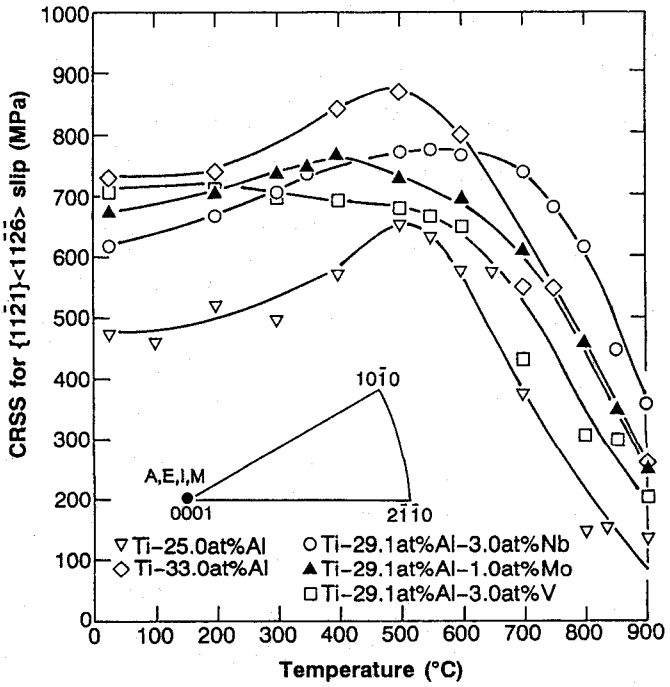


Fig.4-12 Temperature dependence of the CRSS for $\{11\bar{2}1\} < 11\bar{2}\bar{6} >$ slip in Ti-25.0at.%Al, Ti-33.0at.%Al, Ti_3Al-Nb, Ti_3Al-Mo and Ti_3Al-V single crystals.

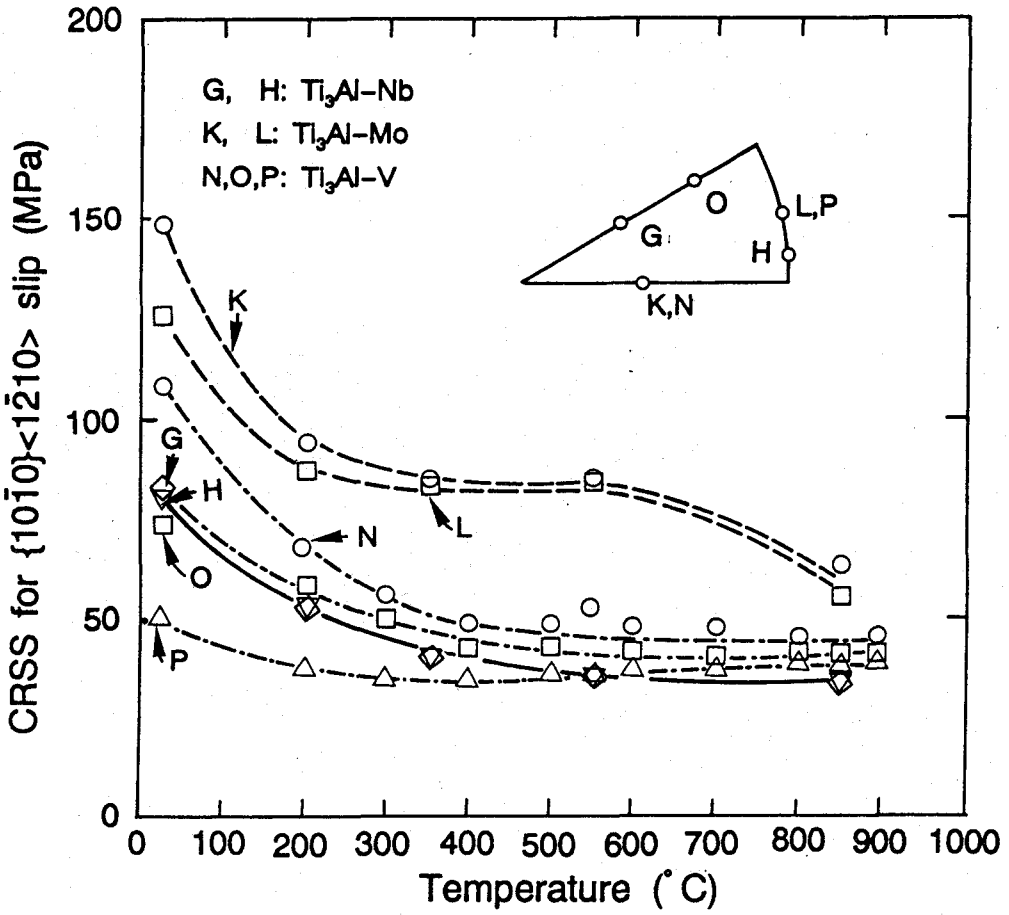


Fig.4-13 Temperature dependence of the CRSS for $\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$ slip in Ti_3Al-Nb(G, H), Ti_3Al-Mo(K, L) and Ti_3Al-V(N～P) single crystals.

を必ずしも満足せず、明らかに方位依存性を示した。このCRSSの異方性は、MoよりもVを添加した場合の方が大きく、例えばV添加材を室温で変形した場合、I、K方位間には60MPaもの応力差が存在した。さらに、この異方性はいずれの結晶でも温度の上昇とともに急速に減少した。この原因については、4-4-3項で詳述する。

一方、底面すべり系では、添加元素による大きな変形挙動ならびにすべり形態の変化は認められなかった。その一例として、Fig.4-14に、Nb添加材をF方位にて1%まで塑性変形した後のすべり線形態の各変形温度による違いを示す。無添加材と同様に低温では不均一な主すべり系の $(0001)<1\bar{2}10>$ タイプの底面すべりに加えて、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$ タイプの柱面すべり系の活動が認められる。この柱面すべり系は変形温度の上昇とともに一旦その活動頻度が上昇する。しかしながら、その後の降伏応力の急速な低下とともに、柱面すべり系は活動しなくなり、底面すべり系も不均一なバンド状のすべり帯から均一なすべり線に変化する。さらに、Fig.4-14(e)、(f)に示すような試料端に現れるステップはすべり形態の変化とともに消滅した。この底面に平行に形成されるステップは応力集中を招き、低温で変形する際の微小亀裂発生ならびに脆性破壊の原因となりうる。しかしながら、本研究における微量の β 相安定化元素の添加では、ステップ形成を防止することはできなかった。

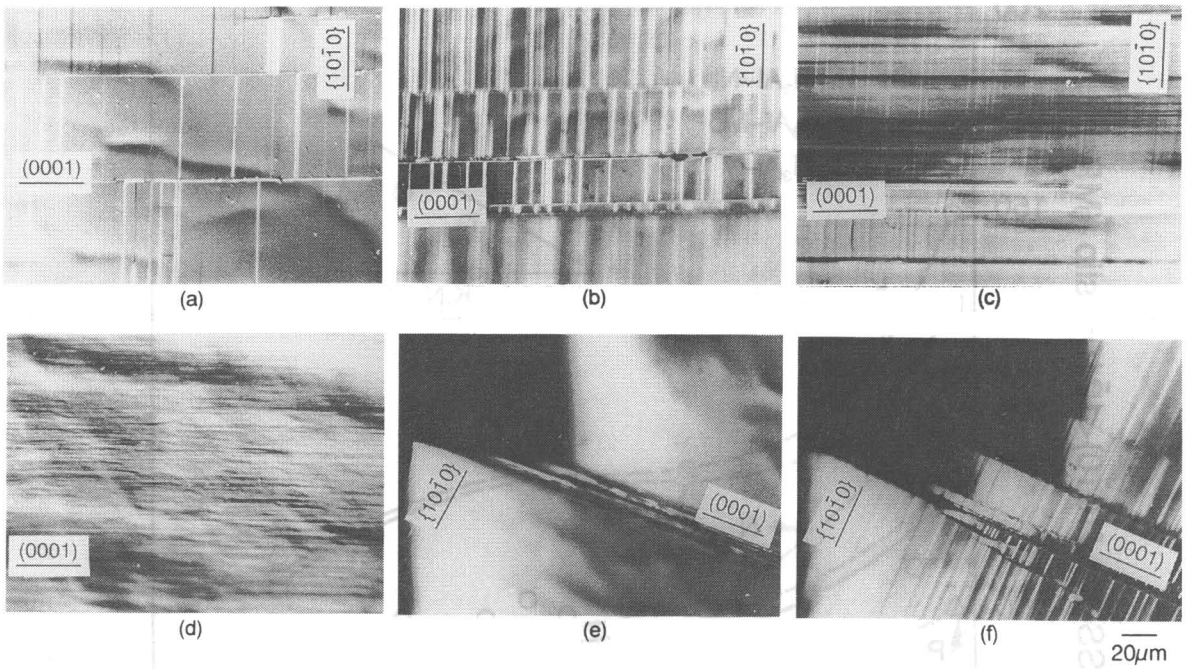


Fig.4-14 Slip traces of Ti_3Al-Nb single crystals with orientation F deformed at various temperatures. (a) R. T., (b) 350℃, (c) 550℃, (d) 700℃, (e) R. T., (f) 350℃.

4－3－4　Ti_3Al単結晶の変形挙動に及ぼす不規則化ならびに規則化熱処理の効果

Ti_3Alの塑性異方性を改善する方策としては、前項で述べた第3添加元素による合金設計の他に、熱処理による組織制御が挙げられる。Ti_3Alの場合、DO_{19}型構造のα_2相から、温度の上昇とともに、不規則α相、さらにはbcc構造を持つβ相へと相変態するため組織制御が比較的容易であり、既にβ相は延性相として利用されている[3]。

一方、α_2相の不規則相であるα相については、その力学特性がほとんど知られていない。しかしながら、α_2相中で活動する転位が、すべて規則構造に由来するAPBを挟んで分解し、超格子部分転位対として運動することから、規則－不規則変態を利用した熱処理による組織制御は力学特性改善にとって有効な手段であると思われる。そこで、本研究では、不規則相を焼き入れによって凍結した後、規則相が安定化する温度にて熱処理を施すことで、APD(Anti Phase Domain)を導入し、そのドメイン境界と転位との相互作用について明らかにするとともに、変形能改善の可能性について検討した。

荷重軸方位としては、Fig.4-15に示すように、化学量論組成のTi_3Al単結晶を用いて、室温変形時に、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錘面すべり系、$(0001)<1\bar{2}10>$タイプの底面すべり系、そして$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系がそれぞれ発現するQ、R、Sの3方位を選択した。この方位での各すべり系に対するシュミット因子をTable4-3に示す。さらに、この組成では、1150℃において不規則α単相となるため、この温度で3時間焼鈍を行った後、氷水中に焼き入れることで不規則化処理を行った。

Q、R、S各方位において室温で圧縮試験を行った結果、不規則化処理前後ですべり系に変化はなく、それぞれ$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$ 錘面すべり系、$(0001)<1\bar{2}10>$ 底面すべり系、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系が認められた。ただし、不規則$\alpha$相での基本格子のa軸は、$DO_{19}$型構造のそれの半分となるため、例えば$DO_{19}$型構造の$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$は、不規則$\alpha$相

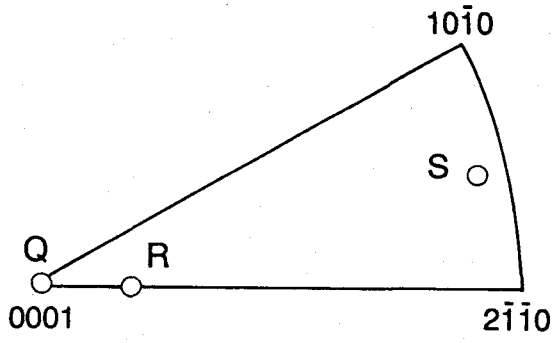


Fig.4-15 Compressive axis of Ti_3Al (Q～S) single crystals.

stress axis	slip system		
	{10$\bar{1}$0}<1$\bar{2}$10>	(0001)<1$\bar{2}$10>	{11$\bar{2}$1}<11$\bar{2}\bar{6}$>
Q	0	0.07	0.48
R	0.09	0.39	0.45
S	0.50	0.07	0.44

Table 4-3 Schmid factors for possible slip systems of Ti_3Al (Q～S) single crystals.

では{11$\bar{2}$2}<11$\bar{2}\bar{3}$>と表示される。ただし、本章では簡単のため、規則、不規則状態に関わらず、ミラー指数は規則$D0_{19}$型構造に基づく表示を行う。

Table4-4に、不規則化処理にともなう各すべり系でのCRSSの変化を示す。各すべり系に依存して、CRSSには顕著な変化が認められた。錘面すべり系が活動するA方位では、CRSSは不規則化処理後、2割程度上昇した。しかしながら、錘面すべり系は、4-3-2項で明らかにしたように、APBエネルギーの変化をほとんど受けないことから、このCRSSの上昇の1つの原因は焼鈍後の焼き入れによる凍結空孔の導入によるものであると考えられる。同様の現象はFe-Al系金属間化合物でも報告されている[14]。

stress axis	slip system	CRSS (MPa)	
		order	disorder
Q	{11$\bar{2}$1}<11$\bar{2}\bar{6}$>	446	532
R	(0001)<1$\bar{2}$10>	245	215
S	{10$\bar{1}$0}<1$\bar{2}$10>	50.1	194

Table 4-4 Variation of CRSS for order and disorder state of different slip systems.

一方、底面すべり系ならびに柱面すべり系では、同じ1/3<1$\bar{2}$10>を変位ベクトルとして保有するにもかかわらず、全く異なる応力変化を示し、そのCRSSは不規則化処理後には、200MPa程度のほぼ同程度の値を示すようになった。このことは、柱面すべり系ならびに底面すべり系の変形挙動に対するAPBエネルギーの寄与が異なっていることを示唆し

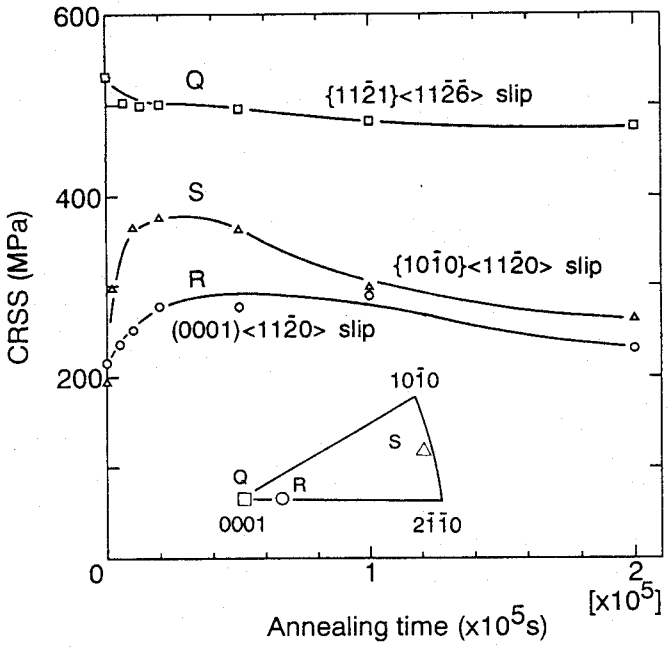


Fig.4-16 Variation of the CRSS for different slip systems as a function of annealing time.

ている。ただし、柱面すべり系のCRSSが著しく上昇する原因としては、凍結空孔の導入とともに非常に微細なAPDの形成が既に行われているためであると考えられる。

不規則化処理後、700℃において各種時間で熱処理を行った試料を室温で圧縮変形した際の各すべり系でのCRSSの変化をFig.4-16に示す。錘面すべり系におけるCRSSは、焼鈍初期に急速な低下を示した後、徐々に低下した。この原因は過剰に導入された凍結空孔が拡散し消滅したためである。

一方、柱面すべり系ならびに底面すべり系では、焼鈍時間の増加とともに応力は上昇した後再び低下するような硬化現象を示した。この傾向は底面すべり系よりも、柱面すべり系において顕著であり、ピーク時のCRSSは完全規則構造中のCRSSに比べ約8倍もの高い値に達した。したがって、錘面すべりと柱面ならびに底面すべり間でのCRSSの相違を低減し、塑性異方性を改善するという点では、不規則化処理に続く規則化熱処理は極めて有効な手段であると言える。このような特異現象の発現は、Ti_3Alでは初めて見出されたものの、Cu_3Au、Ni_3Fe、Ni_3Mn等の規則－不規則変態を有するKurnakov型金属間化合物では良く知られている[(15)~(19)]。この現象は、4-4-4項で詳述するが、不規則化処理後の熱処理にともなうAPD(Anti Phase Domain)の形成とこのAPDを転位が切断する際の変形抵抗の増加に起因している。

実際、700℃にて$2x10^4$s、$1.5x10^5$s熱処理した後の内部組織を超格子反射を用いて暗視野法にて観察すると、Fig.4-17に示すような発達したドメインの形成が認められる。この

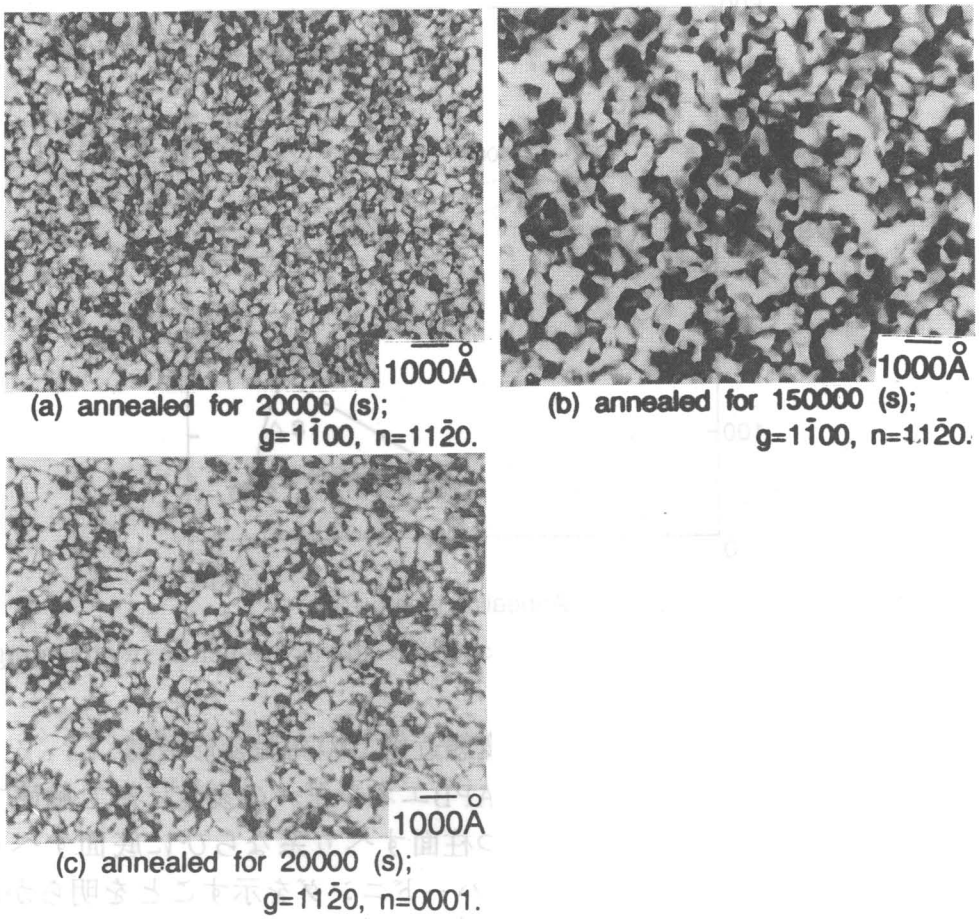


Fig.4-17 Dark field electron micrographs of Ti_3Al single crystals annealed at 700℃ after quenching.

写真における白い部分が規則 α_2 相であり、黒い部分が不規則 α 相である。焼鈍時間の増加とともに、規則相領域ならびにAPD径が増大していく様子がうかがえる。また、$2x10^4$s時効熱処理後の組織としては、a軸ならびにc軸方向より観察した場合のAPDについて、それぞれFig.4-17(a)、(c)に示すが、成長方向の結晶学的異方性は認められなかった。したがって、柱面すべり系および底面すべり系での規則化熱処理にともなう応力の上昇傾向の違いは、ドメイン形態によるものではなく、転位とAPD間との本質的な相互作用の違いに基づくものであると言える。

さらに、Fig.4-18には、柱面すべり系が活動するS方位での、CRSSの変化に対する焼鈍温度の影響について示した。焼鈍温度を700℃から500℃に低下することで、CRSSのピークは低CRSS側へ、そして長時間時効側へと移動した。この原因については、4-4-4項で考察する。

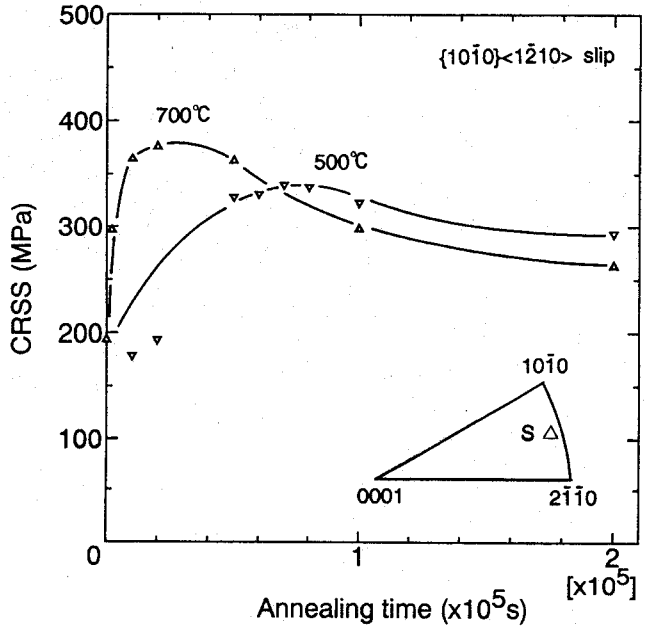


Fig.4-18 Variation of the CRSS for $\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$ slip as a function of annealing time.

4－3－5　Ti_3Al単結晶の規則－不規則変態近傍での高温変形挙動

前項において、Ti_3Al単結晶の変形挙動はAPBエネルギーの変化に対し敏感であり、とりわけ$<1\bar{2}10>$に平行な変位ベクトルを持つ柱面すべり系ならびに底面すべり系では、APDと転位との相互作用に由来するドメインハードニングを示すことを明らかにした。一方、規則－不規則変態を有するKurnakov型化合物の多くは、変態温度直下にて規則度が低下し、その結果、転位運動が大きく変化することが知られている。そこで、本項では規則ならびに不規則状態での転位構造とその運動挙動を理解するとともに、Ti_3Alの高温耐熱材料としての可能性を探るために、ドメインハードニングによる強度の上昇が最も顕著であった柱面すべり系に注目し、規則－不規則変態近傍での変形挙動について検討を行った。

荷重軸方位としては、Fig.4-19に示すように、室温にて$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が活動するT、U方位を選択し、700℃～1150℃の温度領域にて圧縮試験を行った。その際の各すべり系に対するシュミット因子の一覧をTable4-5に示す。Ti-Al系状態図によれば、Ti_3Alは1125℃前後で規則α_2相と不規則α相の2相混合領域を持つことが報告されている。したがって、この領域直下での規則単相領域では規則度が低下しているものと考えられる。

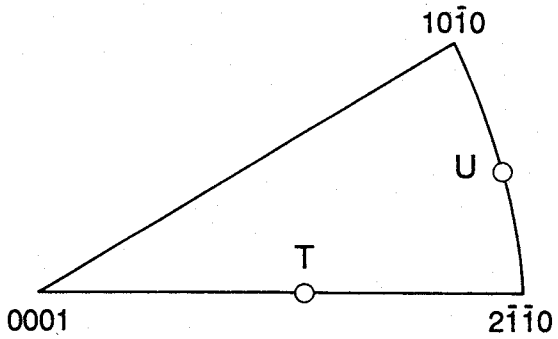


Fig.4-19 Compressive axis of Ti_3Al (T, U) single crystals.

stress axis	Schmid factor		ratio
	$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$	$(0001)<2\bar{1}\bar{1}0>$	$\frac{(0001)<2\bar{1}\bar{1}0>}{\{10\bar{1}0\}<2\bar{1}\bar{1}0>}$
T	0.27	0.49	0.81
U	0.50	0.03	0.04

Table 4-5 Schmid factors for possible slip systems of Ti_3Al (T, U) single crystals.

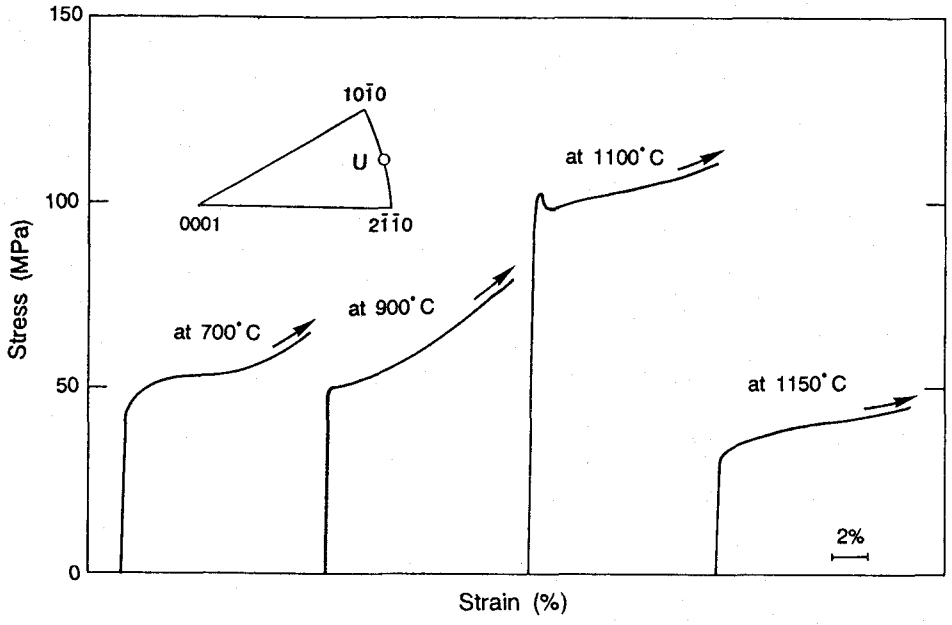


Fig.4-20 Stress-strain curves of Ti_3Al single crystals deformed at various temperatures with orientation U.

Fig.4-20に、柱面すべり系のシュミット因子が最大となるU方位で圧縮変形した際の、変形温度の上昇にともなう応力－ひずみ曲線の変化を示す。降伏応力は温度の上昇とともに1100℃まで急速に増大した後、1150℃では急速に低下した。さらに、1100℃では、降伏直後に応力が低下する高温降伏現象が認められた。また、この方位では全温度域を通じて20%以上もの塑性変形が可能であった。

さらに、Fig.4-21には、同方位でひずみ速度急変試験を行った際の応力－ひずみ曲線の変化を示す。ひずみ速度は、1.7×10^{-4}と$1.7\times10^{-5}(s^{-1})$の間で交互に変化させた。その結果、700℃近傍での流動応力はひずみ速度にほとんど影響を受けず一定であったのに比べ、温度の上昇にともなう降伏応力の増加とともに、応力のひずみ速度感受性は高くなった。このことは、700℃と1100℃との間で、転位の運動機構が変化していることを意味しており、高温での異常強化機構が異なる熱活性化過程により支配されていることを示唆している。ただし、降伏応力が急速に低下した1150℃でさえも、ピーク応力を示す1100℃と同程度のひずみ速度依存性を示した。このことは、1100℃と1150℃では変形応力は大きく異なるものの、同じ熱活性化過程により転位運動が支配されていることを示唆している。

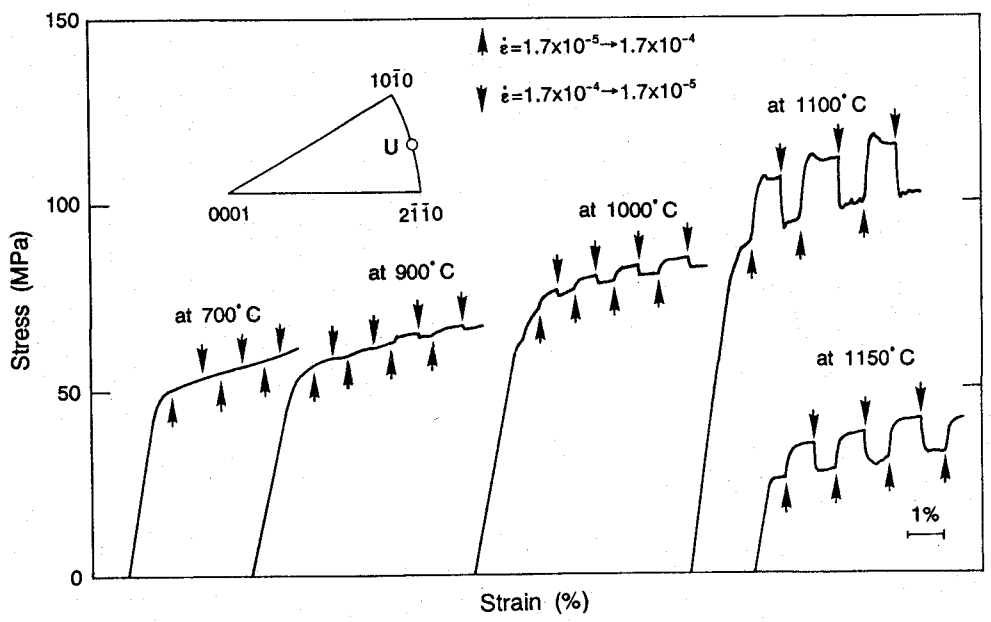


Fig.4-21 Strain rate sensitivity on the stress-strain curves of Ti_3Al single crystals with orientation U deformed at various temperatures.

また、Fig.4-22には、T、U両方位における降伏応力の温度依存性を示した。いずれの方位においても降伏応力は、温度の上昇とともに増大し、ピーク応力に達した後、急速に

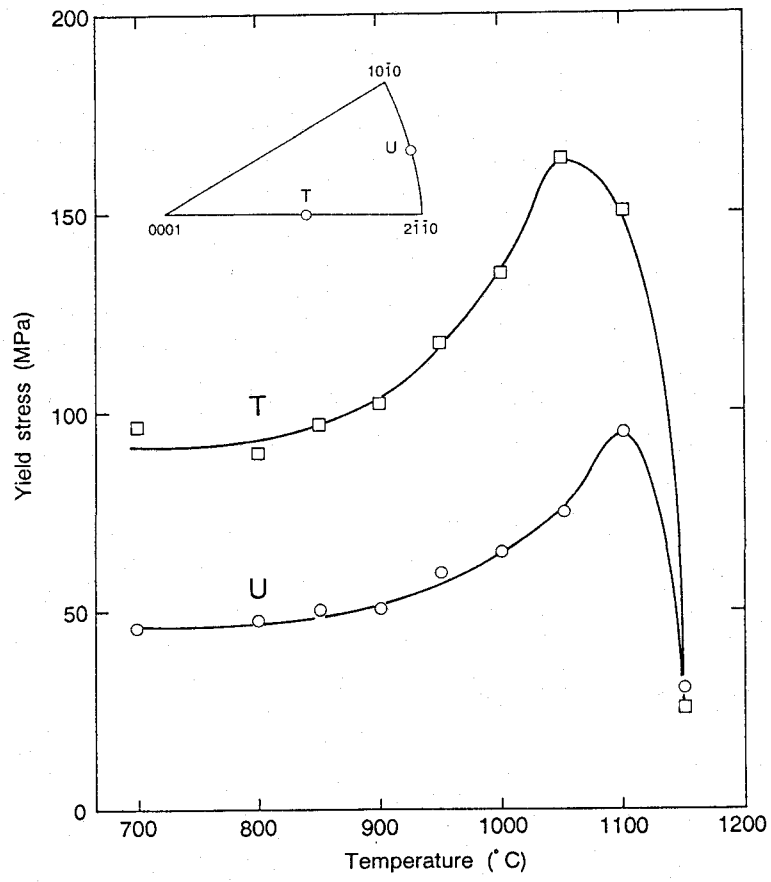


Fig.4-22 Temperature dependence of the yield stress in Ti_3Al (T, U) single crystals.

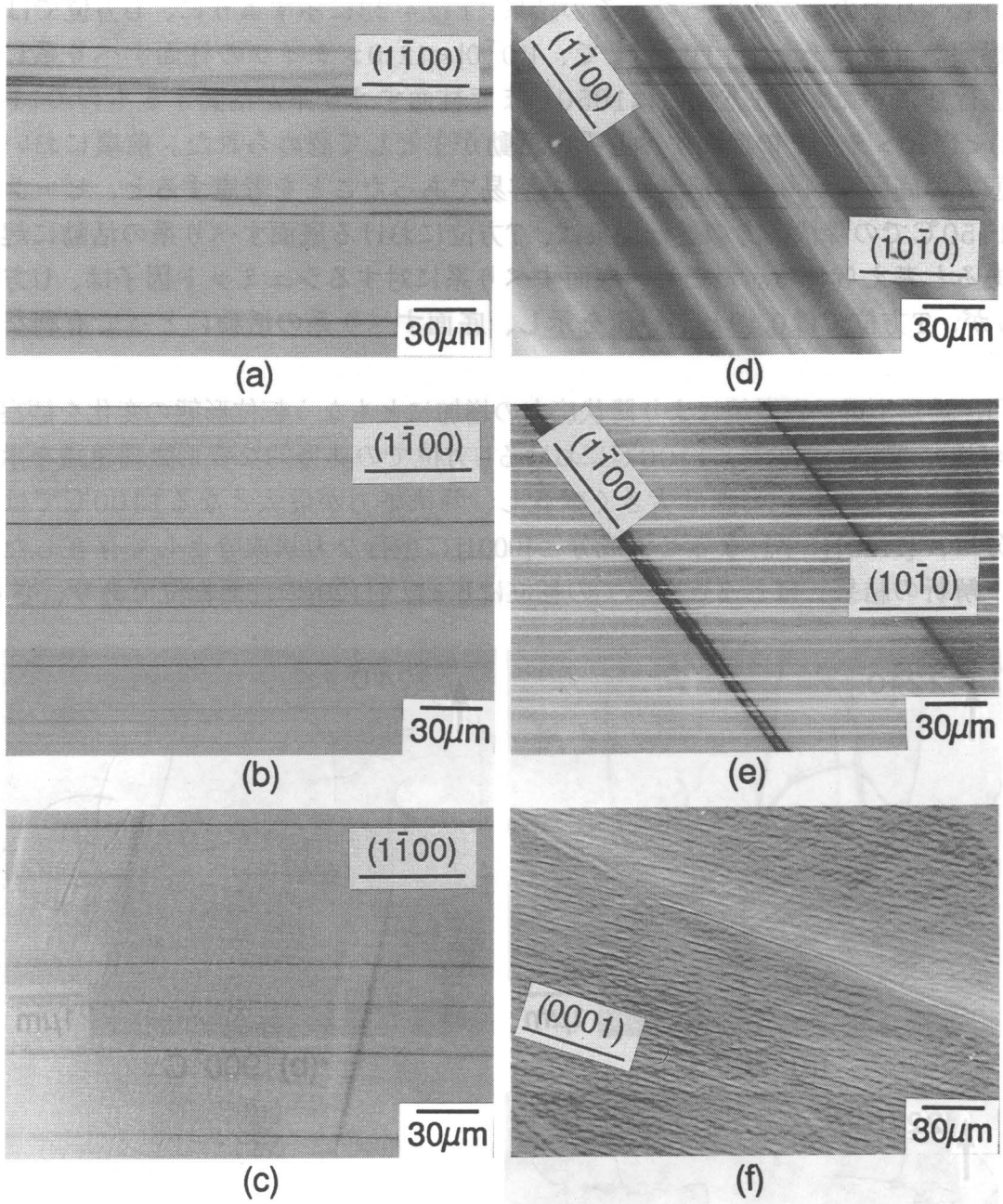


Fig.4-23 Slip traces of Ti_3Al single crystals with orientation U((a)～(c)) and T((d)～(f)) deformed at various temperatures. (a) orientation U, 700℃, (b) orientation U, 900℃, (c) orientation U, 1100℃, (d) orientation T, 700℃, (e) orientation T, 900℃, (f) orientation T, 1100℃.

低下した。そのピーク温度は両方位間で異なり、U方位で1100℃、T方位では1050℃であった。さらに、1100℃以下におけるB方位の降伏応力は、T方位よりも高いが、1150℃ではその関係が逆転した。この原因を調べるために、1%塑性変形後の表面のすべり線観察を行いすべり面の同定を行った。その結果、Fig.4-23に示すように、U方位では、すべり線の観察が可能であった1100℃まで、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系によって変形が進行していたが、T方位では1050℃まで柱面すべり系が活動するものの1100℃では$(0001)<1\bar{2}10>$タイプの底面すべり系の活動が主として認められた。前項において、不規則状態での底面すべり系の活動が比較的容易であったことを考慮すると、ピーク温度の違いや1150℃での降伏応力の逆転現象は、T方位における底面すべり系の活動に起因するものであると考えられる。ただし、底面すべり系に対するシュミット因子は、U方位では0であるが、T方位では0.49と高い値を示し、底面すべり系の活動にとって有利な方位である。

さらに、透過型電子顕微鏡により降伏応力の増加にともなう転位形態の変化を観察した。Fig.4-24は、700℃、900℃、1100℃におけるU方位での典型的な変形微細組織を示すが、温度の上昇とともに転位形態は大きく変化し、降伏応力が最大となる1100℃では、転位の大部分は、$[11\bar{2}0]$に平行ならせん成分と[0001]に平行な刃状成分として存在した。コントラスト解析の結果、ほとんどすべての転位は$b=1/3[11\bar{2}0]$の柱面転位であり、さらに

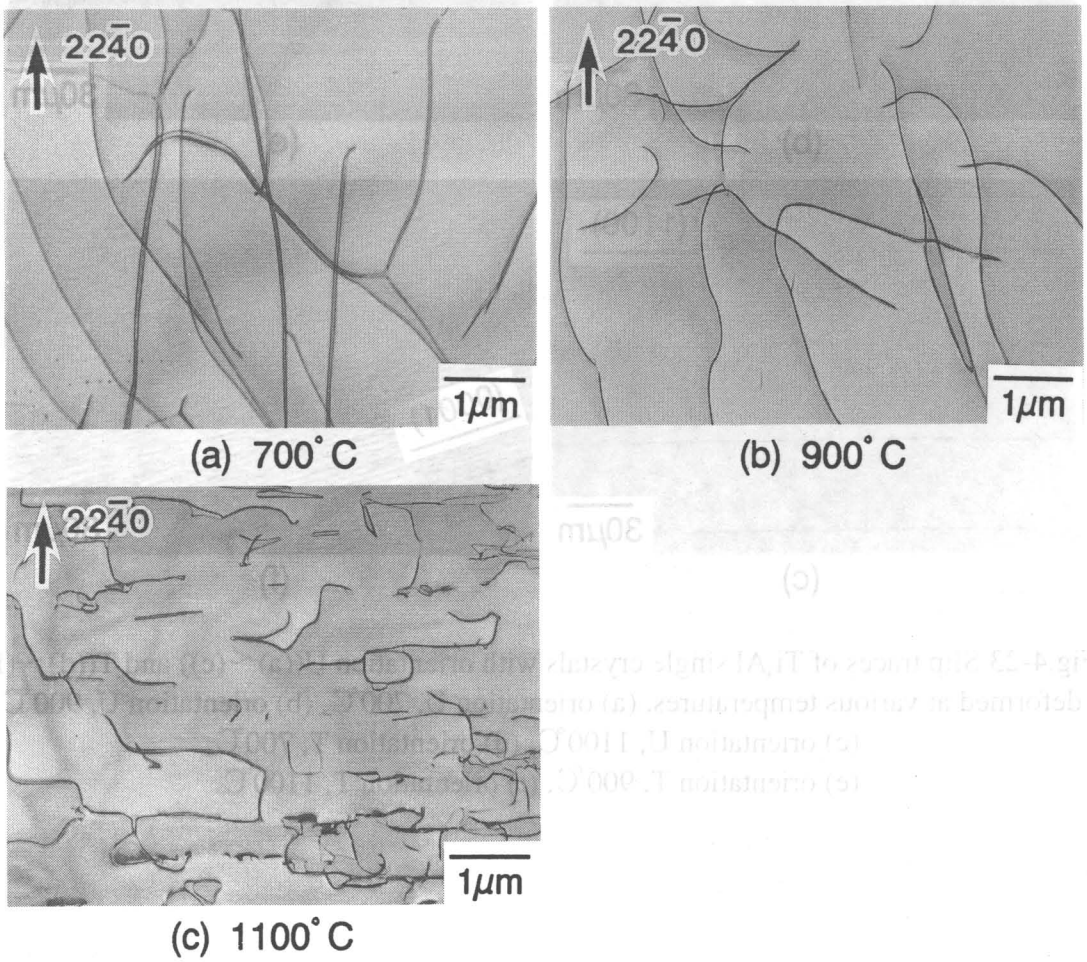


Fig.4-24 Variation of microstructure in Ti_3Al single crystals with orientation U deformed at various temperatures. (a) 700℃, (b) 900℃, (c) 1100℃.

APBを挟んで2本の部分転位に分解していた。また、規則格子の回折ベクトルを使って結像した場合でさえ、APDの存在は確認されないことから、1100℃は規則単相領域内の変形であることは明らかである。したがって、温度の上昇にともなう降伏応力の増大は、前項で示したドメインハードニングでは説明できず、規則度の低下ならびに熱活性化過程をともなう転位の運動形態の変化によるものであると考えられる。詳細については、Fig.4-24で示した転位形態の変化とともに4-4-5項で考察する。

一方、1150℃にて応力が急減したU方位では、転位は$[11\bar{2}0]$に平行なバーガースベクトルを持ち、柱面転位として存在しているものの、試料全面は一度不規則化したことを意味するAPDで覆われていた。したがって、1150℃は不規則α領域であり、U方位における1100℃から1150℃にかけての急速な応力低下の原因は、規則$D0_{19}$型相から不規則hcp相への変態に起因するものと考えられる。

以上のように、U方位での変形はすべて$\{10\bar{1}0\}$タイプの柱面上で進行し、そのバーガースベクトルは、$<11\bar{2}0>$に平行であった。しかしながら、1100℃以下の規則領域では変形後に結晶中にAPBが形成されないことより推察すれば、$b=1/3<11\bar{2}0>$タイプの超格子転位はAPBを挟み、2つの$b=1/6<11\bar{2}0>$超格子部分転位に分解し、転位対として運動する。一方、1150℃の不規則領域では、$b=1/6<11\bar{2}0>$タイプの普通転位として活動していた。すなわち、柱面すべり系が発現する際の温度の上昇にともなうCRSSの急速な増大は、APBを挟んだ超格子部分転位対の運動が規則度の低下とともに困難になることを示している。

一方、1100℃以上の温度領域にて底面すべり系の発現が認められたB方位ではFig.4-25に示すように転位は底面上にて無秩序に分布していた。コントラスト解析の結果、Fig.4-25内に示すように、変形組織は3種類の$<2\bar{1}\bar{1}0>$に平行なバーガースベクトルを持つ転位によって構成されていた。ただし、$(0001)[2\bar{1}\bar{1}0]$すべり系のシュミット因子が0.5であるのに比べ、他の$(0001)[\bar{1}2\bar{1}0]$ ならびに$(0001)[\bar{1}\bar{1}20]$ タイプのそれは0.25であるため、$(0001)[2\bar{1}\bar{1}0]$すべり系が主すべり系として活動しているものと考えられる。

さらに、変形組織中には上述の3タイプの転位により構成される転位節が多数認められ、超格子部分転位の存在を示唆するAPBフリンジも観察されることから、次式の反応により転位が再形成されているものと考えられる。

$$\frac{1}{6}<2\bar{1}\bar{1}0>+\frac{1}{6}<\bar{1}2\bar{1}0>\Rightarrow\frac{1}{6}<11\bar{2}0> \qquad (4-1)$$

一方、不規則α相領域内での1150℃で変形した場合には、シュミット因子が最大である$(0001)[2\bar{1}\bar{1}0]$すべり系により主として変形が担われていた。ただし、この温度では転位はもはやAPBを挟んだ転位対としては運動せず、単独の普通転位として活動した。このような転位の運動形態の変化が、B方位での底面すべり系のCRSSが1100℃から1150℃にかけて急低下する原因であるものと考えられる。

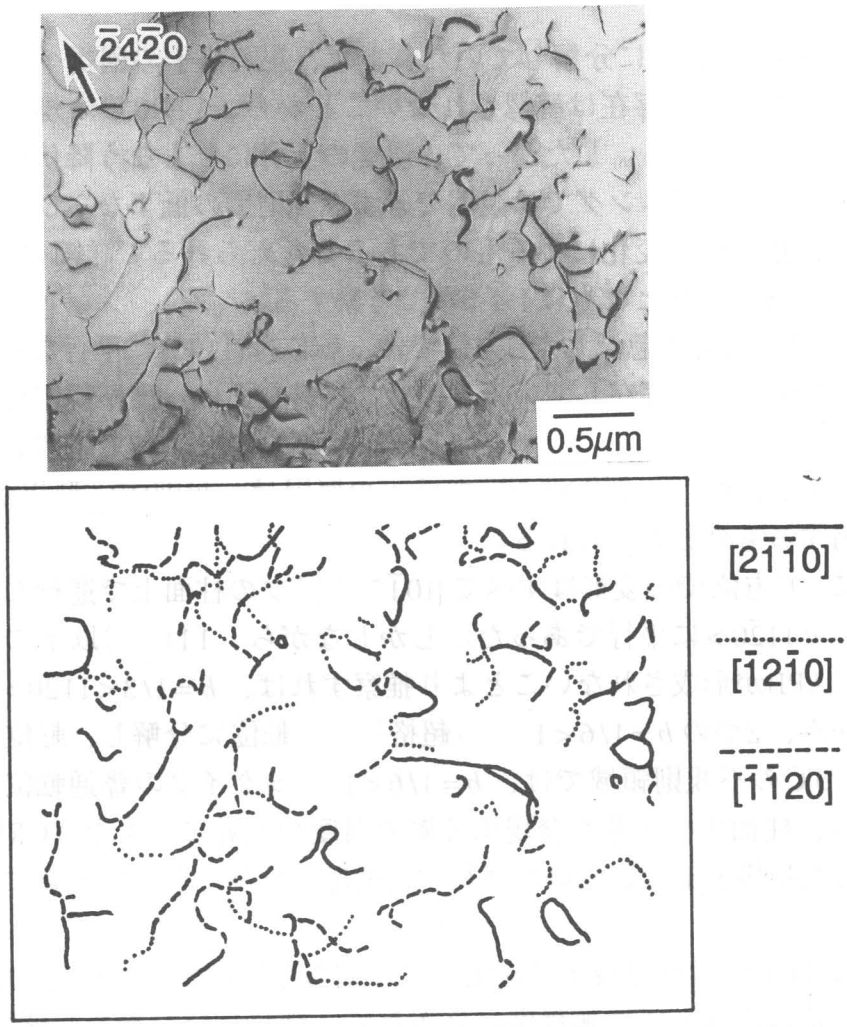


Fig.4-25 Deformation microstructure in Ti_3Al single crystal with orientation T deformed at 1100℃.

§４－４　考察

４－４－１　Ti_3Alの塑性異方性と面欠陥について

本章では、Ti-richTiAlならびにTi_3Alそれ自体の変形特性を改善するために、Ti_3Alの塑性異方性の本質を理解し、その異方性の改善策を模索した。その結果、Ti_3Alで発現する主要な3つのすべり系は、それぞれ異なった塑性挙動を示し、その原因は六方晶を基本格子とする対称性の低い構造とともに、規則構造に由来する面欠陥、とりわけ逆位相境界(APB)の存在に起因する転位芯構造ならびにその分解形態の変化にあることを明らかにした。したがって、Ti_3Alにおける塑性異方性を理解するには、転位の分解形式や面欠陥エネルギーの大小について考慮する必要がある。

Fig.4-26に$D0_{19}$型構造の(0001)上での原子配列を示す[20]。この構造はABABと2原子面を1周期とする積み重なりにより構成され、次章で述べる$L1_0$型TiAlの{111}がABCABCと3層1周期の積層であるという違いはあるものの、両者の原子配列は非常に良く似ている。この面上に導入することができる面欠陥の変位ベクトルは、$b_1 = a/6[1\bar{2}10]$　、$b_1' = a/6[0\bar{1}10]$、$b_1'' = a/3[1\bar{1}00]$の3タイプが存在する[20]。b_1を変位ベクトルとする欠陥はAPBであり、b_1'、b_1''の面欠陥は、Ni_3Al等の$L1_0$型構造の{111}上のCSF(Complex Stacking Fault)とSISF(Superlattice Intrinsic Stacking Fault)に対応する。

一方、$(10\bar{1}0)$柱面上には、b_1と同じ変位ベクトルを持つAPBが存在し、この場合、Fig.4-26のように切り目を入れる面によっては、APB-ⅠとAPB-Ⅱの2種類のAPBが存在し得る。以上、それぞれの面欠陥エネルギーは、馬越らによって既に計算されており、原子間の相互作用エネルギー(ϕ)と規則化エネルギー(V)を使って表示すると、Table 4-6の様になる[21]。ただし、ϕ_{AB}は、A、B原子間での相互作用エネルギーであり、$V^{(k)}$は、第k近接原子間の規則化エネルギーを表し、次式の関係が成立する。

$$V^{(k)} = \{\phi_{AA}(r_k) + \phi_{BB}(r_k)\}/2 - \phi_{AB}(r_k) \qquad (4-2)$$

ここで、r_kは第k近接原子間距離である。

上述の変位ベクトルにより表される分解のうちいずれの分解形式をとるかは、各面欠陥の安定性やそのエネルギーの大きさ、さらには、転位のバーガースベクトルの大きさによって決定される。本研究ではこのうち$\{10\bar{1}0\}$柱面及び(0001)底面上で$<1\bar{2}10>$に平行方向に変位ベクトルを共有するような転位の活動が認められたため、Ti_3AlにおけるSISFとCSFは不安定、もしくはそのエネルギーがかなり高いことが予想される。

まず、$\{10\bar{1}0\}$柱面上に注目すると、2タイプのAPB-Ⅰ、APB-Ⅱが存在するが、Table4-6より、APB-Ⅰでは第1近接原子対の結合力に乱れを生じないため、APB-Ⅰの方がAPB-Ⅱ

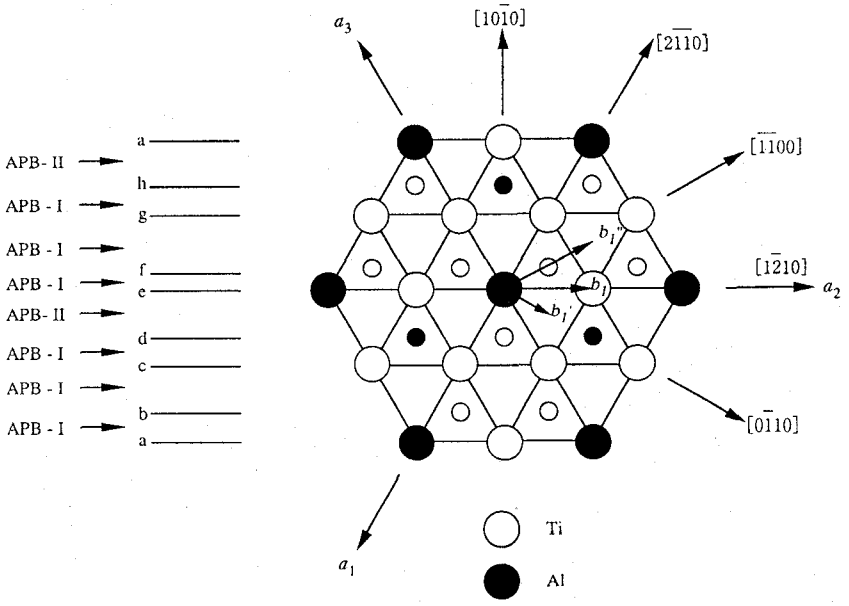


Fig.4-26 Atomic arrangement on (0001) in Ti_3Al ($D0_{19}$ structure).

fault plane	fault vector	fault	energy of fault	Mg_3Cd
(0001)	1/6[1$\bar{2}$10]	APB	$\{V_1-3V_2-2V_3+2V_4\}/\sqrt{3}a_2$	12
	1/6[01$\bar{1}$0]	CSF	$\{V_1-3V_2-3\phi_{AA}(r_3)-\phi_{BB}(r_3)-2V_4\}/\sqrt{3}a_2$	
	1/3[$\bar{1}$100]	SISF	$\{-3\phi_{AA}(r_3)-\phi_{BB}(r_3)+6\phi_{AA}(r_4)+6\phi_{BB}(r_4)\}/\sqrt{3}a_2$	
(10$\bar{1}$0)	1/6[1$\bar{2}$10]	APB-Ⅰ	$\{-2V_2+6V_4\}/ac$	4
	1/6[1$\bar{2}$10]	APB-Ⅱ	$\{2V_1-4V_2+2V_4\}/ac$	21
(1$\bar{2}$10)	[$\bar{1}$010]	APB	$\{2V_1-4V_2+4V_4+4V_5\}/\sqrt{3}ac$	12

$V_K=\{\phi_{AA}(r_K)+\phi_{BB}(r_K)\}/2-\phi_{AB}(r_K)$

Table 4-6 Energies of planar faults in the $D0_{19}$ structure.

に比べてそのエネルギーが低い。したがって、APB-Ⅰタイプを形成する分解が起こるものと思われる。

一方、底面上でb_1の変位を与えた場合、APBは第1近接原子対より結合手の種類が変化する。したがって、$\{10\bar{1}0\}$タイプの柱面ならびに(0001)底面上で同じ変位ベクトルb_1によってAPBを導入した場合、そのエネルギーは底面上の方が柱面上に比べ大きくなる。剛体球モデルで理想的なhcp構造を考えた場合、底面上の原子の充填率は、柱面上に比べ高く、$<1\bar{2}10>$に平行な変位ベクトルを共有する際には、すべり変形は柱面上よりも底面上にて優先的に進行するものと思われる。したがって、hcp構造を基本格子とする$D0_{19}$型構造においても、底面すべりの活動が期待される。しかしながら、実際には底面すべり系に比べ、柱面すべり系の発現が遥かに容易であることは、前述のAPBエネルギーの違いによるものであると考えられる。さらに、本研究では、4-3-4項にて、不規則化熱処理により底面すべり系の活動が柱面すべり系に比べ、相対的に容易になることを示したが、このことはAPBエネルギーの大きさが、この両タイプのすべり挙動を支配していることを裏付けている。

さらに、完全規則構造中では、底面すべりのすべり線は、柱面すべり系よりも、幅広いすべり線間隔をともなう不均一なバンド状であるのに比べ、規則度の低下した1100℃の変形ではその関係は逆転し、むしろ柱面すべり系の方が不均一なすべり線を示すようになった。この1つの原因としては、柱面上には、APB-Ⅰ、APB-Ⅱの2種類のすべり面があるが、実際には、APB-Ⅰしか活動できないため、見かけ上のすべり面間隔が小さく、転位の核生成サイトが少ないためであると考えられる。

4－4－2　錐面すべり系活動時の異常強化機構について

本研究は塑性異方性の改善を目的とする中で、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$タイプの錐面すべりが活動する場合、室温から非常に高い降伏強度を示し、温度の上昇とともに、さらに応力が上昇するような正の温度依存性が認められることを示した。この現象は、延性に対しては必ずしも有利には作用しないが、耐熱材料としての高温強度を保つという点では有利な特性であり、この現象発現のメカニズムを解明し、さらに制御することは極めて重要であるものと考えられる。

この異常強化現象はAl濃度や第3添加元素によらず本研究で用いたすべてのTi_3Al系単結晶で発現した。しかしながら、そのピーク温度は、無添加材ではAl濃度によらず500℃と一定であったのに比べ、Nb添加材は600℃、Mo添加材は400℃、V添加材は200℃と順に変化した。β相安定化元素を添加した場合に注目し、異常強化の度合いを評価するために、異常強化のおさまった900℃での錐面すべり系のCRSSに対する、異常強化発現時の200℃でのCRSSの比を計算すると、Nb、Mo、V添加の順に、それぞれ、1.74、2.68、3.32と増大した。このことは、この順に異常強化の発現が容易になっていることを示唆している。

箕西らは、Ti-25.0at.%Al単結晶中にて錐面すべり系が活動し、異常強化を発現する場合、$1/3<11\bar{2}6>$超格子転位は$\{11\bar{2}1\}$錐面上で広いAPBを挟んで2つの$1/6<11\bar{2}6>$超格子部分転位に分解した後、その刃状成分はさらに上昇運動とともに$1/6[\bar{1}013]$と$1/6[0\bar{1}13]$部分転位に分解し、底面上でCSFを形成することを報告している[22),(23)]。この部分転位の上昇

運動ならびに底面上でのCSFの形成が、$1/3<11\bar{2}6>$超格子転位の運動を温度の上昇とともに困難にし、異常強化現象を引き起こす原因であるものと考えられている。

本研究では、積層欠陥エネルギーを下げるVやMoを添加した場合に異常強化現象が顕著に現れた。このことは、異常強化現象を支配するのは、$1/3<11\bar{2}6>$超格子転位がAPBを挟んで超格子部分転位に分解する過程ではなく、$1/6<11\bar{2}6>$超格子部分転位が上昇運動をともない底面上にて$1/6<\bar{1}013>$タイプの部分転位に分解する過程であり、その際形成されるCSFエネルギーの大小が転位の上昇頻度を律速することを示唆している。

さらに、hcpを基本格子とするDO_{19}型構造にとってc/a比は、異常強化現象の原因となる転位の分解頻度を決定する重要な要素である。今、剛体球モデルでhcp構造の理想格子を考えると、c/a比は$\sqrt{6/3}$となり、$1/6<\bar{1}013>$部分転位の長さは、柱面及び底面上での超格子部分転位として知られる$1/6<1\bar{2}10>$の長さと全く等価となる。したがって、c/a比が理想格子よりも減少した場合には、$1/6<\bar{1}013>$ 部分転位の自己エネルギーは、$1/6<1\bar{2}10>$ 超格子部分転位に対し、相対的に減少することになる。その結果、$1/6<11\bar{2}6>$転位の$1/6<\bar{1}013>$転位への分解はより促進されるものと考えられる。実際、本研究にて異常強化現象がより顕著に現れたV添加材では、二元系Ti_3Alに比べ、c/a比は減少し、逆にNbを添加した場合には、c/a比は増加した。

以上、錘面すべり系に見られる異常強化現象は、$1/6<11\bar{2}6>$超格子部分転位が上昇運動をともなって$1/6<\bar{1}013>$部分転位へ分解する過程に支配されているため、積層欠陥エネルギーならびにc/a比の変化に対し、非常に敏感であることが明らかになった。

4－4－3　柱面転位の転位芯の拡張とCRSSの異方性について

Ti_3Alでは、[0001]近傍を除く広い結晶方位において、主すべり系として$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が活動し、特にこの柱面すべりでのみ変形が進行する場合には、二元系Ti_3Al単結晶において30%以上もの塑性変形が可能であった。ほとんどの金属間化合物が「脆さ」を欠点として持つなかで、このような『ductile』なすべり系に関する理解を深めることは大切である。とりわけ、MoおよびVを添加したTi_3Al単結晶では、柱面すべりのCRSSはシュミットの法則を満足せず、異方性を示した。そこで本項では、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系に注目し、CRSSにおける異方性の原因について追求した。

この異方性の特徴は、応力差が室温で最も大きく、変形温度の上昇にともなう応力低下にしたがい、急速にその応力差が小さくなるところにある。そのため、交差すべりや上昇運動をともなった転位の運動よりは、さらにミクロなスケールでの転位芯構造にその原因を求めるべきである。

Vitekらは、Ti_3Alにおける転位芯構造のコンピューターシミュレーションを行った結果、柱面上の$1/3<1\bar{2}10>$超格子部分転位の転位芯は、柱面上のみならず、底面上に拡張することで不動構造をとっていると報告している[24]。もし、彼らのシミュレーション結果が正しいとすれば、柱面よりも底面上へ拡張した転位芯に対し、そのせん断応力成分が大きくなる方位から変形を行った場合には、転位芯はより拡張し、柱面上の転位運動の障害となり、そのCRSSは高くなるはずである。この転位芯の拡張を助長する応力成分は、主すべり系である$(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$のシュミット因子に対する、底面上でのせん断応力成分である

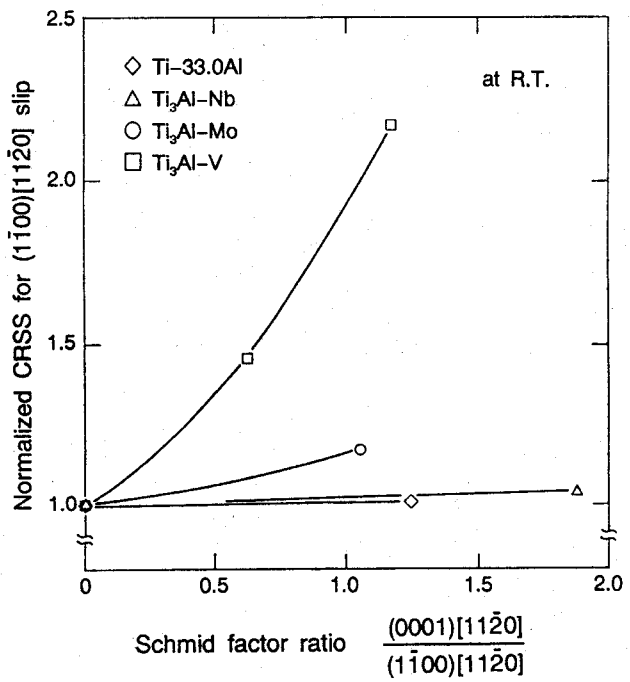


Fig.4-27 Variation of the normalized CRSS for $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ slip with the ratio of Schmid factor for $(0001)[11\bar{2}0]$ slip to that for $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ slip at room temperature.

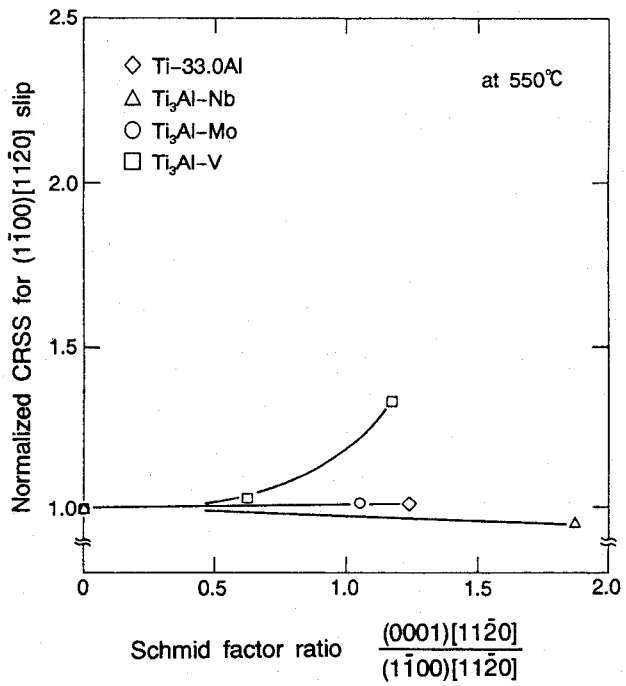


Fig.4-28 Variation of the normalized CRSS for $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ slip with the ratio of Schmid factor for $(0001)[11\bar{2}0]$ slip to that for $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ slip at 550℃.

(0001)[11$\bar{2}$0]のシュミット因子の比で表される。したがって、この値を横軸に、その比が0となる方位にて規格化した柱面すべり系のCRSSを縦軸にし、室温での柱面すべり系の変形応力について整理したのがFig.4-27である。この図から明らかなように、V添加材ならびにMo添加材は右上がりの曲線となり、転位芯が底面上へ拡張していることを示唆している。一方、二元系Ti_3AlとNb添加材では、横軸に対しほとんど平行な直線となることから転位芯の底面上への拡張が認められないか、転位運動への寄与は小さい。このことは、Vitekらの求めた転位芯構造が、そのポテンシャルや、APBエネルギーに依存することを考えれば妥当な結果と言える。

さらに、Fig.4-28には、550℃で変形した際の柱面すべりのCRSSをFig.4-27と同様の方法で整理した図である。室温でのCRSSの異方性が最も大きいV添加材では、依然として右上がりの傾向を示すもののその傾きは小さくなり、Mo添加材については、CRSSの異方性はほとんど消滅した。このことは、拡張した転位芯部分が変形温度の上昇とともに容易にすべり面上へ引き戻される状態になったことを意味している。

以上の結果は、積層欠陥エネルギーを低下するVならびにMoの添加が柱面転位の底面上への転位芯の拡張を助長していることを意味している。このことは、前項で述べた異常強化の原因であり、さらにSFエネルギーにより律速される錘面上での転位の分解頻度の結果とも良い一致を示した。

4－4－4　APDの形成とドメインハードニングについて

4-3-4項において、Ti_3Al単結晶を不規則化熱処理後、規則化熱処理を施した場合、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系ならびに$(0001)<1\bar{2}10>$底面すべり系のCRSSは一度、増大し、ピーク応力に達した後、低下することを見出した。この現象は不規則相中に規則相の多数の核が発生し、成長過程において隣接ドメイン間の位相の食い違いにより生ずる逆位相境界(APB)と転位との相互作用により発現する[25]。つまり、転位が運動する場合、規則ドメイン間に形成されたAPBを横切り、その境界面積を増大するため、そのエネルギーの増分だけ、転位は余分な力を受けて運動するのである。この現象はドメインハードニングと呼ばれ、Ardleyらによって1955年に既に分解せん断応力の定量化が行われており、ドメイン径がAPBの厚さに対し、ある一定値をとった際にピーク応力を示すことが明らかにされている[14]。ただし、彼の計算は立方晶系の$L1_2$型構造を持つCu_3Auについて行われたため、APD成長の異方性は考慮されていない。一方、Ti_3Alは六方晶系であり弾性異方性が存在することから、APDが異方性を持って成長する可能性がある。したがって、ここではAPDをa軸方向の最大直径がd_1、c軸方向の最大直径がd_2の回転楕円体であると仮定し、Ardleyらの方法に従って、APDを横切る際の底面すべり系ならびに柱面すべり系のせん断応力τ_1、およびτ_2をそれぞれ求めた。その結果を次式で表す。

$$\tau_1 = \Gamma_1 \cdot \frac{(d_1 - t)^2 (d_2 - t)}{d_1 \cdot d_2^{\,3}} \qquad (4-3)$$

$$\tau_2 = \Gamma_2 \cdot \frac{(d_1 - t)(d_2 - t)^2}{d_1^{\,2} \cdot d_2^{\,2}} \qquad (4-4)$$

ここで、逆位相境界の厚さをt、底面及び柱面上でのAPBエネルギーをそれぞれΓ_1、Γ_2とした。したがって、d_1とd_2の成長に異方性があるとすれば、τ_1、τ_2がピーク応力を示す

際の焼鈍時間が異なることになる。

さらに、本研究では、柱面すべり系のドメインハードニングに対する焼鈍温度の影響を調べた。その結果、焼鈍温度の上昇とともにピーク応力は上昇し、ピーク到達時間は、短縮された。この原因について(4-4)式を利用して考察する。本研究のTEM観察では、APDのa軸及びc軸方向の成長には大きな差異は認められなかったため次式により近似する。

$$d = d_1 = d_2 \qquad (4-5)$$

(4-5)式を(4-4)式に代入すると、次式が得られる。

$$\tau_2 = \frac{\tau}{d}\left(1-\frac{t}{d}\right)^3 \qquad (4-6)$$

この式は、d=4tの時、ドメインハードニングのピークに対応する極大値を示し、その時の柱面すべり系のせん断応力は、tの関数として次式で表される。

$$\tau_2 = \frac{27\Gamma_2}{256t} \qquad (4-7)$$

したがって、Fig.4-29に模式的に示すように焼鈍温度が500℃から700℃へと上昇した場合には、ドメイン径(d)の成長速度が速く、d=4tに達するまでの時間が短くなり、さらにドメイン内の規則度が高くなることが考えられるため、ピーク応力(τ_2)の値は大きくなるものと考察される。

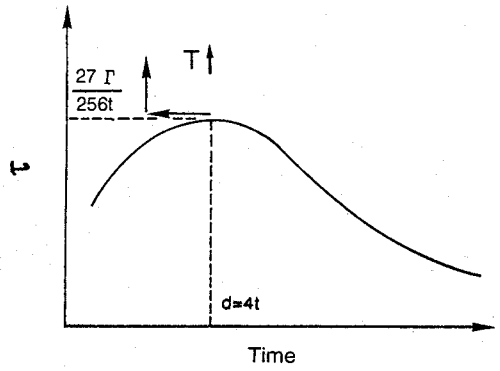


Fig.4-29 Schematic figure of domain hardening with annealing time and temperature.

4－4－5　規則－不規則変態近傍での柱面すべりにおける異常強化現象について

本研究では、Ti_3Alの柱面すべり系が活動する場合、規則－不規則変態点以下の900℃から1100℃にかけて、降伏応力が正の温度依存性を示すような特異現象が認められた。同様の報告は$L1_2$型構造を持つCu_3Au、Ni_3Mn、B2型構造のFeCo-V、$D0_3$型構造のFe_3Al、そしてTi_3Alと同じ$D0_{19}$構造を持つMg_3Cd等でなされており、いずれも規則－不規則変態近傍にてピークを示すような異常強化現象を示している[(15)~(19)]。そのメカニズムについてはいくつか提案されているが、単結晶を用いて個々のすべり系に注目した研究がほとんどないため、必ずしも明らかではない。

Daviesらは、Ti_3Alと同じ$D0_{19}$型構造のMg_3Cd多結晶体において、異常強化現象が発現することを見出した[(17),(18)]。しかしながら、温度上昇にともなう応力増加は、規則相と不規則相の二相領域内で顕著であるため、APDの形成ならびに運動転位によるその境界の通過に由来するドメインハードニングで説明された。しかし、本研究では規則α_2単相領域内

で、明瞭な応力増加が認められたため、ドメインハードニングによりTi$_3$Alの柱面すべり系における異常強化現象を説明することはできない。

一方、Stoloffらは、Cu$_3$Au、FeCo-V、Fe$_3$Alにおいて、規則相単相領域内で、規則度の低下とともに、異常強化現象が発現することを見出した[19]。その原因としては、規則度の高い温度域では、転位は超格子転位もしくは超格子部分転位対として、APBを挟んで運動するものの、規則度の低下とともに、転位対間の距離が大きくなりそれぞれの超格子部分転位は単独で運動できるようになる。この際、転位運動によりAPBの形成が余儀なくされるため、変形応力が増加する。このような独立して運動する転位の増加が、異常強化現象の原因であるとする強化機構が提案されている。

しかしながら、本研究では最大の応力を示した1100℃変形の場合でさえも、超格子転位が単独運動した証拠であるAPBフリンジの存在は観察されなかった。さらに、Fig.4-30に示すように、応力の上昇とともに柱面すべり系のCRSSは結晶方位依存性を示すようになった。この異方性は、Stoloffらの提案した転位の運動形態の変化による強化機構では説明することはできない。

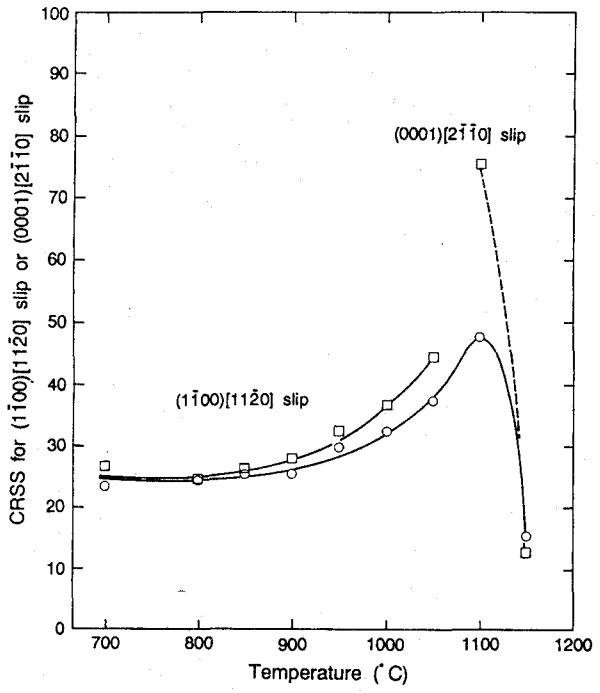


Fig.4-30 Temperature dependence of the CRSS for (1$\bar{1}$00)[11$\bar{2}$0] slip and (0001)[2$\bar{1}\bar{1}$0] slip.

一方、本研究における変形微細組織の観察より、異常強化の発現とともに、ほとんどの転位がらせんもしくは刃状方向に配列するようになることは、それぞれ、運動転位が底面上へ交差すべり、または柱面上へ上昇運動していることを意味している。ただし、A方位よりもB方位のCRSSが高く、さらに4-4-3項で示したように柱面転位の底面上への転位芯の拡張が容易であることを考慮すると、底面上への柱面転位の交差すべりが、温度の上昇にともなう応力増加の一因であるものと考えられる。

したがって、本研究での柱面すべり系に見られる異常強化機構は、温度上昇による規則度の低下により、超格子部分転位対として運動する転位の一方が底面上に交差すべりする

ことで不動化されるにも関わらず、もう一方の部分転位がすべり面上を運動するため、平衡状態より広いAPBを形成することに起因するものと結論づけられる。

さらに本研究では、異常強化現象発現時の転位運動の熱活性化過程を明らかにするため、ひずみ速度急変試験を行った。そして、次式を用いることで、転位運動の熱活性化過程を知るための1つの指標となる活性化体積(V*)を計算した[26]。

$$V^* = -kT\ln(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)/\Delta\tau_f \qquad (4-8)$$

ここで、k(J/K)はボルツマン定数、T(K)は絶対温度、$\Delta\tau_f$(MPa)はひずみ速度を急変した際のCRSSの増分、そして$\dot{\varepsilon}_1$、$\dot{\varepsilon}_2$はひずみ速度である。

その結果、Fig.4-31に示すように、温度の上昇にともない活性化体積は急速に低下した。Conradらによると、活性化体積の絶対値により変形の熱活性化過程を知ることができ、例えば、活性化体積を転位のバーガースベクトル(b)の関数として表示すれば、V=1b^{3}の場合には転位の上昇運動、V=10～100b^{3}ではPeierls-Nabarro機構もしくは交差すべり、V=100～1000b^{3}では転位の非保存運動が支配的であると報告している[27],[28]。本研究では、応力のピークを示した1100℃において、活性化体積は40b^{3}となった。この温度ではもはやPeierls-Nabarro機構が支配的であるとは考えられず、柱面すべり系における異常強化現象は柱面転位の底面上への交差すべりにより支配されているものと考えられる。

さらに、不規則単相領域である1150℃にて変形した場合、CRSSは急速に低下したが、活性化体積はほとんど変化しなかった。このことは、両温度では同じ熱活性化過程、すなわち柱面転位は底面上への交差すべりをともなって運動していることを示唆している。このことはさらに、APBの有無によりその変形応力が大きく異なることを意味している。

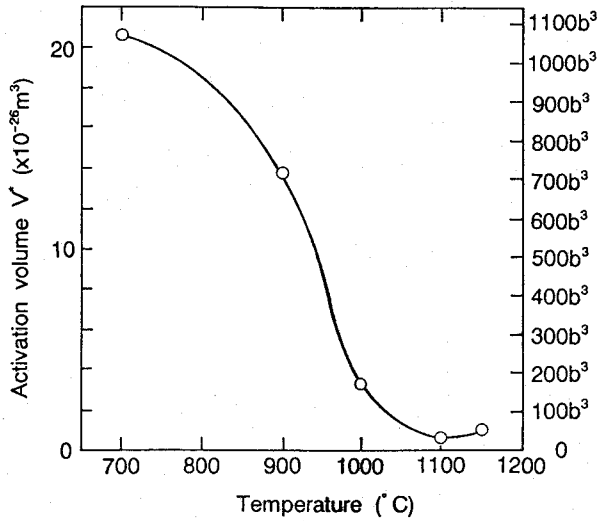


Fig.4-31 Temperature dependence of the activation volume for $(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$ slip.

4－4－6　Ti_3Alの塑性異方性の改善について

本章では、Ti_3Alの変形挙動を様々な角度から明らかにしてきたが、その最終目標は各すべり系に依存した塑性異方性の改善にある。そのためには、多結晶体を均一に変形するためのvon Misesの条件を満足させる必要があり、錐面すべりの活性化さらにはそのCRSSを柱面すべり系に対し、相対的に低下しなければならない。

Table4-7には、二元系Ti_3Alとともに、β相安定化元素であるNb、Mo、Vをそれぞれ添加し室温で変形した際の柱面すべり系ならびに錐面すべり系のCRSSとその比を示す。た

composition	CRSS (MPa)		CRSS ratio
	$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$	$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$	$\frac{\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>}{\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>}$
Ti-25.0at.%Al	64.0	470.0	7.3
Ti-33.0at.%Al	90.5	734.0	8.1
Ti_3Al-Nb	81.9	621.9	7.6
Ti_3Al-Mo	126.4	673.0	5.3
Ti_3Al-V	50.0	708.3	14.2

Table 4-7 CRSS for $\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$ slip and $\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$ slip, and the ratio of CRSS for $\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$ slip to that for $\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$ slip at room temperature.

だし、柱面すべり系のCRSSが方位に依存して異方性を示す場合には、底面上へのせん断応力成分が0となる方位のCRSSを示した。その結果、Al濃度の減少にともない異方性は改善され、β相安定化元素の添加としては、Mo、Nbの順に有効であった。

しかしながら、Moによる塑性異方性の改善は、錐面すべり系の活性化によるものではなく、むしろ柱面すべり系における転位芯構造の非平面性に起因して柱面転位が不動化されたためであり、さらに、1at.%以上のMo添加はB2構造を持つTi_2AlMoを析出することで脆性破壊の原因となる。

一方、Nbの添加は柱面すべり系における転位芯の平面性を保ちつつ、錐面転位の上昇運動を抑制するため、低温領域での錐面すべり系の活動を活性化し、塑性異方性を改善することができた。また、Nb添加により異常強化現象のピーク温度が500℃から600℃へと高温側へ移行することは、耐熱材料として実用化する際に非常に有利な特性となる。

さらに、熱処理によるAPDの形成ならびに発達に対しても各すべり系のCRSSは強く依存した。Fig.4-32に、不規則化熱処理前後、ドメインハードニングのピーク応力近傍の700℃、$2x10^4$s焼鈍後、そして、$2x10^5$s焼鈍後における各すべり系の活動領域をステレオ投影上に示した。ただし、錐面すべり系、底面すべり系のCRSSは方位依存性を持たず、シュミットの法則を完全に満足すると仮定して計算した。

この図より、柱面すべり系と底面すべり系との活動領域の境界線は熱処理に対して非常に敏感であり、とりわけ不規則化熱処理後は底面すべり系の活動領域は広く拡張した。このことは、両すべり系の変形がAPBエネルギーにより支配されていることとも良い一致を示す。しかしながら、塑性異方性の改善に必要な錐面すべり系の活動領域は熱処理によりほとんど変化しなかった。この原因は、錐面すべり系での変形がSFエネルギーにより支配されているためであり、規則度の制御を目的とした熱処理では塑性異方性の改善は望めないことを示唆している。

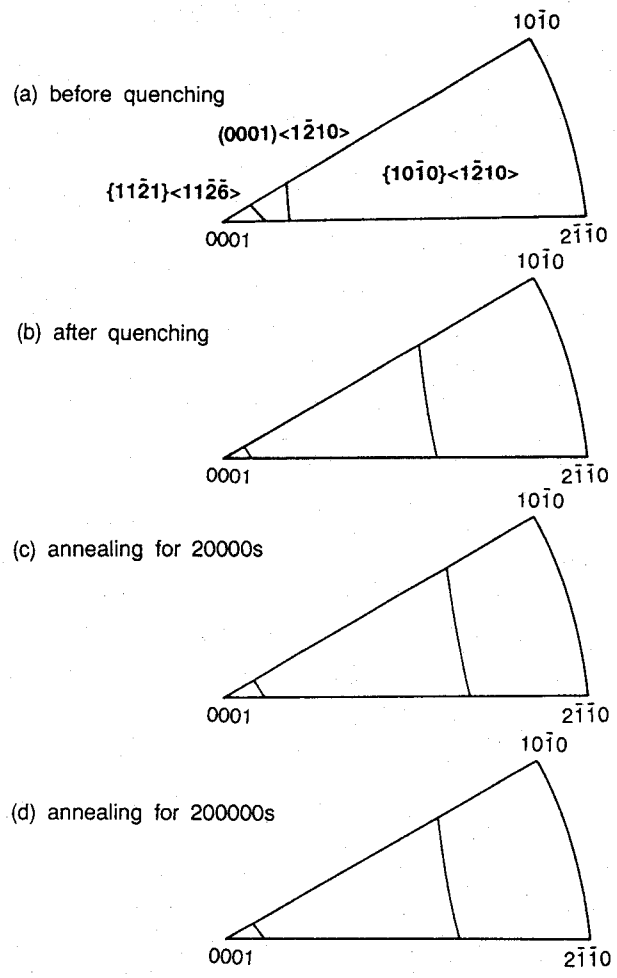


Fig.4-32 Area maps of the activated slip systems for Ti_3Al single crystals at various annealing time in stereographic projections.

§４－５　結言

Ti_3Alにおける各変形モードの塑性異方性を理解し、その改善策を探るため、様々な組成を持つTi_3Al系単結晶を用いて、その変形挙動を調べた結果、以下の知見が得られた。

（１）Ti_3Al系単結晶の変形は、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系、　$(0001)<1\bar{2}10>$タイプの底面すべり系、そして$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錘面すべり系によって担われた。その変形挙動は、著しい塑性異方性を示し、例えばTi-33.0at.%Al単結晶を室温変形した際の降伏応力は、それぞれ1：3：8となった。α_2相を含むTi-richTiAlやTi_3Alの変形挙動を改善するには、この塑性異方性の改善が不可欠である。

（２）Ti_3Alでの各すべり系における変形応力はAl濃度に強く依存した。柱面すべり系ならびに錘面すべり系のCRSSはAl濃度の増加とともに急速に増大したのに比べ、底面すべり系ではわずかながら低下した。

（３）各すべり系のCRSSは、全く異なる温度依存性を示した。錘面すべり系が活動する場合、その応力は高く、顕著な異常強化現象を示すのに対し、柱面すべり系では温度の上

昇とともに単調に低下した。さらに、底面すべり系のCRSSは、室温からほぼ一定値を保った後、500℃～700℃近傍で急速に低下した。同時に、すべり線は不均一から均一な形態へと変化した。

（4）各すべり系におけるTi_3Alの変形モードは、β相安定化元素の添加に強く依存した。例えば、錐面すべりに見られる異常強化のピーク温度は、無添加では500℃であるのに比べ、Nb、Mo、Vを添加した場合、それぞれ600℃、400℃、200℃と低下した。このピーク温度の変化は、SFエネルギーの低下と密接な関係があり、錐面すべり系に見られる異常強化現象が、$1/6<11\bar{2}\bar{6}>$超格子部分転位の$1/6<\bar{1}013>$部分転位への上昇をともなう分解反応により律速されていることを示唆している。

（5）柱面すべり系のCRSSは、無添加材ならびにNb添加材では、シュミットの法則を満足するのに比べ、Mo添加材及びV添加材では、CRSSは結晶方位依存性を示した。この原因は、柱面転位の転位芯の一部が底面上へ拡張することで説明できた。また、この異方性は温度の上昇とともに減少した。

（6）Ti_3Al単結晶を不規則化熱処理後、焼鈍することによりAPDの形成が認められた。APDの発達とともに、底面すべり系ならびに柱面すべり系のCRSSは一度増大し、再び低下するドメインハードニング現象を示した。このことは、転位の運動によりドメイン境界の面積が拡張し、系全体のエネルギーが増大することに起因する。

（7）柱面すべり系が活動する場合、規則－不規則変態以下のα_2単相領域で、CRSSは正の温度依存性を示した。この現象は規則度の低下とともに、転位対として運動する超格子部分転位の一方が底面上へ交差すべりするために起こる。その結果、CRSSはシュミット則を満足せず、結晶方位異方性を示した。

（8）Ti_3Alに見られる塑性異方性はMo添加により改善された。ただし、柱面転位の平面性を保ちつつ、異方性を改善するにはNbが最も有効な元素であった。一方、熱処理によるAPDの形成は底面すべりの活動領域を拡張したが、塑性異方性の改善には繋がらなかった。

◇　参考文献

(1) J. L. Murray: Binary Alloy Phase Diagram, vol. 1, ed. by T. B. Massalski et al., ASM, Metals Park, Ohio, (1986) 173.

(2) J. J. Valencia, C Mcllough, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Metall. Mater., 37 (1989) 2518.

(3) H. A. Lipsitt: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, MRS Proc., MRS, Pittsburgh PA, 39 (1984) 351.

(4) M. J. Blackburn and M. P. Smith: AFWAL Technical Report No. AFWAL-TR-78-18, March (1978) 1.
(5) M. J. Blackburn and M. P. Smith: AFWAL Technical Report No. AFWAL-TR-81-4046, Jun (1981) 1.
(6) Y. Minonishi and M. H. Yoo: Philo. Mag. Lett., 61 (1990) 203.
(7) Y. Minonishi: Philo. Mag. A., 63 (1991) 1085.
(8) Y. Minonishi, M. Otsuka and T. Tanaka: in O. Izumi (ed.), Intermetallic Compounds -Structure and Mechanical Properties-, J. Inst. Metals, Sendai, (1991) 543.
(9) R. von Mises: Z. Angew. Meth. Mech., 8 (1928) 161.
(10) G. W. Groves and A. Kelly: Philo. Mag., 8 (1963) 877.
(11) W. J. S. Yang: Metall. Trans. A, 13 (1982) 324.
(12) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: Prog. Mater. Sci., 34 (1990) 1.
(13) H. Inui, Y. Toda and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 67 (1993) 1315.
(14) R. Yoshimi, S. Hanada and S. Watanabe: Proc. Toyama Meeting of Jpn. Inst. Metals , (1992) 296.
(15) G. W. Ardley: Acta Metall. Mater., 3 (1955) 525.
(16) M. J. Marcinkowski and D. S. Miller: Philo. Mag., 6 (1961) 871.
(17) N. S. Stoloff and R. G. Davies: Trans. of the ASM, 57 (1964) 247.
(18) R. G. Davies and N. S. Stoloff: Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 230 (1964) 390.
(19) N. S. Stoloff and R. G. Davies: Acta Metall. Mater., 12 (1964) 473.
(20) 山口正治　馬越佑吉、金属間化合物、日刊工業新聞社、(1981) 1.
(21) Y. Umakoshi and M. Yamaguchi: Phys. Stat. Sol. (a), 68 (1981) 457.
(22) Y. Minonishi: in Kishi et al. (ed.), Proc. 3rd Japanese Int. SAMPE Sympo. on Advanced Materials, New Processes and Reliability, Chiba, (1993) 1501.
(23) Y. Yoshimura, Y. Minonishi and M. Otsuka: in Kishi et al. (ed.), Proc. 3rd Japanese Int. SAMPE Sympo. on Advanced Materials, New Processes and Reliability, Chiba, (1993) 1542.
(24) V. Vitek, M. Khantha, M. Khantha, J. Cserti and Y. Sodani: in O. Izumi (ed.), Intermetallic Compounds -Structure and Mechanical Properties-, J. Inst. Metals, Sendai, (1991) 3.
(25) 鈴木秀次、転位論入門、アグネ、(1969) 326.
(26) H. Conrad and S. Frederick: Acta Metall. Mater., 10 (1962) 1013.
(27) H. Conrad: JOM, 16 (1964) 582.
(28) J. E. Dorn, J. Mitchell and F. Hauser: Exp. Mech., (1965) 353.

第五章　TiAl単相単結晶の変形挙動と異常強化現象

§５－１　緒言

前章までに、「脆性相」と見られるγ(TiAl)相とα_2(Ti_3Al)相の組み合わせで、『高強度延性材料』が得られる理由を解明するために、TiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶を用いて研究を行ってきたが、その過程において最初の命題に対する知見の幾つかは必ずしも正しくないことが判明した。例えば、「脆性相」として、これまで考えられていたγ(TiAl)相は、Ti-richTiAlの中では決して脆くなく、TiAl-PST結晶のおいては、変形モードさえ制御すれば、30%以上もの塑性変形が可能であった。すなわち、Al濃度が50at.%程度のγ(TiAl)相は、「脆性相」ではなく、『延性相』として振る舞うのである。しかしながら、γ(TiAl)相が、Al-rich側において脆性的な挙動を示すことは紛れもない事実である[(1)]。そのため、Al-rich側でのγ相の脆さの原因を追求し、解明することは、更なるTi-Al系化合物の変形能改善にも繋がるものとして期待される。したがって、本章の研究における1つの大きな課題は、γ(TiAl)相がAl濃度の増加とともに、延性的な変形から、脆性的な変形へと移行する原因について明らかにすることである。

さらに、第三章では、TiAl-PST結晶の高温変形挙動について検討したが、その中で、γ相の変形モードのみを直接反映するϕ=45°では、異常強化現象は認められなかった。一方、川畑らによるTi-56at.%Al単結晶を用いた研究によれば、すべての結晶方位において、降伏応力は正の温度依存性を示し、明瞭な応力ピークを持つことが報告されている[(2),(3)]。したがって、本章におけるもう1つの目的は、両結晶間で変形挙動が異なる原因を追求することである。このことは、新耐熱材料として期待されているTiAlにおける高温変形挙動を理解する上では必要不可欠な情報であるものと考えられる。

さて、γ(TiAl)相は、Ti-50at.%Al化学量論組成からAl側に向かって、広い固溶域を有しており、幾つかの非平衡相の存在が知られてはいるものの、60at.%付近までは単相領域であると考えられている[(4)~(7)]。その結晶構造は正方晶をベースとする$L1_0$型構造を持つが、c/a=1.02であるため、原子の積層にのみ注目すると、結晶対称性の高いfccに類似している。その変形は、結晶構造に深く関わっており、Fig.5-1に示すような最密充填面の{111}上で進行し、主要なすべり系として、$\{111\}a/2<\bar{1}10]$タイプの普通転位、$\{111\}a<10\bar{1}]$タイプの超格子転位、$\{111\}a/2<11\bar{2}]$タイプの超格子転位、そして$\{111\}a/6<11\bar{2}]$タイプの変形双晶が報告されている[(8)~(10)]。ただし、本章では、‹a›軸と‹c›軸の長さがほとんど等しいため、便宜上、$L1_0$型構造の‹a›をベースにした指数表示を行う。

主要なすべり系の活動は、変形温度、荷重軸方位、Al濃度、不純物濃度等に強く依存することが知られている。例えば、Ti-richTiAl中のγ相では、$a/2<\bar{1}10]$普通転位ならびに変形双晶が主に活動するのに比べ、52～60at.%Al組成を持つAl-richTiAlγ相では、$a<10\bar{1}]$超格子転位の活動が変形を支配している[(8)~(10)]。したがって、γ(TiAl)相における、Al濃度の増加にともなう『延性相』から「脆性相」への遷移は、材料内部での変形モードの変化に対応しているものと考えられる。

一般に、金属間化合物の力学特性は組成に強く依存し、化学量論組成からのずれが大き

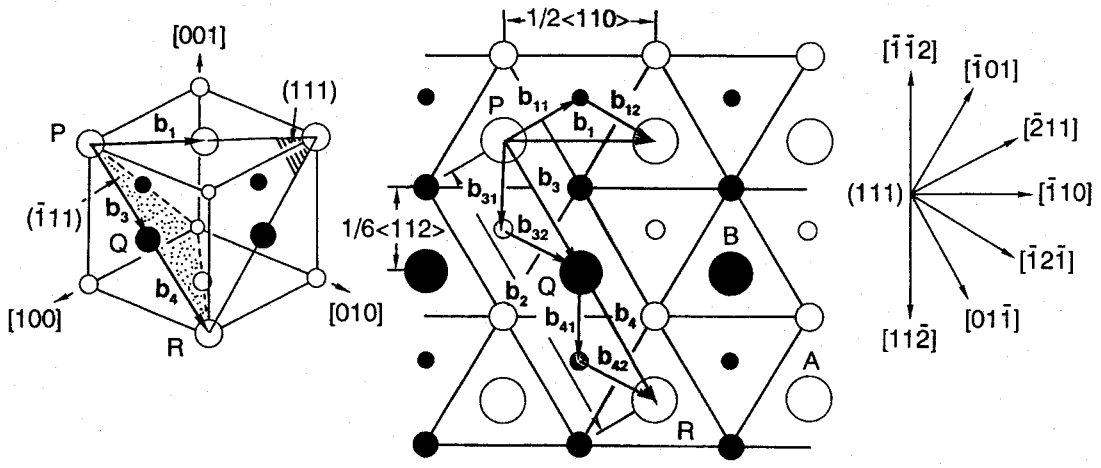


Fig.5-1 Crystal structures and atomic arrangement on the (111) plane in TiAl ($L1_0$ structure) alloy.

くなるほど、延性が劣化することが知られている。TiAlにおいても同様の効果によって、脆化を説明することができるが、それだけではγ相内で活動するすべり系の変化は理解できない。

一方、白井らによる陽電子消滅を使ったTiAl相内の構造欠陥の研究によれば、Al-rich側で生ずる過剰なAl原子は、Tiサイトに置換する、いわゆる「anti-site型」の構造欠陥を形成する[(11),(12)]。さらに、近年、角田らは、Ti-54.7at.%Alγ単相単結晶に、500℃で電子線照射を行うことでAl_5Ti_3型超格子構造が形成されることを見出した[(13)~(15)]。この構造は、$L1_0$型構造中でanti-siteに入る過剰Al原子が一定の規則性を持って(001)上のTi層を周期的に置換することで形成される。

そこで、本章では特にこのAl_5Ti_3型構造に注目し、TiAl(γ)の変形挙動のAl濃度依存性について検討を行った。

§５－２　実験方法

Ti-54.7at.%Al、Ti-58.0at.%Alの組成の母合金を高純度アルゴン雰囲気中でプラズマアーク溶解法にて溶製した後、FZ法にて単結晶を作製した。この際、結晶は1.2kg/mm^{2}のAr加圧下で、5.0mm/hの成長速度で育成し、濃度偏析を防止するため、上下のロッドは、それぞれ2.0r.p.m.の速度で逆方向に回転した。さらに、高品質な結晶を得るために、結晶の育成終了後、20時間かけて室温まで冷却した。

このようにして得られた単結晶より、各種荷重軸方位を持つ、2x2x5mm^{3}の角柱圧縮試験片を切り出した。さらに、試料表面は二～四章と同様の方法で研磨し、室温から900℃の温度範囲にて真空中で圧縮試験を行った。試験後のすべり線はノマルスキー型微分干渉式光学顕微鏡で、変形微細組織は透過型電子顕微鏡にて観察した。

§５－３　実験結果

５－３－１　$L1_0$型構造中に形成されるAl_5Ti_3型超格子規則構造

Fig.5-2(a)～(e)に、as-grown状態でのTi-58.0at.%Al単結晶における各種方位から得られ

た電子線回折図形を示した。$L1_0$型規則構造による回折斑点の間に、多数の新たな斑点が認められた。さらに、一部の方位では多重回折効果による強度の弱い斑点も観察されたため、Fig.5-2(f)～(j)には、同時に本来の電子回折図形を模式的に示した。その結果、例えば、[001]上の回折像には、$L1_0$型構造による斑点間の1/4周期の位置に、余分な斑点が存在していた。

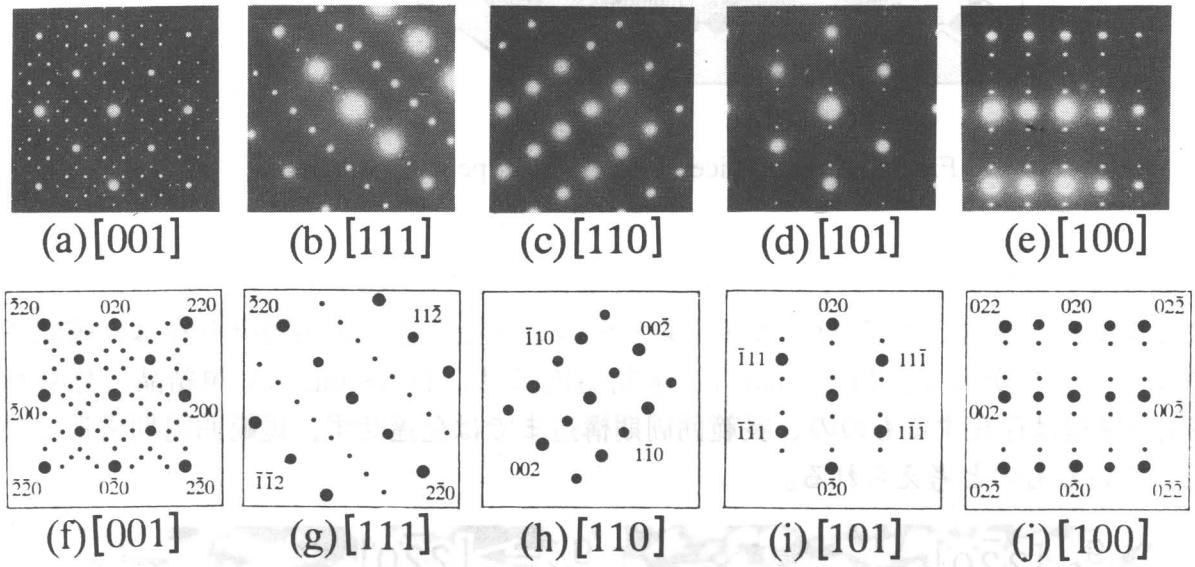


Fig.5-2 Electron diffraction patterns (a)～(e) and the corresponding schematic drawings of the as-grown Ti-58.0at.%Al single crystal with different incident beams.

渡辺らによると、Ti-63.0at.%Al多結晶体において、同様の電子線回折図形が得られており、この新たに加わった回折斑点はAl_5Ti_3型超格子構造であると報告されている[16]。このAl_5Ti_3型構造は、Al-richTiAlでしばしば観察されるAl_2Ti型超格子構造とは異なる。

Fig.5-3に、Al_5Ti_3型構造の単位格子を示すが、過剰なAl原子は$L1_0$型構造における(001)上のTi層を4倍周期にて置換し、Al_2Ti型構造の3倍周期構造とは異なっている。さらに、Fig.5-4(a)には、as-grownのTi-58.0at.%Al単結晶にて規則格子反射を用いて結像した際の暗視野像を示す。白い部分は長周期構造を持つAl_5Ti_3型構造相の存在を示しており、その平均径は約10nmであった。

さらに、500℃にて、1時間焼鈍した後、氷水焼き入れにより組織を凍結した結果、Fig.5-4(b)に示すように、Al_5Ti_3型構造を持つ析出物は成長し、その体積率は増大した。ただし、Al_5Ti_3型構造内の規則度の変化については、Al_5Ti_3型構造を持つ析出物の体積率も増加するため、回折斑点の相対強度からは見積もることができなかった。

さらに、温度の高い800℃で焼鈍した場合には、このAl_5Ti_3型構造は回折斑点には現れるものの顕微鏡像としては観察されなかった。したがって、この構造はAl-rich組成での低温安定相であると考えられる。

一方、Al濃度が低いTi-54.7at.%Al単結晶では、as-grown状態にて、Fig.5-2に示したAl_5Ti_3型構造の超格子反射の位置に散漫散乱が認められた。さらに、500℃にて焼鈍した後、焼き入れた場合には、その散漫散乱は強度を増すもののブロードな斑点に留まった。

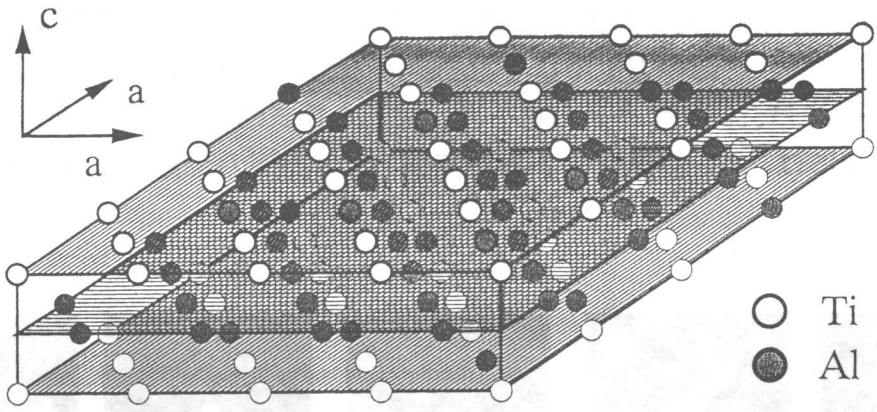


Fig.5-3 A unit lattice of the Al_5Ti_3-type superstructure.

しかしながら、暗視野像では$L1_0$型構造以外の規則構造を持つ析出物の存在は、確認されなかった。したがって、Ti-54.7at.%Al単結晶内には、Ti-58.0at.%Al単結晶で見られたAl_5Ti_3型構造は存在するものの、長範囲周期構造までは発達せず、短範囲周期構造として存在しているものと考えられる。

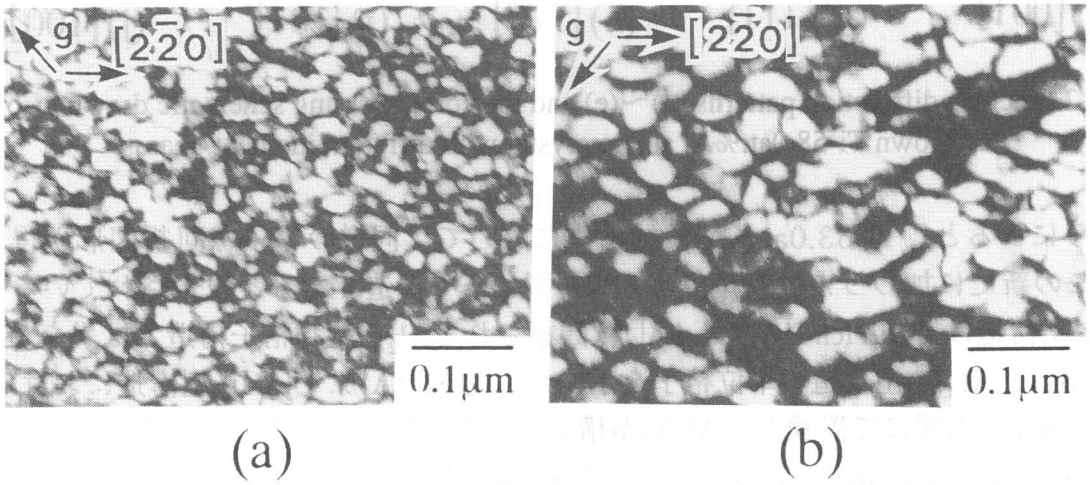


Fig.5-4 Dark field images of Ti-58.0at.%Al single crystal. (a) as grown, Beam direction//[111], **g**=1/4($\bar{1}5\bar{4}$), (b) annealed at 500℃ for 3.6ks, **B**//[111], **g**=1/4($\bar{5}14$).

5－3－2　TiAl単相単結晶の変形挙動のAl濃度依存性と変形微細組織

Al_5Ti_3型構造を短範囲及び長範囲周期構造として、それぞれ保有するTi-54.7at.%Al単結晶ならびにTi-58.0at.%Al単結晶の変形挙動を明らかにするために圧縮試験を行った。その時の荷重軸方位としては、γ相の変形挙動を支配し、その活動に対しAl濃度依存性が強いと考えられている$\{111\}a/2<\bar{1}10]$すべり系ならびに$\{111\}a<10\bar{1}]$すべり系に注目し、それぞれのシュミット因子が相対的に大きくなる[201](試料A、試料C)と[210](試料B、試料D)を選択した(Fig.5-5)。ただし、試料A、BはTi-54.7at.%Al単結晶、試料C、DはTi-58.0at.%Al単結晶から作製された。また、各すべり系に対するシュミット因子の一覧をTable5-1に示す。

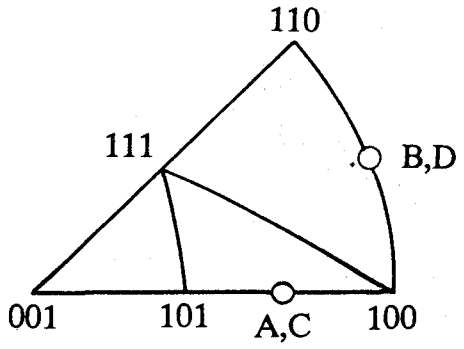


Fig.5-5 Compressive axis of Ti-54.7at.%Al(A, B) and Ti-58.0at.%Al (C,D) single crystals.

slip system	stress axis	
	A,C (201)	B,D (210)
$(111)[\bar{1}10]$	0.491	0.247
$(111)[10\bar{1}]$	0.243	0.488
$(111)[0\bar{1}1]$	0.243	0.244
$(111)[11\bar{2}]$	0	0.421
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}0]$	0.172	0.247
$(1\bar{1}\bar{1})[101]$	0.256	0.163
$(1\bar{1}\bar{1})[01\bar{1}]$	0.085	0.081
$(1\bar{1}\bar{1})[1\bar{1}\bar{2}]$	0.196	0.047
$(\bar{1}1\bar{1})[110]$	0.491	0.247
$(\bar{1}1\bar{1})[\bar{1}01]$	0.243	0.163
$(\bar{1}1\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}]$	0.243	0.081
$(\bar{1}1\bar{1})[\bar{1}1\bar{2}]$	0	0.047
$(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$	0.172	0.247
$(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}0\bar{1}]$	0.256	0.488
$(\bar{1}\bar{1}1)[011]$	0.085	0.244
$(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$	0.196	0.421

Table 5-1 Schmid factors for various slip and twinning systems in Ti-54.7at.%Al(A, B), and Ti-58.0at.%Al (C,D) single crystals.

Fig.5-6に、両結晶をAl_5Ti_3型構造が発達する500℃において変形した際の応力－ひずみ曲線を示す。降伏応力、破断ひずみ、加工硬化率といった変形特性は、荷重軸方位とAl濃度に強く依存した。降伏応力は、Al濃度の増加とともに増大し、同じAl濃度の結晶では、$\{111\}a<10\bar{1}]$すべり系のシュミット因子が大きい試料B、Dよりも、$\{111\}a/2<\bar{1}10]$すべり系のそれが大きい試料A、Cの方が高い値を示した。

また、破断時の塑性ひずみ量は、[201]では、Al濃度の増加とともに急速に低下し、試料A、Cにおいて、それぞれ20.3%、2.0%となった。一方、[210]では、Al濃度の増加とともに14.3%から9.0%へとわずかな低下にとどまった。

さらに、500℃におけるすべての応力－ひずみ曲線上には、セレーションが認められた。

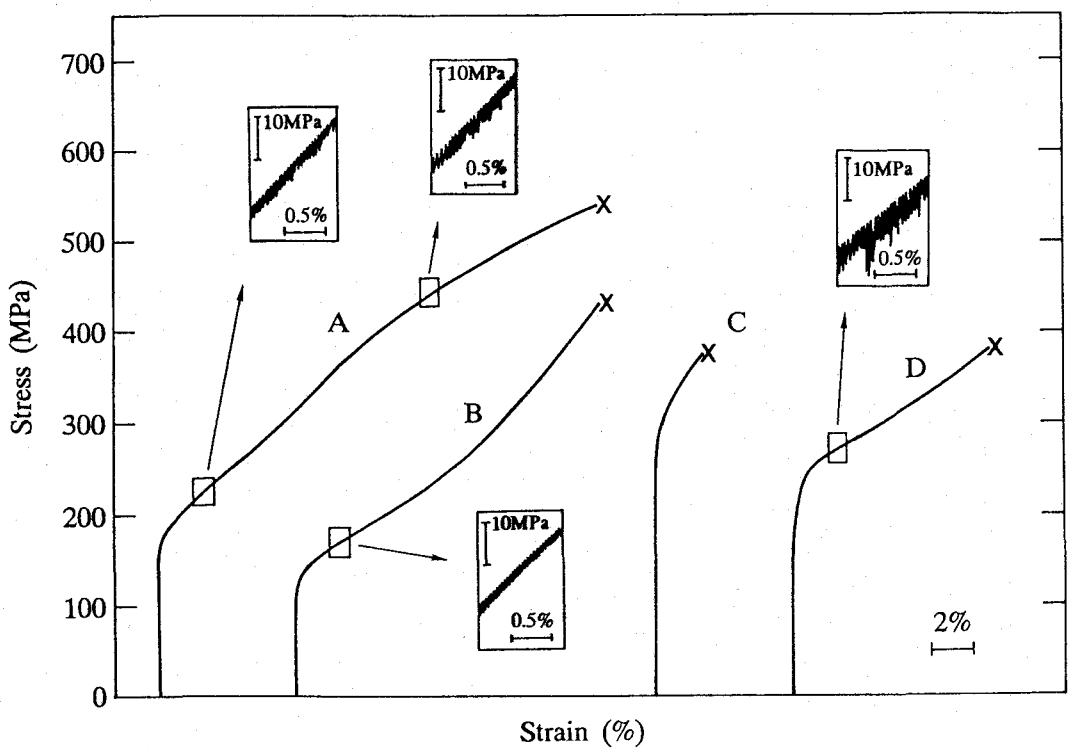


Fig.5-6 Stress-strain curves of Ti-54.7at.%Al(A with [201]-axis and B with [210]-axis) and Ti-58.0at.%Al (C with [201]-axis and D with [210]-axis) single crystals deformed at 500℃.

その応力の落下振幅は、Al濃度、荷重軸方位、変形量に強く依存した。とりわけ、Al濃度の増加にともなう応力振幅の増大は、Al_5Ti_3型構造を持つ析出物の存在ならびに発達がセレーションの原因であることを示唆している。さらに、[210]よりも、[201]での変形した場合の方が、その応力振幅は大きく、試料A、C内で活動する転位が、試料B、Dと比較して、Al_5Ti_3型構造からの変形抵抗を受け易いことを示唆している。また、ひずみ量の増加はいっそうセレーションを顕著にした。

さらに、変形時のすべり面を同定するために、1%塑性変形後の試料表面におけるすべり線を観察した。その結果、試料A、Cでは、(111)と$(\bar{1}1\bar{1})$に平行に、試料B、Dでは、(111)と$(\bar{1}\bar{1}1)$に平行にすべり線のトレースが観察された。そのすべり線はいずれも不均一な形態であり、巨視的には交差すべりは観察されなかった。Table5-1に示したシュミット因子の一覧によると、試料A、Cでは$(111)a/2[\bar{1}10]$ならびに$(\bar{1}1\bar{1})a/2[110]$すべり系のシュミット因子が等価で、かつ最大であり、試料B、Dでは、$(111)a[10\bar{1}]$と$(\bar{1}\bar{1}1)a[\bar{1}0\bar{1}]$すべり系のそれが等価で最大である。そこで、さらに活動転位のタイプを決定するために、(111)に平行に電子顕微鏡用試料を作製し、転位組織の観察を行った。

Fig.5-7に試料A(Ti-54.7at.%Al、[201]荷重軸)を500℃で変形した際の、様々な回折ベクトル**g**を用いて結像した際の転位組織を示す。図中では、1で示された$[\bar{1}10]$に平行で長く直線的な転位と、2で示された[110]に平行で短く直線的な転位との2種類が観察された。1で示された転位は、$\mathbf{g}=1\bar{1}\bar{1}$、$\bar{2}20$、そして$\bar{3}11$で観察され、$\mathbf{g}=002$と$\bar{1}\bar{1}1$で消滅した。一方、2で示された転位は、$\mathbf{g}=\bar{1}\bar{1}1$と$\bar{3}11$で観察され、$\mathbf{g}=1\bar{1}\bar{1}$、002、そして$\bar{2}20$で消滅した。したがって、1、2で示された転位は、それぞれ$a/2[\bar{1}10]$、$a/2[110]$タイプの普通転

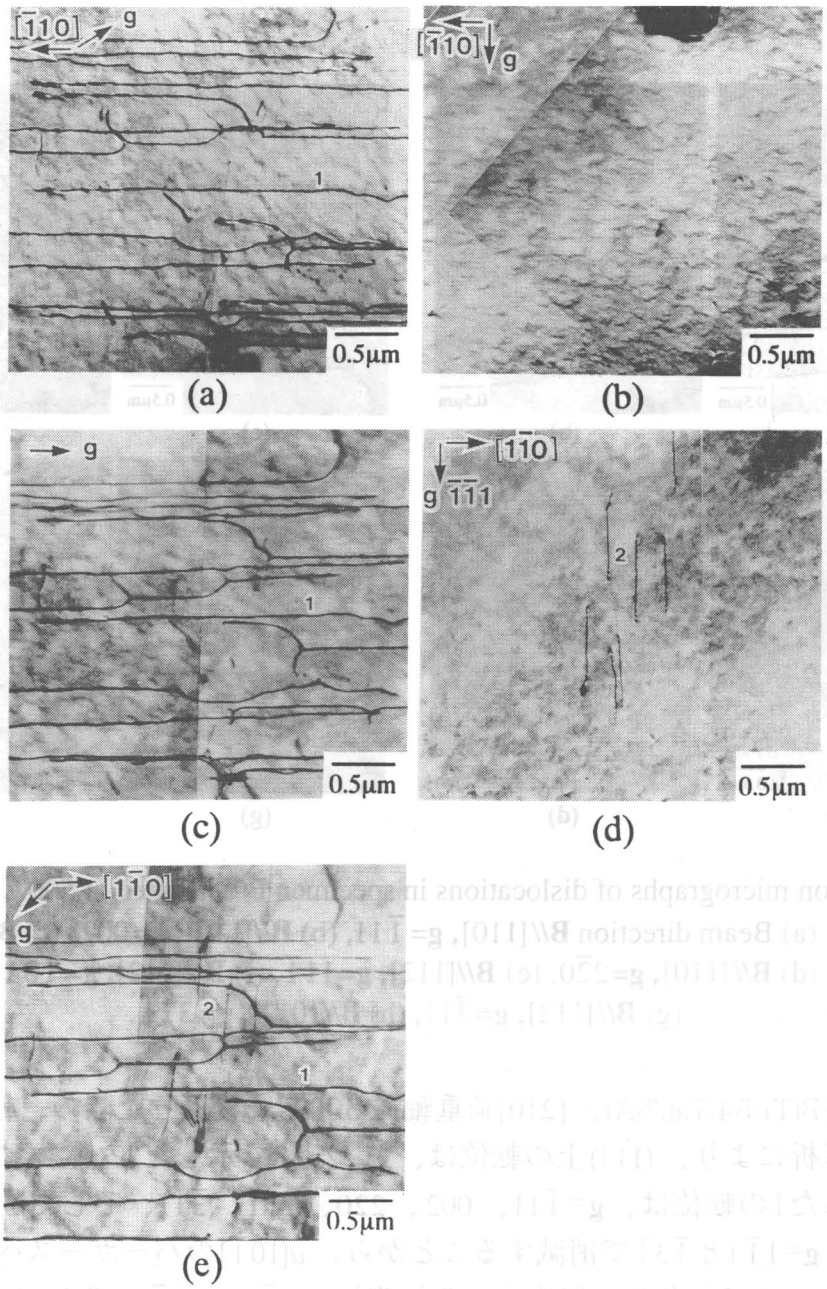


Fig.5-7 Electron micrographs of dislocations in specimen A deformed at 500℃ with different incident beams. (a) Beam direction **B**//[110], **g**=1$\bar{1}\bar{1}$, (b) **B**//[110], **g**=002, (c) **B**//[112], **g**=2$\bar{2}$0, (d) **B**//[112], **g**=$\bar{1}\bar{1}$1, (e) **B**//[112], **g**=$\bar{3}$11.

位であり、シュミット因子が等価でかつ最大である(111)$a/2[\bar{1}10]$と$(\bar{1}1\bar{1})a/2[110]$のすべり系が活動していることが確認された。さらに、転位のほとんどはらせん転位として存在していた。GreenbergらやCourtらによれば、$L1_0$型構造中の(001)に平行なTi層中では電子分布の局在化が起こるため、その面に対し平行方向に転位運動の障壁ができることを報告している[9]。本研究において、普通転位がらせん成分として直線的な形状を持って存在することは、彼らの考えと一致している。

また、(111)上では、CSFエネルギーが高く、$a/2<\bar{1}10]$普通転位は、$a/6<\bar{2}1\bar{1}]$と$a/6<\bar{1}21]$タイプの部分転位への分解が困難であるため、一部の転位には交差すべりが認められた。

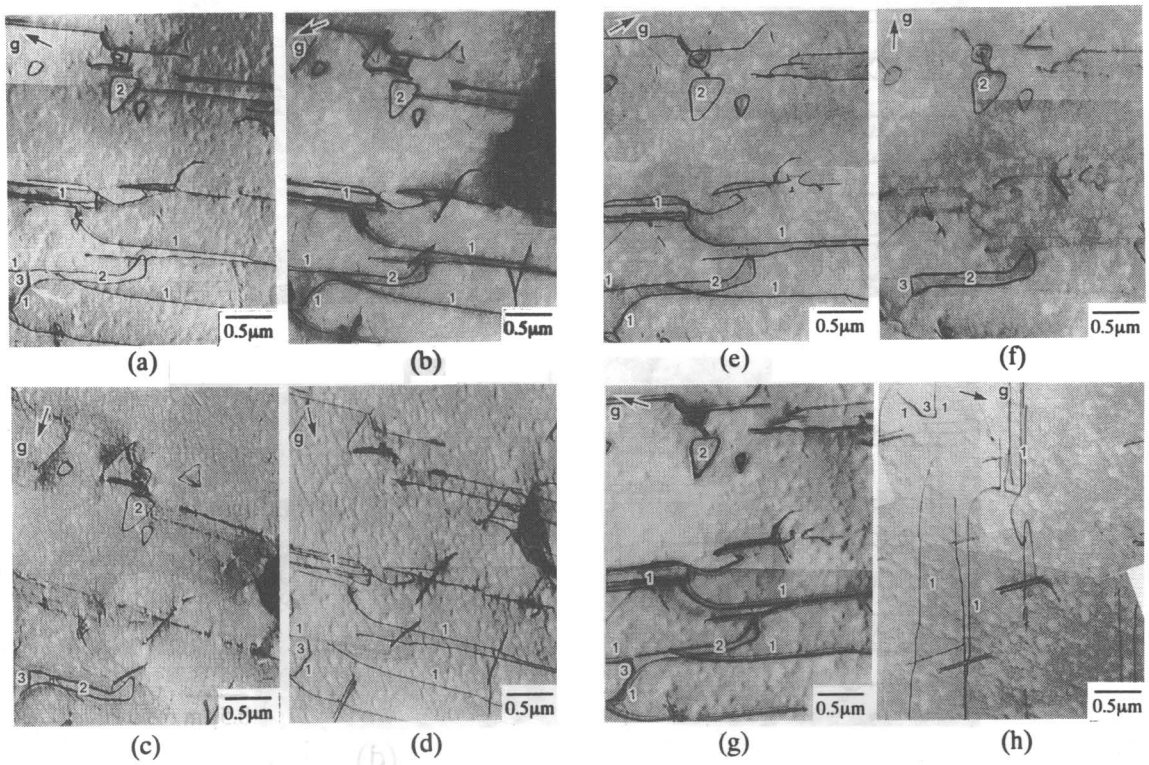


Fig.5-8 Electron micrographs of dislocations in specimen B deformed at 500℃ with different incident beams. (a) Beam direction **B**//[110], **g**=$\bar{1}11$, (b) **B**//[110], **g**=002, (c) **B**//[110], **g**=$1\bar{1}1$, (d) **B**//[110], **g**=$2\bar{2}0$, (e) **B**//[112], **g**=$11\bar{1}$, (f) **B**//[112], **g**=$\bar{1}3\bar{1}$, (g) **B**//[112], **g**=$\bar{3}11$, (h) **B**//[011], **g**=$\bar{3}1\bar{1}$.

Fig.5-8に試料B(Ti-54.7at.%Al、[210]荷重軸)を500℃で変形した際の、転位組織を示す。コントラスト解析により、(111)上の転位は、1、2、3で示した3タイプに分類できた。最も多く観察された1の転位は、**g**=$\bar{1}11$、002、$2\bar{2}0$、$11\bar{1}$、$\bar{3}11$、そして$\bar{3}1\bar{1}$で強いコントラストを示し、**g**=$1\bar{1}1$と$\bar{1}3\bar{1}$で消滅することから、$a[10\bar{1}]$のバーガースベクトルを保有している。一方、2、3で示された転位は、それぞれ**g**=$2\bar{2}0$と$\bar{3}1\bar{1}$、そして**g**=002と$11\bar{1}$で消滅するため、$a/2[11\bar{2}]$、そして$a/2[1\bar{1}0]$をバーガースベクトルとして持つことが判明した。

Hugらによると、$a<10\bar{1}]$超格子転位は(111)上で、次式により分解することが報告されている[(17)~(19)]。

$$a[10\bar{1}] \Rightarrow a/2[1\bar{1}0]+a/2[11\bar{2}] \qquad (5-1)$$

この分解はエネルギー的には等価であるが、弾性異方性を考慮すれば、転位芯エネルギーは減少し、分解は可能とされている[(20),(21)]。Fig.5-8(a)においても、1、2、3で示される転位により構成される転位節が数多く認められた。したがって、2、3で示された転位は、1で示された転位から、(5-1)式により生み出されたものであると考えられる。さらに、我々は疲労試験を行ったTiAl-PST結晶中でも同様な分解反応を見出し、(111)上での$a/2[1\bar{1}0]$普通転位への分解せん断応力が大きいほど、(5-1)式による$a[10\bar{1}]$の分解反応が起こりやすいことを提案している[(22)]。本研究における、[210]での、$\{111\}a/2[1\bar{1}0]$すべり系におけるシュミット因子は0.247と比較的大きいため、(5-1)式の分解反応が促進されたものと考え

られる。

以上、500℃、[210]でのTi-54.7at.%Al単結晶の変形は、Table5-1で示した最大のシュミット因子を持つ$\{111\}a<10\bar{1}]$すべり系に支配されていることが明らかになった。

さらに、Al_5Ti_3型超格子構造が発達したTi-58.0at.%Al単結晶の変形後の転位組織を観察した。Fig.5-9には試料C(Ti-58.0at.%Al、[201]荷重軸)を500℃で変形した際の、典型的な変形組織を示す。ほとんどすべての転位は、A試料の場合と同様、$a/2<1\bar{1}0]$タイプの普通転位であるが、転位線はA試料に見られたような直線的ではなく、らせん成分を持つものは少なかった。また、転位の一部はヘアピン状に折れ曲がっていた。このことは、Al_5Ti_3型超格子構造の析出が普通転位の運動に対し、有効な障害となっていることを示唆している。

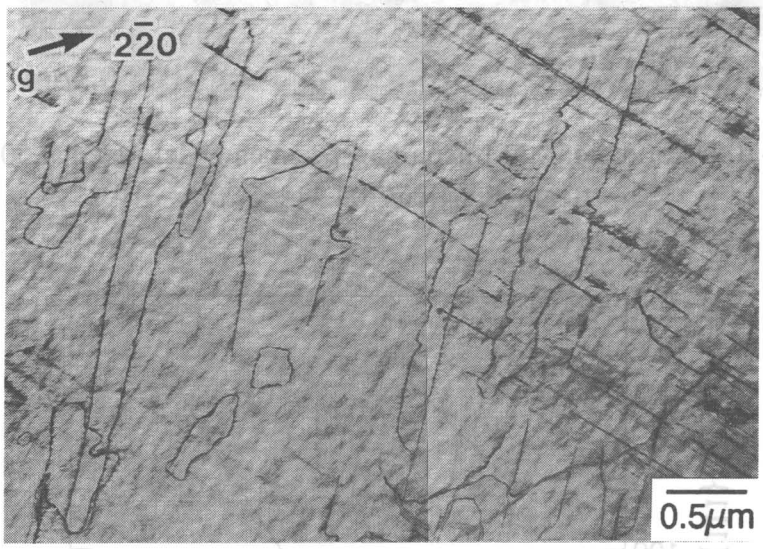


Fig.5-9 Deformation substructure in specimen C deformed at 500℃.
Beam direction//[$\bar{1}\bar{1}$0], **g**=2$\bar{2}$0.

さらに、Fig.5-10には、試料D(Ti-58.0at.%Al、[210]荷重軸)を500℃で変形した際に観察された典型的な転位組織を示す。図中に、1、2で示された転位は、それぞれ$a[10\bar{1}]$と$a[\bar{1}0\bar{1}]$の超格子転位であり、Ti-54.7at.%Al結晶で認められたような、(5-1)式で示される転位の分解反応は観察されなかった。この原因は、(5-1)式の分解を促進する$a/2<1\bar{1}0]$普通転位への分解せん断応力成分は大きいものの、Al濃度の増加によってその運動抵抗、すなわちCRSSが非常に大きくなっているためである。さらに、$a<10\bar{1}]$超格子転位はらせん成分を持って直線的に存在していることから、このタイプの転位にとって、Al_5Ti_3型超格子構造はほとんど運動抵抗としては機能しないものと考えられる。

以上、Ti-54.7at.%Al、Ti-58.0at.%Al両単結晶において、500℃にて[201]を荷重軸とする場合(試料A、C)、$\{111\}a/2<1\bar{1}0]$すべり系が、[210]を荷重軸とする場合(試料B、D)、$\{111\}a<\bar{1}01]$すべり系がそれぞれ活動した。したがって、両方位のシュミット因子(Table5-1)を使ってそれぞれのCRSSを計算することができる。Fig.5-11に、$\{111\}a/2<1\bar{1}0]$、$\{111\}a<\bar{1}01]$すべり系における500℃で変形した際のCRSSのAl濃度依存性を示す。また、この中には化学量論組成での$\{111\}a/2<1\bar{1}0]$すべり系のCRSSも同時に示した。

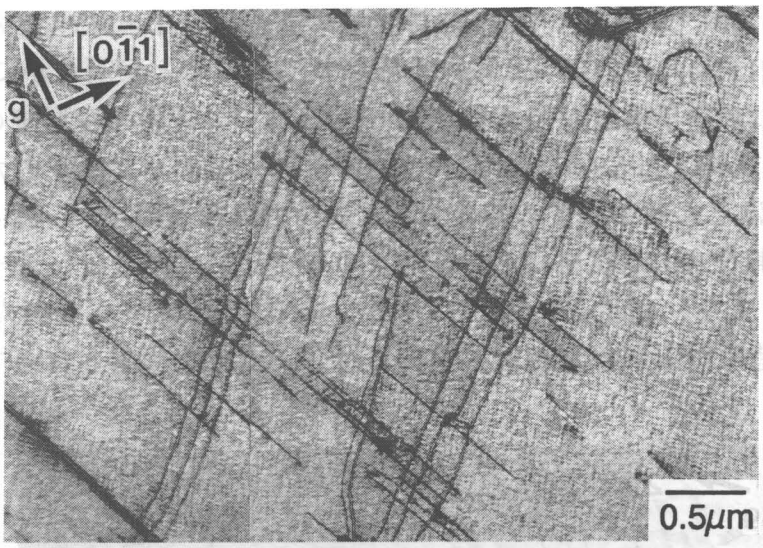


Fig.5-10 Deformation substructure in specimen D deformed at 500℃.
Beam direction//[0$\bar{1}$ $\bar{1}$], g=200.

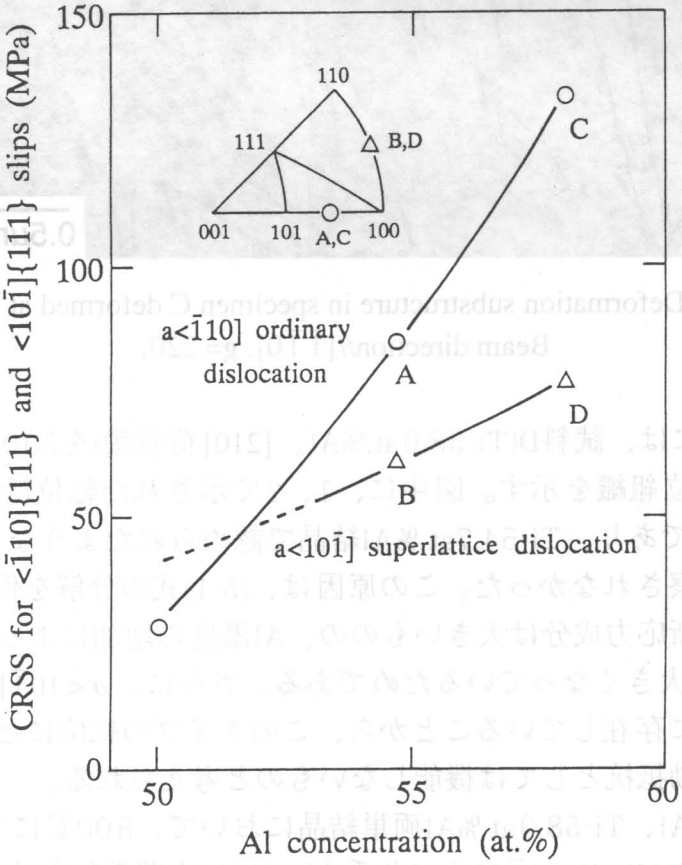


Fig.5-11Variation of the CRSS for {111}a/2<1$\bar{1}$0] and {111}a<10$\bar{1}$] slips with Al concentration of TiAl deformed at 500℃.

本来、化学量論組成のTiAlは、単結晶の作製が困難であるため、そのCRSSを直接実験により求めることはできない[23],[24]。ただし、第二章、第三章にて既に述べたように、層状組織を方向制御したTiAl-PST結晶をϕ=45°で変形した場合には、γ相の層界面に平行な(111)上で主として変形が進行するため、化学量論組成のγ相の変形応力を取り出すことができる[23],[24]。しかしながら、γ相内には6つのドメインが存在し、そのドメイン境界が転位の運動抵抗となるため、その境界での応力増分を取り除く必要がある。既に我々は種々のドメイン径を持つTiAl-PST結晶の作製に成功し、ϕ=45°で変形した場合、その応力はHall-Petchと類似の直線関係を満足することを明らかにした。したがって、この関係を利用しドメイン径が無限大になるように応力値を外挿することで、ドメイン境界が存在しない場合の変形応力を見積もることができる。さらに、TiAl-PST結晶をϕ=45°で変形した場合には、γ相内の変形応力を支配するのは、$\{111\}a/2<1\bar{1}0]$すべり系であり、$\{111\}a<\bar{1}01]$すべり系の活動はほとんど認められない。したがって、化学量論組成における$\{111\}a/2<1\bar{1}0]$すべり系のCRSSは500℃にて約28MPaと決定することができる。

Fig.5-11よりAl濃度の増加とともに、$\{111\}a/2<1\bar{1}0]$すべり系のCRSSは、$\{111\}a<\bar{1}01]$すべり系よりも急速に増大した。このことが、化学量論組成のγ相中で$a/2<1\bar{1}0]$普通転位により主に変形が担われるのに比べ、Al-richTiAl中では普通転位はほとんど観察されず、代わって$a<\bar{1}01]$超転位の活動が支配的になる理由である。

以上のように、γ(TiAl)相中でのAl濃度の増加にともなう変形モードの変化は、$L1_0$型構造のTiサイトを、過剰に存在するAlが周期的に置換することで形成されるAl_5Ti_3型超格子構造と密接な関係があることが判明した。とりわけ、$a/2<\bar{1}10]$普通転位の易動度は、$a<10\bar{1}]$超格子転位に比べ、Al_5Ti_3型構造の発達とともに急速に低下し、このことがγ相中でのAl濃度の増加にともなう、『延性相』から「脆性相」への遷移の原因であることは明らかである。この変形モードの変化に対する詳しい考察は、Al_5Ti_3型構造の持つ面欠陥エネルギーの立場から5-4-1項で行う。

5－3－3　高温変形挙動とその異方性

前項では、γ相の変形モードがAl濃度に強く依存することを示し、Al濃度の増加とともに『延性的な変形』から「脆性的な変形」へと変化する原因が、Al_5Ti_3型超格子構造の発達によるものであることを明らかにした。

一方、層状組織を持つTi-richTiAlでは、γ相内に、αからγへの固相変態に由来するドメインが形成され、層状組織を一方向に制御したTiAl-PST結晶でさえも一定の幾何学的方位関係を持つ6つのドメインが存在する。したがって、層状組織中のγ(TiAl)相の変形を考える場合、これらドメインの存在について考慮する必要がある。

TiAl-PST結晶の変形は、特殊な方位を除いては、単結晶を変形した場合のように1つの荷重軸で変形したことにはならず、種々の方位の単結晶を、同時に組み合わせて変形した状態に対応する。したがって、本項ではTiAl-PST結晶の変形挙動が、γ相単相単結晶の変形の重ね合わせの結果であるとする立場をとり、個々のγドメインを単相単結晶として取り出すことで、層状組織中のTiAl(γ)相の力学特性に及ぼす各々のドメインの役割について検討した。

ただし、Ti-Al系では、TiAl化学量論組成からAl-rich側にかけて、包晶反応が存在するとともに、高温域では($\alpha+\gamma$)二相域がAl-rich側に張り出していることから、54at.%Al以下のAl濃度を持つ単相単結晶の育成は困難である。そこで、本研究ではAl濃度が比較的低いTi-54.7at.%Al単相単結晶を用いて研究を行った。

さて、第二章、第三章にて明らかにしたTiAl-PST結晶のϕ=45°での変形について振り返ると、変形は主として層界面に平行なγ相の(111)のみで進行し、α_2相の影響は受けず、γ相の変形モードのみを反映する。この時、γ相内の6つのドメインに対する荷重軸方位はFig.5-12に示すように、α、β、γ、δの4方位で表される。今、これら隣接ドメイン間の界面エネルギーに大きな差がなく、各ドメインが等価に形成されるとすれば、これらの荷重軸を持つドメインの存在確率は、α：β：γ：δ=2：2：1：1となる。

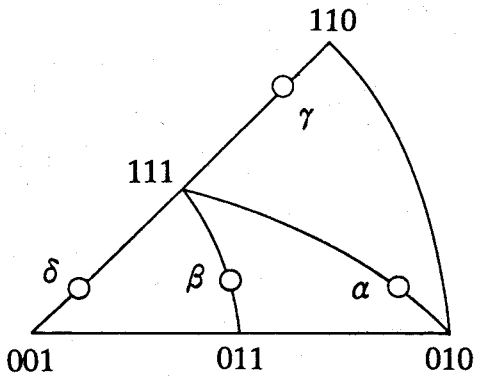


Fig.5-12 Compressive axis of Ti-54.7at.%Al single crystals. Each axis corresponds to that in γ domains of TiAl-PST crystals.

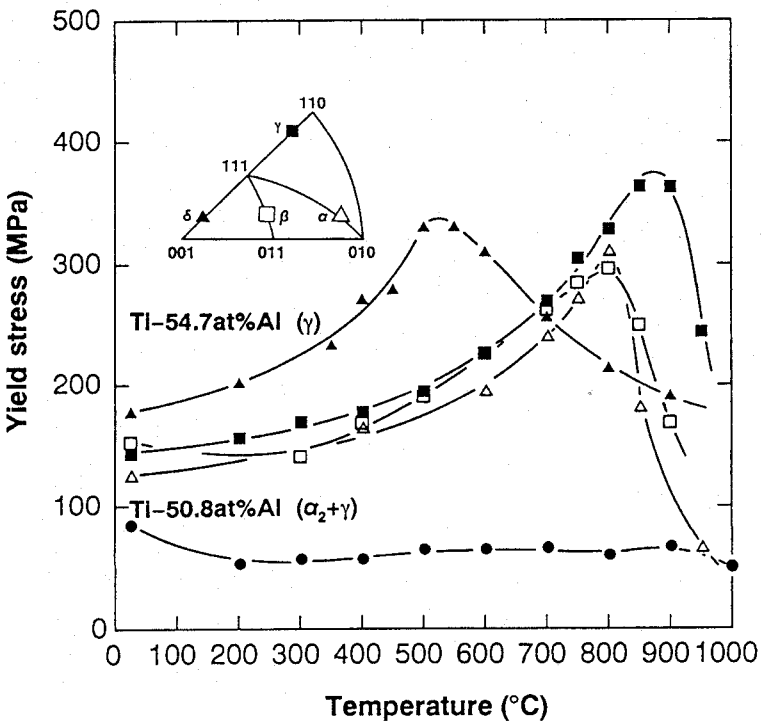


Fig.5-13 Temperature dependence of the yield stress of Ti-54.7at.%Al single crystals and Ti-50.8at.%Al-PST crystal.

slip system	stress axis			
	α	β	γ	δ
$(111)[\bar{1}10]$	0.434	0.343	0	0
$(111)[10\bar{1}]$	0.430	0	0.327	0.434
$(111)[0\bar{1}1]$	0	0.339	0.327	0.434
$(111)[\bar{1}\bar{1}2]$	0.248	0.195	0.377	0.500
$(111)[\bar{1}2\bar{1}]$	0.250	0.394	0.190	0.252
$(111)[2\bar{1}\bar{1}]$	0.500	0.197	0.190	0.252
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}0]$	0.343	0.049	0.100	0.093
$(1\bar{1}\bar{1})[101]$	0.339	0.079	0.063	0.442
$(1\bar{1}\bar{1})[01\bar{1}]$	0	0.030	0.037	0.350
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}1\bar{2}]$	0.195	0.063	0.015	0.455
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{2}1]$	0.197	0.011	0.079	0.150
$(1\bar{1}\bar{1})[211]$	0.395	0.074	0.094	0.310
$(\bar{1}1\bar{1})[110]$	0.445	0.343	0.100	0.093
$(\bar{1}1\bar{1})[\bar{1}01]$	0.347	0	0.037	0.350
$(\bar{1}1\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}]$	0.094	0.339	0.063	0.442
$(\bar{1}1\bar{1})[1\bar{1}\bar{2}]$	0.146	0.195	0.015	0.455
$(\bar{1}1\bar{1})[121]$	0.311	0.394	0.094	0.310
$(\bar{1}1\bar{1})[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$	0.458	0.197	0.079	0.150
$(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$	0.354	0.043	0	0
$(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}0\bar{1}]$	0.445	0.110	0.434	0.335
$(\bar{1}\bar{1}1)[011]$	0.095	0.068	0.434	0.335
$(\bar{1}\bar{1}1)[112]$	0.311	0.102	0.500	0.385
$(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{2}\bar{1}]$	0.149	0.015	0.252	0.195
$(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{2}1\bar{1}]$	0.462	0.089	0.252	0.195

Table 5-2 Schmid factors for possible slip and twinning systems in Ti-54.7at.%Al(α , β , γ , δ) single crystals.

実際に、γ単相単結晶を用いて、これら4方位にて圧縮試験を行った際の降伏応力の温度依存性を、Ti-50.8at.%Al-PST結晶の場合とともにFig.5-13に示す。TiAl-PST結晶では、全温度域において降伏応力は低く、また降伏応力の正の温度依存性は認められない。一方、γ単相単結晶では、TiAl-PST結晶中のγドメインに対応する4方位(α、β、γ、δ)で圧縮した場合には、いずれも明瞭な降伏応力の正の温度依存性が認められた。しかしながら、そのピーク温度はα、β両方位では800℃、γ方位では850℃、そしてδ方位では550℃と大きく異なり、応力の温度依存性にも違いが認められた。それぞれのシュミット因子について、Table5-2に示すが、いずれの方位も$\{111\}a<10\bar{1}]$すべり系のシュミット因子が大きく、低温では$a<10\bar{1}]$超転位の活動が変形を支配するものと考えられる。しかしながら、αならびにβ方位では、$\{111\}a/2<\bar{1}10]$すべり系のシュミット因子もほぼ同程度の値を示すことから、異常強化現象のピーク温度付近の高温域においては、$a/2<\bar{1}10]$普通転位の活動も期待される。したがって、γ単相単結晶内での活動すべり系は、層状TiAl中のそれとは必ずしも一致しないものの、TiAl-PST結晶のϕ=45°の変形において、正の温度依存性が認められない1つの原因は、γ相の降伏応力がそれぞれの結晶方位に依存した異なる温度依存性を示すためであると結論づけられる。すなわち、異なる応力の温度依存性を示す各γドメインの変形の重ね合わせが、TiAl-PST結晶において異常強化現象やそのピーク温度が不明瞭になる1つの原因であるものと考えられる。実際、TiAl-PST結晶をϕ=0°で変形した場合には、2種類のみのγドメインの重ね合わせとなるため、4種類の重ね合わせであるϕ=45°の場合と比較して、700℃近傍に明瞭なピークを示したことは既に第三章で述べた通りである。

§5－4　考察

5－4－1　Al_5Ti_3型構造内での転位構造と面欠陥エネルギーについて

5-3-1項と5-3-2項において、$\{111\}a/2<\bar{1}10]$と$\{111\}a<10\bar{1}]$の2つのすべり系における変形挙動のAl濃度依存性は全く異なっていることを指摘した。この違いは、過剰なAl原子の無秩序なTiサイトへの置換では説明することができない。したがって、本項では、Ti-54.7at.%Al単結晶では短範囲周期規則構造として、Ti-58.0at.%Al単結晶では長範囲周期規則構造として観察されたAl_5Ti_3型構造に注目し、考察を行う。

Al_5Ti_3型構造は$L1_0$型構造と比較して、c軸の長さは同じであるが、a軸は4倍の長さを持つため、単位格子は$L1_0$型構造のそれに比べ16倍の大きさとなる。Fig.5-14に、そのすべり面である(111)上での原子配列について$L1_0$型構造とAl_5Ti_3型構造の場合を併せて示す。$L1_0$型構造はabcabcで示される3周期の積層であるのに対し、Al_5Ti_3型構造はabcdefabcdefの6周期の積層を持つ。ただし、図中の白丸はTiを、黒丸はAl原子を表し、積層の順番は円、または半円の大きさを変えて示している。

この図より、Al_5Ti_3型構造中で$[\bar{1}10]$、$[10\bar{1}]$、そして$[11\bar{2}]$への完全転位の変位ベクトルは、$L1_0$型構造のそれのすべて4倍である。したがって、$L1_0$型構造における、$a/2[\bar{1}10]$、$a[10\bar{1}]$、$a/2[11\bar{2}]$の完全転位をAl_5Ti_3型構造内に導入すると、幾種かのAPBが形成される。例えば、Al_5Ti_3型構造中に、$a/2<\bar{1}10]$転位が侵入する場合、その運動転位の背後には、図中に示すようなAPBⅠAが、さらに同一面上でこの転位に続いて同じタイプの転位が侵

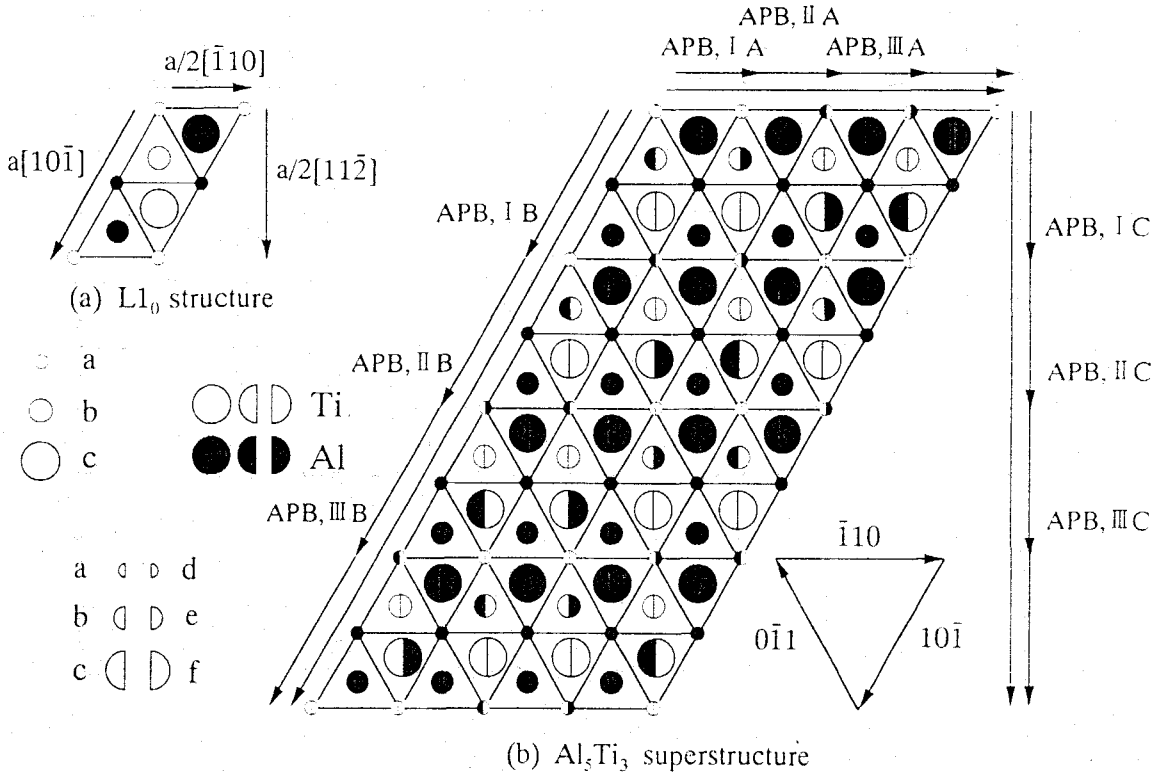


Fig.5-14 Atomic arrangement of the $L1_0$ structure(a) and the Al_5Ti_3-type superstructure(b) on (111) plane.

入する毎に、APBⅡA、そしてAPBⅢAが形成され、4本目の転位の運動により再びもとの原子配列に戻る。$a<10\bar{1}]$、$a/2<11\bar{2}]$転位の場合も同様に、前者により、APBⅠB、APBⅡB、APBⅢBが、後者によりAPBⅠC、APBⅡC、APBⅢCが導入される。

さらに、それぞれのAPBエネルギーを規則化エネルギー(V)の関数として、4-4-1項と同様の方法で計算した結果をTable5-3に示す。この時、APBエネルギーは第三近接より短い距離内にある原子間の相互作用エネルギーまで考慮され、指数表示のベースとなった$L1_0$型構造の単位胞が正方晶であることに起因して、第1近接、第2近接の原子間隔を持つ規則化エネルギーは、それぞれ2種類のタイプを持つことになる。したがって、表中に示した$V^{(1)}$、$V^{(1)}_c$、$V^{(2)}$、$V^{(2)}_c$はそれぞれ$|a/2<110]|$、$|a/2<101]|$、$|a<100]|$、$|a<001]|$間の規則化エネルギーを表していることになる。また、面欠陥の単位面積Sは$8a^2\sqrt{1+2\gamma^2}$であり、aとcは$L1_0$型構造をベースとしたAl_5Ti_3型構造の格子定数であり、γ=c/aと表示する。そして、1本目の$a/2[\bar{1}10]$転位と$a[10\bar{1}]$転位の運動によりそれぞれ形成されるAPBⅠAとAPBⅠBの間には次式の関係が成り立つ。

$$E_{APB\,IA} > E_{APB\,IB} \qquad (5-2)$$

なぜならば、$E_{APB\ IA}$では、第1近接の原子対が乱れるのに対し、$E_{APB\ IB}$では第2近接で初めて結合手の種類が乱れを生じるためである。このことは、Al_5Ti_3型構造中で大きなエネルギーのAPB形成が必要な$a/2<\bar{1}10]$普通転位の運動が、$a<10\bar{1}]$超転位より一層、困難であることを意味している。したがって、Al濃度の増加にともなうAl_5Ti_3型構造の発達は、とりわけ$a/2<\bar{1}10]$普通転位の易動度を下げる大きな原因であると言える。

ところで、化学量論組成に近いγ相では変形双晶が多く活動するのに対し、Al濃度の増

Type of APB	Displacement vector	APB energy
I A	$a/2<\bar{1}10]$	$1/S[2V^{(1)}-8V_c^{(2)}]$
II A	$a<\bar{1}10]$	$1/S[4V^{(1)}-8V_c^{(2)}]$
III A	$3a/2<\bar{1}10]$	$1/S[2V^{(1)}-8V_c^{(2)}]$
I B	$a<10\bar{1}]$	$1/S[4V^{(2)}-6V_c^{(2)}]$
II B	$2a<10\bar{1}]$	$1/S[4V^{(1)}-8V_c^{(2)}]$
III B	$3a<10\bar{1}]$	$1/S[4V^{(1)}-4V^{(2)}-6V_c^{(2)}]$
I C	$a/2<11\bar{2}]$	$1/S[8V^{(1)}-4V^{(2)}-8V_c^{(2)}]$
II C	$a<11\bar{2}]$	$1/S[-8V^{(2)}]$
III C	$3a/2<11\bar{2}]$	$1/S[4V^{(2)}-8V_c^{(2)}]$

Table 5-3 The energies of APBs in the Al_5Ti_3-type superstructure.

加とともに変形双晶の活動頻度は急速に低下することが知られている。本研究においても、試料A、B、C、Dいずれの場合も、変形双晶の活動は認められなかった。この原因について、Al濃度の増加にともなうAl_5Ti_3型構造の発達の立場から考察する。

変形双晶は、$a/6<11\bar{2}]$変位を{111}上で一原子面毎に導入することで形成されるが、$L1_0$型構造の場合、双晶面に対して完全に対称形となる完全双晶の配置をとるのに比べ、Al_5Ti_3型構造では原子の種類を区別した場合には完全対称の結合手を持たない擬双晶となる。したがって、$a/6<11\bar{2}]$部分転位を導入すると$L1_0$型構造ではSFを、Al_5Ti_3型構造ではCSFを面欠陥として形成する。それぞれのエネルギーを第三近接原子間距離より短い範囲で示すと次のようになる。

$$E_{SF}=1/S[32\Phi_{AlAl}(r')+32\Phi_{TiTi}(r')] \qquad (5-3)$$

$$E_{CSF}=1/S[32\Phi_{AlAl}(r')+16\Phi_{TiTi}(r')+16\Phi_{AlTi}(r')]+E_{APB\,IC} \qquad (5-4)$$

$E_{APB\,IC}$は、Table5-3で示したように、第1近接原子間の結合手に乱れを生じるが、それ以外の項は、第2近接以上の距離での原子間結合力であるため次式の関係を満足する。

$$E_{SF}<E_{CSF} \qquad (5-5)$$

変形双晶の形成が$a/6<11\bar{2}]$部分転位の運動によるとすれば、その背後に形成される面欠陥エネルギーの増大により転位運動は阻害され、上式の関係がγ相内でのAl濃度増加による変形双晶の活動頻度の急速な低下の原因となる。

以上のような、Al_5Ti_3型構造での高いAPBエネルギーに起因して、Fig.5-15に示すように、試料C(Ti-58.0at.%Al、[201]荷重軸)を室温にて圧縮変形した場合には、同じ符号を持つ$a/2<\bar{1}10]$転位が4本でグループとなり運動する様子が認められた。この転位の集団運動は、Whangらによって$Ti_{44}Al_{54}V_2$単結晶を600℃で変形した場合でも報告されているが、

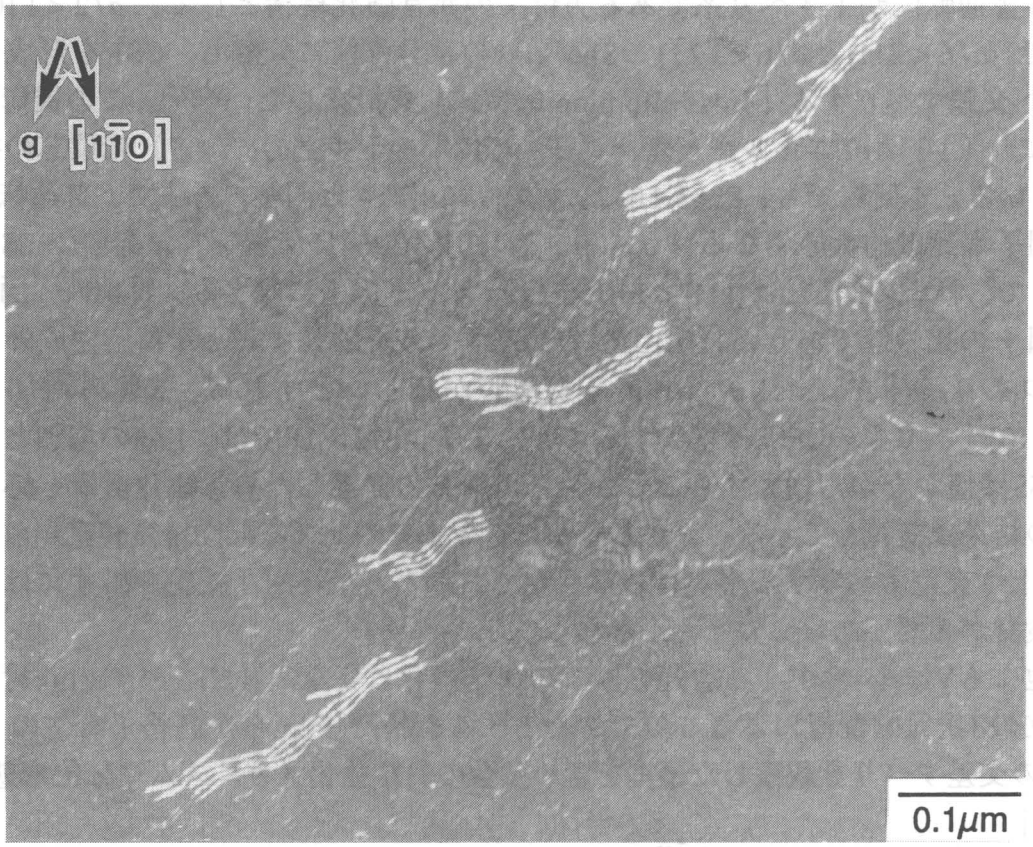


Fig.5-15 Weak-beam image of the groups of four ordinary dislocations in specimen C deformed at room temperature. Beam direction//[110], **g**=1$\bar{1}$1.

その原因についてはこれまで不明であった[25]。しかしながら、Al_5Ti_3型超格子構造が、$L1_0$型構造に対し4倍の周期構造を持ち、$a/2<\bar{1}10]$普通転位がこの構造中に侵入するには高いエネルギーのAPBの形成が必要であることを考慮すれば、転位は単独で運動するよりも4本で1つのグループとして運動する方が有利であることは容易に理解できる。

ただし、500℃にてTi-54.7at.%AlとTi-58.0at.%Al単結晶を変形した場合には、転位がグループ化して運動する様子は観察されていない。この原因については必ずしも明らかではないが、転位の運動がAl_5Ti_3型構造を持つ析出物の大きさや分布、そして規則度とも密接に関係しているためであると考えられる。

5－4－2　TiAl単相単結晶における異常強化機構について

5-3-3項で示したように、Ti-54.7at.%Al単結晶では圧縮したすべての方位において、異常強化現象が認められた。

TiAl単相単結晶での異常強化現象の存在は川畑らにより最初に指摘された。彼らは、降伏応力の方位依存性から、その異常強化現象がNi_3Alで提案されているKear-Wilsdorf機構(K-W機構)では説明できないことを示した[2]。K-W機構とは、超格子転位が運動しやすくしかも高いAPBエネルギーを持つ{111}から、運動は困難であるがAPBエネルギーの低い{001}へ交差すべりすることで、転位自身のエネルギーを下げ不動化することにより降伏応力が増大するというものである。さらに彼らはTiAl単相単結晶の降伏応力の結晶方位依

存性から普通転位が主すべり系である方位での異常強化機構として、$a/2<\bar{1}10]$転位が{111}上で $a/6<\bar{2}11]$と$a/6<\bar{1}2\bar{1}]$のShockleyの部分転位に分解し、CSFを形成した後、$\{\bar{1}01\}$上へ交差すべりする「cross-slip pinning機構」を提案した [26),(27)]。この機構の駆動力としては、（1）APBエネルギー差、（2）転位間のトルク力、（3）転位芯の拡張が挙げられている。本研究でも、Fig.5-16に示すように川畑らと同様の方法で、普通転位のシュミット因子が比較的大きくなる、α、β、[111]で400℃にて変形した際のCRSSを整理した。ここで、横軸のK値とは$\{111\}<\bar{1}10>$のシュミット因子に対する、$\{\bar{1}01\}<\bar{1}2\bar{1}>$のシュミット因子の比の値であり、$\{\bar{1}01\}$上への交差すべりを助長するせん断応力成分を示している。つまり、「cross-slip pinning機構」が正しいとすれば、K値の増加とともに$\{111\}<\bar{1}10]$すべり系のCRSSは増大することになる。Fig.5-16では、K値の増加とともに、そのCRSSは僅かながら増大することから、川畑らの提案した異常強化機構を応力の方位依存性の結果は支持している。しかしながら、今までのところ転位組織観察から普通転位が$\{\bar{1}01\}$上へ交差すべりする事実は観察されておらず、最終的な結論を出すには、さらに慎重な検討が必要であるものと考えられる。

その他にもViguierらによる普通転位での異常強化は異なる{111}上へのkink対の形成による転位の3次元的配置によるものであるとする機構やHahnらが超格子転位の{111}から{010)への交差すべりを観察した事実を含め多数の異常強化メカニズムや転位形態につい

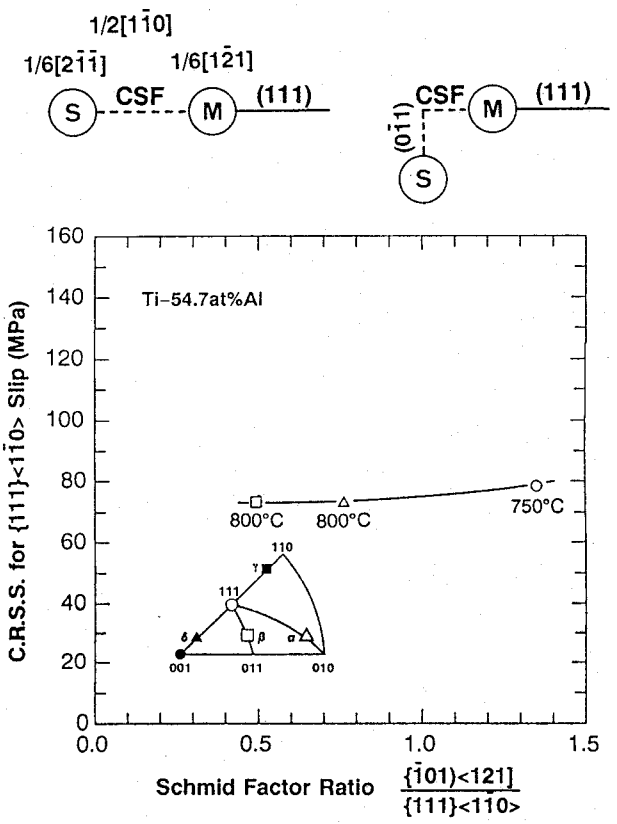


Fig.5-16 Relationship between CRSS for $\{111\}<1\bar{1}0>$ slip and the ratio of Schmid factor of $\{\bar{1}01\}<121]$ to that of $\{111\}<1\bar{1}0>$ slip in Ti-54.7at.%Al single crystals deformed at 400℃ with various orientations.

ての報告がある[28)~(31)]。しかしながら、変形モードの複雑な温度依存性や単結晶を用いた研究の少なさから、異常強化機構に関する明瞭な解答は得られておらず、今後更なる詳細な検討が必要であるものと考えられる。

5－4－3　正方晶ベースL1$_0$型構造を持つ多結晶体での均一変形を行うためのvon Misesの条件について

前項までにγ相には数種のすべり系が存在し、その活動は結晶方位やAl濃度に強く依存することを明らかにした。化学量論組成近傍のTiAl(γ)相では、主として$\{111\}a/2<\bar{1}10]$すべり系と$\{111\}a/6<11\bar{2}]$タイプの変形双晶によって変形が担われるのに対し、Al濃度の増加にともなうAl_5Ti_3型構造の発達とともに、$\{111\}a<10\bar{1}]$すべり系の活動が支配的となる。この変形モードの変化とともに、γ相は『延性相』から「脆性相」へと変化する。そして、脆性的な変形が認められる組成では、$a<10\bar{1}]$超格子転位がほぼ単独で運動している。

ところで、多結晶体を均一に変形するためには活動すべり系が5つの独立したひずみテンソルを持つ必要があるというvon Misesの条件を満足しなければならない[32),(33)]。例えば、第四章で述べたTi_3Al系化合物では主すべり系である$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系が延性的な変形挙動を示すのに対し、多結晶体では脆性的な挙動を示す。この原因は、主すべり系だけではvon Misesの条件を満足しないためであり、このような場合には他のすべり系の活性化が必要である。一方、主すべり系だけでvon Misesの条件を満足するにも関わらず脆性的な挙動を示す場合には、各すべり系における塑性異方性を改善するよりはむしろ主すべり系に注目し、そのすべり系の延性化を図る必要がある。したがって、本項ではTiAl(γ)相が持つすべり系の独立したひずみ成分を計算し、各すべり系がvon Misesの条件を満足するかどうかを調べることで、TiAl(γ)相の変形能改善への指針を得ることを目的とした。

von Misesの条件では、多結晶体中の1つの結晶粒内ですべり変形が発生し、結晶方位の異なる隣の結晶粒へ伝播する場合を考える。すべり変形をせん断変形とみなし、ひずみテンソルで表すと次式のようになる。

$$\varepsilon_{ij}=(\alpha/2)(n_i\beta_j+n_j\beta_i) \qquad (5-6)$$

ここで、nはすべり面の法線方位を示す単位ベクトル、βはバーガースベクトルの単位ベクトル、αはすべり量を表す定数である。また、変形中に体積変化は起こらないため、次式で表される体積一定条件が成り立つ。

$$\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz}=0 \qquad (5-7)$$

したがって、多結晶が均一に変形するかどうかを判断するには各すべり系に対し、次に示す5つのひずみ成分が独立かどうかを調べる必要がある。

$$\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{zz},\quad \varepsilon_{yy}-\varepsilon_{zz},\quad \varepsilon_{xy},\quad \varepsilon_{xz},\quad \varepsilon_{yz} \qquad (5-8)$$

今、TiAl(γ)相のすべり系として知られる、(i)　$\{111\}<\bar{1}10]$、(ii)　$\{111\}<10\bar{1}]$、(iii)　$\{111\}<11\bar{2}]$について、それぞれの持つ独立したすべり系の数について考える。

(ｉ) $\{111\}<\bar{1}10]$の場合

例えば、$(111)[\bar{1}10]$すべり系では、

$$n_{(111)}=(0.58\quad 0.58\quad 0.57) \tag{5-9}$$

$$\beta_{[\bar{1}10]}=(-0.71\quad 0.71\quad 0) \tag{5-10}$$

となり、(5·8)で表した5つのひずみテンソルを、他のすべり系と併せて行列式として次式に示す。

$$\alpha\begin{bmatrix} 0.41 & -0.41 & 0 & 0.20 & -0.20 \\ 0 & 0 & 0 & -0.40 & 0.40 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.40 \\ 0 & 0 & 0 & 0.40 & 0 \end{bmatrix}=\alpha\begin{bmatrix} 0.41 & -0.41 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.40 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.40 \end{bmatrix} \tag{5-11}$$

したがって、独立したすべり系は3種類となる。

(ii) $\{111\}<10\bar{1}]$の場合

例えば、$(111)[10\bar{1}]$すべり系では、

$$n_{(111)}=(0.58\quad 0.58\quad 0.57) \tag{5-12}$$

$$\beta_{[10\bar{1}]}=(0.70\quad 0\quad -0.71) \tag{5-13}$$

$$\alpha\begin{bmatrix} 0.81 & 0.41 & 0.20 & -0.006 & -0.21 \\ 0.41 & 0.81 & 0.20 & -0.21 & -0.006 \\ 0.81 & 0.41 & -0.20 & -0.006 & 0.21 \\ 0.41 & 0.81 & -0.20 & 0.21 & -0.006 \\ -0.81 & -0.41 & 0.20 & -0.006 & 0.21 \\ -0.81 & -0.41 & -0.20 & -0.006 & -0.21 \\ -0.41 & -0.81 & 0.20 & 0.21 & -0.006 \\ -0.41 & -0.81 & -0.20 & -0.21 & -0.006 \end{bmatrix}=\alpha\begin{bmatrix} 0.81 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.61 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.41 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.43 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.41 \end{bmatrix} \tag{5-14}$$

したがって、独立したすべり系は5つ存在し、von Misesの条件を満足する。

(iii) $\{111\}<11\bar{2}]$の場合

例えば、$(111)[11\bar{2}]$すべり系では、

$$n_{(111)}=(0.58\quad 0.58\quad 0.57) \tag{5-15}$$

$$\beta_{[11\bar{2}]}=(0.40\quad 0.40\quad -0.82) \tag{5-16}$$

$$\alpha\begin{bmatrix} 0.70 & 0.70 & 0.23 & -0.25 & -0.25 \\ -0.70 & -0.70 & 0.23 & 0.25 & -0.25 \\ -0.70 & -0.70 & 0.23 & -0.25 & 0.25 \\ 0.70 & 0.70 & 0.23 & 0.25 & 0.25 \end{bmatrix}=\alpha\begin{bmatrix} 0.70 & 0.70 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.50 \\ 0 & 0 & 0 & -0.50 & 0 \\ 0 & 0 & 0.92 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{5-17}$$

したがって、独立したすべり系は4つ存在する。

化学量論組成に近いTiAl(γ)相では、変形は主として、(ｉ) $\{111\}a/2<\bar{1}10]$、(iii) $\{111\}a/6<11\bar{2}]$変形双晶により担われる。両すべり系が単独で発現した場合には、独立したすべり系が、それぞれ3つと4つになるため、von Misesの条件を満足せず、多結晶体を

均一変形することはできない。しかし、実際には両すべり系のCRSSは低く、同時に活動することを考慮し、独立したすべり系の応力成分の行列式として表示すると次式のようになる。

$$\alpha\begin{bmatrix} 0.41 & -0.41 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.40 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.40 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.40 \\ 0.70 & 0.70 & 0 & 0 & 0.50 \\ 0 & 0 & 0 & -0.50 & 0 \\ 0 & 0 & 0.92 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \alpha\begin{bmatrix} 0.70 & -0.70 & 0 & 0 & 0 \\ 1.40 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.40 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.40 \\ 0 & 0 & 0.92 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{5-18}$$

したがって、独立したすべり系は5つとなりvon Misesの条件を満足し、その結果、延性的に変形が進行する。

一方、TiAl(γ)相のAl濃度の増加にともなうAl_5Ti_3型構造の発達は、普通転位や変形双晶の活動を困難にし、代わって$\{111\}a<10\bar{1}]$すべり系の活動を支配的にする。この超転位の活性化は、(5-14)に示したように5つの独立したすべり系を保有し、その結果、単独でvon Misesの条件を満足する。したがって、Al-rich側でのTiAl(γ)相の脆化は、Ti_3Alにおける塑性異方性によるものとは本質的に異なっており、その原因は、$a<10\bar{1}]$超格子転位の持つ長いバーガースベクトルとともに、その運動形態に秘められているものと考えられる。

Al-richTiAl(γ)単相単結晶では、高エネルギーのAPBの形成に起因して$a/2<\bar{1}10]$普通転位のCRSSは、$a<10\bar{1}]$超格子転位のそれに比べ高いため、超格子転位の方が普通転位よりも活動しやすく延性的であると考えられる。しかし実際には、5-3-2項のFig.5-6に示したように、Ti-54.7at.%Al単結晶ではその関係が逆であり、普通転位が活動する場合の方が破断ひずみは大きく延性的である。このことは、超格子転位が(5-1)により表した反応式により分解することで、転位運動の妨げとなっているものと考えられる。この証拠として、超転位の分解が認められなかったTi-58.0.at%Al単結晶では、$a/2<\bar{1}10]$普通転位よりも$a<10\bar{1}]$超格子転位が活動する場合の方が延性的な変形を示した。すなわち、Al-rich側でのTiAl(γ)相の脆化の1つの原因は、塑性異方性によるものではなく、(5-1)式で表される$a<10\bar{1}]$超格子転位の不動化によるものである。

5－4－4　TiAl(γ)相の変形能の改善について

本章では、Al濃度の増加にともなう、γ相の変形モードの変化ならびに脆化の原因について明らかにし、Al_5Ti_3型超格子構造にその原因を見出した。したがって、このγ相をベースとしたTi-Al系化合物の実用化に向けた変形能改善への最善策は、Al_5Ti_3型構造の不安定化、すなわちTiサイトに対するAl原子の置換を不規則化することにある。そのためには、Al_5Ti_3型構造の安定性ならびに形成条件についてさらに詳しい研究を行う必要がある。ただし、Morrisらは、Ti-57at.%Al-5at.%Crにおいて、Al_5Ti_3型構造が存在していないことを報告し、また、Vasudevanらは酸素濃度の低いAl-richTiAlでは延性が改善することを見出していることから[(34),(35)]、Crに代表される第3元素の添加や酸素濃度の低減がAl_5Ti_3型構造

を不安定化し、TiAl(γ)相の延性改善に有効であるものと現時点では予測している。また、前項で明らかにしたように$a<10\bar{1}]$超格子転位の(5-1)式による分解反応の防止も加工性改善には有効な手段である。

§5－5　結言

TiAl(γ)相でのAl濃度の増加にともなう脆化の原因を明らかにし、その特性改善策を探るために、Al濃度の異なるγ単相単結晶を用いて、その変形挙動について検討し、以下の知見を得た。

（1）γ相でのAl濃度の増加にともない、$L1_0$型構造に対して4倍の周期構造を持つAl_5Ti_3型構造が発達した。その新構造相は、Ti-54.7at.%Al単結晶では短範囲周期構造にとどまったが、Ti-58.0at.%Al単結晶では、長範囲周期構造を持つ10nm程度の析出物として現れた。この析出物は500℃での焼鈍によりさらに発達した。

（2）TiAl(γ)単相単結晶の変形挙動は活動すべり系に強く依存するとともに、Al濃度に対し極めて敏感であった。例えば、Al濃度の増加とともに$a/2<\bar{1}10]$普通転位のCRSSは、$a<10\bar{1}]$超格子転位のそれに比べ急速に増大した。この原因は、Al_5Ti_3型構造内で各すべり系が形成するAPBエネルギーの大きさの違いで説明することができた。

（3）Ti-54.7at.%Al単結晶を500℃にて圧縮変形した場合、$a<10\bar{1}]$超格子転位が主すべり系として活動し、さらにその一部は、$a/2<11\bar{2}]$超格子転位と$a/2<1\bar{1}0]$普通転位に分解した。この分解反応はAl-richTiAl(γ)の脆化の1つの原因となる。ただし、Al濃度が増加したTi-58.0at.%Al単結晶では、$a/2<\bar{1}10]$普通転位の易動度は急速に低下するため、$a<10\bar{1}]$超格子転位の分解はもはや観察されなかった。

（4）$\phi=45^\circ$にてTiAl-PST結晶を変形した場合、各γドメイン中での荷重軸は4方位で表示される。これら荷重軸方位に対応するγ単相単結晶を変形した場合、全ての方位で明瞭な異常強化現象が認められた。その応力のピーク温度は550℃から850℃と広範囲に分散しており、このことが$\phi=45^\circ$でのTiAl-PST結晶の降伏応力に顕著な温度依存性が認められない原因である。

（5）γ相でのAl濃度の増加にともなう変形双晶の活動頻度の低下は、$a/6<11\bar{2}]$部分転位の運動時に形成される面欠陥エネルギーの大きさで説明することができた。変形双晶の活動により$L1_0$型構造中ではSFが形成されるのに対して、Al_5Ti_3型超格子構造中では第一近接原子間距離の結合手の乱れを含むような高いエネルギーを持つCSFを形成する必要がある。

（6）TiAl(γ)相中で、$a<10\bar{1}]$タイプの超格子転位のみが活動する場合でさえ、5つの独立したすべり系を持つことで多結晶体を均一変形するためのvon Misesの条件を満足した。

したがって、Al濃度の増加にともなうγ相の脆化の原因は、Ti_3Alに見られる塑性異方性とは本質的に異なるものと考えられる。

◇ 参考文献

(1) T. Kawabata, Y. Takezono, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall. Mater., 36 (1988) 963.

(2) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall. Mater., 33 (1985) 1355.

(3) T. Kawabata, T. Abumiya, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall. Mater., 38 (1990) 1381.

(4) J. L. Murray: Binary Alloy Phase Diagram, vol. 1, ed. by T. B. Massalski et al., ASM, Metals Park, Ohio, (1986) 173.

(5) M. J. Kaufman, D. G. Konitzer, R. D. Shull and H. L. Fraser: Scripta Metall., 20 (1986) 103.

(6) A. Loiseau, A. Lasalmonie, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt and S. Amenlinckx: Acta Cryst., B41 (1985) 411.

(7) J. C. Schuster and H. Ipser: Z. Metallkd., 81 (1990) 389.

(8) D. Schchtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt: Metall. Trans., 5 (1974) 1373.

(9) S. A. Court, V. K. Vasudevan and H. L. Fraser: Philo. Mag. A, 61 (1990) 141.

(10) H. Inui, A. Nakamura, M. H. Oh and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 66 (1992) 557.

(11) Y. Shirai, K. Matsumoto and M. Yamaguchi: in O. Izumi (ed.), Intermetallic Compounds -Structure and Mechanical Properties-, J. Inst. Metals, Sendai, (1991) 63.

(12) Y. Shirai and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Eng., A152 (1992) 173.

(13) N. Sumida: Private Communications.

(14) H. Taguchi, N. Suzumura, N. Sumida, T. Nakano and Y. Umakoshi: Proc. Fukuoka Meeting of Jpn. Inst. Metals , (1994) 148.

(15) N. Suzumura, H. Taguchi, N. Sumida, T. Nakano, Y. Umakoshi and M. Yamamoto: Proc. Tokyo Meeting of Jpn. Inst. Metals , (1995) 134.

(16) R. Miida, S. Hashimoto and D. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L59.

(17) G. Hug, A. Loiseau and A. Lasalmonie: Philo. Mag. A, 54 (1986) 47.

(18) G. Hug, A. Loiseau and P. Veyssiere: Philo. Mag. A, 57 (1988) 499.

(19) Y. G. Yang, M. C. Chaturvedi and C. Q. Chen: Philo. Mag. A, 67 (1993) 979.

(20) B. A. Greenberg: Phys. Status Solidi. (b), 55 (1973) 59.

(21) C. L. Fu and M. H. Yoo: Philo. Mag. Lett., 62 (1990) 159.

(22) H. Y. Yasuda, T. Nakano and Y. Umakoshi: submitted to Philo. Mag. Lett.

(23) Y. Umakoshi and T. Nakano: ISIJ Inter., 32 (1992) 1339.

(24) Y. Umakoshi and T. Nakano: Acta Metall. Mater., 41 (1993) 1155.

(25) S. H. Whang, Y. D. Hahn, Z. X. Li and Z. C. Li: in O. Izumi (ed.), Intermetallic Compounds -Structure and Mechanical Properties-, J. Inst. Metals, Sendai, (1991) 763.

(26) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: Philo. Mag. A, 63 (1991) 1291.

(27) 川畑武、日本金属学会会報、30 (1991) 897.

(28) B. Viguier, K. J. Hemker, J. Bonneville, F. Louchet and J.-L. Martin: Philo. Mag. A, 71 (1995) 1295.

(29) F. Louchet and B. Viguier: Philo. Mag. A, 71 (1995) 1313.

(30) Z. X. Li and S. H. Whang: Mater. Sci. Eng., A152 (1992) 182.

(31) Y. D. Hahn and S. H. Whang: Scripta Metall., 24 (1990) 139.

(32) R. von Mises: Z. Angew. Meth. Mech., 8 (1928) 161.

(33) G. W. Groves and A. Kelly: Philo. Mag., 8 (1963) 877.

(34) D. G. Morris, S. Gunter and M. Leboeuf: Philo. Mag. A, 69 (1994) 527.

(35) V. K. Vasudevan, M. A. Stucke, S. A. Court and H. L. Fraser: Philo. Mag. A, 59 (1989) 299.

第六章　第三元素添加によるTiAl-PST結晶の変形特性改善

§６－１　緒言

本論文ではこれまでに層状組織を持つTi-richTiAlの変形能の改善を目的とし、力学特性に及ぼす層状組織や各構成相の役割について検討した。その結果、層状組織中のγ/γ、α_2/γ境界ならびにα_2相の変形モードがこの材料の変形挙動を支配する重要な因子であることが明らかになった。したがって、Ti-richTiAlの実用化にとって、界面構造ならびにα_2相での変形モードの積極的な改善、さらには制御が不可欠であり、その1つの方策として第三元素の添加が考えられる。

これまで多結晶Ti-richTiAlに対する変形能改善の立場から、第3、第4添加元素の模索が、多数行われており、V、Cr、Mn、Nb、Mo、C、B等の適量添加で一定の成果を修めている[(1)~(10)]。各々の添加元素の効果は、γ相の常温延性改善の立場から、（１）γ相の結晶格子の異方性（軸比c/a)の低減、（２）規則度の低下、（３）Al含有量の減少、（４）APBエネルギーの低下、（５）積層欠陥エネルギーの低下、（６）組織の微細化、（７）焼鈍双晶の形成等の諸因子によりその多くが説明されている。しかしながら、α_2相や層界面に注目し、Ti-richTiAlの力学特性の改善を目指した研究はほとんど行われていない。

一方、Nbは、第四章にて、$\alpha_2(Ti_3Al)$相の塑性異方性の改善に対し最も有効な元素であることが明らかになった。また、BはNi$_3$Alでは、その粒界に偏析することで粒界破壊を防止するとともに、材料にとって深刻な問題である水素脆化を抑制し延性を改善することが報告されている[(11),(12)]。

そこで本章では、α_2相の変形モード改善の立場から置換型固溶元素であるNbを、層界面構造改善の立場から侵入型固溶元素であるBを選択し、力学特性に及ぼす第3添加元素の役割について検討した。

§６－２　実験方法

高純度Ti、Al、Nb、そして、Al-4.0wt.%B母合金を用いてTi-48.8at.%Al-1.2at.%Nbならびに Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B合金を溶製した。ただし、B添加量はTiB_2の析出を避けるため、γ相の固溶限内とした。その後、FZ法にて結晶成長速度2.5mm/hで層状組織を一方向に制御したTiAl-PST結晶を作製した。第二章、第三章と同様の手順で試験片を作製し、Nb添加材では室温から900℃の温度範囲にて、B添加材では室温にて圧縮試験を行った。

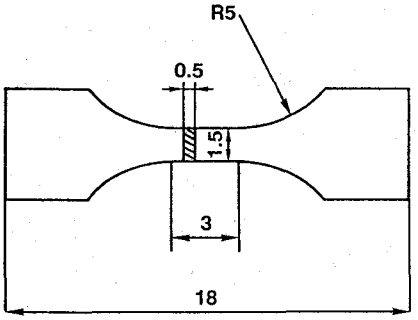


Fig.6-1 Shape and size of tensile specimen used.

さらに、B添加材では、Fig.6-1に示す形状の引張試験片を作製し、室温大気中、もしくは乾燥水素ガス中で引張試験を行った。変形後の組織観察は、第二章と同様の方法により行った。

§6－3　実験結果

6－3－1　Nb添加による塑性異方性の制御

Nbは、Ti-Al系におけるβ相安定化元素として知られ、Fig.6-2に示すように、Ti-Al-Nb3元状態図では、α_2/γ相平衡領域はTi-Nb方向に拡張し、Tiサイトを置換するものと推察される[(3),(13),(14)]。したがって、本研究で用いたTi-48.8at.%Al-1.2at.%Nb組成は、2元系ではTi-48.8at.%Al組成に対応する。本項では組織や力学特性に対するNb添加の影響について、第二章で示したTiAl-PST結晶のうちAl濃度の類似したTi-49.1at.%Al-PST結晶の結果と比較し、検討を行った。

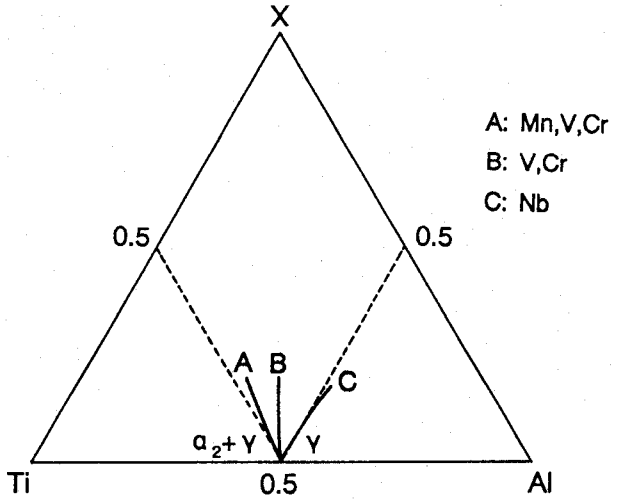


Fig.6-2 Three different types of the ($\alpha_2+\gamma$)/γ phase boundary in the Ti-Al-X system.

Fig.6-3に、TiAl-Nb-PST結晶の微細組織を示す。Nb添加により平均層間隔、平均ドメイン径はそれぞれ0.63μm、15μmとなり、2元系Ti-49.1at.%Al-PST結晶がそれぞれ0.75μm、23μmであったのに対し、僅かながら減少している。

このような組織を持つTiAl-Nb-PST結晶を室温で、ϕ=0°、45°、90°にて圧縮試験を行った際の応力－ひずみ曲線をFig.6-4に示す。2元系の場合と同様に、Nb添加したTiAl-PST結晶の変形挙動は、層界面と荷重軸とのなす角度ϕに強く依存し、その降伏応力はϕ=0°、90°、45°の順に連続的に減少した。

そこで、Fig.6-5に1%塑性ひずみを与えた後の各方位でのすべり線を示す。ϕ=0°、90°の場合、γ相内では層界面を横切る{111}上で変形が進行するのに比べ、ϕ=45°では層界面に平行な(111)上で主としてすべり線が観察された。ただし、α_2相内には、ϕ=0°では層界面に対し垂直に、$\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10\rangle$タイプの柱面すべり系の活動によるすべり線が認められるのに比べ、ϕ=90°では明瞭なすべり線は観察されなかった。この傾向は、第二章で示した無添加材の場合と同様であり、Nb添加による変形モードの違いはすべり線観察では認められなかった。しかしながら、降伏応力に対しては、Nb添加の影響が大きく現れた。

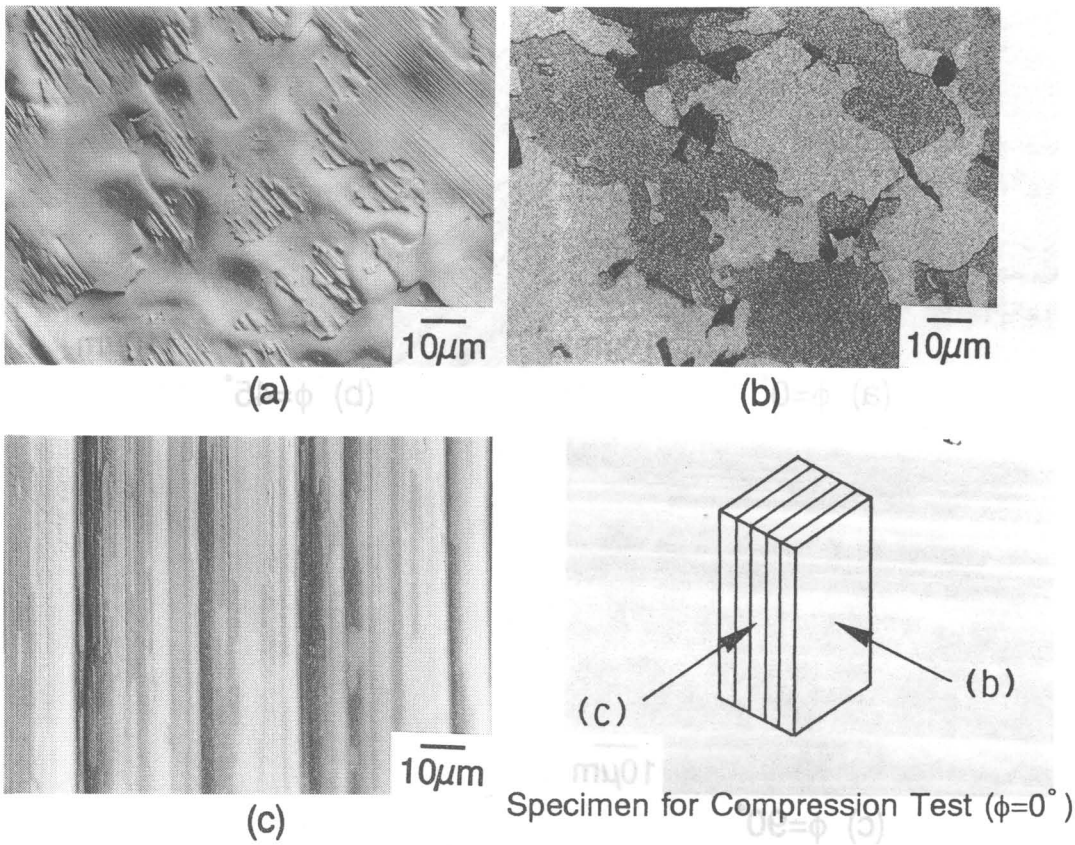


Fig.6-3 Optical micrographs of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb-PST crystal.
(a) as cast, (b) γ ordered domain, (c) lamellar structure.

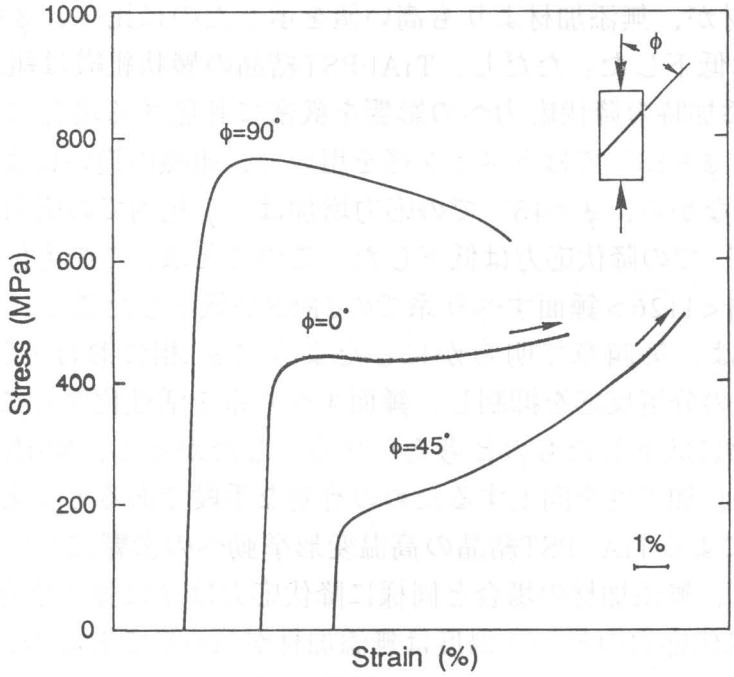
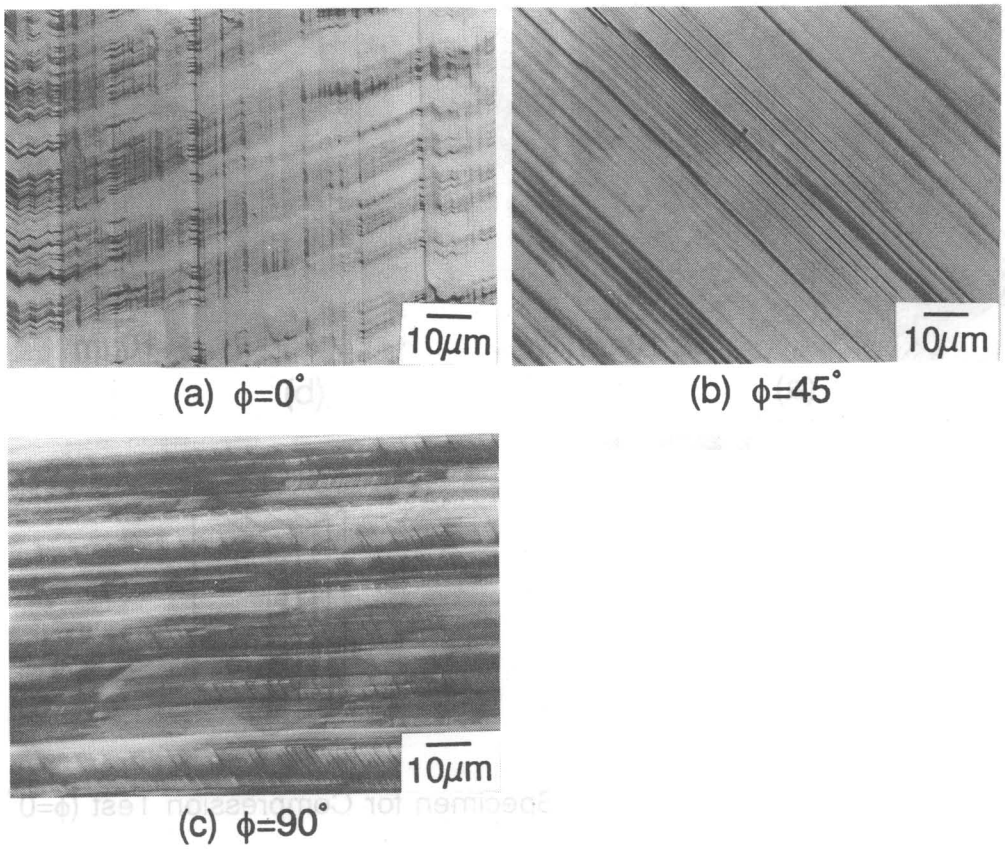


Fig.6-4 Stress-strain curves of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb-PST crystals with various angles (ϕ) between the compressive axis and lamellar planes.



(a) ϕ=0°　(b) ϕ=45°　(c) ϕ=90°

Fig.6-5 Slip traces of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb-PST crystals deformed at room temperature. (a) ϕ=0°, (b) ϕ=45°, (c) ϕ=90°

Fig.6-6に降伏応力のϕ依存性を、Nb添加材ならびに無添加材について示す。ϕ=0°と45°では、Nb添加材が、無添加材よりも高い値を示したのに比べ、ϕ=90°では、Nb添加によりその応力は低下した。ただし、TiAl-PST結晶の層状組織は組成に対し非常に敏感であるため、Nb添加時の降伏応力への影響を厳密に評価する場合には、ϕ=0°、ϕ=90°では層間隔を、ϕ=45°ではドメイン径を用いて、組織の違いによる影響を取り除く必要がある。しかしながら、ϕ=45°での応力増加は、γ相内での応力増加を意味するにも関わらず、ϕ=90°での降伏応力は低下した。このことは、この方位での変形応力を支配するα_2相の$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$錐面すべり系でのCRSSが低下したことによるものである。すなわち、Nb添加は、第四章で明らかにしたようにα_2相における錐面すべり系での$<\bar{1}01\bar{3}>$部分転位への分解反応を抑制し、錐面すべり系を活性化することで、ϕ=90°での変形応力を相対的に低下したものと考えられる。したがって、Nb添加は層状TiAl中の塑性異方性を改善し、加工性を向上するための有効な手段であると言える。

さらに、Nb添加によるTiAl-PST結晶の高温変形挙動への影響について検討を行った。Fig.6-7に示すように、無添加材の場合と同様に降伏応力はϕに強く依存した。ϕ=90°では、Nb添加により降伏応力のピーク温度は無添加材が500℃であるのに対し、600℃へと上昇した。このことは、Nbを添加したTi_3Al単相単結晶での$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$錐面すべり系のピーク温度が600℃であること良い一致を示した。すなわち、TiAl-PST結晶がϕ=90°で変形する場合、α_2相内にはすべり線が認められないものの、その変形はα_2相の$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$タイプの錐面すべり系によって支配されていることを示している。

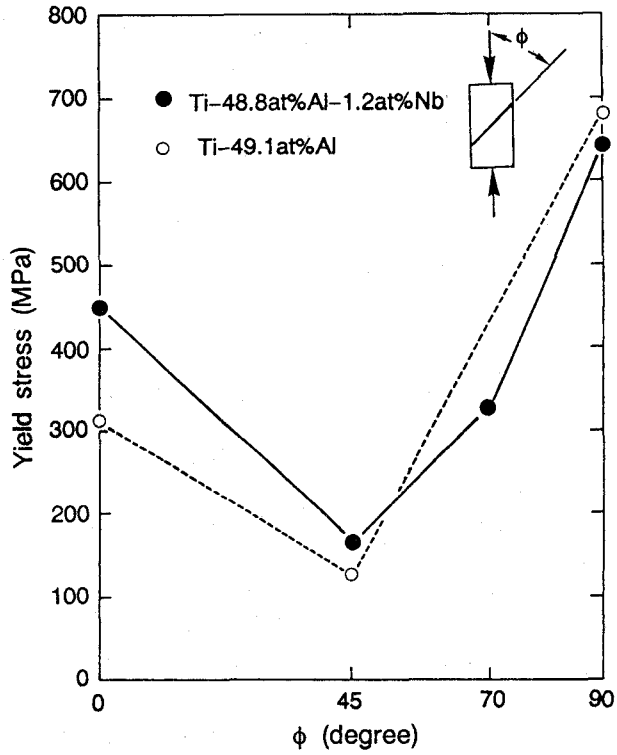


Fig.6-6 Orientation dependence of the yield stress of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb-PST and Ti-49.1at.%Al-PST crystals.

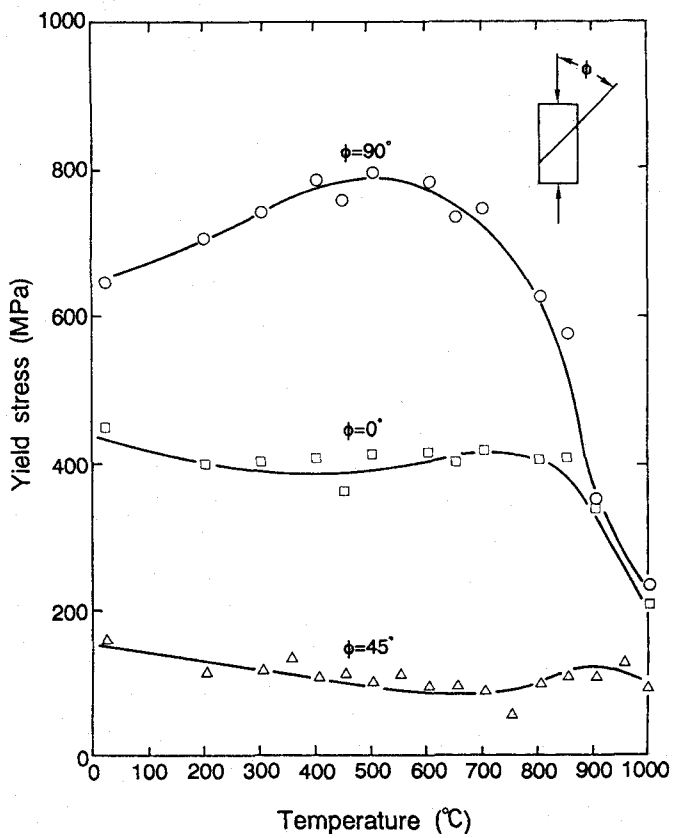


Fig.6-7 Temperature dependence of the yield stress of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb-PST crystals with various orientaions.

6－3－2　B添加による変形能改善と水素脆化の抑制

層状TiAlの変形は、前項で述べたα_2相内の変形モードとともに、層界面での転位の挙動により支配されている。とりわけ、層界面での転位の堆積、通過挙動は、この材料の強度、加工硬化のみならず界面での応力集中に左右される加工性と密接に関係しているものと思われる。そこで、本項では侵入型元素として粒界に偏析し、その粒界構造を変化する可能性のあるBを添加し、変形特性の改善を試みた。

B添加により、TiAl-PST結晶の結晶学的方位関係は変化せず(1-2)、(1-3)式で示したBlackburnの方位関係を満足した。また、層状組織の平均層間隔ならびに平均ドメイン径は、それぞれ0.69μm、29μmであり、ボライドの析出は認められなかった。したがって、B添加は微細組織にはほとんど影響を与えないが、その変形挙動は、無添加材とは大きく異なっていた。

Fig.6-8に、ϕ=0°、45°にて大気中、室温で引張試験を行った際の応力－ひずみ曲線を、Table6-1にその際の降伏応力をB添加材ならびに無添加材について示す。ϕ=0°では、B添加により降伏応力は著しく増大したが、ϕ=45°ではほとんど変化しなかった。また、いずれの方位においても破断伸びはBの添加により向上し、ϕ=0°では5.0%から12.5%に、ϕ=45°では15.6%から27.5%へと大幅な延性改善効果が認められた。

さらに、Bは降伏後の加工硬化挙動を大きく変化した。加工硬化係数は応力－ひずみ曲線の傾きから求めることができ、界面での転位の堆積や通過と密接な関係がある値である。ϕ=45°では、変形が層界面に平行なγ相の(111)で主として進行し、γ/γドメイン境界がほとんど転位運動の障害として作用しないため、B添加、無添加に関わらず、降伏後はほとんど加工硬化を示さなかった。

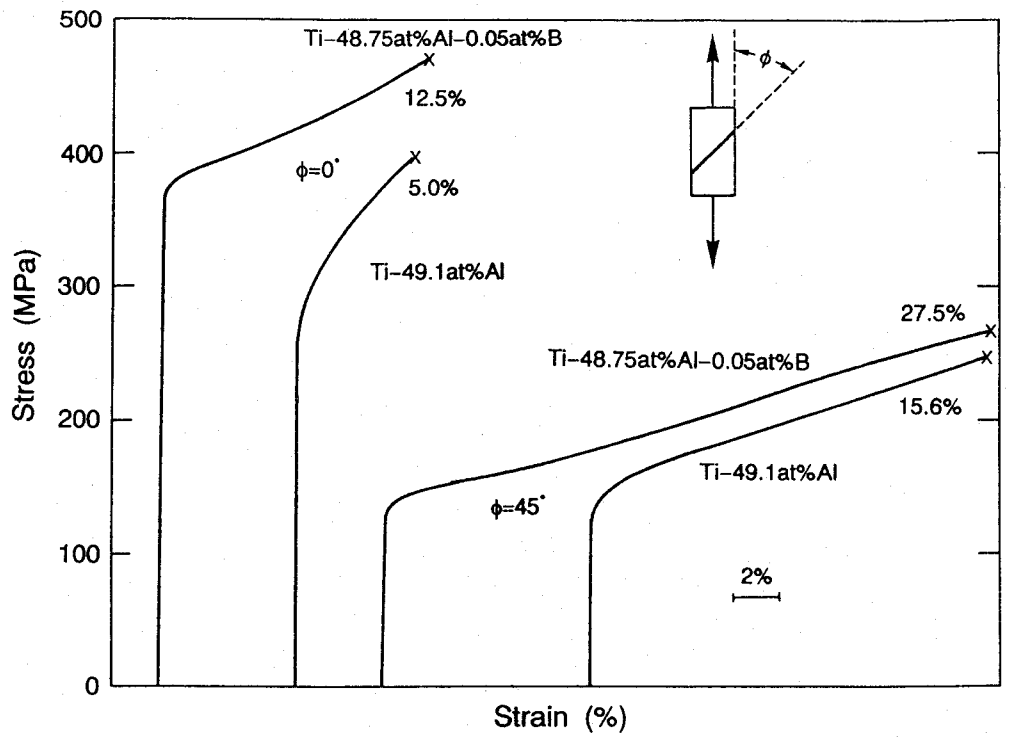


Fig.6-8 Tensile stress-strain curves of Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B and Ti-49.1at.%Al-PST crystals deformed in air.

composition	σ_y $\phi=0^\circ$	σ_y $\phi=45^\circ$
Ti–49.1at.%Al	312	126
TiAl–0.05at.%B	399	140

Table 6-1 Yield stress of Ti-49.1at.%Al and Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B-PST crystals deformed in air at room temperature.

一方、変形が層界面を横切って進行する$\phi=0^\circ$では、$\phi=45^\circ$と比較して、大きな加工硬化を示した。しかしながら、B添加により加工硬化係数は大幅に低下し、層界面での転位通過運動を促進していることが示唆される。したがって、層状TiAlにおいても、Ni_3Alの場合と同様に、Bは層界面に偏析し、界面構造を改善しているものと思われる[15),16)]。その詳細については、6-4-2項で考察する。

Fig.6-9には、B添加材、無添加材での室温、大気中で引張変形した後の破断面を示す。無添加材の$\phi=0^\circ$では、平坦でへき開的なα_2相と一部に塑性変形の痕跡が認められるγ相からその破面は構成される。したがって、この方位では、せん断変形の進行にともなう微小亀裂発生の後、α_2相や層界面が主亀裂進展にとって有効な障害として作用するもの

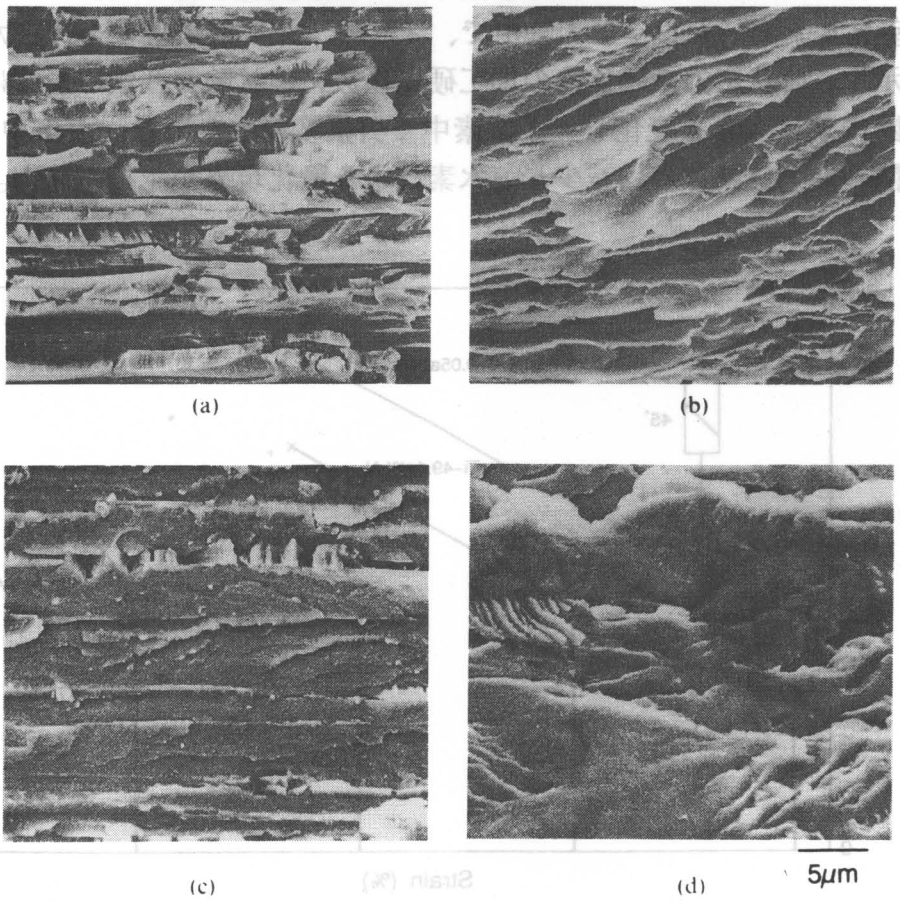


Fig.6-9 Scanning electron fractographs of TiAl-PST crystals deformed in air.
(a) Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B, $\phi=0^\circ$, (b) Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B, $\phi=45^\circ$,
(c) Ti-49.1at.%Al, $\phi=0^\circ$, (d) Ti-49.1at.%Al, $\phi=45^\circ$.

と考えられる。さらに、B添加はγ相での塑性変形の痕跡としてのステップやテラスを増大した。このことは、Bが層界面での応力集中を抑制することで、結果的にγ相自体の延性を改善したこと示唆している。

ϕ=45°で変形した場合、B添加材と無添加材の破断面は明らかに異なっていた。Fig.6-9(d)に示すように、無添加材の主亀裂は層界面に平行に進展し、へき開破面を呈した。一方、Bを添加した場合には、主亀裂はα_2/γ、γ/γ層界面を横切って進展していた。さらに、γ相内では大きな塑性変形をともなうことで、延性的な破断面を示した。このことは、BにはNi_3Alの粒界での働きと同様に、TiAl-PST結晶の層界面での原子間の結合力を増大させ、へき開破壊を抑制する効果があるものと考えられる。さらに、B添加による引張伸びの増加とともに変形中に結晶が回転し、その結果、層界面に平行な(111)上のみならず、層界面を横切るγ相の{111}上でも転位ならびに変形双晶の活動が活性化されるようになる。このことが、前述のB添加、無添加による著しい破壊モードの違いを生み出すものと思われる。

OhらはTiAl-PST結晶中における層界面を横切るような延性的な破壊形態を、室温、真空中にて引張変形した場合に観察している[17]。さらに、彼らは真空中と大気中で引張変形した時の破壊モードが異なることから、その原因が大気中の水分に由来する水素脆化によるものであること提案している。したがって、本研究では水素脆化に対するB添加の効果について検討を行うために、さらに乾燥水素中にて引張試験を行った。

Fig.6-10に室温水素中、もしくは大気中で、ϕ=45°にて引張試験を行った際の応力－ひずみ曲線を示す。降伏応力や降伏後の加工硬化係数には試験雰囲気の影響は全く認められないが、破断伸びは大きく変化した。水素中で引張変形した場合、大気中に比べ、B添加、無添加に関わらず破断伸びは減少し、水素による脆化現象が認められた。しかしなが

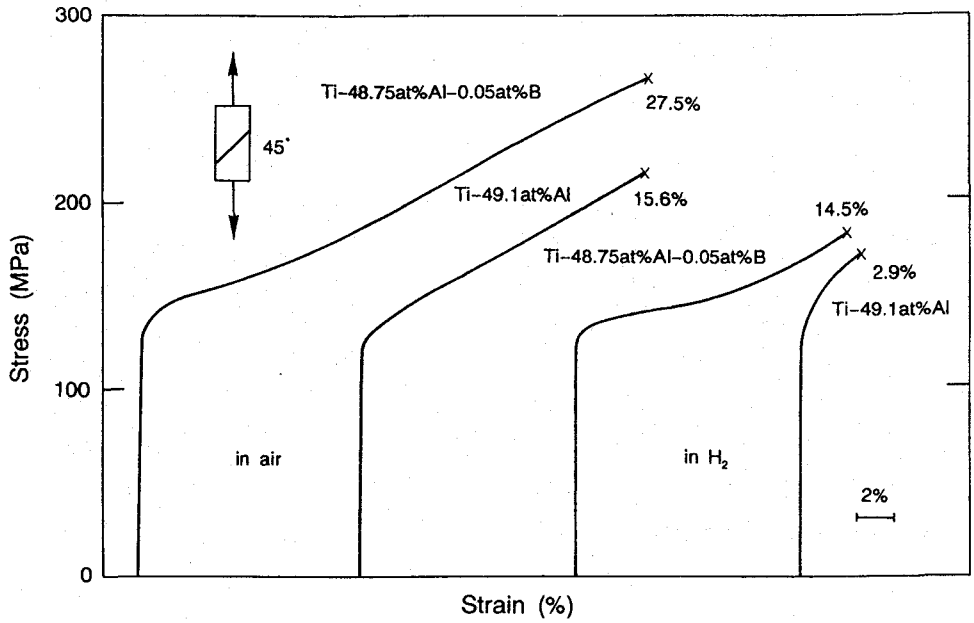


Fig.6-10 Tensile stress-strain curves of Ti-49.1at.%Al and Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B-PST crystals deformed in air and in H_2 at room temperature.

ら、B添加材では、水素中でさえ14.5%もの大きな破断伸びを示すことから、ボロンは水素脆化抑制に対し非常に有効な元素であると結論づけることができる。

§6－4　考察

6－4－1　TiAl-PST結晶の塑性異方性に対するNb添加の効果について

6-3-1項では、Ti-richTiAlの加工性改善のために、α_2相での塑性異方性を低減する立場から、Nbを添加したTiAl-PST結晶の力学特性について調べた。しかしながら、TiAl-PST結晶の変形は層状組織と密接な関係があり、さらにその組織はAl濃度や第3添加元素の種類や添加量により支配されるため、Nb添加による塑性異方性の改善効果のみを取り出し理解するためには、層状組織の変化分を取り除いた上で考察する必要がある。本論文の第二章では、TiAl-PST結晶の降伏応力は、ϕ=0°、90°のハードモードにおいては平均層間隔に、ϕ=45°のイージーモードでは平均γドメイン径により支配され、いずれもHall-Petchと類似の直線関係を満足することを明らかにした。したがって、本項ではNb添加したTiAl-PST結晶においても同様の関係を適用し、以下考察を行う。

Fig.6-11にて、ϕ=45°における2元系TiAl-PST(48.1at.%Al～51.6at.%Al)結晶とTiAl-Nb-PST結晶の降伏応力を平均ドメイン径の平方根の逆数で整理した。この方位の変形は層界面に平行なγ相の(111)で主として進行するため、120°の回転関係を持つ3種類のドメイン境界が転位や変形双晶の活動にとって有効な障害となる。図中の2元系TiAl-PST結晶では直線関係が成立するが、Nb添加材では降伏応力はその直線より高応力側へとシフトした。このことは、Nbがγ相を固溶体硬化により強化することを意味している。

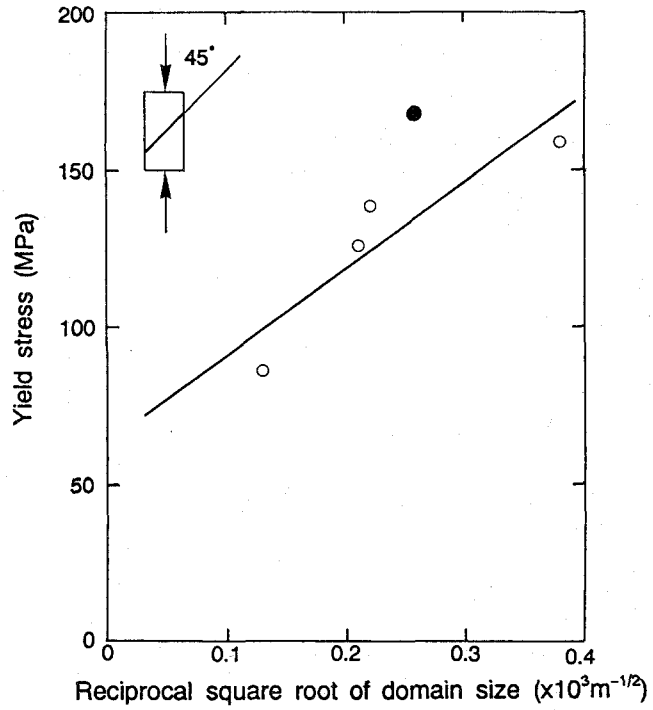


Fig.6-11 Yield stress of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb and binary (Ti-48.1～51.6at.%Al)-PST crystals with ϕ=45° as a function of reciprocal square root of domain size. A closed circle shows ternary TiAl-Nb. Open circles show binary TiAl.

Whangらは、Fig.6-12に示すように、γ相の{111}上でのSFエネルギーは添加元素の種類やその添加量に依存して変化し、とりわけNbを添加した場合ではそのエネルギーはその添加量に応じて、増大することを報告している[18]。したがって、Nb添加による応力増加の1つの大きな原因は、SFエネルギーの増大によりγ相の主要な変形モードの1つである変形双晶の活動頻度が低下するためであると考えられる。

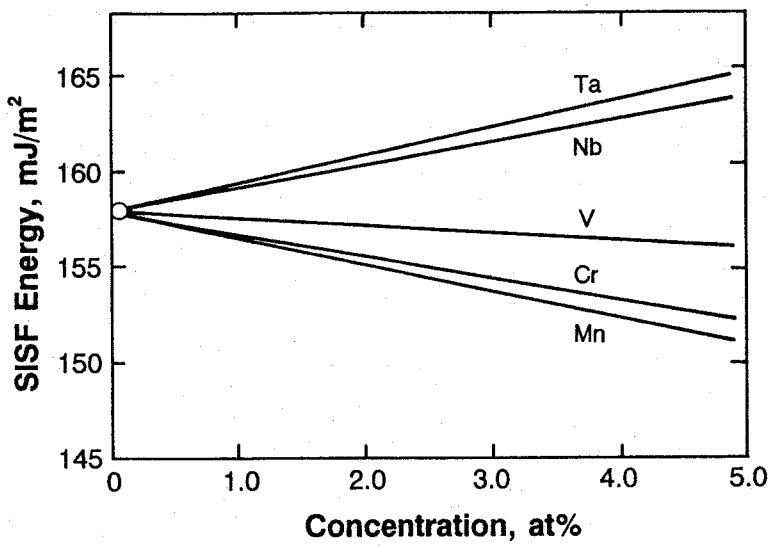


Fig.6-12 The energies of SISF calculated by the empirical pair potential model (Whang et al. (6-18)).

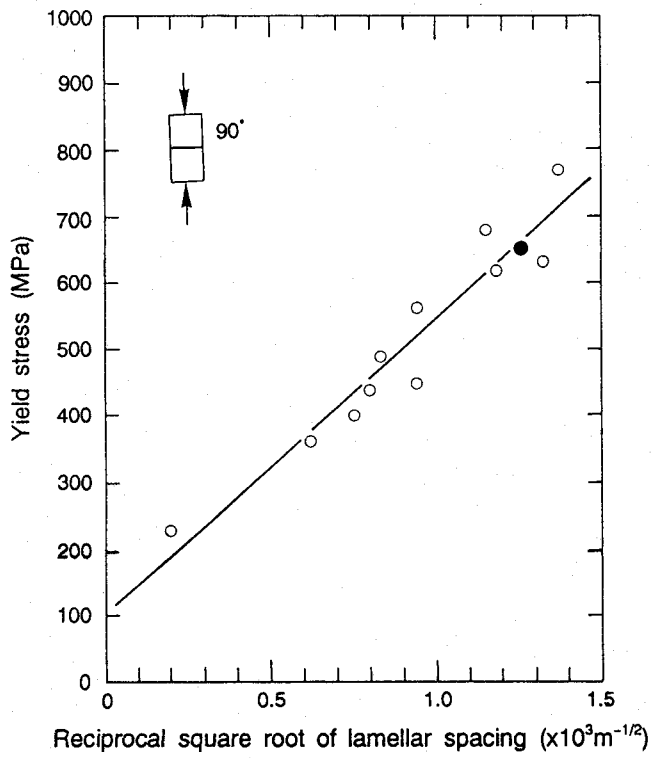


Fig.6-13 Yield stress of Ti-48.8at.%Al-1.2at.%Nb and binary (Ti-48.1～51.6at.%Al)-PST crystals with ϕ =90° as a function of reciprocal square root of lamellar spacing. A closed circle shows ternary TiAl-Nb. Open circles show binary TiAl.

一方、Fig.6-13では、ϕ=90°での降伏応力を平均層間隔の平方根の逆数の関数として、Hall-Petchと類似の関係により整理した。Nb添加はγ相自身の変形応力を増大するため、この方位での降伏応力は、本来2元系で計算された直線関係よりも高応力側へシフトするものと予想される。しかし実際には、この方位でのTiAl-Nb-PST結晶の降伏応力は、2元系での直線上でほぼ一致した。ϕ=90°の変形は、α_2相内の$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}6>$錐面すべり系の活動の困難さから、$\alpha_2/\gamma$界面での転位の堆積効果により支配されている。したがって、Nb添加がγ相内での変形応力を増大するにも関わらずこの方位での降伏応力を変化しない理由は、α_2相内での錐面すべり系のCRSSが低下することで、α_2/γ界面での応力緩和が容易になったためである。したがって、Nbは、層状TiAl中にてα_2相内の塑性異方性を低減し、この材料を均一変形するためのvon Misesの条件を満足する方向に働く元素として極めて有効であると言える。また、今後Ti-richTiAlの変形能改善を図るには、従来のγ相に注目した研究のみならず、α_2相での塑性異方性の低減を目指した添加元素の模索が必要であるものと思われる。

6－4－2　層界面におけるB添加効果について

TiAl-PST結晶の塑性異方性の原因は、α_2/γ、γ/γ界面でのγ相内の転位の堆積効果であることは明らかである。とりわけ、ϕ=0°での高い降伏応力はγ/γ界面とともに、α_2/γ界面を通じてα_2相内で$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系が活性化することと関連深い。したがって、B添加による強化が、ϕ=45°よりもϕ=0°の方でより顕著となることは、Bがα_2相に濃縮することで、γ相よりもむしろα_2相の固溶体硬化を促進することを示唆している。また、ϕ=0°にて変形が進行するためにはγ相からα_2相へ転位が侵入し、層界面でのひずみを緩和するためにバーガースベクトルが分解する必要がある。α_2相内では、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が活動するため、TiAl-PST結晶での変形の連続性は、Fig.6-14により模式的に示される。α_2相内の柱面すべり系のうち$(01\bar{1}0)1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$と$(1\bar{1}00)1/3[11\bar{2}0]$タイプのシュミット因子は0.433の大きな値を示し、そのバーガースベクトルは層界面に平行である。同様に、γ相内での可能なすべり系のうち、$\{111\}<1\bar{1}0]$もしくは$\{111\}<10\bar{1}]$タイプのシュミット因子も、それぞれ0.403、0.415と比較的大きな値を示す。α_2/γ界面では、γ相の$<10\bar{1}]$、または$<1\bar{1}0]$がα_2相の$1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$もしくは$1/3[11\bar{2}0]$と一致するために、両相間に大きな格子ひずみが存在しない限りは、特殊なタイプの転位への分解や界面転位を残留することなく、γ相からα_2相へ容易に塑性ひずみを伝播することができる。

一方、γ相内には、$\{111\}1/6<11\bar{2}]$タイプの変形双晶の活動がしばしば観察される。この場合、双晶転位の変位ベクトルは、柱面転位のバーガースベクトルをbとすると、界面に平行に$\frac{\sqrt{3}}{3}b$のひずみ成分を、垂直方向に$\frac{1}{3}b$のひずみ成分を持つ。したがって、α_2相内での柱面転位のみが活動する場合には、バーガースベクトルを完全に保存することはできず、α_2/γ界面でのひずみ緩和のためには新たなすべりの活性化が必要となる。

Fig.6-14(a)、(b)に示すように、1%塑性変形後の試料表面には、層界面に対し垂直方向では明瞭なすべり線が認められるが、平行方向ではすべり線のコントラストは非常に薄い。このことは、γ相からα_2相へ容易に侵入できる層界面に平行なバーガースベクトルを持

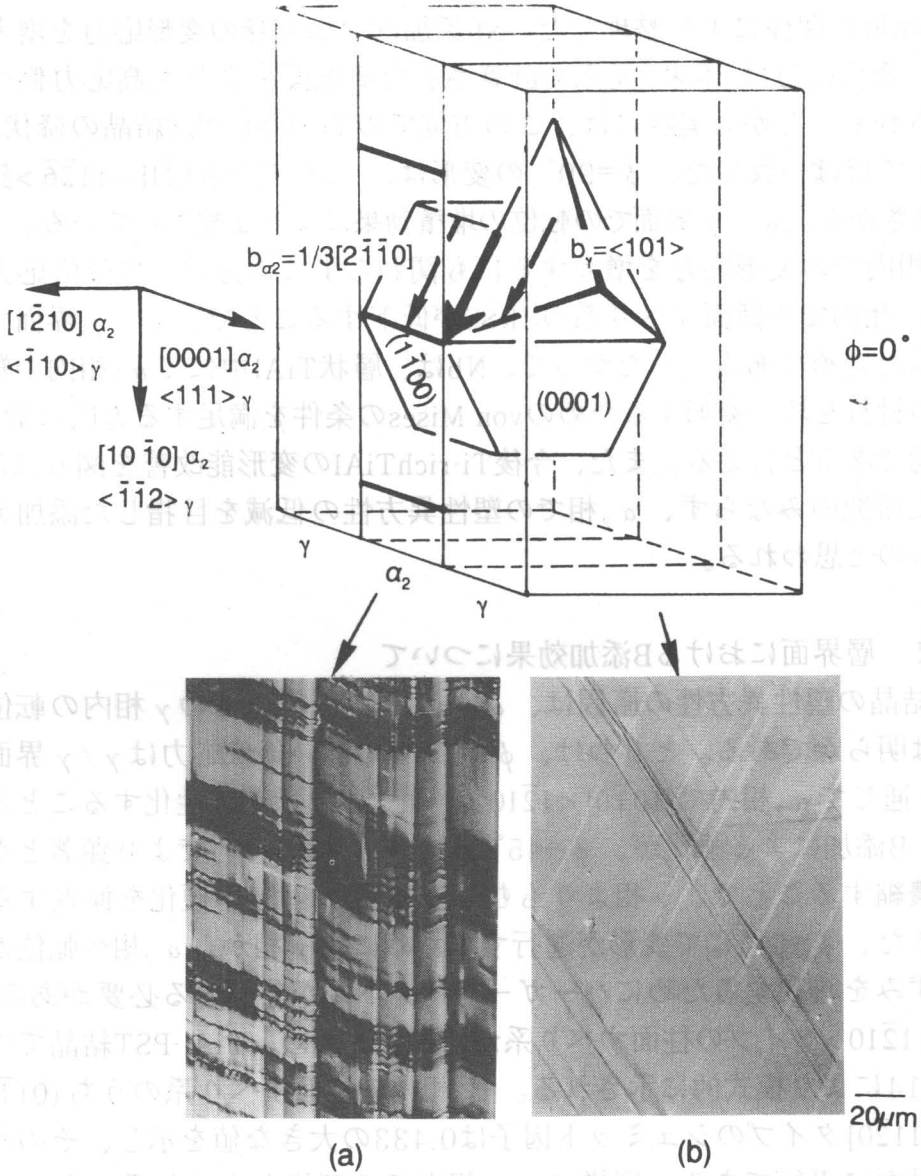


Fig.6-14 Schematic drawing of slip vectors in α_2 and γ phases and slip traces on the surface of Ti-48.75at.%Al-0.05at.%B-PST crystals deformed at $\phi=0^\circ$ in air, (a) slip traces on the surface perpendicular to the lamellar planes, (b) slip traces on the side surface parallel to the lamellar planes.

つ$a_\gamma/2<1\bar{1}0]$タイプの転位の活動が支配的であることを示している。しかしながら、この場合でもα_2/γ界面には格子定数のわずかな不一致が存在する。さらに、他のタイプの転位や変形双晶が働く場合には、界面でのひずみの不整合を界面での他のすべり系の発現により緩和する必要がある。このような状況下で、Bは層状組織中で界面へ偏析することにより両相間の格子ひずみを緩和し、さらに界面転位の活動を容易にするものと考えられる。Ni_3Al多結晶では、B添加により粒界での転位の易動度の指標としてのHall-Petchの関係式におけるk_y値が低下することが知られている[19]。TiAl-PST結晶では、Bはα_2相内の柱面すべり系でのCRSSを増加するため、その降伏応力の低下に到らなかったが、層界面での転位の通過の難易度を示す加工硬化係数を大きく低下した。

以上より、Bは層状組織における層界面での応力集中、さらには微小亀裂の形成を抑制する元素として極めて有効であることが判明した。

6－4－3　B添加による水素脆化の抑制について

水素は多くの金属間化合物に対し、延性の低下をもたらす有害元素として知られ、とりわけ粒界での脆化は深刻な問題となっている[(20),(21)]。水素脆化はTiAlでも既に報告されており、実用化にはこの克服が不可欠である[(17)]。この脆化が発現する機構については必ずしも明らかではないが、粒界や粒内にて水素原子が高速で拡散し、亀裂先端に集中することで原子結合力の低下を引き起こすものと考えられている。したがって、水素脆化はしばしば粒界破壊として現れ、ひずみ速度感受性も高い[(17)]。6-3-2項でもTiAl-PST結晶を水素中で変形した場合には、α_2/γ層界面ならびにα_2相内でのへき開が主たる破壊モードであった。このことから、水素は層界面を優先的に拡散し、α_2/γ界面での微小亀裂の発生を容易にするものと考えられる。さらに、その後の主亀裂伝播は、α_2相内にて不均一変形を示す底面上で進展するため、α_2相内でのへき開破壊が数多く認められる。

しかしながら、B添加したTiAl-PST結晶では、水素中でさえ15%もの引張伸びが得られることから、水素脆化の抑制にとって非常に有効な添加元素であると言える。ただし、B添加による脆化抑制効果が層界面での水素拡散速度の低減による直接的寄与であるか、粒界自体での原子間結合力を増大することによる間接的寄与によるものかは明らかではない。

§6－5　結言

本章では、TiAl-PST結晶の変形能向上への指針を得るために、α_2相での塑性異方性改善の立場からNbを、層界面でのひずみの不整合性の低減や水素脆化の抑制の立場からBを選択し、変形挙動への寄与について検討することで以下の知見を得た。

（1）Nb添加したTiAl-PST結晶の降伏応力は、$\phi=0^\circ$、$\phi=45^\circ$で増大し、$\phi=90^\circ$で低下した。この原因はγ相での固溶体硬化による変形応力の増大とともに、α_2相内での$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錘面すべり系の活性化によるものであった。その結果、Nb添加によりTiAl-PST結晶での塑性異方性は大幅に改善された。

（2）Nb添加したTiAl-PST結晶は、$\phi=90^\circ$にて、600℃をピークとする異常強化現象を示した。このピーク温度はTi_3AlにNbを添加し、$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錘面すべりが変形を支配する[0001]応力軸で変形した場合と良い一致を示した。したがって、TiAl-PST結晶の$\phi=90^\circ$での変形は、α_2相の$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錘面すべり系のCRSSによって支配されている。

（3）B添加により、TiAl-PST結晶の引張延性は、$\phi=0^\circ$、45°いずれの場合にも著しく改善された。さらに、$\phi=0^\circ$での降伏後の加工硬化係数は、B添加により減少した。このことは、Bの層界面での偏析が、転位通過時の塑性ひずみの緩和を容易にしていることを示唆している。

（4）多くの金属間化合物と同様に、TiAl-PST結晶でも水素脆化による伸びの低下が認められた。しかしながら、B添加によりその脆化は抑制され、例えば水素中ϕ=45°にてB添加材を引張変形した場合、14.5%もの大きな引張伸びが得られた。

◇ 参考文献

(1) S. M. L. Sastry and H. A. Lipsitt: Proc. of 4th Inter. Confer. on Titanium, Japan (1980) 1231.

(2) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U. S. Patent, Oct. 13 (1981), No. 4294615.

(3) K. Hashimoto, H. Doi, K. Kasawara, R. Nakano, T. Tsujimoto and T. Suzuki: J. Jpn. Inst. Metals, 52 (1988) 816.

(4) 加藤哲男　草加勝司　洞田亮、粉体および粉末冶金、35 (1988) 816.

(5) K. Hashimoto, H. Doi, K. Kasawara, R. Nakano, T. Tujimoto and T. Suzuki: J. Jpn. Inst. Metals, 52 (1988) 1159.

(6) T. Kawabata, T. Tamura and O. Izumi: in C. T. Liu (ed.), High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS Sympo. Pro., 133 (1989) 329.

(7) T. Tsujimoto and K. Hashimoto: in C. T. Liu (ed.), High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS Sympo. Pro., 133 (1989) 391.

(8) W. Wunderlich, T. Kremser and G. Frommeyer: Z. Metallkd., 81 (1990) 802.

(9) T. Kawabata and O. Izumi: in S. H. Whang (ed.), High Temperature Aluminides and Intermetallics, MRS Sympo. TMS. Proc., (1990) 403.

(10) Y. W. Kim: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 403.

(11) K. Aoki and O. Izumi: J. Jpn. Inst. Metals, 43 (1979) 1190.

(12) C. T. Liu, C. L. White and J. A. Horton: Acta Metall. Mater., 33 (1985) 213.

(13) D. Banerjee, R, V, Krishnan and K. I. Vasu: Metall. Trans., 11A (1980) 1095.

(14) K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto: J. Jpn. Inst. Metals, 49 (1985) 410.

(15) C. L. Briant and R. P. Messmer: Philo. Mag., B42 (1980) 569.

(16) R. P. Messmer and C. L. Briant: Acta Metall. Mater., 30 (1982) 457.

(17) M. H. Oh, H. Inui, M. Misaki and M. Yamaguchi, Acta Metall. Mater., 41 (1993) 1939.

(18) S. H. Whang, Y. D. Hahn, Z. X. Li and Z. C. Li: in O. Izumi (ed.), Intermetallic Compounds -Structure and Mechanical Properties-, J. Inst. Metals, Sendai, (1991) 763.

(19) E. M. Schulson, T. P. Weichs, I. Baker, H. J. Frost and J. A. Horton: Acta Metall. Mater., 34 (1986) 1395.

(20) A. K. Kuruvilla and N. S. Stoloff: Metall. Trans., A16 (1985) 815.

(21) T. Takasugi and O. Izumi: Acta Metall. Mater., 34 (1986) 607.

第七章　塑性異方性を利用した低温加工法

§７－１　緒言

Ti-richTiAlの持つ層状構造やTi_3Alの結晶学的低対称性はこの材料を多結晶体として扱う場合、変形の連続性を阻害するために、延性という点では好ましくない。一方では、金属材料の変形が転位、双晶に依存しその運動が特定の結晶面で起こることを考慮すれば、その強度、変形能に異方性が生じることは必然であり、さらにそれに加えて金属間化合物では異種原子間の結合力が強固であるため、さらに強い異方性を示すことは当然である。ただし、金属間化合物を方向制御材や単結晶として特定の変形モードに限定して活性化した場合、かなりの変形が可能となる。本研究でも、ϕ=45°のTiAl-PST結晶では20%以上の引張変形が、Ti_3Al単結晶では$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系のみの活動で30%以上の圧縮変形が可能であった。したがって、金属間化合物の脆さは、セラミックスのように共有結合性により塑性変形が本質的に不可能な材料とは根本的に異なり、塑性異方性さえ改善できれば、優れた加工性が期待される。

さらに発想を転換すれば、塑性異方性は異種原子間の強固な結合力、そして高温での安定な結晶構造ならびに優れた相安定性の証であり、しかも特定の結晶面では優れた塑性を示すため、加工法を工夫し、積極的にその異方性を活用することで、金属間化合物はこれまでの金属材料にない魅力的な高温耐熱材料となりうる。その1つの方法が組織の方向制御化や単結晶化であり、変形が容易なイージーモードで加工した後に、使用時には負荷方位として変形が困難なハードモードを選択するものである。多結晶材は高温にて粒界すべりが活発になり耐クリープ性が劣化するため、現在用いられている耐熱超合金では、一方向性凝固による粒界性格ならびにその配向の制御や単結晶化により粒界を完全に取り除くことが既に行われている[(1)]。

また、山口らは層状組織を一方向に制御したTi-49.3at.%Al-PST結晶を用いて圧延変形に関する研究を行った結果、変形モードを選択することで50%もの圧延加工が可能であることを示した[(2)~(4)]。

したがって、本項では塑性異方性を利用した加工法を模索するためのモデルケースとして、異なるAl組成のTiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶を用いて工業的に重要な圧延特性について検討を行うとともに、熱処理を組み合わせた低温加工法の確立を試みる。

§７－２　実験方法

FZ法により作製した異なる組成を持つTi-49.1at.%Al-PST結晶、Ti-50.8at.%Al-PST結晶、Ti-25.0at.%Al単結晶、Ti-33.0at.%Al単結晶から、各種方位にて約2x3x7mm^3の角柱圧延試験片を作製した。圧延試験は30rpmで回転する直径100mmの双ロールを用いて室温にて行った。1回の圧下率は約1%の塑性ひずみとし、主亀裂が発生するまで圧延を繰り返した。圧延後のTi_3Al試験片の一部は高純度アルゴンガス中で500℃から1000℃の温度範囲で1.2x10^3sの等時間焼鈍、ならびに900℃にて、1x10^3s、1x10^4s、1x10^5sの等温焼鈍を行った。圧延中の試料の加工硬化や焼鈍時の軟化は300gfの荷重にてマイクロビッカース硬度計を用いて測定した。ただし、硬度は圧延面上にて圧痕跡が圧延方向に対して一定の方位

関係を保つように測定した。さらに、組織観察はノマルスキー型光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡にて行った。

§7－3　実験結果

7－3－1　TiAl-PST結晶における圧延特性と微小亀裂形成

層間隔やγドメイン径の異なる層状組織を有するTi-49.1at.%Al-PST結晶とTi-50.8at.%Al-PST結晶を層界面と荷重軸とのなす角度(φ)が0°、45°となる方位にて圧延試験を行った。用いた試料の詳細な方位関係をFig.7-1に示す。

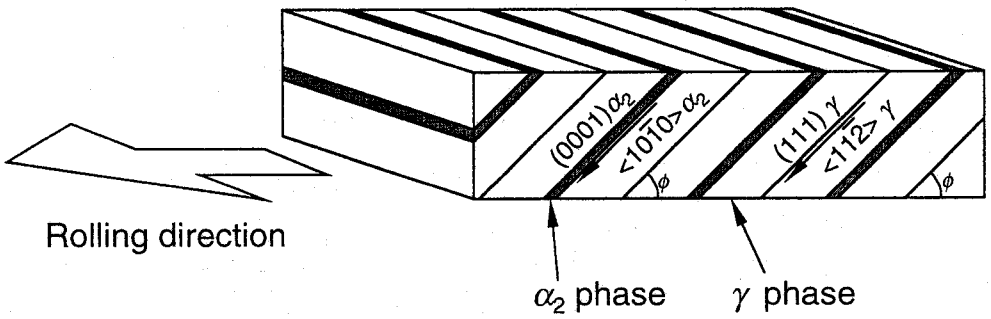


Fig.7-1 Schematic drawing of crystallographic relationship between rolling direction, and α_2 and γ phases.

Fig.7-2(a)、(b)にそれぞれ示すように、圧下率の増加にともなう硬度変化や圧延限界は圧延方位やAl濃度の違いに基づく微細組織の変化に強く依存した。とくに、微細な層状組織を持つTi-49.1at.%Al-PST結晶ではφ=45°にて40%以上もの圧延変形が可能であり、多結晶では数%の塑性変形しか示さない層状TiAlであっても、組織を制御し、さらに変形モードを選択することで、非常に大きな加工性を付与することができた。φ=0°でも、Ti-49.1at.%Al-PST結晶がTi-50.8at.%Al-PST結晶より優れた加工性を示し、φ=45°には劣るものの20%以上の圧下率となるまで巨視的な亀裂は発現しなかった。また、いずれの方位においても、Ti-49.1at.%Al-PST結晶が優れた加工性を示すことは、組織の微細化による変形の均一化ならびに界面での応力集中の抑制が圧延限界の向上に対し有効であることを示している。

また、圧延にともなう硬度変化は荷重軸方位に強く依存した。両結晶ともに、φ=45°では圧下率15%付近までほとんど硬化することなく一定値を示した後、硬化し始めるのに対し、φ=0°では、圧延初期より一定の傾きを持って加工硬化する。両者の違いは層界面に対する変形の進展方位と密接な関係がある。φ=45°では主として層界面に対し平行なγ相の(111)上で転位や変形双晶が活動するため、その運動の障害となるのはk_y値の低い120°ローテーション境界のみである。一方、φ=0°では、層界面を横切る方向に変形が余儀なくされるため、変形初期から層界面が大きな運動抵抗として働き、大きな加工硬化を示す。さらに、φ=45°では圧下率が15%を越えるあたりで急速な硬化を示し始めるが、この原因は次の2つの理由により層界面を交差する{111}上にてすべりが活動し、層界面での転位や双晶の堆積が起こるためである。（1）圧下率の増加にともなう転位や変形

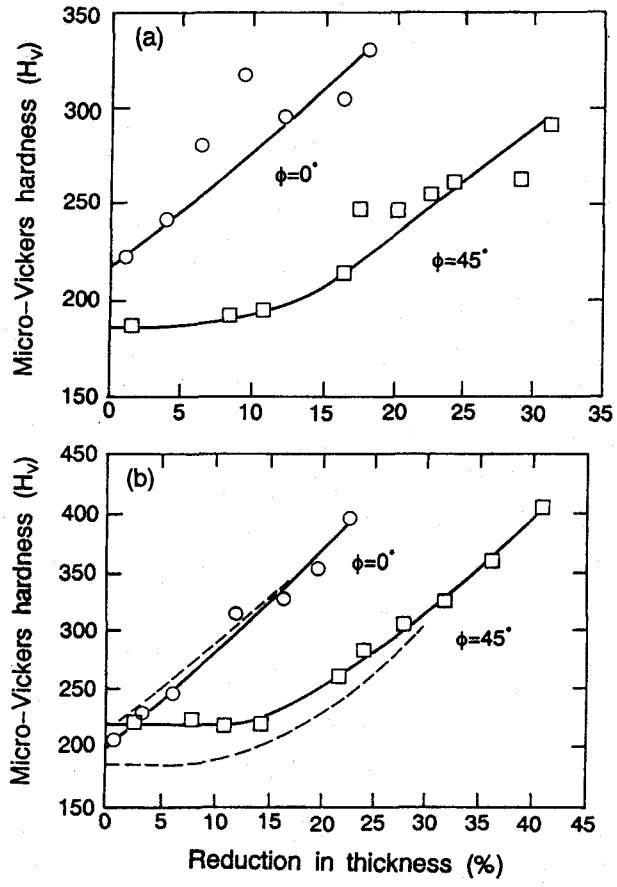


Fig.7-2 Variation of micro-Vickers hardness of Ti-50.8at.%Al(a) and Ti-49.1at.%Al(b)-PST crystals. ϕ is the angle between the rolling direction and lamellar planes.

双晶の堆積ならびにその反力により、層界面に平行なγ相の(111)上でのすべり系のみでは十分な塑性変形が担えなくなる。（2）特定すべり系の活動による結晶回転により、層界面上でのせん断応力成分が小さくなる。さらに、圧延限界時の表面組織は荷重軸方位に強く依存した。

Fig.7-3に示すようにϕ=45°では、亀裂は大きな塑性ひずみを負荷した後でさえも層界面に平行に僅かに存在するにとどまった。一方、ϕ=0°ではFig.7-4に示すように層界面に垂直に多数の微小亀裂が存在した。したがって、ϕ=0°では巨視的な亀裂形成までに20%以上もの圧延変形が可能であったものの、微小亀裂は早期段階にて層界面での応力集中により発生していたものと思われる。

さらに、両方位とも微小亀裂の発生はα_2/γ界面もしくはα_2相内であり、ϕ=45°ではα_2相の底面に沿って亀裂が形成されていた。すなわち、層状組織を持つTiAlの亀裂発生は体積率はわずかであるα_2相を必ず起点とすることから、変形応力のみならず延性までもα_2相が支配していることを意味している。

7－3－2　Ti_3Al単結晶の変形モードと圧延挙動

前項では、異方性の強い層状TiAlにおいて組織ならびに変形モードを制御し、塑性異方性を積極的に利用することで最大40%以上もの圧延変形が可能になることを示した。この時、少量存在するα_2相が変形応力のみならず、微小亀裂発生の起点として加工性をも規

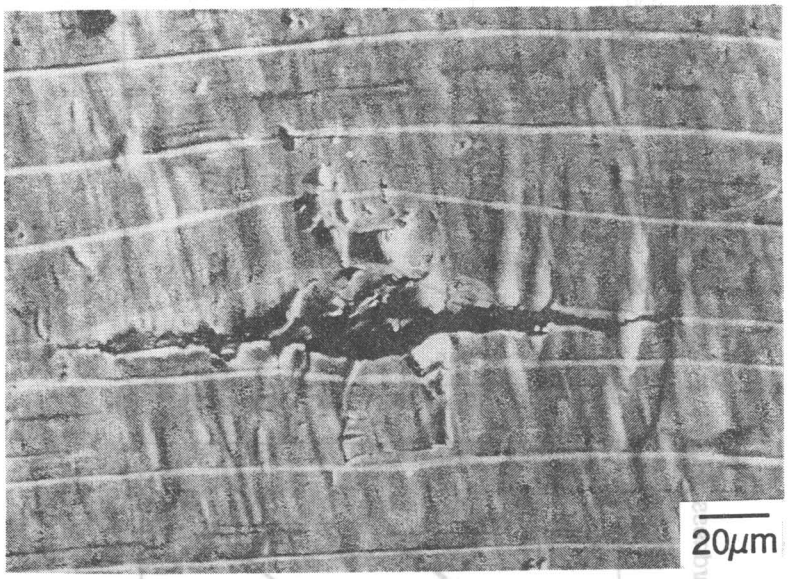


Fig.7-3 Scanning electron micrograph showing fracture initiation site in Ti-49.1at.%Al-PST crystal rolled at ϕ =45°.

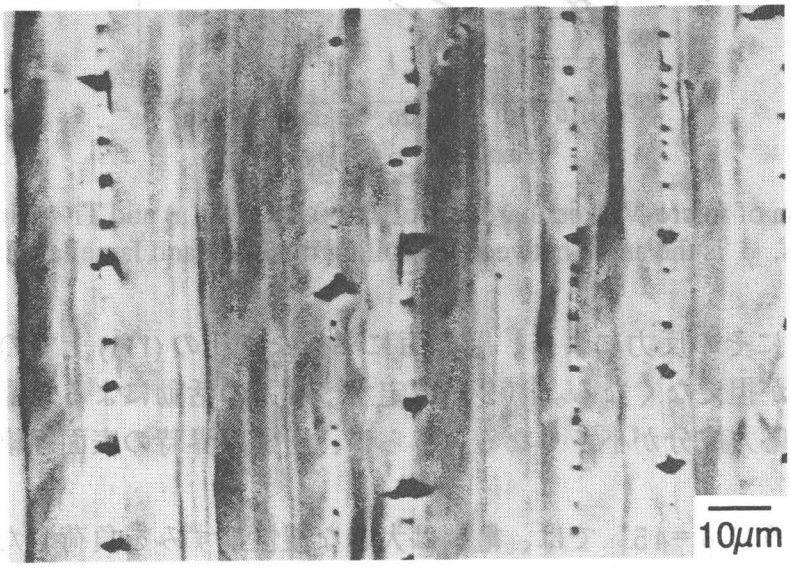


Fig.7-4 Scanning electron micrograph showing fracture initiation site in Ti-49.1at.%Al-PST crystal rolled at ϕ =0°.

定する重要な因子であることを明らかにした。さらに、ϕ =45°での圧延時の硬化挙動は、圧下率の増加にともなう結晶回転と密接な関係があることを指摘した。そこで本項では塑性異方性の強い金属間化合物の圧延特性を結晶回転もふまえて明らかにするために、そのモデルケースとして、Ti_3Al単相単結晶の圧延変形挙動について検討を行った。

圧延によりTi_3Al単結晶を変形する場合、荷重軸方向である圧延面のみならず、圧延方向の選択が重要となる。同じすべり面上でせん断変形が起こる場合でも、ロールからの拘束の影響により加工性は圧延方向に強く依存するものと考えられる。例えば、せん断変形が圧延方向に対し垂直方向に進行する際には、ロールと試料との接触部分には大きな摩擦力がかかる。したがって、本研究では圧延変形に対するロールの拘束力の効果について明らかにするために、Fig.7-5に示すように、バーガースベクトルの圧延面上への正斜投影

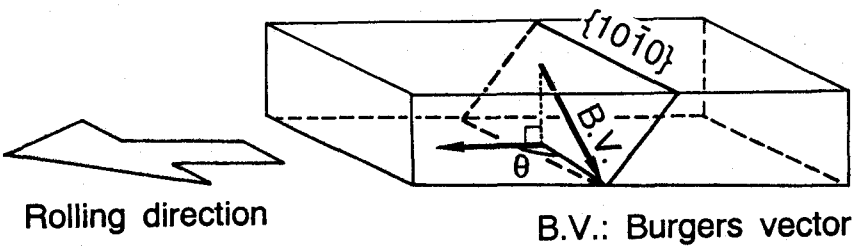


Fig.7-5 Schematic drawing of rolling direction, slip planes and Burgers vector to determine the B. R. value.

と圧延方向とのなす角度θの余弦をB.R.(Burger's vector and Rolling Direction)値として定義し、圧延変形挙動との関連を検討する。

Fig.7-6に、本研究で用いたTi-25.0at.%Al(試料D、E、F、G)とTi-33.0at.%Al(試料A、B、C)単結晶の圧延面方位、圧延方向についてステレオ基本三角形上に示す。また、Table7-1には各試験片にて圧延面に対し垂直荷重を負荷した際の各すべり系でのシュミット因子ならびにB.R.値を示す。試料A、Bでは、圧延面方位は同じであるものの、B.R.値はそれぞれ1、0と異なる。また、両試料とも主すべり系としては{10$\bar{1}$0}<1$\bar{2}$10>柱面すべり系の発現が期待されるが、試料Aでは1つの(1$\bar{1}$00)[11$\bar{2}$0]タイプの柱面すべり系のシュミット因子が0.5と最大であるのに対し、試料Cでは(1$\bar{1}$00)[11$\bar{2}$0]と(01$\bar{1}$0)[2$\bar{1}$$\bar{1}$0]タイプの2つの柱面すべり系のシュミット因子ならびにB.R.値が等価に大きな値を示す。

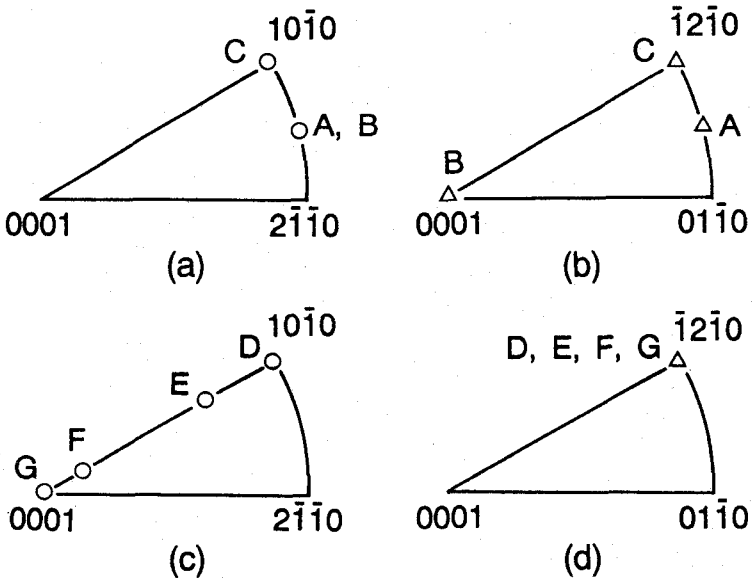


Fig.7-6 Stereographic projections of rolling planes ((a) and (c)) and rolling directions ((b) and (d)) of Ti-33.0at.%Al (A, B and C) and Ti-25.0at.%Al (D, E, F and G) single crystals.

さらに、圧延時の活動すべり系と圧延変形挙動との関係を明らかにするために、Ti-25.0at.%Al単結晶より4タイプの試験片を作製した。圧延方向は全て[1$\bar{2}$10]で一定とし、圧延面は[1$\bar{2}$10]晶帯に沿って、[10$\bar{1}$0]から[0001]に向かって試料D、E、F、Gでそれぞれ

type of specimen	slip system			B.R. value
	$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$	$(0001)<1\bar{2}10>$	$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$	
A	0.50*	0	0.42	1
B	0.50*	0	0.42	0
C	0.43	0	0.34	1
D	0.43	0	0.34	1
E	0.39	0.28	0.11	0.86
F	0.052	0.28	0.47	0.52
G	0	0	0.45	0.50

Table 7-1 Schmid factors for possible slip systems and B.R. value in Ti-33.0at.%Al (A～C) and Ti-25.0at.%Al (D～G) single crystals.

0°、20°、70°、90°となるように方位を選択した。圧縮試験を行った場合には、第四章で明らかにしたように、試料D、Eでは$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$タイプの柱面すべり系が、試料Fでは$(0001)<1\bar{2}10>$タイプの底面すべり系が、試料Gでは$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$タイプの錘面すべり系が初期すべり系として活動が期待する。

Fig.7-7に異なるB.R.値を持つ試料A、Bの圧延にともなうビッカース硬度の変化を示す。B.R.値が1とすべり方向に対する有効せん断応力が最大となる試料Aでは、圧下率20%までほとんど硬化することなく塑性変形し、その後、徐々に加工硬化を始めるが、37.6%の圧下率まで圧延加工が可能であった。一方、B.R.値が0の試料Bでは、圧下率12.3%で容易に破壊に到った。

Fig.7-8に、両試料での破壊後の破面を圧延面より観察した際のSEM像を示す。両試料とも$(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$タイプの柱面すべり系によって変形が担われた後、亀裂は底面または底

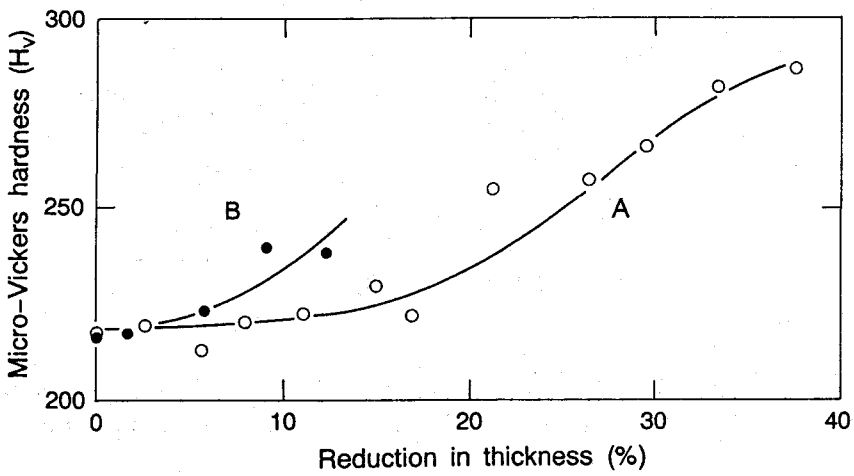


Fig.7-7 Variation of micro-Vickers hardness of specimens A(37.6% rolling) and B(12.3% rolling) with reduction in thickness.

面より30°傾いた錘面にて進展していたが、その亀裂発生の起点は全く異なっていた。試料Aでは、大きな塑性変形の後、試料端にて不均一な応力の負荷に起因して耳割れが発生していた。一方、試料Bでは、B.R.値が0であるため、圧延の初期段階でさえロールの拘束により幅広がり方向への変形は制限され、試料中心部でさえも不均一変形となった。その結果、亀裂の発生は試料端のみならず、試料中心部にも数多く認められた。

以上のように、B.R.値の違いは、亀裂の発生サイトや発生時期を支配し、圧延限界を変化させるため、圧延特性を調べる際は十分に留意する必要がある。

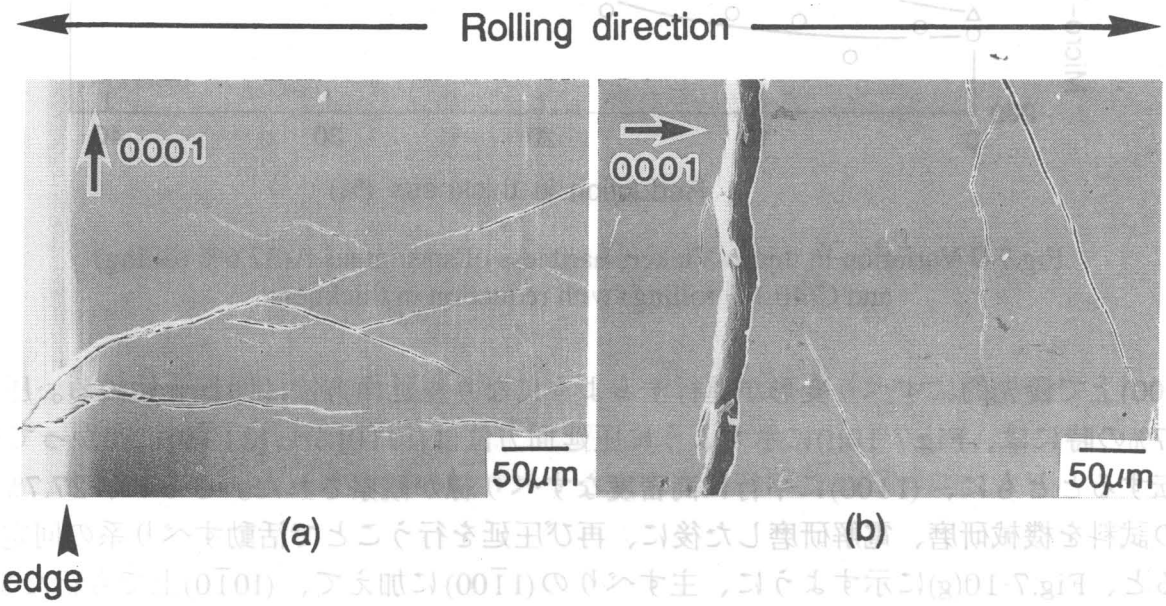


Fig.7-8 SEM images of cracks observed on the rolled surface. (a) specimen A, 37.6% rolling, (b) specimen B, 12.3% rolling.

Fig.7-9に試料A、Cの圧下率の増加にともなう硬度変化を示す。試料Aは初期にて1つの柱面すべり系が活動する方位であり、試料Cでは2つの柱面すべり系が同時に働く。また、圧延方向としてはB.R.値がいずれも1となる方位を選択している。二重すべりが起こる試料Cでは圧延初期段階から単調に硬化が進むのに比べ、単一すべり系が活動する試料Aでは、TiAl-PST結晶のϕ=45°の場合と同様に圧下率20%までほとんど硬化することなく、その後、急速に硬化を始めた。最終的にはいずれも圧下率40%まで圧延変形が可能であり、破断時の硬度は硬化過程によらず同程度の値を示した。

Fig.7-10に圧下率の増大にともなう圧延方向に平行な試料側面のすべり線の変化を示す。試料Aでは圧延の初期段階にて、$(1\bar{1}00)$柱面上での単一すべり系の発現が認められた。圧下率の増加とともにすべり線密度は増加し、均一となり、同時に圧延面方位は$[2\bar{1}\bar{1}0]$に向かって回転した。11%圧延後には、Fig.7-10(b)に示すように、$(10\bar{1}0)$に平行なすべり線も現れ、さらに圧下率が増加することで、主すべり系である$(1\bar{1}00)$に沿ったすべり線は圧延面の起伏にしたがい湾曲した(Fig.7-10(c))。

一方、試料Cでは、Fig.7-10(d)に示すように圧延初期には$(1\bar{1}00)$と$(01\bar{1}0)$の2つの柱面上で変形が進行した。圧縮応力下で2重すべりが同時に働く場合には、変形量の増加によらず圧延面方位は変化しないはずである。しかしながら、本研究では10%圧延後では、

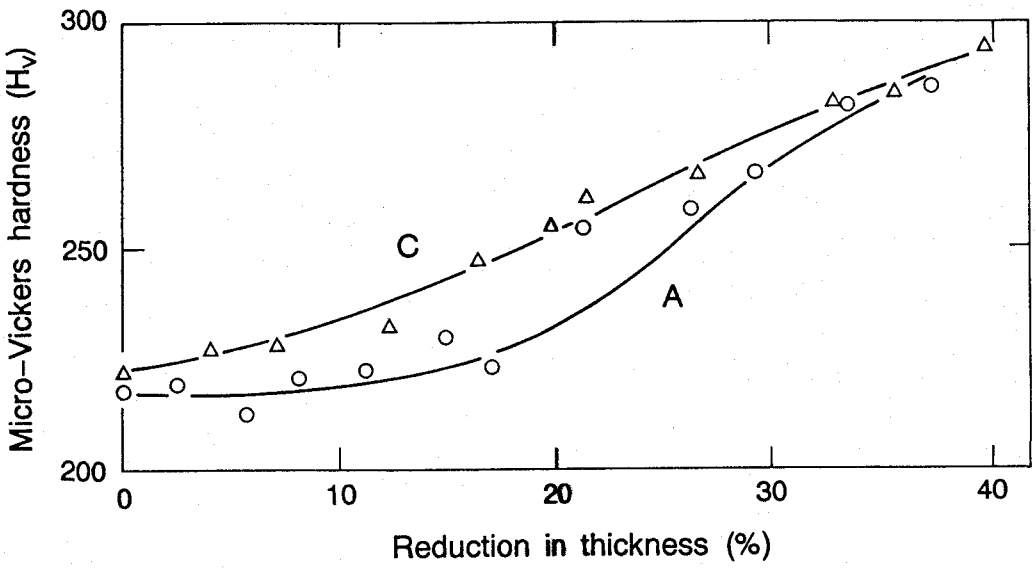


Fig.7-9 Variation in micro-Vickers hardness of specimens A(37.6% rolling) and C(40.1% rolling) with reduction in thickness.

$(1\bar{1}00)$上で優先的にすべり変形が進行するようになり圧延面方位は回転を始める。圧下率27.7%の時には、Fig.7-10(f)に示すように圧延面方位は$[10\bar{1}0]$から$[2\bar{1}\bar{1}0]$に向かって10°回転するとともに、$(1\bar{1}00)$に平行に高密度なすべり線が観察された。さらに、27.7%圧延後の試料を機械研磨、電解研磨した後に、再び圧延を行うことで活動すべり系の同定を試みると、Fig.7-10(g)に示すように、主すべりの$(1\bar{1}00)$に加えて、$(10\bar{1}0)$上でも新たな第3のすべり線が観察された。結晶回転ならびに活動すべり系については7-4-2項で詳細に考察する。

以上のように試料A、C間には圧延初期段階での硬化過程に大きな違いが認められた。この原因は活動する柱面すべり系の数の違いに起因し、試料内部での転位の運動、その反応形態が異なるものと考えられる。したがって、約4%圧延後の試料内部の転位組織について、圧延面に平行方向に薄膜を切り出し観察を行った。

Fig.7-11(b)～(d)に様々な回折ベクトル(**g**)を使って結像した試料Aの変形微細組織を示す。転位線は$\mathbf{g}=22\bar{4}0$、$20\bar{2}\bar{2}$で強いコントラストを示し、$\mathbf{g}=0002$、$2\bar{2}04$で消滅するため、そのバーガースベクトルはc成分を含まない$[11\bar{2}0]$タイプの転位であることが決定された。$\{1\bar{1}00\}<11\bar{2}0>$タイプの柱面すべり系以外の転位は観察されず、第四章で示した圧縮変形の場合と同様に冷間圧延の場合でも、錘面すべり系、底面すべり系に比べて柱面すべり系の活動は容易であった。転位線のうち[0001]に平行な長い部分は刃状転位であり、垂直な短い部分はらせん転位である。それ以外に、InuiらがTi_3Al単結晶を圧縮変形した際に報告した、らせん成分から10～30°傾いた転位も観察された[(5),(6)]。ただし、本研究では圧延時のひずみ速度が、$3\times10^{-1}s^{-1}$と圧縮変形時に比べて3桁速いため、らせん方向の深いパイアレスバレイにより転位運動が拘束され強い方向性を示していた。さらに、Fig.7-11(h)には、ウイークビーム法による転位像を示す。一部のらせん転位は4本の超格子部分転位により構成され、$(1\bar{1}00)$上で$1/6[11\bar{2}0]$超格子部分転位に分解した$1/3[11\bar{2}0]$超格子転位が2本で対をなしダイポールを形成していた。この超格子部分転位対は低いAPBエネルギーに起因し

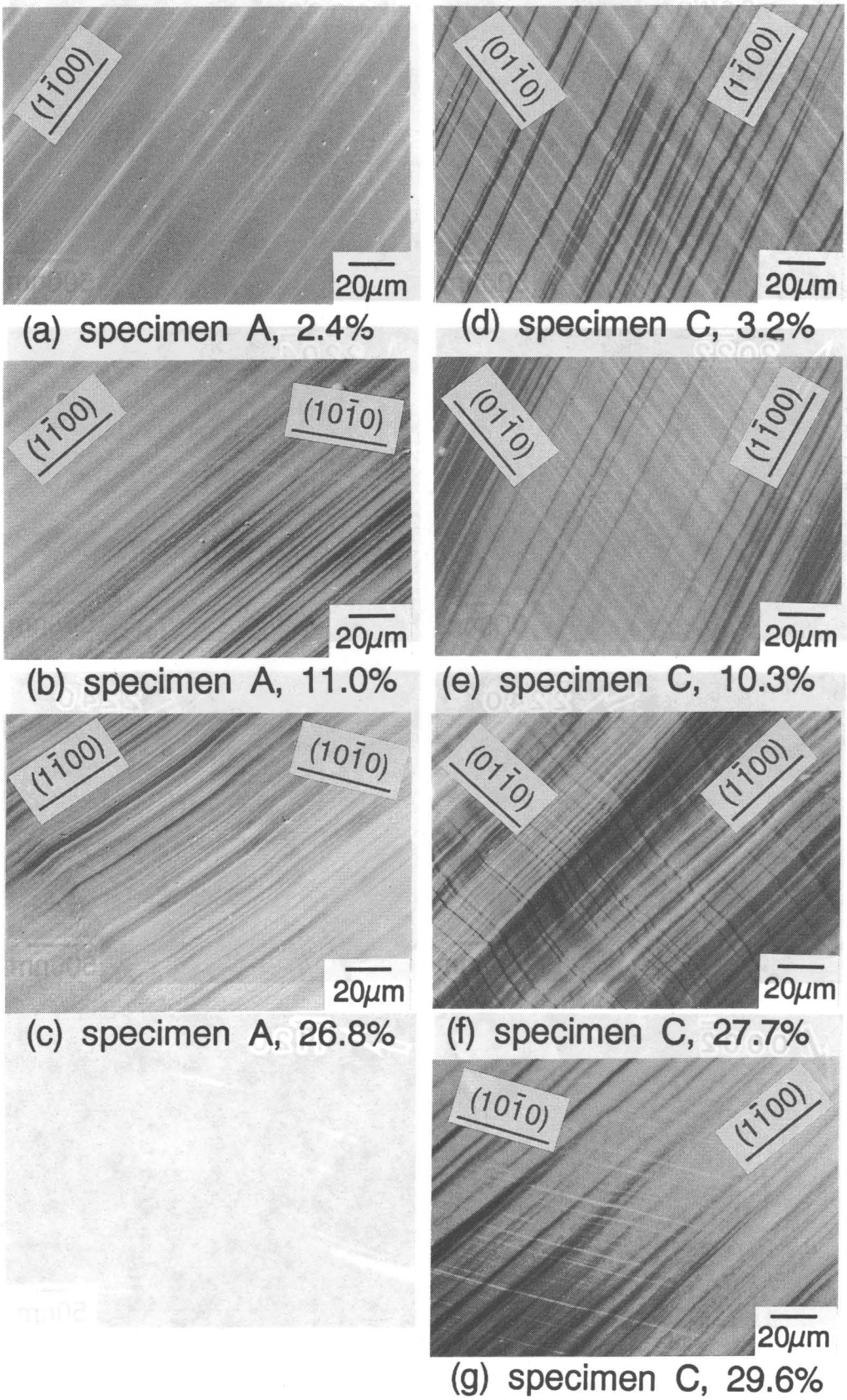


Fig.7-10 Slip traces of specimens A((a)～(c)) and C((d)～(g)) rolled to various reduction in thickness. (a) 2.4%, (b) 11.0%, (c) 26.8%, (d) 3.2%, (e) 10.3%, (f) 27.7%, (g) 29.6%.

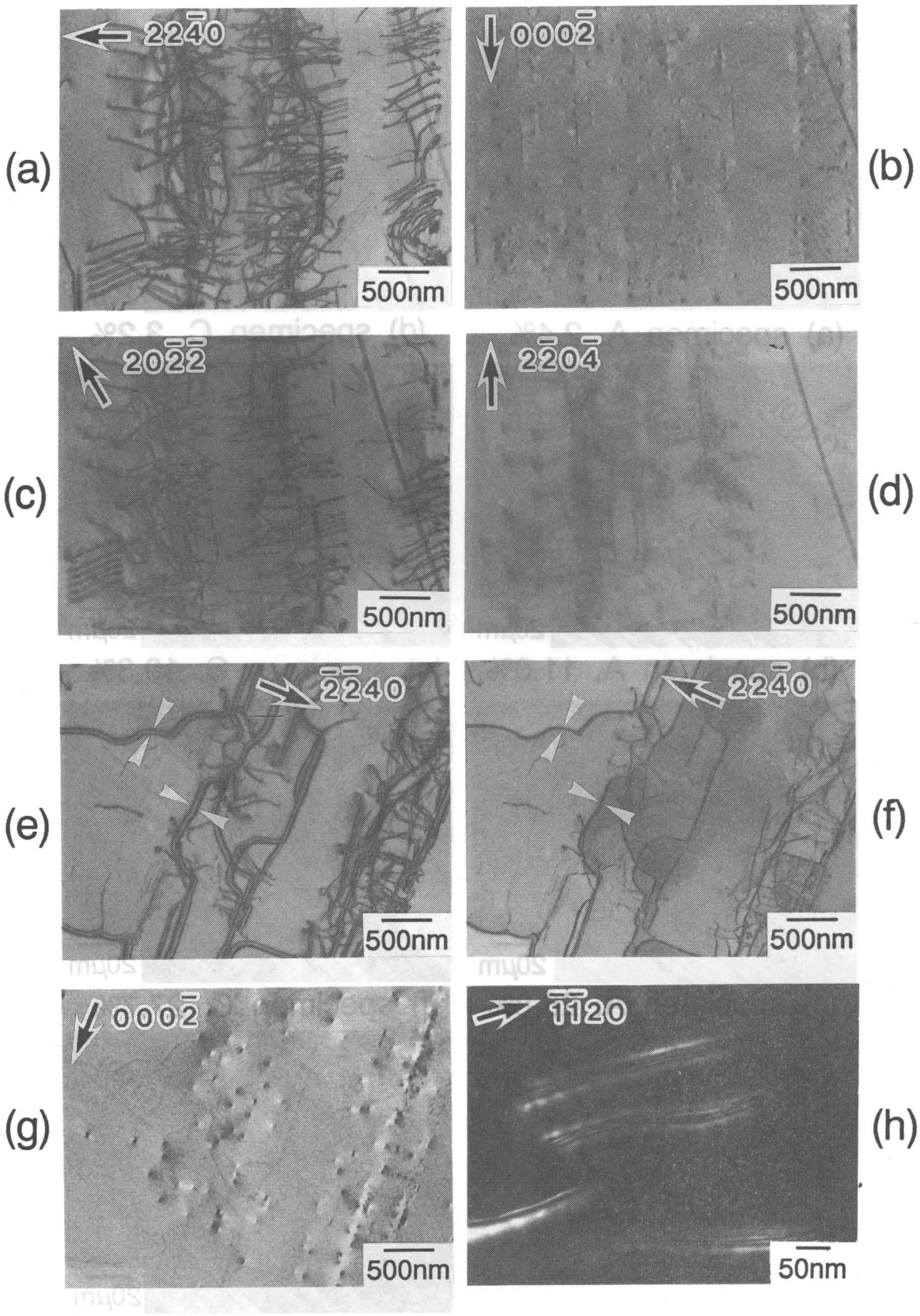


Fig.7-11 Electron micrographs of dislocations in specimens A with 4.8% rolling((a)～(d), (h)) and C with 3.7% rolling((e)～(g)). (a) Beam direction//$[1\bar{1}00]$, **g**=$22\bar{4}0$, (b) **B**//$[1\bar{1}00]$, **g**=$000\bar{2}$, (c) **B**//$[1\bar{1}01]$, **g**=$20\bar{2}\bar{2}$, (d) **B**//$[1\bar{1}01]$, **g**=$22\bar{4}0$, (e) **B**//$[1\bar{1}00]$, **g**=$\bar{2}\bar{2}40$, (f) **B**//$[1\bar{1}00]$, **g**=$22\bar{4}0$, (g) **B**//$[1\bar{1}00]$, **g**=$000\bar{2}$, (h) **B**//$[1\bar{1}00]$, **g**=$\bar{1}\bar{1}20$.

て大きく拡張しており、室温では交差すべりや上昇運動が困難であるため容易に対消滅できないものと考えられる。

Fig.7-11(e)～(g)に柱面すべり系が二重すべりとして活動する試料Cでの転位組織を示す。試料Aの場合と比較して白矢印で示すような刃状成分を持つ転位対が多数認められた。Fig.7-11(e)と(f)に示すように、異符号の励起ベクトル(**g**)を用いて結像することで転位対の間隔は大きく変化することから、この転位対は分解ではなく、異符号のバーガースベクトルを持つ転位の組み合わせによりダイポールを形成していることは明らかである。この刃状転位の形成は異なる柱面上を運動するらせん転位同士の切り合い、さらには不動化に起因し、このことが、試料Cでの圧延初期段階での急速な加工硬化の原因であるものと思われる。詳細については7-4-2項で考察する。

Fig.7-12にTi-33.0at.%Al組成の試料Cとともに同じ方位関係を持つ化学量論組成Ti-25.0at.%Alの試料Dでの圧延にともなう硬度変化を示す。Ti-25.0at.%AlはTi-33.0at.%Alに比べ、圧延初期より低い硬度値を示し、また圧延限界も改善された。この原因は化学量論組成から組成のずれとともに形成される構造欠陥に起因して、柱面転位でさえもその運動が阻害されていることを意味している。一方、構造欠陥が少ないDO_{19}構造のTi-25.0at.%Al単結晶中で柱面すべり系が優先的に活動するように加工条件を制御すれば、この材料は決して脆くなく、最大60%もの圧下率まで圧延加工が可能であった。

以上のように、Ti_3Al単結晶を圧延変形した場合、同じ柱面すべり系が活動する場合でも、その圧延限界や硬化過程といった圧延特性は、圧延方向、活動すべり系の数、Al濃度に強く依存するものの、最適条件の選択により良好な加工性が得られた。そこでさらに、その他のすべり系が活動する場合の圧延特性について検討した。

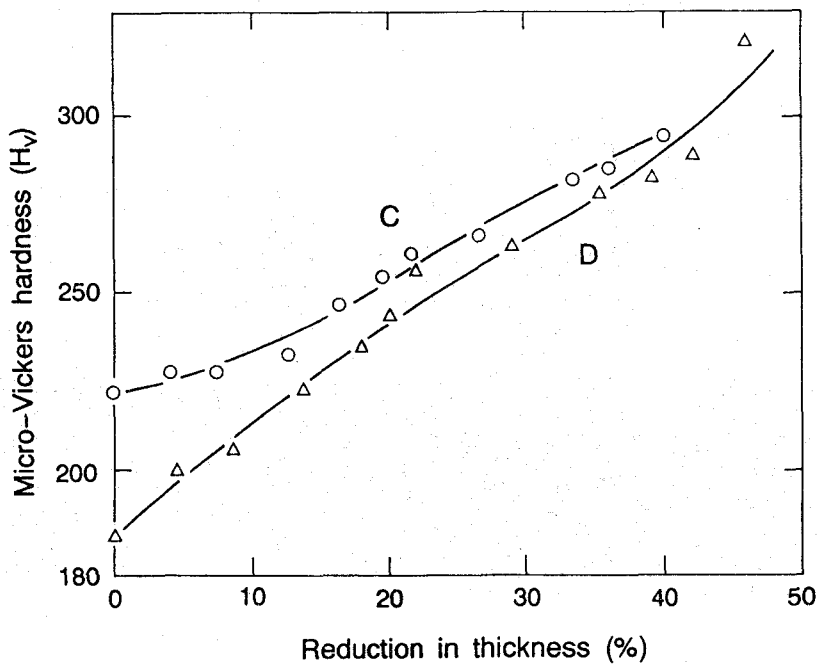


Fig.7-12 Variation of micro-Vickers hardness of Ti-33.0at.%Al (C) and Ti-25.0at.%Al (D) single crystals with reduction in thickness.

Fig.7-13に種々の圧延面方位を持つ試料D、E、F、Gの圧延にともなう硬度の変化を示した。ただし、試料は圧延方向がすべて$[\bar{1}2\bar{1}0]$となるようにTi-25.0at.%Al単結晶より作製された。圧延前の硬度はD、E、F、Gの順に高くなり、第四章で示した圧縮試験の場合と良い一致を示した。Fig.7-13より、試験片は加工硬化挙動の違いにより、試料D、Eと試料F、Gの2つのグループに大別される。試料D、Eは圧延とともに徐々に硬化し、圧延初期ではFig.7-14(a)、(b)にそれぞれ示すように2つの柱面すべり系によってその変形が担われた。さらに、圧延を続けると結晶が回転し、Fig.7-14(e)、(f)に示すように、片方の柱面

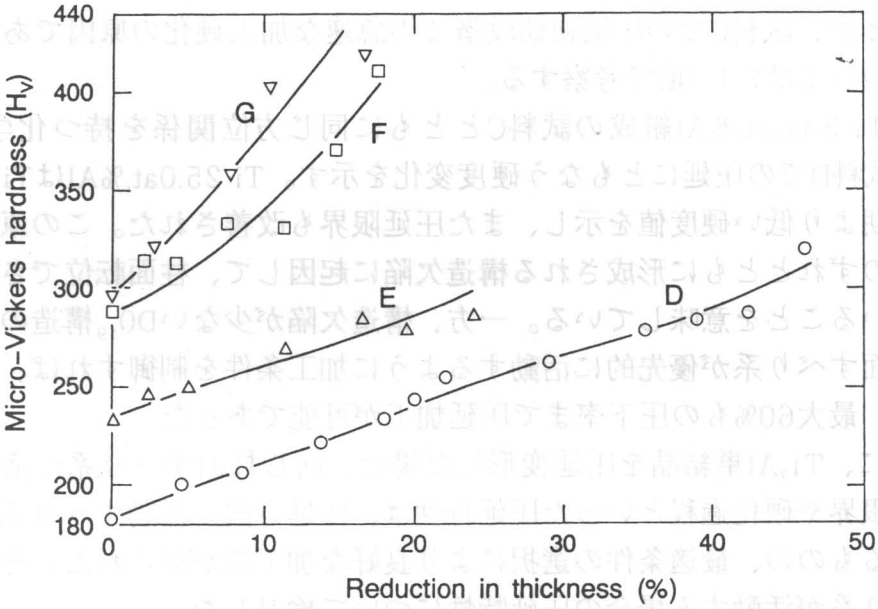


Fig.7-13 Deformability and work-hardening of Ti-25.0at.%Al single crystals with various rolling surface normal.

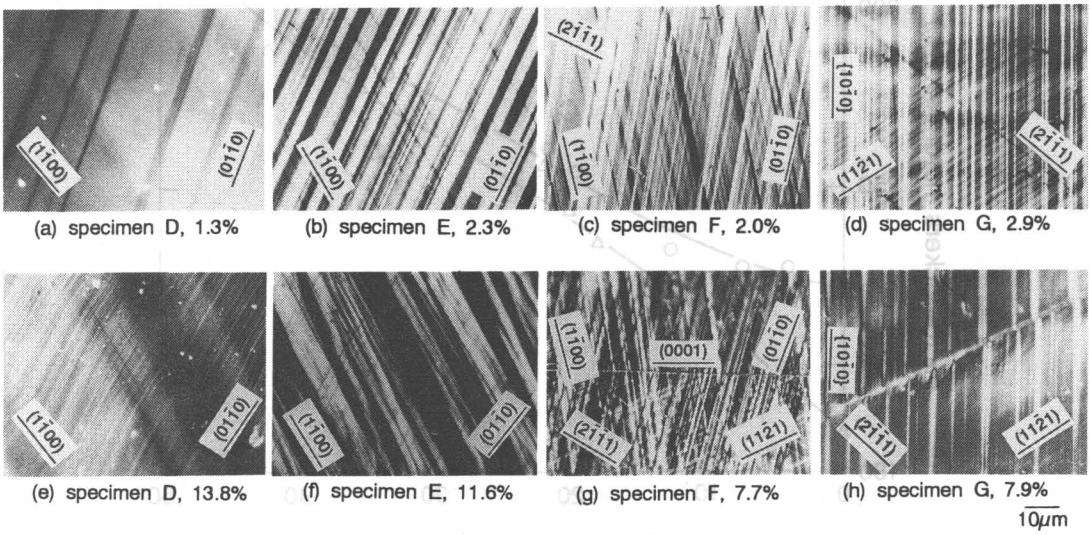


Fig.7-14 Slip markings of specimens D(a, e), E(b, f), F(c, g) and G(d, h) after cold rolling to various reduction in thickness. (a) 1.3%, (b) 2.3%, (c) 2.0%, (d) 2.9%, (e) 13.8%, (f) 11.6%, (g) 7.7%, (h) 7.9%.

すべり系が優先的に活動するようになる。そして、最終的には、B.R.値の低い試料Eが、柱面すべり系のみで理想的な変形が実現される試料Dよりも低ひずみ量で圧延限界に達した。

一方、試料F、Gからなるもう1つのグループは、圧延初期より大きな加工硬化を示し、圧下率20%以下にて破壊に到った。第四章で明らかにされたように圧縮時には試料Fでは$(0001)<2\bar{1}\bar{1}0>$底面すべり系が、試料Gでは$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錐面すべり系が活動する。しかしながら、圧延変形と圧縮変形の間では活動すべり系に大きな違いが認められた。試料Fでは、Fig.7-14(c)に示すように変形は$(1\bar{1}00)$と$(01\bar{1}0)$の柱面ならびに$\{11\bar{2}1\}$タイプの錐面上で進行し、圧縮時に見られる底面すべり系の活動は認められなかった。このことは、底面すべり系の活動が変形時のひずみ速度に強く依存することを示唆している。この結果とは対照的に、Ti_3Al単結晶の高速衝撃試験では底面すべり系の発現が認められている[7]。したがって、底面上での転位運動に対するひずみ速度依存性の寄与については、今後さらに検討していく必要がある。さらに圧延を行うと、柱面ならびに錐面上で堆積した転位の応力場により試料は大きく加工硬化し、底面すべり系がわずかに不均一なすべり帯として現れるようになった(Fig.7-14(g))。

一方、試料Gでは柱面すべり系のシュミット因子が0であるにも関わらず、柱面すべり系が$\{11\bar{2}1\}$上での錐面すべり系とともに活動していた。この原因は、ロール入口での荷重方位の[0001]からのずれに起因するものであり、そのずれをかみこみ角として計算した結果、8.1°であった。錐面すべり系としては6つの$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$すべり系が活動しているものと考えられるが、側面からは$(11\bar{2}1)$、$(\bar{1}\bar{1}21)$、$(\bar{2}111)$、$(2\bar{1}\bar{1}1)$タイプの錐面に平行なすべり線のみが観察され、他の2つのタイプについてはすべり方向が圧延方向と同一であることから明瞭なコントラストとしては観察されなかった(Fig.7-14(d))。また、この試料ではFig.7-14(h)に示すように、圧下率7.9%で既に底面ならびに底面から30°傾いた方向に沿って微小亀裂が形成されていた。しかしながら、その後の主亀裂への成長速度は非常に遅い。この原因は、試料F、Gでは主亀裂進展面が、底面または特定の錐面に限定されているため、その幾何学的方位関係よりその成長ならびに進展が困難であることを示している。したがって、圧延限界は活動すべり系に依存した微小亀裂の形成とともに、その後の進展過程ならびにその方位関係とも深く関わっていることが明らかになった。

7－3－3　圧延変形組織の熱処理、回復挙動

前項にて、塑性異方性の強いTi_3Alでさえも、結晶方位ならびにその変形モードを制御すれば、延性的な挙動を示し、かなりの圧延加工性が得られることを明らかにした。ただし、常温圧延による成形には自ずと限界があり、さらなる圧延限界の向上に対しては圧延・熱処理の組み合わせを検討する必要がある。そこで本項では、柱面すべり系により変形が担われ大きな塑性変形が可能であった試料Dでの、圧延後の熱処理にともなう組織の回復、再結晶過程について明らかにすることを目的とした。

Fig.7-15に37.7%圧延変形後の試料Dを500℃から1000℃の間で100℃間隔にて、1.2×10^3sづつ等時間焼鈍を行った際の硬度変化を示す。硬度は700℃近傍から急速に低下を始め、1000℃では圧延前の硬度にまで回復した。さらに、圧延試料の軟化過程を詳細

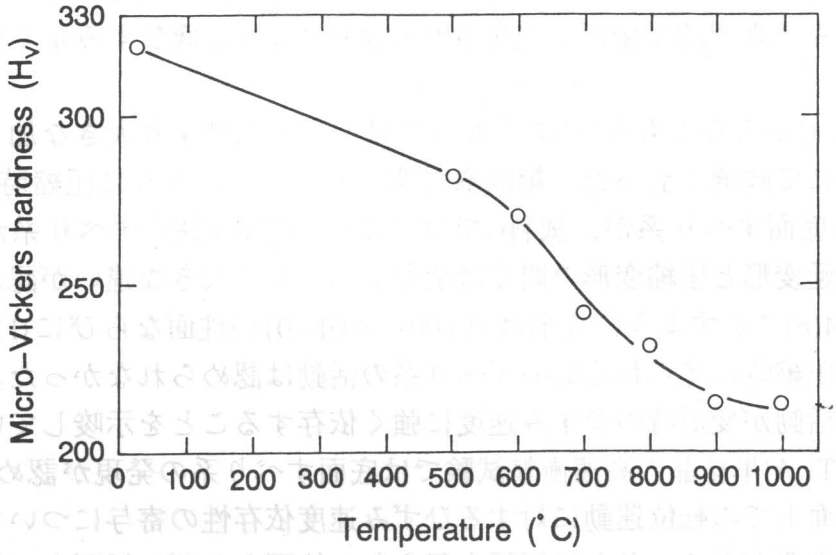


Fig 7-15 Change of micro-Vickers hardness of a specimen D (46.1% rolling) annealed for 1.2×10^3s at various temperatures after cold rolling.

に検討するため900℃にて種々の時間、等時間焼鈍を行った。ビッカース硬度は1×10^3s、1×10^4s、1×10^5s焼鈍により、圧延直後の330Hvから231Hv、208Hv、190Hvと急速に低

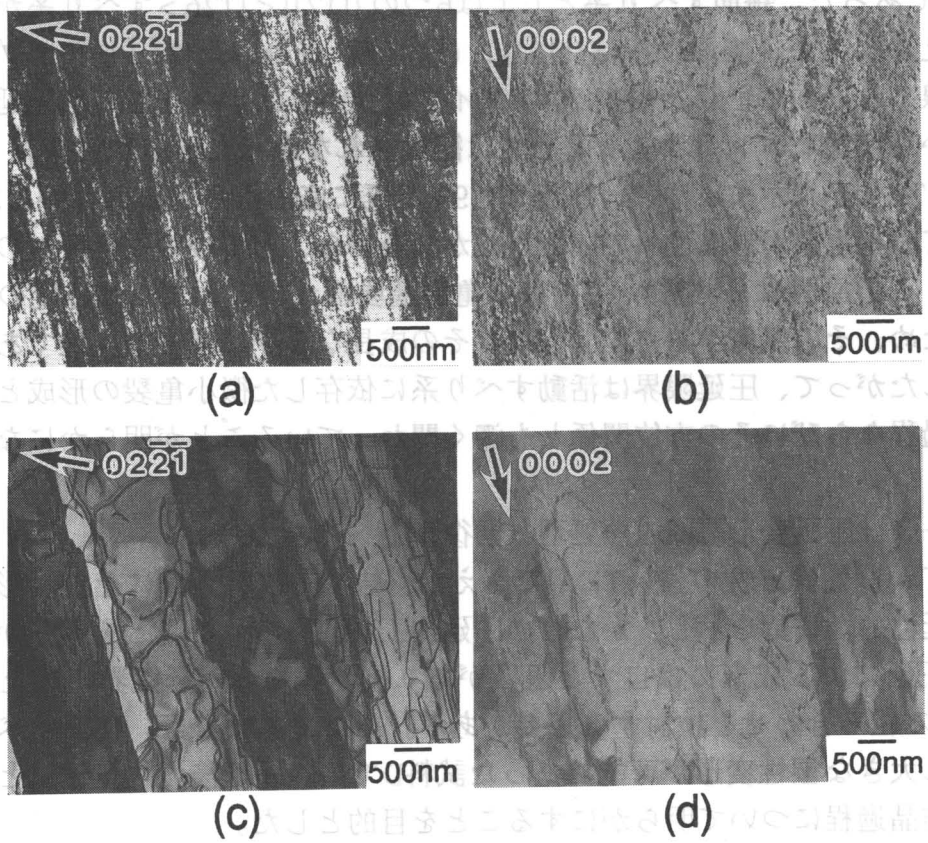


Fig.7-16 Electron micrographs of cold rolled (a, b) specimen D (37.1% rolling) and then annealed at 900℃ for 1×10^4s(c, d). (a) Beam direction//$2\bar{1}\bar{1}0$, **g**=$02\bar{2}\bar{1}$, (b) **B**//$2\bar{1}\bar{1}0$, **g**=0002, (c) **B**//$2\bar{1}\bar{1}0$, **g**=$02\bar{2}\bar{1}$, (d) **B**//$2\bar{1}\bar{1}0$, **g**=0002.

下した。この軟化の原因を調べるために、さらに焼鈍後の組織をTEMで観察した。

Fig.7-16に、焼鈍前ならびに900℃にて1x10^{4}s間焼鈍した際の微細組織を示す。圧延直後の試料では柱面上にて転位が高密度に集積し絡み合った状態で観察され、**g**= 0002でそのコントラストが消滅することから、バーガースベクトルはc成分を含まない1/3<1$\bar{2}$10]タイプであると同定された(Fig.7-16(a),(b))。このような、高密度な転位の集積にも関わらず焼鈍により再結晶は発現せず、{10$\bar{1}$0}柱面上で[0001]に沿って、転位の再配列と低傾角粒界の形成が観察された(Fig.7-16(c))。したがって、焼鈍による急速な硬度低下の原因は、ポリゴニゼーションによるものであることが判明した。この低傾角粒界は、**g**= 0002で消滅することから、焼鈍前と同様に1/3<1$\bar{2}$10]タイプのバーガースベクトルを持つ刃状転位により構成されていることを示している(Fig.7-16(d))。この刃状転位は{10$\bar{1}$0}上に垂直に整列しており、その平均間隔は約60nmであることから低傾角粒界を挟んでのc軸周りの結晶回転はおよそ0.5°と推算された。したがって、低傾角粒界は存在するものの、焼鈍後の試料はさらに圧延加工できる可能性がある。また、圧延面方位は37.7%圧延後には[10$\bar{1}$0]より[2$\bar{1}$$\bar{1}$0]へ22°回転していたが、焼鈍後のポリゴニゼーションによる変化は認められなかった。

§7－4　考察

7－4－1　TiAl-PST結晶の低温加工性について

7-3-1項では、異方性の強い層状組織を一方向に制御し、層界面に平行に変形が進行するような変形モードを選択することで、大きな圧延加工性が得られることを示した。その時、層状組織の微細化による変形の均一性が圧延限界の向上には有効であった。この圧延限界での圧下率を決定する要素としては変形の進行にともなう微小亀裂の形成とその後の主亀裂の伝播過程の2過程が特に重要である。TiAl-PST結晶の圧延変形時には、ϕ=45°では底面に平行にα_2相内もしくはα_2/γ界面での応力集中が、ϕ=0°ではα_2相の柱面すべり系の活動に起因するα_2/γ界面での応力集中が微小亀裂の形成サイトとなる。いずれも少量存在するα_2相の変形、破壊モードが重要であるものの、ϕ=45°ではϕ=0°に比べ主として変形が層界面に対し、平行に進行するため微小亀裂形成までにかなりの塑性変形が可能である。しかしながら、亀裂伝播に注目すると、ϕ=45°では層界面に平行に容易に亀裂が進展するのに比べ、ϕ=0°では層界面が亀裂伝播に対する有効な障害となるため、亀裂伝播速度はかなり遅い。したがって、微小亀裂が圧延初期にて発生するϕ=0°でさえも、主亀裂への発達が遅いため、20%近い圧延変形が可能であった。ただし、更なる圧延加工性の改善ために熱処理を行った場合であっても変形組織の回復は可能であるが、微小亀裂は取り除くことができない。したがって、圧延成形にはϕ=45°で見られるような層界面に平行な変形モードの活性化が適当であるものと考えられる。

TiAl-PST結晶をϕ=45°で圧延した後の熱処理再結晶挙動については、Ohらによって既に検討されている[(4)]。900℃ならびに1000℃の熱処理にともなう硬度変化は二段階からなり、最初に転位密度の減少が、次に変形双晶の消滅が起こる。さらに、再結晶挙動は変形量に強く依存し、圧下率20%以下では層状組織を保ちつつ硬度の回復が進むのに対し、圧下率40%以上では等軸γ粒からなる再結晶組織が形成されることを報告している。この

ことは、本研究にて低ひずみ領域ではほとんど硬化することなく層界面に平行方向に主として変形が進行するのに比べ、圧下率が15%を越えるあたりから硬度が急速に上昇を始め、層界面を交差するγ相の{111}での塑性変形が始まることとも良い一致を示した。したがって、TiAl-PST結晶からの薄板成形は圧下率20%以内の塑性変形と最適な熱処理条件の選択により実現できるものと考えられる。

7－4－2　Ti_3Al単結晶での圧下率の増加にともなう結晶回転について

DO_{19}型構造に起因する強い結晶方位依存性によりこれまで脆いと考えられていたTi_3Alでさえも単結晶にすることで結晶方位を制御し、さらに柱面すべり系を活性化することで圧縮、引張加工のみならず、さらに厳しい条件下での圧延加工が可能となった。試料A、Cにおいても優れた加工性と同程度の圧延限界を示した。しかしながら、圧延にともなう結晶回転ならびに活動すべり系の数に対応し、両試料の加工硬化は全く異なる傾向を示した。Fig.7-17(a)には圧下率の増加にともなう圧延面方位の回転角度の変化を、Fig.7-17(b)には各柱面すべり系のシュミット因子の変化を示した。ただし、TypeⅠ、Ⅱ、Ⅲはそれぞれ$(1\bar{1}00)[11\bar{2}0]$、$(10\bar{1}0)[\bar{1}2\bar{1}0]$、$(01\bar{1}0)[2\bar{1}\bar{1}0]$タイプの柱面すべり系に対応する。試料Aでは圧延にともなって圧縮面方位がTypeⅠのすべり系の活動により[0001]晶帯に沿って、$[2\bar{1}\bar{1}0]$に向かって結晶回転し、理想的には圧下率29.3%で$[2\bar{1}\bar{1}0]$に到達する。同時にTypeⅠのシュミット因子は低下し、代わってTypeⅡのそれが増加する。圧下率29.3%では両すべり系のシュミット因子は0.433で一致し、二重すべりの活動が期待される。本研究では圧下率11%で既にTypeⅡのすべり系の発現が認められるが、この原因はTypeⅠ上での転位の堆積ならびにその反力によるものである。その結果、実際の結晶回転は計算で予想されたものよりも多少遅くなっている。

試料Cでは、試料AとはTypeⅠとTypeⅢの2つの柱面すべり系の活動が認められた。二重すべりが発現する場合、理想的には結晶回転は起こらない。しかし実際には、圧下率の増加にともない10%圧延後より、2つの柱面すべり系のうちのTypeⅠが優先的に活動することで結晶回転が始まる。圧下率の増加とともに圧延面方位は[0001]晶帯に沿って$[10\bar{1}0]$から$[2\bar{1}\bar{1}0]$へ回転し、TypeⅠのシュミット因子は増加し、TypeⅢのシュミット因子は減少する。さらに圧延が進行するとFig.7-10(g)に示したようにTypeⅡのすべり系のシュミット因子が増大し、圧下率30%付近よりすべり線が観察されるようになった。このように、試料Cにおけるすべり挙動は計算されたシュミット因子の変化と非常に良い一致を示した。ただし、結晶回転ならびにそれにともなうシュミット因子の変化を厳密に計算するためには活動するすべり系での加工硬化の影響を考慮しなければならない。

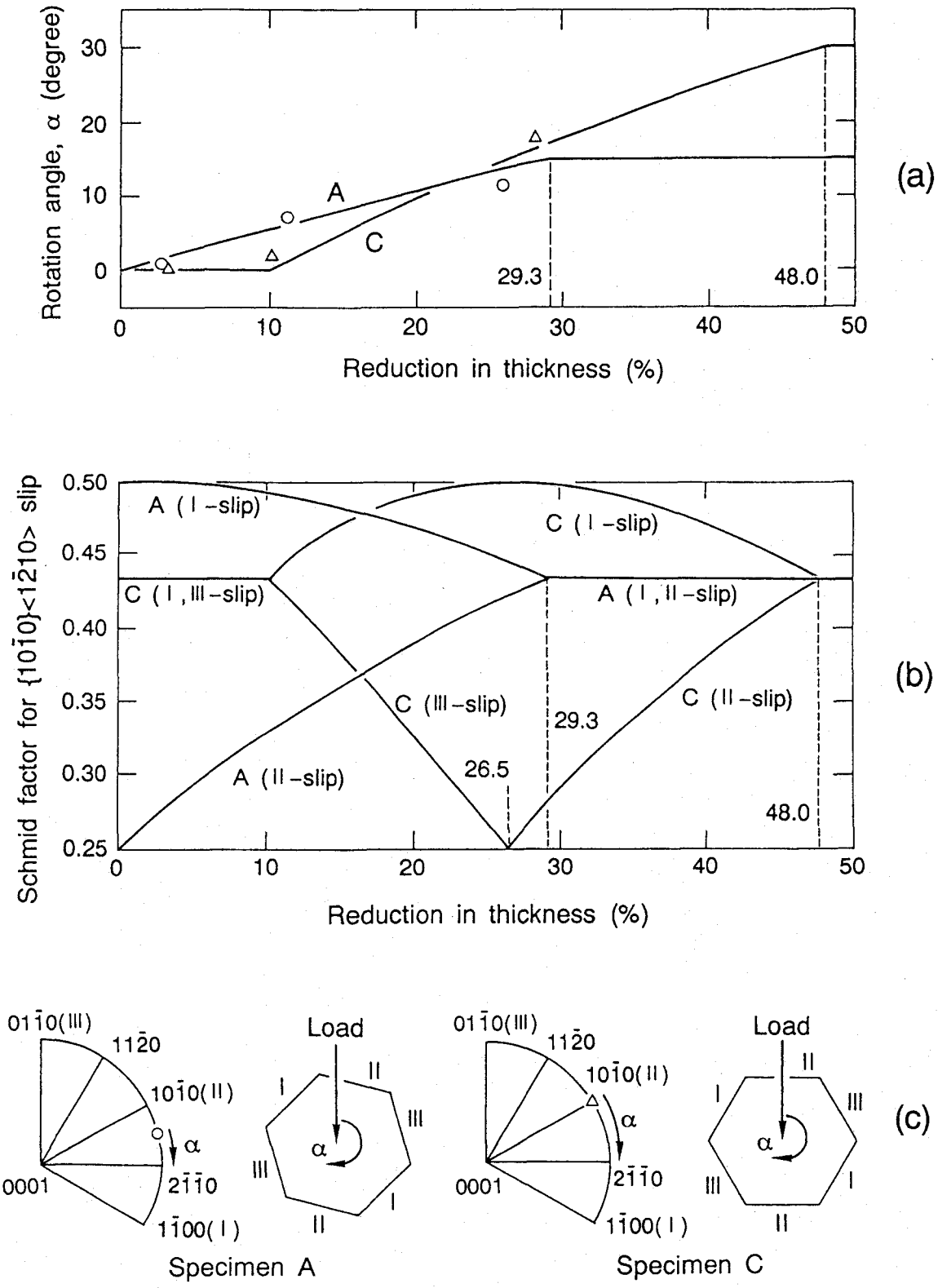


Fig.7-17 Variation in the calculated rotation angle(α) of the rolled surface (a) and in the Schmid factors for the prism slips (b) during rolling. The marks (△ and ○) show the experimental data. Schematic drawings of rotation angle and slip planes are given in (c).

7－4－3　せん断ひずみによる圧延加工性の評価について

前項で示したように、試料AとCにおける結晶回転は計算によるシュミット因子の変化と良い対応を示した。そこで本項では結晶回転を考慮して、試料A、C間での加工硬化の著しい違いの原因について考察する。

Fig.7-9では、試料A、Cでの硬化過程の違いを圧下率の関数として表した。しかしながら、本研究のように結晶方位ならびに活動すべり系が制御された単結晶の変形では主要な変形モードに注目し、そのすべり面上でのせん断ひずみの関数として加工硬化を評価していく必要がある。

Fig.7-18に示すような結晶回転を仮定した場合、圧下率(t)とせん断ひずみ(γ)は次式で表される。

$$t = \frac{l_0 - l}{l_0} = \frac{\cos K_o - \cos K}{\cos K_o} \qquad (7-1)$$

$$\gamma = \frac{1}{\cos R_0}\left\{\left(\frac{\cos^2 K_0}{\cos^2 K} - \sin^2 K_0\right)^{\frac{1}{2}} - \cos K_0\right\} \qquad (7-2)$$

ここで、lは試料厚さを、Kは圧延面方位とすべり面の法線方向とのなす角度を、Rは圧延面方位とすべり方向とのなす角度を示す。ただし、添字の0は圧延前の状態を表している。

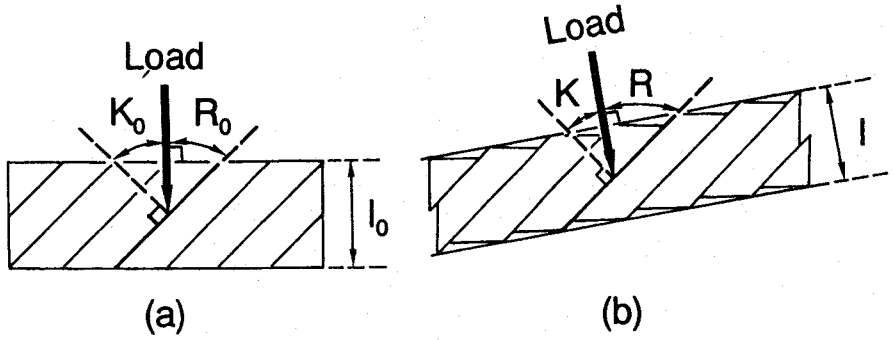


Fig-7-18 Schematic drawings of rotation of slip planes. (a) before rolling, (b) after rolling.

Fig.7-19に、(7-1)、(7-2)式を用いて計算された主要な変形モードであるType Ⅰでのせん断ひずみに対する硬度変化を示す。ただし、圧延初期にて二重すべりが発現するC試料では、Type ⅠとType Ⅲのすべりが交互に発生することを考慮してせん断ひずみ(γ)は計算された。試料Cでの急速な硬化の原因は、Type Ⅰ、Ⅲの柱面上で活動するらせん転位の切り合いによるものである。$\{10\bar{1}0\}$ 上での $1/3<1\bar{2}10]$ 転位は広いAPBを挟んで2つの $1/6<1\bar{2}10]$超格子部分転位に分解している。このような転位が、異なる2つの柱面上で次々に出会い切り合うことで、スーパージョグを形成する。このジョグの部分は室温では上昇運動できず、らせん転位の運動障害として働くため、Fig.7-11(c)と(f)に既に示したような、刃状双極子を形成する。したがって、試料Cでの圧延初期の著しい硬化の原因は異なる柱面上でのらせん転位同士の切り合いによるものである。さらに、らせん転位の切り合いにより形成された刃状転位はらせん転位と相互に作用することでさらなる硬化の原因になる

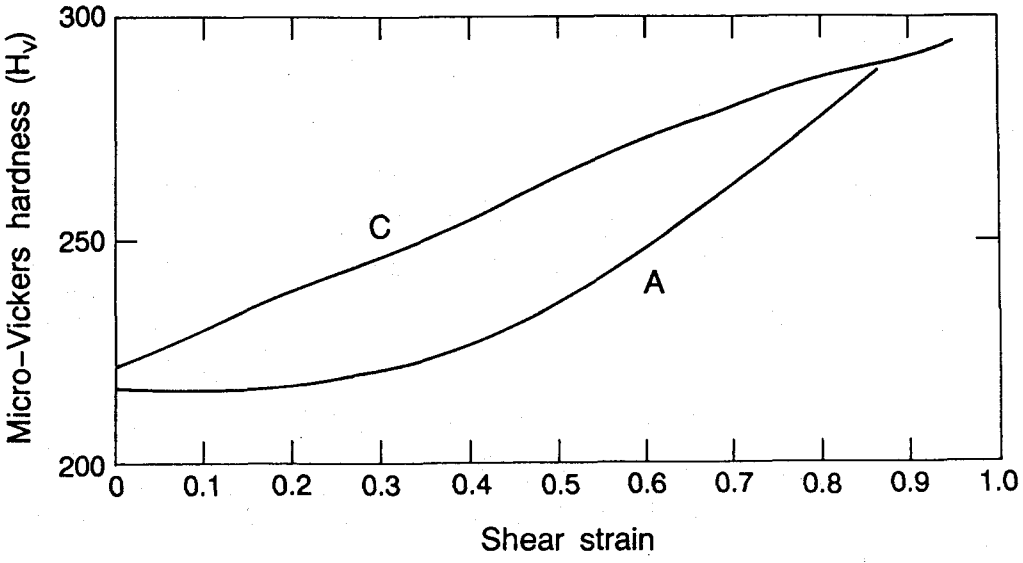


Fig.7-19 Variation in micro-Vickers hardness of specimens A and C with shear strain for Type Ⅰ slip.

ものと考えられる。

試料A、Cでは硬化過程は異なるが、破断時の硬度ならびにせん断ひずみは一致している。このことは、Type Ⅰの柱面すべり系が圧延挙動を支配していることを示すとともに、圧延限界はせん断ひずみならびに破壊時の硬度により規定されることが明らかになった。

7－4－4　Ti_3Al単結晶における加工、熱処理による圧延特性の改善について

Ti_3Al単結晶を薄板へと加工するには圧延と熱処理との適度な組み合わせを模索する必要がある。7-3-3項では圧延後の熱処理による微細組織変化について調べた結果、再結晶は認められずポリゴニゼーションにより転位の消滅や再配列が行われることを明らかにした。ポリゴニゼーションでは堆積転位は蓄積エネルギーを低減するために、すべり面上で移動するだけではなく上昇運動することで、すべり面に垂直方向に刃状転位が配列したエネルギーの低い亜粒界を形成する。近年、CourtらによりTi_3Alでの柱面転位の上昇運動が、650℃で観察されていることは、本研究にて700℃より硬度の急速な低下が始まったっこととも良い一致を示した[(8),(9)]。

ポリゴニゼーションは変形微細下部組織と焼鈍温度に強く依存することが知られている[(10)~(12)]。例えば、亜鉛の場合には主すべり系の底面すべりに加えて変形双晶が活動する場合、ポリゴニゼーションは変形双晶により妨げられる[(10)]。さらに、多結晶材料の変形では種々のすべり系の活動により導入された高密度転位群が焼鈍時の再結晶核として働くため、ポリゴン化にとっては不利となる。

一方、Ti_3Al単結晶における圧延後の試料Aでは十分な蓄積エネルギーを有する高密度な転位の堆積が認められたが、そのほとんどは、$\{10\bar{1}0\}$上での$\langle a\rangle$タイプの転位であった。そのため再結晶ではなくポリゴン化が柱面上のらせん転位を対消滅させ、刃状転位は[0001]に平行な安定位置に再配列し、柱面上に垂直で直線的な亜粒界を形成した。この亜

粒界の形態は、熱処理条件に強く依存することが知られており[11),(12)]、本研究では37.7%圧延後、900℃、1x10^{4}s焼鈍した場合に、ポリゴン角が0.5°の亜粒界を境界に転位密度が非常に低い状態が実現された。この場合、再結晶後に結晶方位差の大きい粒界が形成されないため、このような異方性の強い材料の加工に必要な変形モードの制御が熱処理前と同様に維持することができ、さらなる圧延加工の可能性が広がる。そこで、本研究ではTi_3Al薄板の形成の可能性を探るために、試料Dを圧延限界の約半分である27.0%まで変形した後、900℃、10^{4}s焼鈍し、再び47.0%圧延を行い、その過程での硬度変化について調べた。圧延後の熱処理により、ビッカース硬度は270Hvから200Hvに低下し、その後の圧延により圧下率47.0%で硬度は250Hvまで徐々に増大した。この値は熱処理を行わない場合よりもかなり低く、20%圧延後の硬度に匹敵する。したがって、Ti_3Alでは塑性異方性を利用した変形モードの選択と熱処理により金属間化合物といえども十分な変形加工が可能である。

§7－5　結言

本章では、TiAl-PST結晶とTi_3Al単結晶を用いて、塑性異方性を利用した圧延成形ならびに熱処理を組み合わせた低温加工性の改善を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

（1）TiAl-PST結晶をϕ=45°で圧延した場合、40%以上もの塑性変形が可能であり、組織の微細化は圧延加工性改善にとって有効であった。一方、ϕ=0°では圧延初期にてα_2相を起点とする微小亀裂が発生した。しかしながら、その進展は層界面に妨げられるため遅く、破壊までに20%以上もの圧延加工が可能であった。

（2）TiAl-PST結晶での圧下率の増加にともなう硬度の変化は、ϕ=0°と45°にて著しい相違が認められた。ϕ=45°の場合、圧延初期では層界面に平行に変形が進行し、転位は結晶から容易に抜け出るためほとんど硬化しないが、ϕ=0°では層界面を横切る方向での変形モードが支配的であるため大きな加工硬化を示した。さらにϕ=45°では圧下率が15%を越える付近から急速に硬化を始めるが、このことは層界面を横切る方向のγ相の{111}上で新たなすべりが活動するためである。

（3）Ti_3Al単結晶の圧延変形挙動は、圧延面方位、圧延方向によって規定されるB.R.値、Al濃度、活動すべり系の種類ならびにその数に強く依存した。とりわけ化学量論組成を有しB.R.値が1となる試料Dでは柱面すべり系が活動する場合、最大60%もの圧延加工が可能であった。また、主亀裂は底面もしくは底面より約30°傾いた錘面にて進展するため、この幾何学的方位関係は圧延限界を決定する重要な因子となる。

（4）同じ柱面すべり系が活動する場合でも、単一すべり（試料A)と二重すべり（試料C)が起こる場合で加工硬化挙動は大きく異なっていた。単一すべりでは圧下率15%までほとんど硬化を示さないのに比べ、二重すべりでは初期より単調に硬度は増大した。後者での硬化の原因はらせん転位同士の切り合いにより、不動化したスーパージョグが形成された

ためである。また両者の圧延限界はせん断ひずみを計算することで説明できた。

（5）試料A、Cにおける3つの柱面すべり系の活動は結晶の回転ならびに各シュミット因子の変化で説明することができた。ただし、初期から柱面上の二重すべりにより変形が進行する試料Cでは、10%圧延した後、片方のすべり系の活動が支配的となった。

（6）37.7%圧延後の試料Aでは十分な蓄積エネルギーを持つ柱面転位の堆積が認められた。しかしながら、500～1000℃の焼鈍では再結晶は認められず、焼鈍前の結晶方位が維持されるとともに、ポリゴニゼーションによって転位の消滅ならびに再配列による軟化が起こった。900℃、$1x10^4$s焼鈍した場合には、ポリゴン角が0.5°の低傾角粒界を挟んで転位密度の低い状態が実現された。したがって、Ti_3Al単結晶では変形モードと適当な熱処理条件の選択により薄板成形が可能である。

◇　参考文献

(1) 中川幸也、「超耐熱合金（鋳造）」、新素材／新金属と最新製造・加工技術、田中良平監修、総合技術出版、(1988) 89.

(2) S. R. Nishitani, M. H. Oh, A. Nakamura, T. Fujiwara and M. Yamaguchi: J. Mater. Res., 40 (1990) 484.

(3) M. Yamaguchi: ISIJ Inter., 31 (1991) 1127.

(4) M. H. Oh, H. Inui, A. Nakamura and M. Yamaguchi: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 167.

(5) H. Inui, Y. Toda and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 67 (1993) 1315.

(6) H. Inui, Y. Toda, Y. Shirai and M. Yamaguchi: Philo. Mag. A, 69 (1994) 1161.

(7) M. Ikebuchi, H. Inui, Y. Shirai, S. Fujita and T. Nishisako: Mater. Sci. Eng., A192/193 (1995) 289.

(8) S. A. Court, J. P. A. Lofuander, M. H. Loretto and H. L. Fraser: Philo. Mag. A, 59 (1989) 379.

(9) S. A. Court, J. P. A. Lofuander, M. H. Loretto and H. L. Fraser: Philo. Mag. A, 61 (1990) 109.

(10) R. W. Cahn: J. Inst. Metals, 76 (1949) 121.

(11) J. J. Gilman: Acta Metall. Mater., 3 (1955) 277.

(12) C. E. Feltner and D. J. Laughunn: Acta Metall. Mater., 10 (1962) 685.

第八章　TiAl-PST結晶およびTi_3Al単結晶の破壊挙動とその異方性

§８－１　緒言

材料の延性は塑性変形に基づく微小亀裂の形成とその後の主亀裂への進展、さらには伝播により決定される。本論文では前章までに転位や変形双晶の活動により微小亀裂が形成されるまでの過程に注目し、Ti-Al系金属間化合物の変形挙動を明らかにした。その結果、TiAl-PST結晶での亀裂の発生は結晶の変形モードに強く依存するとともに、α_2/γ界面での応力集中に起因するものであった。さらにその伝播は層状組織の異方性とともに少量分布しているα_2相の塑性異方性と深く関わっていた。

一方、材料の破壊挙動は微細組織に対して敏感であることが知られている。Ti-Al系金属間化合物も例外ではなく、とりわけTi-richTiAlでは、鋳造後の熱処理による組織変化に対応して破壊挙動が全く異なる[(1)~(6)]。Kimらは鋳造状態の層状組織($\alpha_2+\gamma$)では、複雑な粒界構造ならびに層界面の存在により高い破壊靭性値を示すのに比べ、引張伸びの改善されたduplex組織(γ単相等軸粒とラメラー粒の2相混合粒組織)では、破壊靭性値が劣化することを報告している[(2),(3)]。

さらにMitaoらは優先成長方位を持つ層状組織からなる試料を用いて、その破壊挙動が層状組織構造に対して異方性を示すことを明らかにした[(7),(8)]。

本章では異なる組織を持つTiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶を用いて、その異方性に注目しつつ静的破壊試験を行うことで、微小亀裂の発生サイトさらには主亀裂伝播過程を明らかにするとともに破壊靭性向上の観点から望ましい組織形態ならびに破壊モードについて模索する。

§８－２　実験方法

Ti-49.1at.%Al、Ti-50.8at.%Al組成のTiAl-PST結晶と化学量論組成のTi_3Al単結晶をFZ法により結晶成長速度2.5mm/hで作製した。Ti_3Al単結晶は第四章で示した方法で均質化ならびに規則化処理を行った。放電加工機にて、厚さ約3mmの微小C-T(Compact Tension)試験片をASTM E-399規格に基づいて作製した[(9)~(11)]。ただし、開口変位を測定するために、試料にはクリップゲージ挿入用の1対のフックを取り付けた(Fig.8-1)。

TiAl-PST結晶では、亀裂進展面と層界面との結晶学的方位関係が異なるType A、Type B、Type Cの3種類の試験片を作製した。それぞれの試験片におけるγドメインならびにα_2相の結晶学的方位関係をFig.8-2に示す。Type Aは亀裂進展面が層界面に対し平行であるのに比べ、Type B、Type Cでは垂直である。また、Type Bの亀裂先端部はα_2相とγ相を同時に横切るのに比べ、Type Cでは両相を交互に横切り進展する。

一方、Ti_3Al単結晶では容易に主亀裂が進展する結晶面を同定するために、c軸と荷重軸とのなす角度(ϕ)が0°、30°、90°となるようなそれぞれType D、Type E1とType E2、Type F1とType F2の合計5種類の試験片を作製した。これら試験片の結晶学的方位関係をFig.8-3に示す。なお、簡単のため各方位は[0001]－[$2\bar{1}\bar{1}0$]－[$10\bar{1}0$]標準三角形内にプロットしてある。Type Dでは荷重軸方位がc軸に平行であり、主亀裂は(0001)上で[$2\bar{1}\bar{1}0$]に向

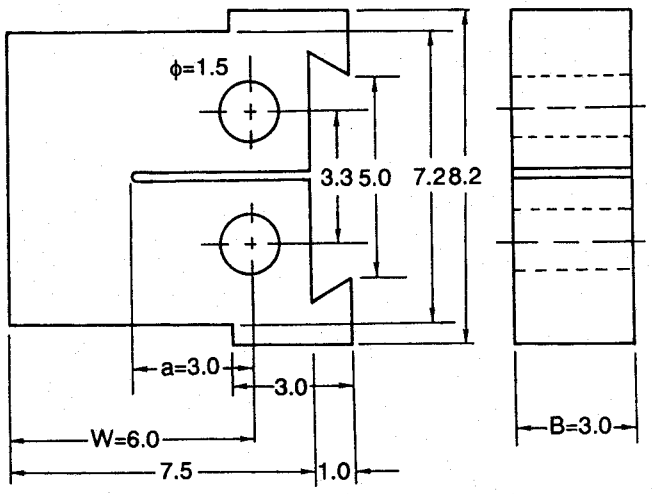


Fig.8-1 Configuration and dimension of microcompact tension specimen used for fracture test.

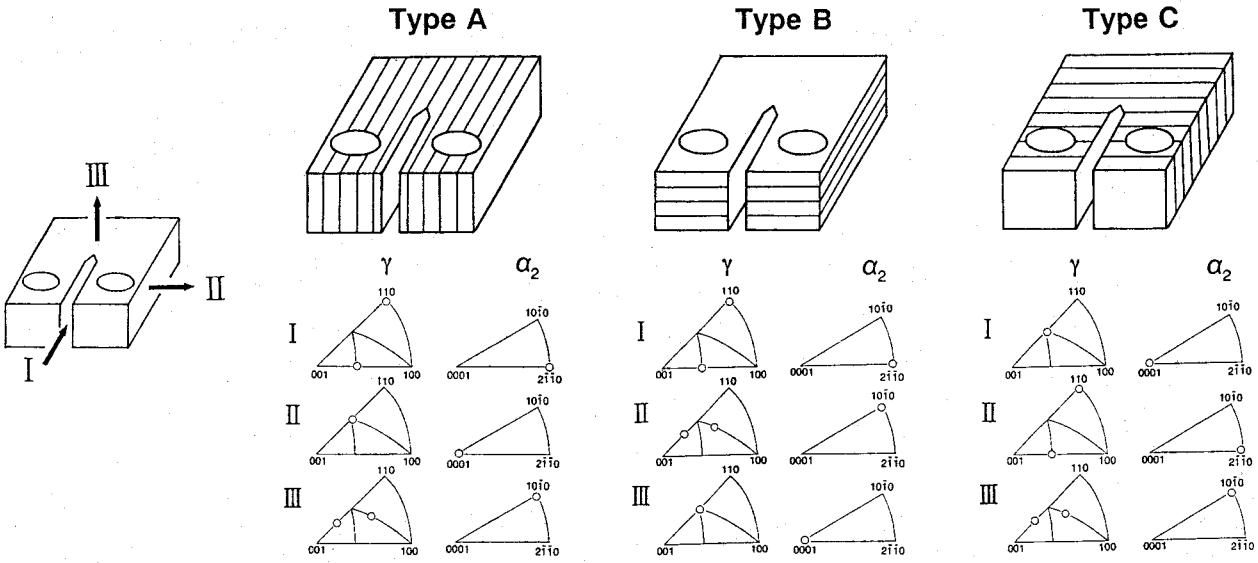


Fig.8-2 Schematic diagrams of microcompact tension specimens (Types A, B and C) with different notched planes and the normal directions of γ and α_2 phases on Ⅰ, Ⅱ and Ⅲ specimen surfaces.

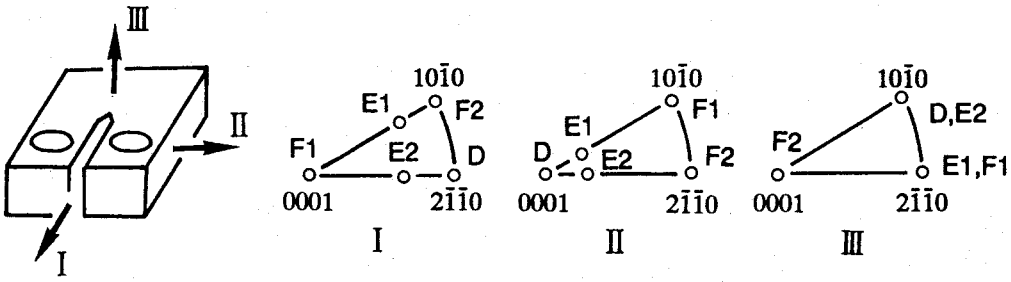


Fig.8-3 Stereographic projection of the notched direction and the surface normal of C-T specimens D, E1, E2, F1 and F2.

かって進展する。さらに、Type E1とType E2では主亀裂は (0001)からそれぞれ$(10\bar{1}0)$または$(2\bar{1}\bar{1}0)$へ30°傾いた錘面が最大垂直応力面である。また、Type F1とType F2では荷重軸はいずれもc軸と垂直方向であるが、主亀裂進展面と主亀裂進展方位がそれぞれ$(10\bar{1}0)$、[0001]ならびに$(2\bar{1}\bar{1}0)$、$[01\bar{1}0]$である。また、全ての試験片には放電加工機により0.3mmのノッチを導入した。

さらに、試験片は機械研磨の後、第二章から第四章までと同様の方法にて電解研磨を行った。破壊試験は、室温大気中にて、クロスヘッドスピード0.5mm/minにて、Instron型引張試験機(SHIMADZU AG-5000C)を用いて行った。同時に試験片の上下に、2つのAEセンサーを取り付けることで、破壊にともない発生するAE(Acoustic Emission)波の数、エネルギーを測定した。開口変位はクリップゲージ(SHIMADZU TCK-302-05)を試験片のフックに挿入することで計測した。また、破壊後の破断面は光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡にて観察し、相の同定にはSEM-ECP法を用いた。

§8－3　実験結果

8－3－1　TiAl-PST結晶の破壊挙動とα_2相の役割

Fig.8-4に、Ti-49.1at.%Al-PST結晶ならびにTi-50.8at.%Al-PST結晶より作製したType A、Type B試料を、室温大気中にて破壊試験した場合の、荷重－変位(L-D)曲線を示す。第二章で明らかにしたように、Ti-49.1at.%Al-PST結晶、Ti-50.8at.%Al-PST結晶はそれぞれ異なる微細組織を持ち、例えば平均層間隔、平均α_2相間隔、平均γドメイン径、α_2相の体積率の順に、それぞれ0.75μm、16μm、23μm、8%と1.13μm、36μm、64μm、2%となる。

両組成とも、Type Aでは荷重は変位の増加とともに直線的に増大した後、突然低応力、微小変位にて破壊した。類似した破壊挙動はセラミックスのような主亀裂発生がその変形を支配する脆性的な材料にしばしば認められる。破壊靭性の指標となるK_Q値は、Ti-49.1at.%AlとTi-50.8at.%Alでそれぞれ14.0 MPa$\sqrt{m}$と8.8 MPa$\sqrt{m}$と計算された。この場合、ASTMで規定された平面ひずみ条件ならびに小規模降伏条件は満足された[(9)~(11)]。また、Ti-49.1at.%AlにてTi-50.8at.%Alよりも高いK_Q値を示したことは、破壊靭性向上にとって層状組織の微細化が有効であることを示している。

一方、Type BではType Aとは対照的に、荷重は変位の増加にともなって直線的に増大した後、その直線から離れ、高負荷応力にて破壊に至った。その際のK_Q値は、Ti-49.1at.%Alにて71.4 MPa$\sqrt{m}$、Ti-50.8at.%Alにて61.2 MPa$\sqrt{m}$の高い値を示した。ただし、P_Q値はASTM規格に従い、L-D曲線上の5%オフセット線を引くことで算出した[(9)]。このType BでのK_Q値は、Type Aのそれの約5倍と高く、Type Bにて高靭化機構が働いていることを意味している。また、微細層状組織を持つTi-49.1at.%Al-PST結晶が高いK_Q値を示すことは、層界面が主亀裂伝播にとって有効な障害となっていることを示唆している。

一方、Type Cでは、主亀裂がノッチに対して平行方向に進展しないため、正しいL-D曲線は得られなかった。しかしながら、このことは層界面が主亀裂伝播抵抗として有効に働くことを実証していることになる。

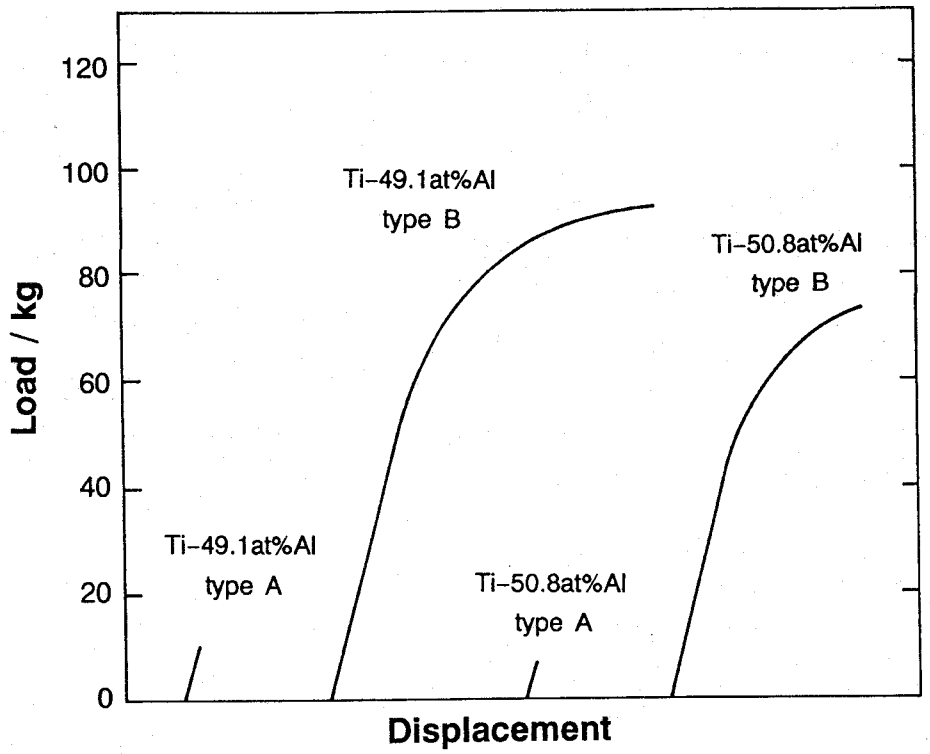


Fig.8-4 Load-displacement curves of Ti-49.1at.%Al and Ti-50.8at.%Al-PST crystals tested in air at room temperature.

Fig.8-5に、Ti-50.8at.%AlのType A、Bを破壊試験した際に発生したAE波の数と全エネルギーについて荷重の変化とともに負荷時間の関数として表す。Type AでのAE波は破壊直前でのみ発生し、その発生回数、エネルギーともに低い。それとは対照的にType　Bで

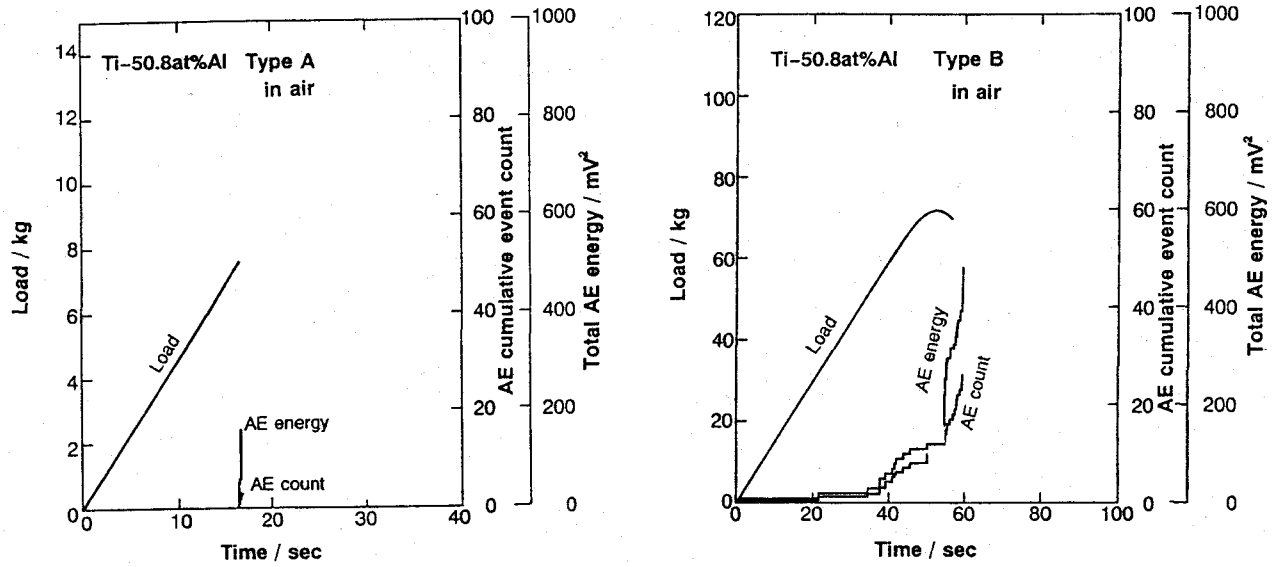


Fig.8-5 Variation of load, total number of events and energy of AE of Ti-50.8at.%Al-PST crystals with time. (a) Type A, (b) Type B.

は、AE波の発生は早期段階より認められ、L-D曲線が、直線から離れるにしたがって急速に増大した。AE波の発生は主亀裂先端部近傍での微小亀裂の形成や塑性変形と関連深く、そのエネルギーは亀裂の大きさやリガメントの抵抗に対応することが知られている[12]~[14]。本研究では、Type A、Bでの全く異なる破壊挙動に対応して、AE波の発生に大きな

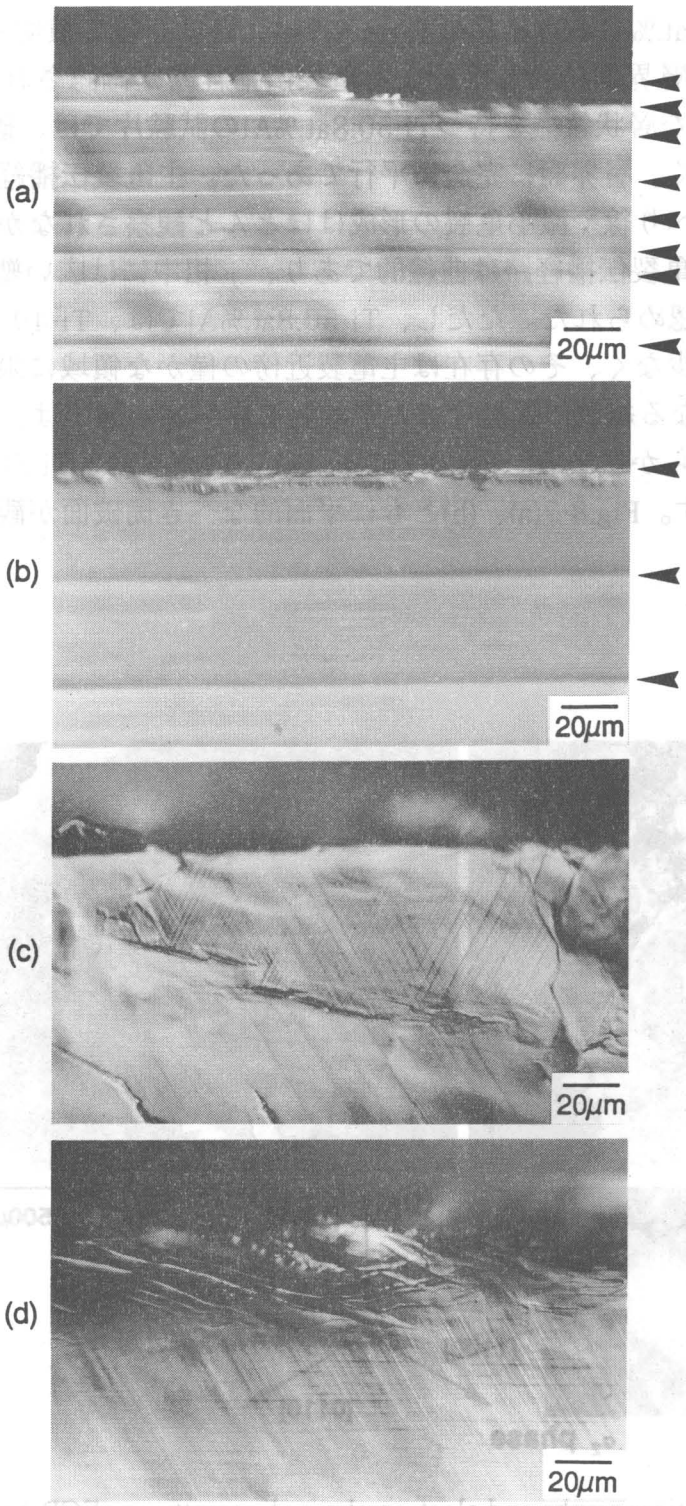


Fig.8-6 Side views near crack path propagated in failure specimens.
(a) Type A of Ti-49.1at.%Al-PST crystal, (b) Type A of Ti-50.8at.%Al-PST crystal,
(c) Type B of Ti-49.1at.%Al-PST crystal, (d) Type B of Ti-50.8at.%Al-PST crystal.

違いが認められた。すなわち、Type Aでは微小亀裂の形成が直ちに主亀裂へと発展するのに対し、Type Bでは微小亀裂が主亀裂へと発達する際の抵抗となる何らの強靭化機構が働くことを示唆している。

両タイプの亀裂進展挙動の違いをさらに明らかにするために、破壊後の破断面を観察した。Fig.8-6は、主亀裂進展経路近傍での試料側面から破面を観察したものである。微細な層状組織を持つTi-49.1at.%Al-PST結晶のType Aでは、層状組織を横切る小さなステップを含む直線的でしかも層界面に対し平行な主亀裂伝播経路が確認された。一方、同じType Aであっても、粗大な層状組織を持つTi-50.8at.%Alの試験片では、破断面はほとんどステップを含むことなく、層界面に完全に平行であった。主亀裂伝播経路の近傍には塑性変形の証拠としてのすべり線や微小亀裂の形成はほとんど観察されなかった。

一方、Type Bでは、主亀裂伝播経路は曲線的であり、γ相中には広い塑性変形領域とともに微小亀裂の発生が認められた。ただし、Ti-50.8at.%Alでは、Ti-49.1at.%Alに比べ、微小亀裂の形成サイトは少なく、その存在は主亀裂近傍の僅かな領域に限定されていた。

Type A、Bならびに異なる組成の試験片での主亀裂進展形態の違いは、破面の垂直面を観察することでさらに明らかになる。Fig.8-7には、Ti-49.1at.%AlとTi-50.8at.%AlのType Aでの破面のSEM像を示す。Fig.8-7(a)、(b)ともに平面的なへき開破面が観察された。さら

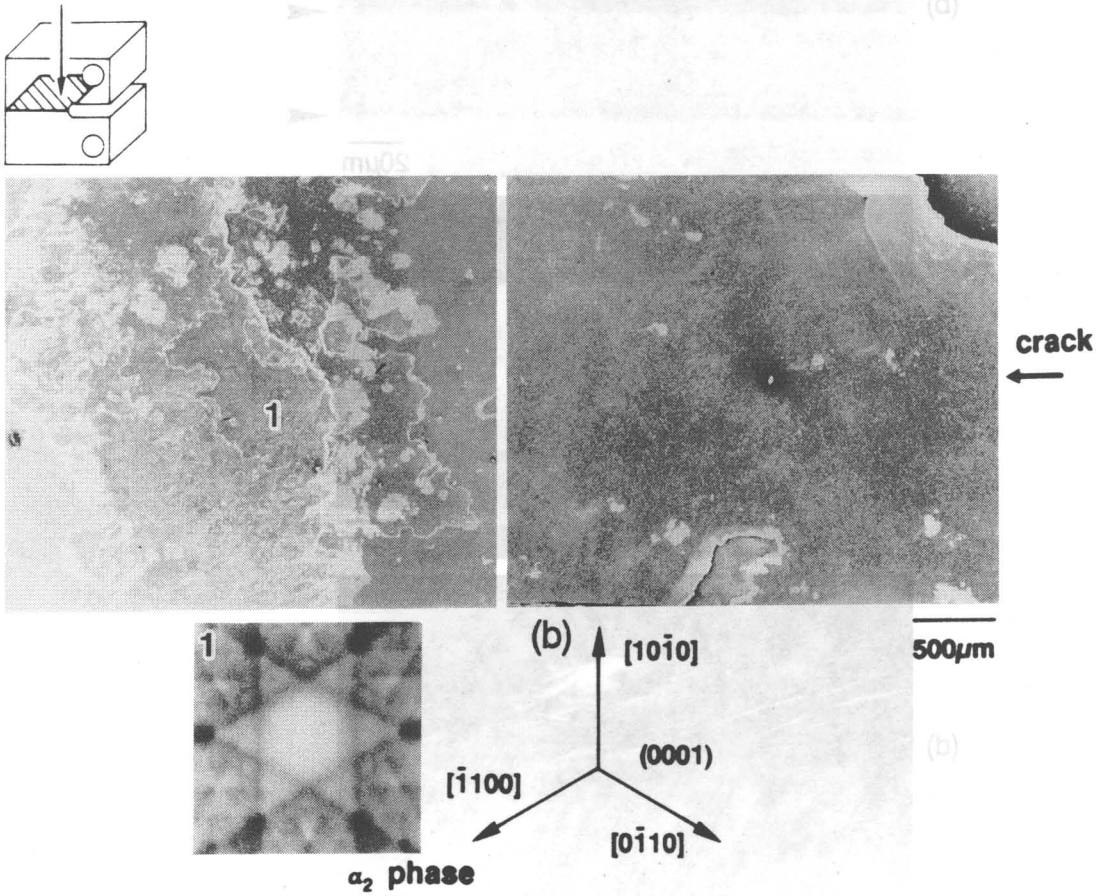


Fig.8-7 Scanning electron micrographs and electron channeling patterns (ECPs) of fracture surface of TiAl-PST crystals. (a) Type A of Ti-49.1at.%Al-PST crystals, (b) Type A of Ti-50.8at.%Al-PST crystal.

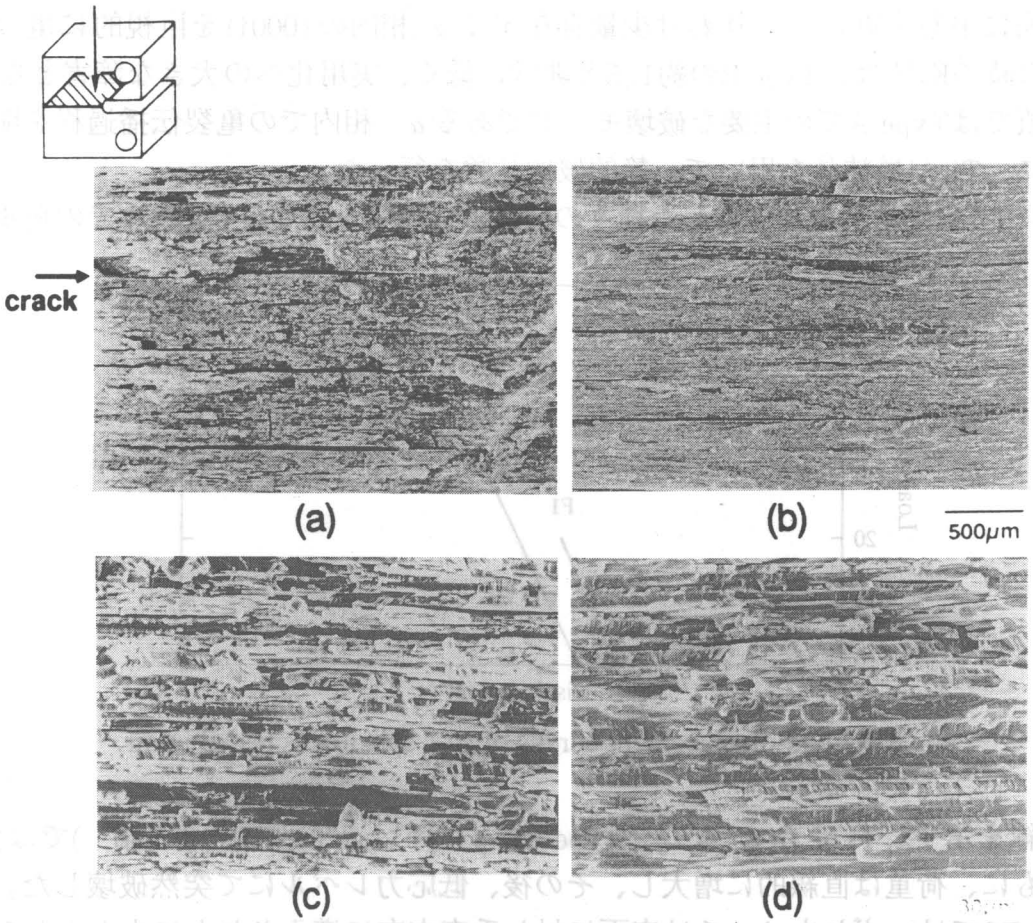


Fig.8-8 Top views of fracture surface of Type B specimens of Ti-49.1at.%Al((a), (c)) and Ti-50.8at.%Al((b), (d))-PST crystal. (c) and (d) are high magnification images.

に、SEM-ECP法により、へき開した破断面のほとんどの部分はα_2相の(0001)であることが判明した。また、Fig.8-7(a)に2で示した部分は、Fig.8-6(a)で認められた層界面を横切るステップに対応しており、ここではγ相の(111)でのECP像が確認された。したがって、Type Aにおける主亀裂は、γ/γ界面やα_2/γ界面ではなく、α_2相内の(0001)上にて進展することが示唆される。また、Ti-49.1at.%Alでは破面内にγ相を横切ったステップの形成が多く認められるのに対し、Ti-50.8at.%Alではほとんど観察されない。α_2相間隔と密接な関係があるステップ数の増加とともに、K_Q値が増大することは、層状組織の微細化による主亀裂伝播経路の曲折が破壊靭性の向上に有効な手段であることを示唆している。

Fig.8-8にType Bの破断面を示す。層界面に平行な数多くの割れとともに、大きな塑性変形や延性的な破壊の証拠となる多数のテラスや突起部が認められた。しかしながら、層界面に平行な割れはType Bでは直接的な破壊の原因にはならず破壊エネルギーの吸収により、むしろこの材料の強靭化へと繋がる。

8－3－2　Ti_3Al単結晶の破壊挙動とその異方性

前項では、TiAl-PST結晶の破壊挙動について検討し、破壊モードの異方性と微細組織の寄与について明らかにした。層界面を交差して主亀裂が進展する場合、層界面が亀裂進展の有効な障害となり、高靭性を示すのに対し、層界面に平行に主亀裂が進展する場合に

は、層界面に平行方向に、とりわけ少量存在するα_2相内の(0001)を巨視的に亀裂が伝播した。この時のK_Q値は、Type Bの約1/5と非常に低く、実用化への大きな障害となる。そこで、本項ではType Aでの主要な破壊モードであるα_2相内での亀裂伝播過程を明らかにするために、Ti_3Al単結晶を用いて、静的破壊試験を行った。

Fig.8-9にTi_3Al単結晶より作製した種々の結晶方位関係を持つC-T試験片での荷重－変

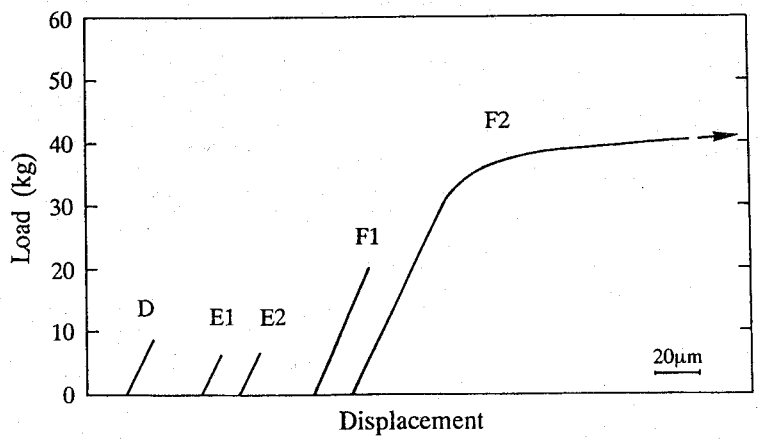


Fig.8-9 Load-displacement curves of C-T specimens tested in air.

位(L-D)曲線を示す。Type D(ϕ=0°)、Type E1(ϕ=30°)、Type E2(ϕ=30°)では変位の増加とともに、荷重は直線的に増大し、その後、低応力レベルにて突然破壊した。また、Type F1とF2ではいずれもノッチは底面に対し垂直方向に導入されたにもかかわらず、全く異なるL-D曲線を示した。Type F1では、Type D、E1、E2と類似した直線的な応力増加、そして破壊を示したが、その破壊応力は比較的高い値を示した。これらはすべて、ASTMで定められた平面ひずみ条件ならびに小規模降伏条件を満足し、K_Q値は破断時の最大応力(P_Q)から計算された。

一方、Type F2では、他のタイプとは全く異なる挙動を示した。その荷重は変位量の増加にともない直線的に増大した後、放物線状に湾曲し、高応力でさえも破壊には至らなかった。したがって、K_Q値はASTMの規定する5%オフセット線より算出された。

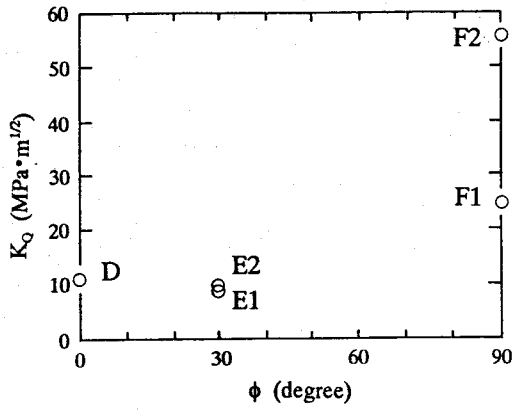


Fig.8-10 Variation of K_Q values of C-T specimens with the angle ϕ between the loading axis and c-axis.

Fig.8-10にはK_Q値の方位依存性を示す。(0001)上に最大垂直応力が負荷されるϕ=0°では、K_Q値は11.0 MPa$\sqrt{m}$と小さい値を示すのに対し、(0001)上での応力成分が0であるϕ=90°(TypeF1とF2)では高い値を示した。このことは、(0001)上での原子間結合力が弱く、容易に破断する結晶面の1つであることを示唆している。しかしながら、ϕ=30°でのType E1とE2のK_Q値は、それぞれ8.6 MPa$\sqrt{m}$、9.6 MPa$\sqrt{m}$とType Aよりもかなり低い。加えて、ϕ=90°のType F1とF2でのK_Q値に大きな違いが認められることは、(0001)以外に脆性的な破壊を示す結晶面が存在することを示唆している。

また、主亀裂伝播経路の動的な観察を行うために、Type D、F1、F2の破壊変形時に計測されたAE波の発生回数と全エネルギー量の時間依存性を負荷荷重の変化とともに示す(Fig.8-11)。容易に破壊に到ったType DとF2では、AE波は破壊直前に集中し発生した。両試料ともに総AE発生回数、全エネルギーは低いが、例えばそのエネルギーはType F1ではType Dの約4倍であった。また、AE波の発生が破壊直前に限定されることは、このタイプでは微小亀裂の発生後、ただちに主亀裂へと発達し破壊に到ることを示している。

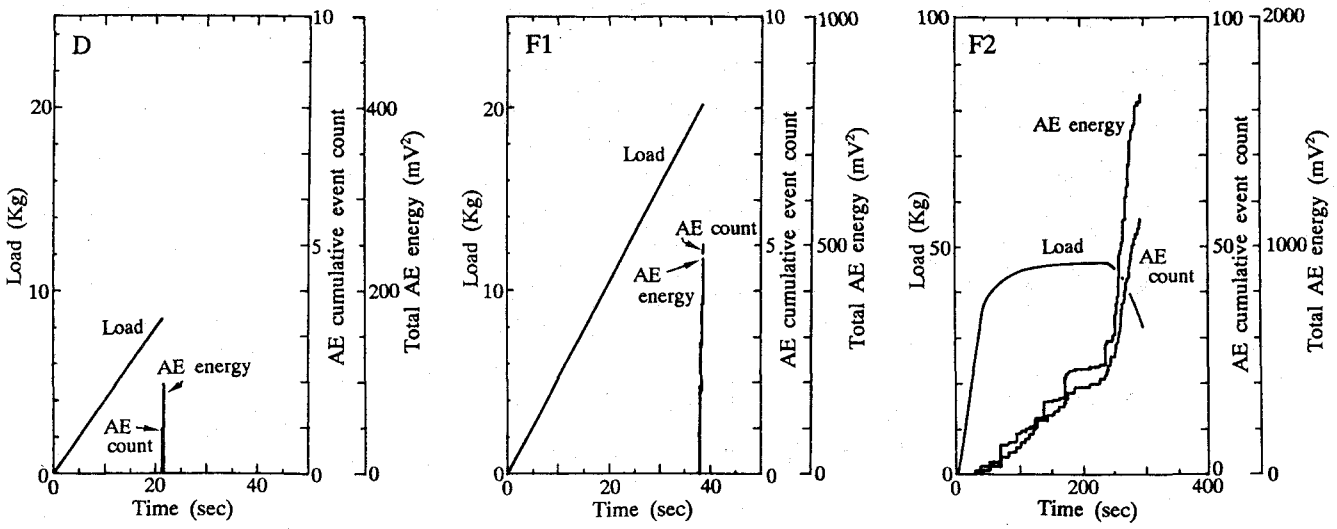


Fig.8-11 Variation of load, total number of events and energy of AE of C-T specimens (Type D, F1 and F2) with time.

一方、Type F2では前者とは異なるAE波発生の時間依存性を示した。AE波は荷重－変位関係が直線を示す初期段階でさえ検出され、亀裂形成とともに塑性変形が進展することで、AE発生数、全AEエネルギーはともに急速に増大した。しかしながら、大きな塑性変形と亀裂進展の困難さにより、微小亀裂の発生は破壊には繋がらず、この試料では優れた破壊靭性を示した。以上のようにTi_3Al単結晶の破壊挙動は著しいノッチ面方位、ノッチ進展方位依存性を示した。さらに、この異方性の原因を解明するために破壊後の試料での破断面の観察を行った(Fig.8-12)。

Type Dでは、主亀裂の進展は(0001)底面上のノッチに対し、必ずしも平行ではなく、亀裂は最大応力成分がかかるようにジグザグ運動している様子が観察された(Fig.8-12(a))。

一方、Type E1、E2ではFig.8-12(b)と(c)に見られるように主亀裂は錘面上で鋭く、直線

的に進展するため、本研究で最も低い破壊応力を示した。したがって、(0001)よりむしろ特定の錐面上の原子間結合力が低いことは明らかである。

これとは対照的に、TypeF1、F2ではノッチ先端部から亀裂は直線的に進展しない(Fig.8-12(d),(e))。Type F1ではノッチは$(10\bar{1}0)$柱面上で平行に導入されたが、この面上で

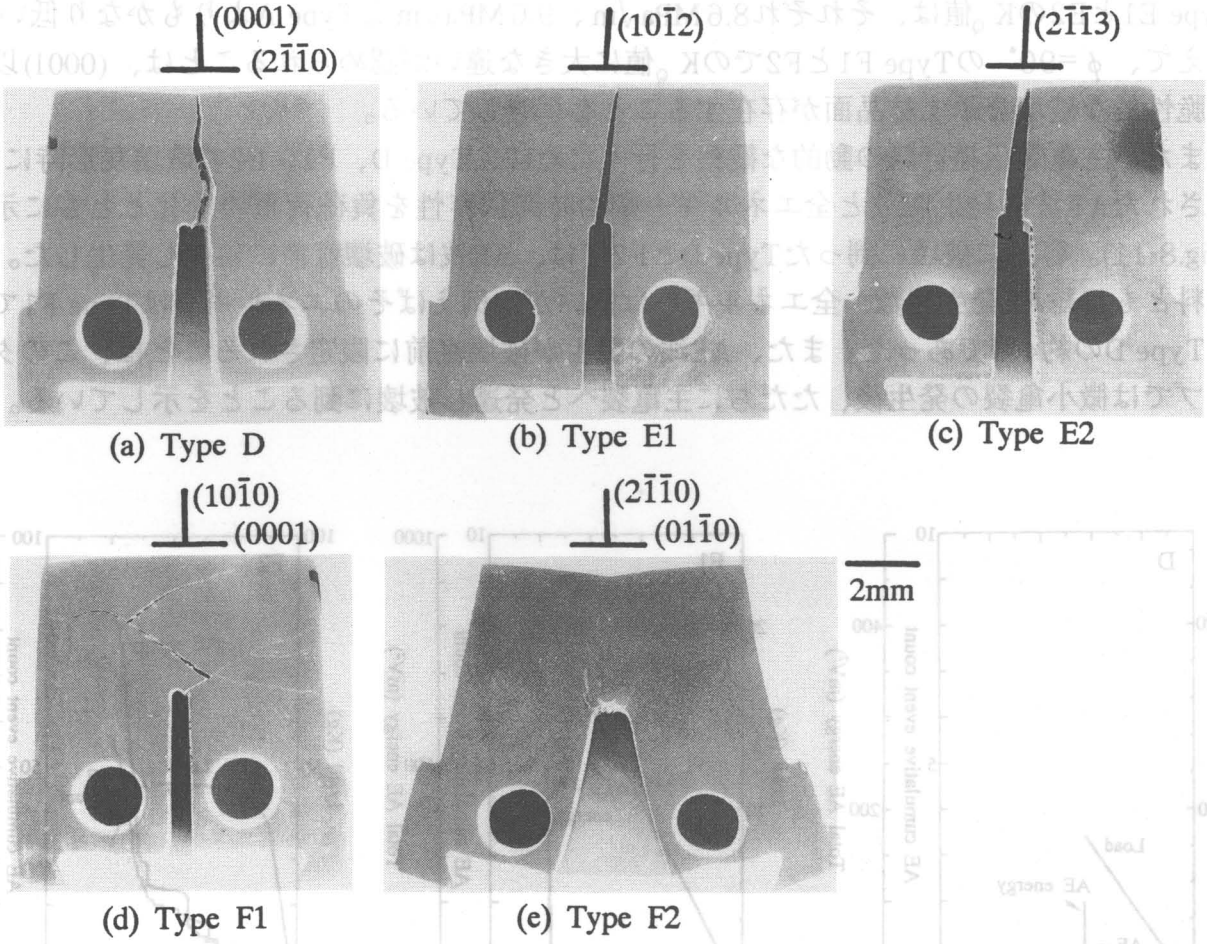
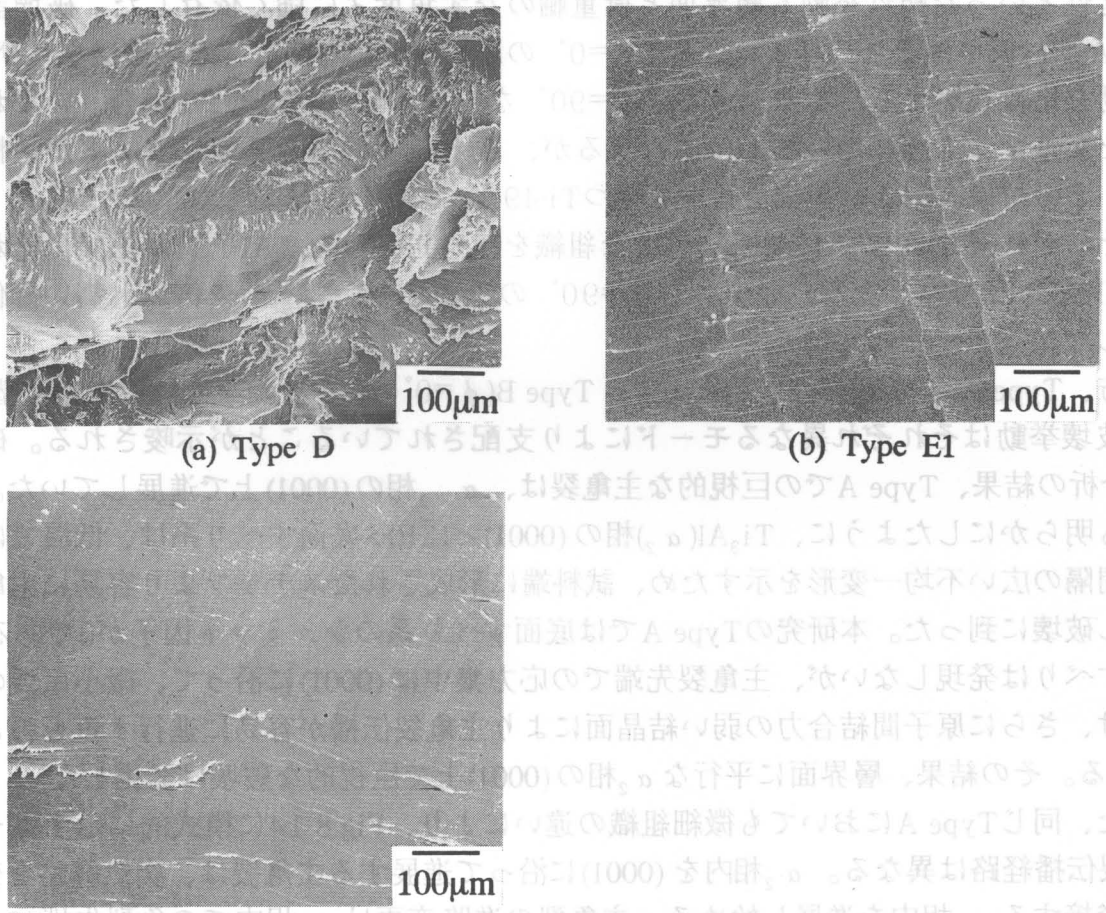


Fig.8-12 Side views near crack path of C-T specimens.

は主亀裂は進行せず、(0001)より30°傾いた錐面にて直線的に進展した。その際の主亀裂進展はへき開破面をともなってジグザグに経路を変え、試料中心部に向かって進展した。この主亀裂進展経路の変更がType F1において、24.8 MPa$\sqrt{m}$もの高いK_Q値を示す原因である。Type F2では、ノッチは柱面上で [0001]に平行に選択されているため、その先端では少量の微小亀裂は観察されるものの、特定の低指数面での主亀裂進展は認められなかった。

さらに、Fig.8-13には、低い破壊靭性を示したType D、Type E1、Type F1のSEM像を示す。これら破面は明らかに異なる破壊モードを反映していた。TypeDでは、巨視的には、主亀裂は(0001)上で進展していた。しかしながら、微視的には、主亀裂は(0001)に沿って発達することなく、むしろ異なる錐面上を連続的に進展するため、Fig.8-13(a)に示すような多数の起伏が観察された。一方、Type E2、F1ではそれぞれFig.8-13(b)、(c)にそれぞれ示すように、平坦でへき開的な破面が認められた。



(a) Type D (b) Type E1

(c) Type F1

Fig.8-13 SEM images of fracture surface of C-T specimens.

§8－4　考察

8－4－1　TiAl-PST結晶における亀裂形成・伝播機構について

8-3節で示したように、TiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶の破壊挙動はいずれも強い異方性を示し、荷重軸ならびにノッチ進展方位に依存して、TiAl-PST結晶では8.8 MPa$\sqrt{m}$から71.4 MPa$\sqrt{m}$、Ti_3Al単結晶では8.6 MPa$\sqrt{m}$から55.8 MPa$\sqrt{m}$と大きく変化した。したがって、この材料の破壊靭性を改善するにはこの異方性の原因となる主亀裂伝播経路について明らかにする必要がある。

さて、TiAl-PST結晶では第二章、第三章で明らかにしたように破壊挙動に限らず、強度や延性といった塑性挙動も層界面と荷重軸のなす角度ϕに強く依存した。破壊試料のType AとType Bはそれぞれϕ=90°とϕ=0°の圧縮試料に対応し、その破壊ならびに塑性挙動を比較検討することができる。ϕ=90°ならびに0°で変形した場合、いずれも層界面を交差するように塑性変形は進行するが、α_2相内では異なる変形モードが活性化される。その結果、例えば微細な組織を持つTi-49.1at.%Al-PST結晶では、ϕ=90°、0°の順にそれぞれ680MPa、312MPa、粗大な組織を持つTi-50.8at.%Al-PST結晶ではそれぞれ560MPa、226MPaとなり、いずれもϕ=90°の方がϕ=0°よりも2倍以上高い降伏応力を示した。

一方、Type A(ϕ=90°)の破壊応力は、Type B(ϕ=0°)よりもかなり低いため、塑性変形と破壊挙動はそれぞれ異なるモードにより支配されていることが示唆される。破面のECP分析の結果、Type Aでの巨視的な主亀裂は、α_2相の(0001)上で進展していた。第四章でも明らかにしたように、Ti_3Al(α_2)相の(0001)<$1\bar{2}10$>底面すべり系は、低温ではすべり線間隔の広い不均一変形を示すため、試料端に形成されたステップより容易に主亀裂が伝播し破壊に到った。本研究のType Aでは底面すべり系のシュミット因子が0であるため底面すべりは発現しないが、主亀裂先端での応力集中は(0001)に沿って、微小亀裂の形成を助け、さらに原子間結合力の弱い結晶面により主亀裂伝播が容易に進行するものと考えられる。その結果、層界面に平行なα_2相の(0001)上で巨視的な破壊は発生した。

また、同じType Aにおいても微細組織の違いにより、Fig.8-14に模式的に示すように、主亀裂伝播経路は異なる。α_2相内を(0001)に沿って進展する主亀裂は、突然経路を変え、再び隣接するα_2相内を進展し始める。主亀裂の進路変更はα_2相内での亀裂先端における応力集中によるものであり、へき開破壊が(0001)上でのみ進展しないことをも意味している。また、主亀裂が層界面を交差する際にγ相やγ/γ同相界面に沿って発達することはほとんどないため、Type Aではα_2相内での主亀裂伝播が低い破壊靭性を支配している。ただし、α_2相間隔の減少は、Fig.8-14(a)、(b)に示すように主亀裂伝播経路の変更を容易にすることで、この方位での破壊靭性向上に有効であるものと考えられる。本研究でもTypeAでは、平均α_2相間隔が狭く、ステップ数の増加したTi-49.1at.%Al-PST結晶ではK_Q値が向上したのに比べ、延性相であるγ相を横切ることなく1つのα_2相内のみを主亀裂が進展したTi-50.8at.%Al-PST結晶では低いK_Q値とともに容易に破壊した。

一方、Type Bでは、Type Aよりも高いK_Q値を示し、優れた破壊靭性を持つことが明らかになった。とりわけ、微細な層状組織を持つTi-49.1at.%Al-PST結晶ではより高いK_Q値を示した。このタイプの破壊過程はAE波の計測より、二段階に分離することが可能であ

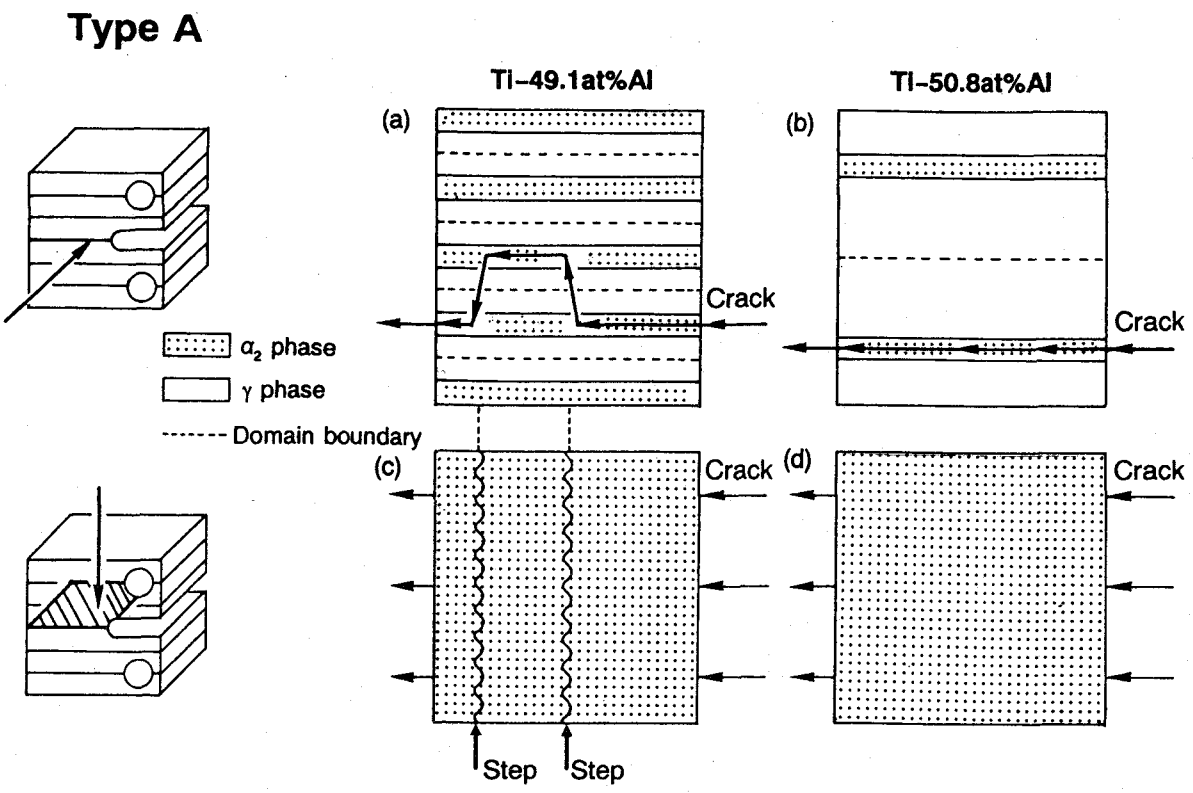


Fig.8-14 Schematic drawings of crack propagation in γ and α_2 phases of Type A specimens of TiAl-PST crystals. (a) Ti-49.1at.%Al, side view, (b) Ti-50.8at.%Al, side view, (c) Ti-49.1at.%Al, top view, (d) Ti-50.8at.%Al, top view.

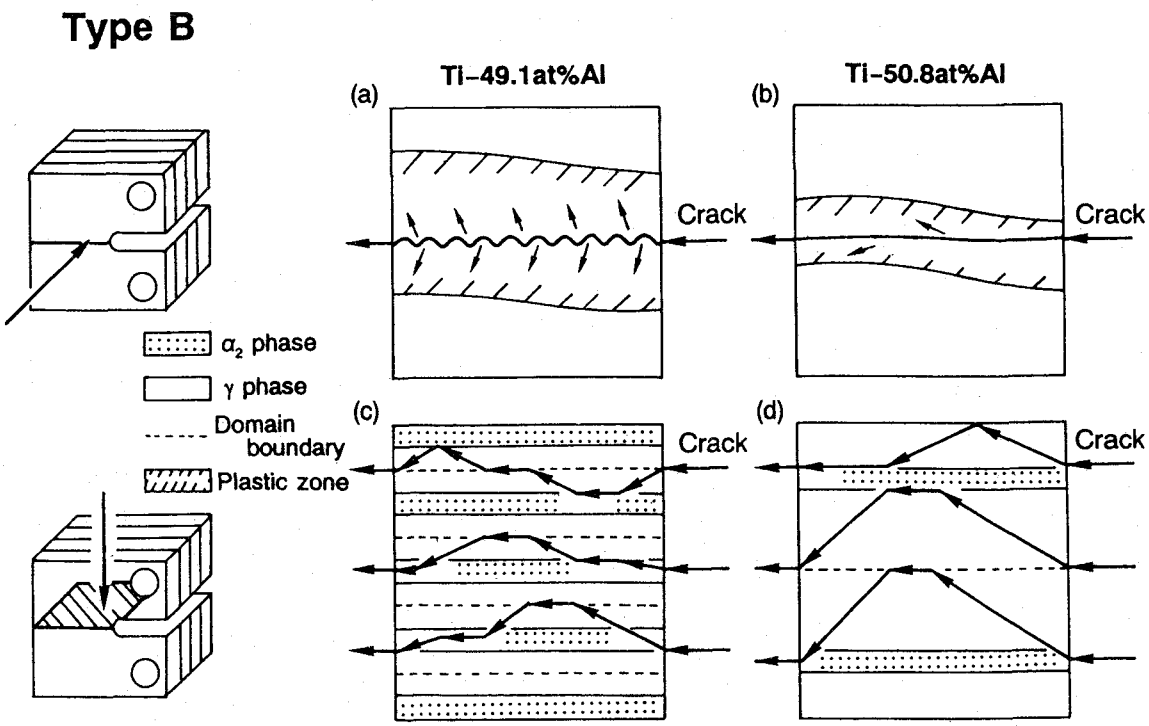


Fig.8-15 Schematic drawings of crack propagation in γ and α_2 phases of Type B specimens of TiAl-PST crystals. (a) Ti-49.1at.%Al, side view, (b) Ti-50.8at.%Al, side view, (c) Ti-49.1at.%Al, top view, (d) Ti-50.8at.%Al, top view.

る。1つはオフセット応力に達するまでのAE波1つ当たりのエネルギーが低く、AE発生回数も少ない段階である。この段階では、主亀裂近傍ならびに先端での高い応力集中を解放するために、α_2/γ、γ/γ層界面ならびにα_2相内で微小亀裂が発生する。

さらにオフセット応力に到達した後は、AE波1つ当たりのエネルギーが増大し、さらにAE波発生回数も急増した。この第二段階では主亀裂がノッチ面にほぼ平行に発達し、層界面を横切る方向のγ相の{111}に沿って進展した。その際、主亀裂は第一段階で形成された微小亀裂間にリガメントを形成しつつ発達し、界面は主亀裂進展抵抗として作用する(Fig.8-15)。したがって、組織の微細化、とりわけ平均層間隔の減少は塑性変形領域の拡大とともに主亀裂の屈折箇所を増加するため、TypeBにおける破壊靭性の向上の原因となる。また、γ/γ同相界面は原子配列ならびに積層より4タイプに分類されるが(1-4節参照)、主亀裂が{111}に沿って発達することから考えて、双晶、擬双晶界面がより有効な亀裂進展抵抗となるものと思われる。

以上のように、Type A、Bでの異なる破壊モードは主亀裂進展経路の違いにより説明される。とりわけ層界面と主亀裂進展面方位との幾何学関係が重要である。Type Aでは主亀裂が層界面に平行なα_2相内で進展するため、容易に破壊に到り、その破壊モードは亀裂の生成により支配された。一方、Type Bでは主亀裂は層界面を交差し、進展するため界面が亀裂進展の有効な障害となり、破壊挙動は亀裂の発生よりはむしろ進展過程により支配された。その結果、優れた破壊特性はType Bにて得られ、更なる破壊特性の向上には、Type Bでは層間隔の微細化が、Type Aではα_2相間隔の微細化が有効な手段であると言える。

8－4－2　Ti_3Al相内での亀裂進展面について

前項では、TiAl-PST結晶の破壊挙動の異方性とともに、Type Aでの低靭性の原因がα_2相内での亀裂形成、そして伝播によるものであることを示した。その伝播は巨視的に見れば、層界面に平行な(0001)上で進展しているものの、α_2相間隔が狭い場合には亀裂進展が曲折することから、へき開面は微視的には異なっている可能性がある。8-3-2項で明らかになったように、Ti_3Al単結晶を破壊した場合には、最も低いK_Q値を示すのはノッチ面が(0001)であるTypeDではなく、(0001)より30°傾いたTypeE1であった。したがって、亀裂進展は(0001)よりもむしろあるタイプの錘面上で最も容易であるものと考えられる。TypeE1の破壊後の破断面は(0001)より$(10\bar{1}0)$に対し約23°傾いていた。この付近の低指数面としては、(0001)より25°傾いた面として$(10\bar{1}2)$が存在することから、$Ti_3Al(\alpha_2)$における脆性破壊面は$\{10\bar{1}2\}$であると結論づけられる。

また、8-3-2項ではK_Q値はノッチ面でクラックが進展することを仮定して計算されたが、ノッチ面と亀裂進展面は必ずしも一致していない。したがって、ノッチ面と亀裂進展面とのずれ角をθとすると、亀裂面に対し垂直なK_Q成分は$K_Q\cos^2\theta$で見積もることができる。したがって、Table8-1にはTypeD、E1における可能なへき界面である(0001)と$(10\bar{1}2)$について$K_Q\cos^2\theta$の値を示した。Type Dでは亀裂は(0001)に平行なノッチに対し、わずかにずれ角を持って進展していた。SEM観察によると亀裂進展面は完全に平坦ではないことから、このタイプの破面は(0001)、$(10\bar{1}2)$、$(10\bar{1}\bar{2})$の組み合わせによるものであると考えられる。

specimen	K_Q (MPa·m$^{1/2}$)	fracture plane	θ	$K_Q\cos^2\theta$
Type D	11.0	(0001)	0°	11.0
		$(10\bar{1}2)$	25°	9.0
Type E1	8.6	(0001)	30°	6.5
		$(10\bar{1}2)$	5°	8.5

Table 8-1 K_Q value on possible fracture planes of specimens D and E1.

ただし、Table8-1からType D、ならびにType E1での $(10\bar{1}2)$における有効K_Q成分である$K_Q\cos^2\theta$がほぼ等しいことから考えて、Type Dにおいても微視的には$(10\bar{1}2)$、$(10\bar{1}\bar{2})$上で優先的に亀裂が進展しているものと考えられる。Ti_3Alにおいて$(10\bar{1}2)$上で最もへき開しやすい原因については、必ずしも明らかではないが、βからαへの固相変態時に形成される亜粒界が$\{10\bar{1}2\}$上で発達することと関係があるものと思われる。ただし、詳細については今後さらに検討していく必要がある。

また、巨視的にはTiAl-PST結晶のTypeAでは、層界面に沿ったα_2相の(0001)上で亀裂進展が認められた。しかしながら、Ti_3Al単結晶における破壊が$\{10\bar{1}2\}$上で最も容易であることを考慮すれば、TiAl-PST結晶においても亀裂は微視的には$(10\bar{1}2)$と$(10\bar{1}\bar{2})$を交互にしかもα_2/γ界面に衝突しつつ、進展しているものと思われる。その証拠としてα_2相間隔の狭いTi-49.1at.%Al-PST結晶では主亀裂は突然α_2/γ界面を横切って隣のα_2相内へと進展した。つまり、この場合$\alpha_2(Ti_3Al)$相内での$\{10\bar{1}2\}$上での脆性破壊が主亀裂進展経路を変え、ジグザグ運動する原因であるものと考えられる。

§8－5　結言

本章ではTi-Al系金属間化合物の延性を支配する微小亀裂発生から進展までの過程を明らかにするために、異なる組織を持つTiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶を用いて、静的破壊挙動を調べることで以下の知見を得た。

（1）TiAl-PST結晶の破壊挙動は組織ならびに結晶方位に強く依存した。とりわけ層界面とノッチ導入面との幾何学関係が主な支配因子であり、層界面に対し垂直にノッチが導入されたType Bでは優れた破壊靭性値を示したのに比べ、Type Aでは容易に破壊に到った。

（2）Type Aでは微小亀裂がα_2相内で発生した後、層界面に沿って巨視的にはα_2相の(0001)上を伝播した。

一方、Type Bでは層界面が亀裂伝播にとって有効な障害となった。その結果、Type A

では平均α_2相間隔が、Type Bでは平均層間隔が破壊靭性を支配していた。したがって、層状組織の微細化が両タイプの試料の破壊挙動の改善に有効である。

（3）AE波の測定によりType Bの破壊過程は二段階に分離できた。前期ではα_2/γ、γ/γ層界面で微小亀裂が形成されるのに対し、後期では層界面を横切って主亀裂が発達する。したがって、前期に比べ後期では、AE波1つ当たりのエネルギーが高く、その発生回数も急増した。

（4）Ti_3Al単結晶の破壊挙動は、TiAl-PST結晶と同様、強い結晶方位依存性を示した。(0001)とノッチのなす角度ϕが0°または30°の場合、ϕ=90°と比較して脆性的な破壊を示した。

（5）ϕ=0°では主亀裂は巨視的には(0001)上で平行に進展したが、破断面には多くの起伏が認められた。さらに、ϕ=30°のType E1では、$(10\bar{1}2)$に沿って主亀裂は発達し、脆性的な破面を示した。したがって、Ti_3Alでは$\{10\bar{1}2\}$が最も原子間結合力が弱いへき開面であるものと考えられる。

（6）ノッチ面が柱面に平行なType F1、F2では高い破壊靭性を示した。とりわけ、(0001)法線方向が亀裂進展方位に垂直なType F2では主亀裂の進展は困難であった。この原因は、へき開面である$\{10\bar{1}2\}$ならびに(0001)上での垂直応力成分が小さいことによるものである。

◇ 参考文献

(1) H. E. Deve and A. G. Evans: Acta Metall. Mater., 39 (1991) 1171.

(2) Y. W. Kim: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 1121.

(3) K. S. Chan and Y. W. Kim: Metall. Trans. A, 23 (1992) 1663.

(4) H. E. Deve, A. G. Evans and D. S. Shin: Acta Metall. Mater., 40 (1992) 1259.

(5) K. S. Chan and Y. W. Kim: Metall. Trans. A, 24 (1993) 113.

(6) N. J. Rogers and P. Bowen: in Kishi et al. (ed.), Proc. 3rd Japanese Int. SAMPE Sympo. on Advanced Materials, New Processes and Reliability, Chiba, (1993) 1323.

(7) S. Mitao, T. Isawa and S. Tsuyama: Scripta. Metall., 26 (1992) 1405.

(8)三田尾真司、"金属間化合物の破壊靭性"、日本金属学会「金属間化合物共同研究会」、(1992) 17.

(9) ASTM Standards E399-83, Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.01, ASTM, Philadelphia, PA, (1987) 680.

(10) 黒木剛司郎　大森宮次郎　友田陽、金属の破壊と強度、森北出版、(1986) 1.
(11) 岡村弘之、線型破壊力学入門、培風館、 (1986) 1.
(12) T. Ohira and T. Kishi: J. Jpn. Inst. Metals, 46 (1982) 518.
(13) T. Ohira and T. Kishi: J. Jpn. Inst. Metals, 47 (1983) 575.
(14) T. Kishi, S. Wakayama, Y Shinozaki, Y. Kagawa and E. Nakata: J. Jpn. Inst. Metals, 49 (1985) 707.

第九章　総括

『なぜ、一部のTiAl系化合物は強度が高く、変形できるのか？』の疑問から始まった一連の研究は、層状組織を方向制御したTiAl-PST結晶、Ti_3Al単結晶、そしてTiAl単相単結晶を用いることで、その結晶塑性異方性を克服し、系統的にその変形挙動や破壊挙動を研究、理解することでその全容がほぼ明らかとなった。

第一章では、Ti-Al系金属間化合物の力学特性を研究することの意義、背景、そして目的について述べた。とりわけ、Ti-Al系化合物は、化学量論組成より数%Ti側での二相共存の狭い組成領域(Ti-richTiAl)に限って変形可能となり、著しく加工性が改善され、さらに高強度を示すことを述べた。

第二章では、Ti-richTiAlが特異な層状組織を示すことに注目し、その組織を方向制御したTiAl-PST結晶を作製し、さらにその微細組織を制御することで力学特性に及ぼす組織学的因子ならびに塑性異方性の原因について研究を行った。

その結果、降伏応力はϕ=45°、0°、90°の順に大きくなるとともに、延性は荷重軸方位に強く依存し、ϕ=45°では20%以上の塑性変形が可能であった。この塑性異方性は変形の進展方向に対する層界面の幾何学的関係とともに、少量分布するα_2相の変形モードにより支配されることが明らかになった。さらに各方位での降伏応力は、平均層間隔、平均ドメイン径、α_2相の体積率や分布といった微細組織に強く依存し、とりわけ、層界面やγドメイン境界は転位や変形双晶の運動抵抗となることで、方位別にHall-Petchと類似の直線関係を満足することを明らかにした。

第三章では、Ti-richTiAlを耐熱材料として実用化する際に重要となるTiAl-PST結晶の高温変形挙動と組織の熱的安定性について、層状組織を構成する微細組織やα_2相の変形モードに注目し研究を行った。

その結果、層界面に対し垂直方向(ϕ=90°)に圧縮した場合には、α_2相内での錘面すべり系の活動に起因して、降伏応力は500℃をピークとする正の温度依存性を示すとともに、全温度域において他の方位よりも高い応力を示すことを明らかにした。層界面に平行に変形した場合(ϕ=0°)、α_2相内では室温と同様に多数の$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系が活動するものの、降伏応力のピークは$\gamma$相自体に起因しており、変形は$\gamma$相ならびに$\gamma/\gamma$界面を含む層界面により支配されていた。さらに、層界面に対し45°(ϕ=45°)で変形した場合、降伏応力は温度の上昇に関わらず、一定値を示すとともに、γ/γ境界での転位の堆積効果は900℃までは温度によらず同程度であった。

第四章では、TiAl-PST結晶における特定方位での強度の増加と、層界面のひずみの不整合による延性劣化が、少量存在するα_2相の塑性異方性に起因するという立場から、異なる組成を持つTi_3Al単結晶($D0_{19}$型構造)を用いて、その力学特性について研究を行った。

その結果、Ti_3Al系単結晶の変形は、$\{10\bar{1}0\}<1\bar{2}10>$柱面すべり系、$(0001)<1\bar{2}10>$底面すべり系、そして$\{11\bar{2}1\}<11\bar{2}\bar{6}>$錘面すべり系の3つのモードによって担われ、その変形挙動は強い塑性異方性を示すとともにAl濃度、変形温度、規則度、そして第三元素の添加に強く依存することを明らかにした。とりわけ、Ti_3Alの塑性異方性を改善し、錘面すべり系を活性化することが、Ti_3Alならびに層状組織を持つTi-richTiAlの変形能改善には不

可欠である。その方策の1つとして第三元素の添加について検討した結果、Nbが最も有効な添加元素であることが明らかになった。Nbは底面上のSFエネルギーを低減することで、錘面すべり系の異常強化の原因となる$1/6<11\bar{2}6>$超格子部分転位の$1/6<\bar{1}01\bar{3}>$部分転位への上昇をともなう分解反応を低減するとともに、柱面転位の転位芯構造の平面性を保つことで、その運動を容易にした。したがって、Nb添加はTi_3Alの塑性異方性を改善し、多結晶を均一変形するためのvon Misesの条件を満足する方向へと作用した。さらに、規則－不規則変態近傍での熱処理ならびに規則度の変化により、柱面すべり系の変形応力を制御することが可能となった。

第五章では、これまで「脆性相」として考えられていたγ相が、第二章では決して脆くはなく、むしろ『延性相』として作用することが明らかとなったため、Al-rich側にてTiAlが脆化する原因を追究し、さらなるγ相の変形能の改善を図るため、異なる組成のTiAl単相単結晶を用いて研究を行った。

その結果、Al組成の増加にともなう脆化の原因は、過剰なAl原子が$L1_0$型構造中のTiサイトを周期的に置換した結果、Al_5Ti_3型超格子規則構造が発達するためである。Al_5Ti_3型構造中では、TiAl-PST結晶のγ相内で容易に運動する$a/2<\bar{1}10]$ 普通転位ならびに$a/6<11\bar{2}]$変形双晶の活動が困難となるが、この原因はAl_5Ti_3型規則構造内で普通転位や変形双晶が活動することにより形成されるAPBのエネルギーが、$a<10\bar{1}]$超格子転位が運動する場合に比べ、大きくなることで説明できた。また、γ相中で$a<10\bar{1}]$超格子転位のみが活動する場合でさえも、von Misesの条件が満足されることから、Al濃度の増加にともなうγ相の脆化の原因はTi_3Alに見られる塑性異方性とは本質的に異なることが明らかになった。

第六章では、第二章から第五章までのTi-richTiAlの変形能改善に関する基礎的知見をもとに、α_2相の変形モードを改善する立場ならびに層界面での整合性改善の立場から、それぞれNbとBを添加したTiAl-PST結晶の変形挙動に関する研究を行った。

Nb添加した場合、α_2相内の錘面すべり系の活性化により塑性異方性は大幅に改善された。またBは層界面に偏析することで転位通過時の塑性ひずみの緩和を容易にし、$\phi=0^\circ$、45°での大幅な延性改善を導いた。さらに、B添加はTiAl-PST結晶での水素脆化の抑制に対しても有効であった。

第七章では、TiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶の持つ塑性異方性を積極的に利用することで低温加工性の改善を試みた。

その結果、いずれの結晶においても試料方位の選択により、常温での圧延加工が可能となり、TiAl-PST結晶にて最大40%以上、Ti_3Al単結晶では60%以上もの圧下率が得られた。また、Ti_3Al単結晶では柱面転位のみが活動する場合には500～1000℃の熱処理によっても再結晶は起こらず、ポリゴニゼーションによって転位の消滅ならびに再配列が行われた。そのため、変形モードと適当な熱処理条件を選択することで薄板成形も可能となった。

第八章では、Ti-Al系金属間化合物の延性を決定する重要な因子である微小亀裂の形成から伝播に到る過程について、層間隔の異なるTiAl-PST結晶ならびにTi_3Al単結晶を用いて静的破壊試験により研究を行った。

その結果、両結晶の破壊靭性は結晶方位に強く依存した。TiAl-PST結晶ではノッチが

層界面に平行な場合(TypeA)、主亀裂は層界面に平行なα_2相の(0001)上で容易に進展し、低い破壊靭性を示した。一方、ノッチが層界面に対し垂直な場合(TypeB)、α_2/γ、γ/γ界面が主亀裂伝播の有効な障害となるような高靭化機構が働いた。さらに前者のTypeAでは平均α_2相間隔が、後者のTypeBでは平均層間隔が破壊靭性値(K_Q)を支配するため、組織の微細化により高靭化を図ることが可能である。さらにTiAl-PST結晶のTypeAでの主亀裂伝播がα_2相内であることに注目し、Ti_3Al単結晶を用いて、そのへき開面を調べた結果、$\{10\bar{1}2\}$が(0001)よりも低靭性を示した。したがって、TiAl-PST結晶のTypeAに見られる(0001)上での破壊は、$(10\bar{1}2)$と$(10\bar{1}\bar{2})$との組み合わせにより進展することが明らかになった。

そして、第九章では本論文の総括を行った。

以上、層状組織を有するTiAlの組織制御に始まった研究は、その結晶を用いて、組織ならびに層界面と力学特性との関係、α_2相の変形モードの重要性とTiAlの変形挙動との関わり合い、さらにγ相自体では、Al-rich側での脆化の原因がAl_5Ti_3相の形成に起因することを明らかにした。さらには、第三元素添加ならびに塑性異方性を積極的に利用した変形能改善の可能性を示唆するとともに、延性の支配因子である破壊挙動の異方性ならびにその原因を解明するに到った。この一連の研究を通じて得られた諸結果より、TiAl系金属間化合物の力学特性改善とその実用化に際し、以下の方策が有効であると考えられる。

（1）合金組成ならびに結晶成長速度の制御による、層状組織中での平均層間隔、平均α_2相間隔、平均γドメイン径といった組織の微細化、ならびにα_2相分布の均一化による変形、破壊挙動の改善。
（2）積層欠陥(SF)エネルギーを低下させるNbやMoの添加による$\alpha_2(Ti_3Al)$相の塑性異方性の改善。
（3）γ相内でのAPBエネルギーを低下させる元素の添加によるAl_5Ti_3型超格子規則構造の不安定化、さらには普通転位、変形双晶の活性化による延性改善。
（4）B添加による層界面の整合ひずみの緩和と水素脆化の抑制。
（5）塑性異方性を利用した低温加工ならびに熱処理を組み合わせた成形。さらには材料使用時の適正負荷方位の選択。

さて、最後に本研究の一貫した主題であった、『なぜ、一部のTiAl系化合物は強度が高く、変形できるのか？』への簡潔なる解答は、『化学量論組成のγ相は$L1_0$型構造を安定構造として持つため本質的には脆くなく、金属的側面を有する延性相としての役割を果たし、高い強度は共存するα_2相の変形モードの異方性ならびに各種層界面により実現されている。』と結論づけることができる。

◇ 本研究に関する投稿論文

(1) Effect of thickness and distribution of lamellae on plastic behaviour of TiAl crystals grown by a zone melting method: JIMIS-6 on Intermetallic compounds-structure and mechanical properties-, edited by O. Izumi, Jpn. Inst. Metals, (1991) 501-505.

(2) Contribution of a single set of lamellae to the plastic behaviour of TiAl crystals grown by a floating zone method: Scripta Metallurgica et Materialia, 25 (1991) 1525-1528.

(3) The effect of orientation and lamellar structure on the plastic behaviour of TiAl crystals: Materials Science and Engineering, 24 (1992) 1599-1603.

(4) Plastic behaviour of TiAl crystals containing a single set of lamellae at high temperature: ISIJ International, 32 (1992) 1339-1347.

(5) Effect of Nb addition on the plastic behaviour of TiAl crystals containing oriented lamellae: Scripta Metallurgica et Materialia, 27 (1992) 1253-1258.

(6) Orientation and temperature dependence of the yield stress and slip geometry of Ti_3Al and Ti_3Al-V single crystals: Acta Metallurgica et Materialia, 41 (1993) 1149-1154.

(7) The role of ordered domains and slip mode of α_2 phase in the plastic behaviour of TiAl crystals containing oriented lamellae: Acta Metallurgica et Materialia, 41 (1993) 1155-1161.

(8) Effect of compositional deviations from stoichiometry on the plastic behaviour of Ti_3Al single crystals: Journal of Alloys and Compounds, 196 (1993) 17-20.

(9) Plastic anisotropy of Ti_3Al single crystals: MRS Sympo. Proc., 288 (1993) 441-446.

(10)Fracture behaviour of TiAl crystals containing oriented lamellae: 3rd Japan International SAMPE Sympo.Proc., edited by Kishi et al., (1993) 1334-1339.

(11) Deformation behaviour and high temperature stability of unidirectionally solidified, twin phase TiAl: Journal of Material Research., 8 (1993) 1812-1816.

(12) Effect of B addition on the plastic behaviour of TiAl polysynthetically twinned crystals: Intermetallics, 2 (1994) 185-191.

(13) Effect of lamellar spacing on deformation behaviour of unidirectionally solidified, twin phase TiAl: Materials Science and Technology, 10 (1994)17-21.

(14) Effect of lamellar structure on fracture behaviour of TiAl PST crystals: Materials Science and Engineering, A194 (1995) 43-51.

(15) Effect of addition of β phase stabilizing elements (Nb, Mo and V) on plastic behaviour of Ti_3Al single crystals with the $D0_{19}$ structure: ISIJ International, 35[7] (1995) 900-907.

(16) The role of lamellar structure in the plastic behavior of TiAl alloys: Proc. TMS Sympo. on Mechanical Properties and Phase Transformations of Multi-Phase Intermetallic Alloys, edited by A. F. Giamei et al., TMS, (1995) 151-169.

(17) Cold-rolling and recovery behaviour of Ti_3Al single crystals with $D0_{19}$ structure: ISIJ International, 36[1] (1996) 111-120.

(18) Deformation and fracture of TiAl PST crystals under monotonic and cyclic loading: Acta Metallurgica Sinica, in press.

(19) Orientation dependence of fracture behavior of Ti_3Al single crystals with $D0_{19}$ structure: Scripta Metallurgica et Materiaria, in press.

(20) The effect of chemical ordering on the deformation mode of TiAl single-phase single crystals: submitted to Philosophical Magazine A.

(21) Effect of the order-disorder transition on plastic anomaly of Ti_3Al single crystals operating the prism slip: submitted to Intermetallics.

◇　謝辞

本研究の遂行ならびに本論分をまとめるにあたり、終始親切で適切なご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授馬越佑吉博士に深甚なる感謝の意を表します。

また、本論分の作成にあたり有益なご教示、ご助言を賜りました大阪大学工学部教授佐分利敏雄博士、山本雅彦博士ならびに森博太郎博士に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご助言ご指導をいただきました大阪大学工学部助手柴柳敏哉博士、技官藤谷渉氏に深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたりご援助いただいた大阪大学工学部博士後期課程安田弘行氏をはじめとする馬越研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。