

氏名	いそべ すすむ
機 部 晋	
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成13年7月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	昭和41年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻修士課程 修了
学位論文題目	金属間化合物 TiAl 製造品の開発と自動車エンジン部品への適用
論文審査委員	主査 東北大学教授 石田 清仁 東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 丸山 公一

論文内容要旨

第1章 序論

金属間化合物は、構成元素の比がほぼ固定している規則相で、Ni 基超合金などの析出強化相として使用されてきた。規則相内では拡散速度が低いのでクリープ強度が大きい。金属間化合物単体を耐熱材料として使用する研究が 1950 年代から進められている。耐高温酸化性が要求される耐熱材料には、表面に Al_2O_3 保護皮膜が形成される Ni, Fe, Ti などのアルミナイドが適している。その中でも TiAl は、密度が $3.9g/cm^3$ と低く、比弾性も高いという特徴がある。室温の引張破断延性は小さいが、0.2% 耐力が定義でき、高温では超合金並みの延性を示す。

本研究は、密度が $8g/cm^3$ 台の耐熱鋼・Ni 基超合金製の自動車エンジン部品に、その TiAl を適用することを目的とした。排気バルブやターボ・ロータなど的高速運動部品では、超合金の高強度化により 20% 程度の軽量化が図られてきたが、これを TiAl に置換すれば 51% の重量減となる。その製造プロセスには、溶湯から直接製品に成形できる精密鑄造を選定し、熱処理は割愛することとした。このように鑄造ままで使用するという前例はなかったので、先ず二元系で鑄造組織を解析し、機械的特性・耐酸化性を向上させた多元合金を設計して、試作部品の性能を評価した。

第2章 Ti-Al 二元系合金の鑄造組織

熱処理無しの状態で使用する鑄造品の特性は、鑄造組織そのものに左右されるので、二元系合金でその詳細を調査した。供試材は Ar プラズマ・スカル炉で溶解し、鑄鉄製ケースに鑄込んだ直径 100 mm、重量 5~8kg のインゴットで、これらの Al 含有量は 41.5at% から 51.5at% までの 6 種類、不純物として最も多い O 量は約 400~800 wt.ppm である。

X 線回折で同定された構成相は、 γ (TiAl, c/a=1 の fct) および α_2 (Ti_3Al , hex) の 2 種類のみである。光学顕微鏡観察では、高 Al 合金の粒界に包晶反応の網状または初析の塊状 γ が認められた。より低 Al 合金では粒内初析 γ が、旧 α -Ti(hcp) の底面(0001)上に析出する。共析 γ も同様に析出するので、垂共析合金も類似のラメラ組織を呈する。旧 α 粒界におけるラメラ交叉角度は、初晶が α の場合は 0° 近いが、さらに低 Al 合金で初晶が β -Ti(bcc) になると 45° および 90° にもなる。

X 線回折により定量した α_2 の体積率によれば、 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ の共析反応範囲は、Huang らの平衡状態図に近い 39.6 から 50.8at%Al である。また、粒界の包晶網状および初析塊状を含む γ の格子定数 a および c/a の測定結果によれば、共析点は同平衡状態図よりも約 7at% 高 Al の 47.1at%Al であり、その組成では γ が 66.2vol%、 α_2 が 33.8vol% となる。

共析組成近傍の 47.2 および 49.1at%Al 合金では、インゴットの外周から中央に向かって初晶 α の柱状晶が [0001] 方向に成長し、そのまま α で凝固を終了する。したがって、 α 粒界は柱状晶の境界を引継いでジグザグ状となる。その後、粒内初析または共析の γ が α 底面(0001)上に成長するので、ラメラはインゴットの長手方向に平行に配列する。以降の機械試験では、イ

ンゴットの長手方向に試片を採取しているため、これらの合金では応力軸がラメラに平行となる。

第3章 Ti-Al 二元系鋳造材の機械的性質

前章で鋳造組織を分析した6種類のインゴット長手方向から採取した試験片を用いて、鋳造まま、熱処理無しの状態における機械的諸特性を調査した。

室温における合金のHV(10kgf)は、亜共析の43.6at%Alで極大値398、化学量論組成を越えた51.5at%Alで極小値180に達する。ほぼ共析組成47.2at%Alの1合金を除けば、引張の弾性歪みエネルギー(=弾性限の応力と歪みの積/2)が大きいものほどHVが高くなっている。

室温引張の真応力-真歪みの関係 $\sigma = K\varepsilon^n$ における強度係数 K および歪み硬化指数 n の両値は、共析組成近傍で極小となり、亜共析側の合金の方が大きい。一方、破断伸びはほぼ共析組成の47.2at%Al合金で2.1%の極大値となり、亜共析側および化学量論組成を越えた51.5at%Alでは0.2%未満の低値となる。その結果、0.1%または0.2%耐力および引張強さは、ほぼ共析組成の47.2at%Al合金で極大となる。図1に引張強さと合金のAl含有量との関係を示す。図中の三角形は共析ラメラの面積率で、残分が初析の α_2 または γ となる。折線または曲線は、3種の組織領域の引張り強さを仮定し、それぞれの面積率から計算した算術または調和平均である。亜共析側の1点を除けば、引張強さは通常の複合則(算術平均)に従っている。

これと同様に、共析ラメラ100%の組織で極大値となる特性には、次のようなものがある。

900°C引張り強さ(室温の約90%)、800°Cクリープ強度、700°C回転曲げ疲労強度

図2に800°C、大気中におけるクリープ試験結果を示す。共析組成近傍で、定常クリープ速度は極小、クリープ破断寿命は極大になる。初析が出てから包晶を含んだ100% γ の組織になると、900°C引張でも認められたように破断伸びが増加し、クリープ速度が著しく上昇する。

また、化学量論組成の合金と比較すると、より低Alの共析組成近傍の方が優れている特性には、次のようなものがある。

室温破壊靱性(仮値ながら $46\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)、800°C-200°C熱衝撃疲労寿命

以上の結果から、TiAl鋳造材は共析組成47.1at%Alのラメラ組織100%の状態、33.8vol%の Ti_3Al を含んだ複合材として、最高の機械的諸特性を示すことが判明した。

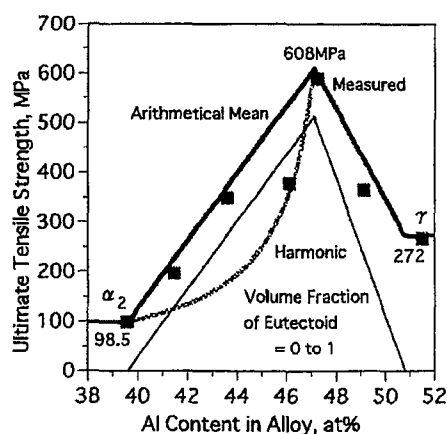


図1 室温における鋳造材の引張強さ

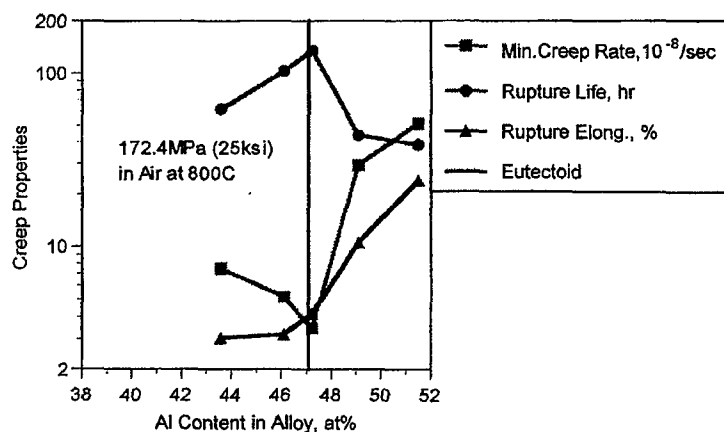


図2 800°C、大気中におけるクリープ特性

第4章 TiAl 鋳造材の耐高温酸化性

耐熱材料の使用温度限界は、高温強度ばかりではなく、酸化抵抗によっても規制される。したがって、前章で選定した共析

組成 47.1at%Al 近傍の合金で、耐高温酸化性とその改善法を検討した。

二元合金の合成空気中における 1000℃までの等温酸化増量は、750℃では極めて微少であるが、800℃からは $(\Delta W)^2 = K_p t$ の放物線則に従う。これに対して、繰返酸化(30min 加熱後 200℃まで冷却)の増量は、700℃では極めて微少であるが、800℃から $\Delta W = K_L t$ の直線則に従い、等温酸化よりも大きな値となる。

電解 Cr めっきまたは大気プラズマ CoNiCrAlY 溶射などの表面被覆は有効であるが、長時間後は酸化・摩耗・拡散などにより消耗するので、第3元素添加により合金基地そのものの耐高温酸化性改善を図った。図3は共析の Al 組成合金に 1wt%の Si(1.3at%)または/および Nb(0.4at%)を添加したものの等温酸化 K_p である。これらの効果は高温になるほど大きく、900℃における K_p は、Si(図外)で二元合金の 1/5、Nb で 1/15、Si+Nb で 1/60 になる。図4は 900℃で 16 hr 等温酸化した合金表面の酸化膜構成である。外層は連続した TiO_2 、内層は多孔質の $TiO_2+Al_2O_3$ で、その中間にある不連続な Al_2O_3 層のみが保護作用を有する。添加 Nb は酸化膜には富化しないが、 Al_2O_3 層を緻密にする作用がある。一方、Si は中間層と内層との間に SiO_2 薄膜(図外)を形成し、Ti の外方拡散を抑制する。また、この薄膜は両層間の接着強度を上げ、繰返酸化の熱応力による Al_2O_3 層の剥離を抑えるので、二元合金の直線則は Si 添加により放物線則となる。

耐高温酸化性改善に著しい効果のある Si および Nb は、機械的性質を劣化させないばかりか、これを向上させる元素である。特に前者には析出強化により高温強度を改善する作用がある。

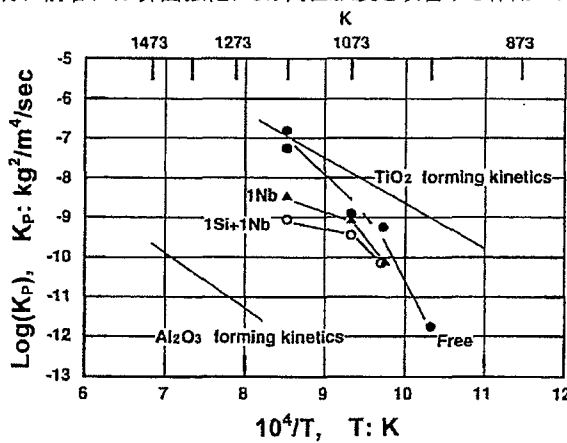


図3 空気中等温酸化増量の放物線速度定数

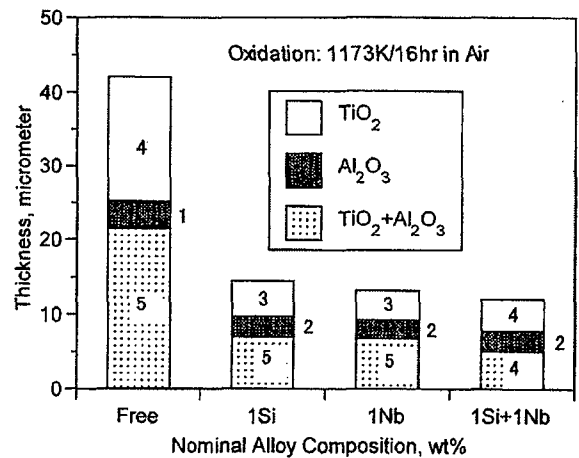


図4 空気中等温酸化合金表面の酸化膜

第5章 TiAl 鋳造材の自動車部品への適用

これまで軽量化が求められてきた自動車エンジン高温部品への適用に当たっては、前4章までに得られた知見を基に、表1のような共析 Al 組成の多元系鋳造合金を設計した。

表1 鋳造合金 RNT004 の公称組成(残 Ti)と二元合金との特性比較

	Al	Si	Nb	Cr	O
wt%	33.5	0.50	1.00	0.50	<0.15
at%	47.3	0.68	0.41	0.37	---

TiAl Cast Alloy	Cyclic Oxid. in Air	UTS, MPa		Creep-Rupt. Life, hr, 172.4MPa/800℃	10 ⁷ R-B Fatigue Str., MPa, 700℃
		RT	900℃		
Binary Eutec.(47.2Al)	Linear/800℃	586	403	136	238
RNT004 (+ Si,Nb,Cr)	Parab./900℃	559	515	1,574 [with Ti ₅ Si ₃]	252

合金元素 Si および Nb は耐高温酸化性向上のために添加したものであるが、前者は Ti_5Si_3 として析出して、高温強度、特にクリ

ープ破断寿命を著しく改善する。微量の Cr は室温から中温域の延性改善のために添加した。また、O を規制することによって、
 鍛造棒の引張強さのワイブル係数 m が 17.5 以上(破断確率 1/1,000,000 の安全係数 2.14 以下)となる高信頼性を保証した。

部品への精密鍛造は、コールド・クレーシブル中の溶湯を、高通気度のセラミックス鑄型内に吸上げる LEVICAST 法によった。
 これにより、O などの汚染を抑えて、薄肉の複雑形状品が製造できる。

試作したガソリン・エンジン用 TiAl 排気バルブは全て中実で、プラズマ浸炭により全面に $3\mu\text{m}$ 厚 $\text{Ti}_2\text{AlC}(\text{hex})$ 高硬度膜を形成して耐摩耗性を確保した。図5は 3,500cc、ターボなし、レース用エンジンの超合金 751 中空バルブとジャンプ開始回転数を比較したものである。TiAl バルブは 37%も軽量なので、エンジン回転数を 14,000rpm まで上昇させることができる。また、2,568cc、ツインターボ、一般用エンジンの耐熱鋼 21-4N 中空バルブと置換して、150hr の 100% 出力耐久試験を行ったところ、TiAl バルブには全く損傷が認められなかった。

ターボチャージャ・ロータは現用の鍛造超合金 713C 製と同一の寸法形状で、これに低合金高強度鋼軸をろう付している。図6に翼径 47mm ロータのホットスピン・テスト結果を示す。アイドリングから定格の 170,000 rpm に達する時間は、軽量の TiAl 化によって 26%も短縮されている。また、翼径 56mm の RNT004 ロータはディーゼル、さらに Nb を高めた TiAl ロータはガソリン・エンジンと組合せた過酷な耐久試験に合格している。なお、回転数が過大になるとロータ(高温引張強さ s 、密度 d 、半径 r)は遠心力で破断するが、その際の最高回転数 b は、 $b = C\sqrt{s/d/r}$ で表わされる。TiAl 合金はこの式中の比強度 s/d が大きいので、超合金ロータよりも破断回転数が高いことが確認されている。

以上2部品の性能評価から、TiAl は軽量化だけに止まらず、高温強度、特にクリープ強度が高いという特徴があり、従来の耐熱鋼や Ni 基超合金を凌ぐ新しい耐熱材料であることが実証された。

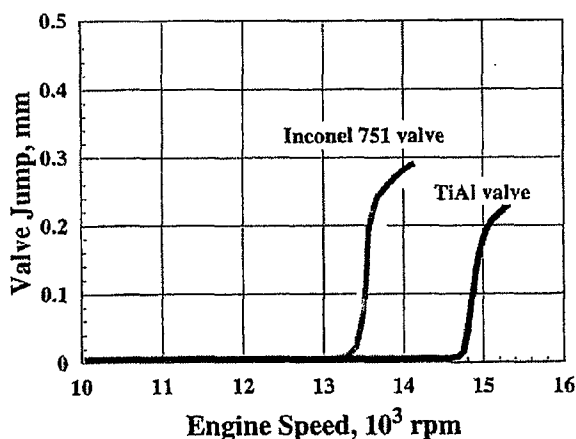


図5 TiAl 中実および 751 中空バルブのジャンプ

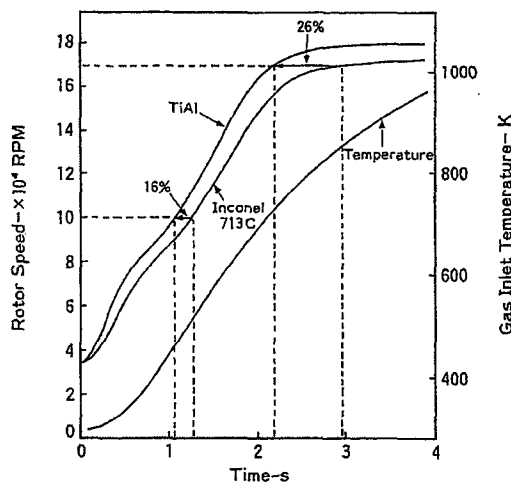


図6 TiAl および 713C ロータの過渡応答性

第6章 結論

鍛造状態の Ti-Al 二元系における $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ の共析点は 47.1at%Al である。共析点組成で 66.2vol% γ のラメラ組織は、機械的諸特性に優れる。その耐高温酸化性向上などを図った多元系合金 Ti-47at%Al-0.7at%Si-0.4at%Nb-0.4at%Cr-O<0.15 wt%による精密鍛造品は、排気バルブおよびターボチャージャ・ロータとして高性能・高信頼性を示し、後者は 1999 年から実用化されている。

今後、他元素添加および不純物規制などによりさらに合金を多元化し、大量に安定供給できるプロセスが確立されれば、TiAl 鍛造品は自動車エンジン部品以外にも適用されるものと期待される。

論文審査結果の要旨

自動車エンジン部品は、出力向上と燃費改善のために、絶えず軽量化が進められている。本研究は、従来の耐熱鋼や超合金よりも高温比強度の大きな金属間化合物を適用して、排気バルブやターボチャージャ・ロータの軽量化を行う事を目的としたものである。本論文はそのためにより求められる諸特性を兼備した多元系鑄造合金を設計し、エンジン部品としての諸性能を確認した後、ロータへの実用化をはかった研究成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論であり、新しい高温構造材料として、アルミナイドの中でも軽量のTiAlを選定し、その製造プロセスとして、工程が単純な精密鑄造を採用することについて述べている。

第2章では、鑄造ままの状態で使用するために、Ti-Al二元系合金の鑄造組織を解析している。凝固反応および β から α Tiへの高温変態は、平衡状態図通りに遅滞なく進行するが、 α Tiからの γ TiAlの析出は遅れるので、 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ の共析点は状態図よりもAl濃度の高い47.1at%にシフトしている。共析組成においては、33.8vol%の α_2 Ti₃Alを含むラメラ組織となる事を明らかにしている。

第3章では、鑄造ままの状態における二元系合金の機械的諸性質を測定している。室温の伸び、引張強さおよび高温の引張、クリープおよび疲労強さは、いずれも共析組成合金、すなわち γ/α_2 ラメラ100%の組織で最大となる事を示している。また、室温の破壊靱性および熱衝撃疲労寿命も、共析組成で大きな値を示し、複合材料として優れた強度特性を発揮することを見出している。

第4章では、二元系共析合金の耐高温酸化性を調査している。酸化温度を900℃まで上げると、純Tiと同等まで劣化する。これにSiおよびNbを複合添加する事によって、耐高温酸化性が改善されるとともに、Si添加はクリープ強度を著しく向上させる知見を得ている。

第5章では、自動車エンジン部品への適用を検討している。上で得られた知見を基に、Ti-47at%Al-0.7at%Si-0.4at%Nb-0.4at%Cr-O(<0.15wt%)の多元系鑄造合金を設計し、さらにプラズマ浸炭で全表面を硬化した排気バルブは、エンジンの性能および耐久試験に合格している。低合金高強度鋼軸をろう付けしたターボチャージャ・ロータは、過渡応答性に優れ、耐久性も十分あることが実証されたので、1999年1月から市販ガソリン・エンジン乗用車に搭載されている。

第6章は結論で、さらに多元系の高信頼性合金が開発され、大量生産のプロセスが確立されれば、TiAl鑄物の用途がさらに拡大するものと期待出来る。

以上要するに本論文は、軽量耐熱材料として有望視されていたTiAlを精密鑄造ままで使用することにして、そのマイクロ組織構成、室温・高温の機械的性質、耐高温酸化性などの解析結果を基に多元系の鑄造合金を設計し、自動車エンジン部品であるターボチャージャ・ロータへの実用化に世界で初めて成功した経緯をまとめたものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。