

平成22年 5月 7日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19206066

研究課題名（和文） ナノラメラ材料の界面工学

研究課題名（英文） Interfacial Science of Nano-lamellar Materials

研究代表者

丸山 公一（MARUYAMA KOUICHI）

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：90108465

研究成果の概要（和文）：本研究では $\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}$ 相と $\gamma\text{TiAl}$ 相からなるナノラメラ組織材料を研究対象とした。この材料は $\alpha_2$ 相と $\gamma$ 相の界面を多量に含み、 $\alpha_2/\gamma$ 界面が転位運動の障害となり、材料の強度を支える。ナノラメラ材料の弾性限は層の厚さ $\lambda$ に存在しないが、ミスフィット転位の無いラメラ組織の方が弾性限は高い値になる。ナノラメラ材料の加工硬化率は $\lambda$ に逆比例し、その係数は界面転位の導入で上昇する。高温長時間の使用条件では $\alpha_2/\gamma$ 界面の消失が材質劣化を生ずる。 $\beta_0$ 相を生ずる合金元素を添加すると、界面消失後に $\beta_0$ 析出物帯が形成され、高い強度を長時間保つことができる。

研究成果の概要（英文）：The present research studied mechanical properties of nano-lamellar materials consisting of  $\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}$  phase and  $\gamma\text{TiAl}$  phase. This type of materials contains a large number of  $\alpha_2/\gamma$  interfaces, which act as obstacles to dislocation motion and improve strength of such materials. Elastic limit of nano-lamellar materials is insensitive to lamellar thickness  $\lambda$ , but the interfaces without misfit dislocation provide a higher elastic limit. Work-hardening rate of nano-lamellar materials is inversely proportional to  $\lambda$ , and the coefficient is increased by the introduction of misfit dislocations. Disappearance of  $\alpha_2/\gamma$  interfaces during high temperature exposure causes degradation of nano-lamellar materials. Bands of  $\beta_0$  precipitates are formed after dissolution of  $\alpha_2$  lamellae when a  $\beta_0$  phase forming element is added. The precipitation bands give high creep strength after the disappearance of  $\alpha_2$  lamellar.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	18,600,000	5,580,000	24,180,000
2008年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
年度			
年度			
総計	37,200,000	11,160,000	48,360,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料物性

キーワード：チタンアルミナイド、界面構造、ミスフィット転位、降伏応力、クリープ強度

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギーの有効利用、地球温暖化の防止

などの要求から、自動車や航空機用のエンジン部品として軽量かつ高強度の高温材料が

望まれている。 $\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}$  と  $\gamma\text{TiAl}$  相が層状組織を作る TiAl 合金は、この要求を満足する最も有望な先進材料で、実用に供され始めていた。このラメラ（層状）組織 TiAl 合金の利用拡大には、ラメラ材料の界面制御による更なる高機能化が必要とされた。

多結晶材料を、ナノレベルに微細粒化すると、強化の飽和や逆 Hall-Petch 挙動を示す。しかし、超強加工+熱処理による結晶粒微細化では、他の因子を変えずに結晶粒径のみを広い範囲に変えることは容易ではなく、それがナノ結晶粒強化を解明する障害となっている。そこで本研究では、他の組織因子をほとんど変えずに、層間隔を大幅に変化させることができるナノ多層膜の強化機構の解明に注目した。

本研究では、上記の背景に立って、界面形態（間隔やナノ構造）を制御したラメラ材料を使って、ラメラ材料の強化、ラメラ組織の制御、常温高強度と高温特性の最適化などを研究することとした。

多層が積層した材料は、IT素子にも数多く存在し、その界面への欠陥（転位）の導入は、材料特性を害する。しかし、欠陥導入を防止する方策は、必ずしも完全に解明されたわけではない。本研究で得られる界面理工学に関する成果は、このようなIT分野への応用も期待された。

## 2. 研究の目的

### (1) ナノラメラ TiAl 合金の室温強度

TiAl 合金は、競合する Ti 合金や Ni 基超合金より優れた比強度を示す。しかし、販路拡大には、絶対強度も他材料を上まわる必要がある。本研究では、ラメラ組織の微細化による強化の限界を明らかにするとともに、界面ミスフィット転位導入が、ラメラ TiAl 合金の強度に及ぼす影響を検討した。

### (2) ナノラメラ TiAl 合金のクリープ強度

TiAl 合金は、高温材料として使われる。したがって、高温材料としての特性制御が最終目標である。界面を多く導入することは、強化には好都合であるが、組織劣化の駆動力を増す。したがって、高強度でしかも組織安定で、その強さが永続する高温材料が望まれる。ナノラメラ TiAl 合金の組織劣化は、主として  $\alpha_2$  相が消失することで起きる。 $\beta_0$  相安定化元素を含む材料では  $\alpha_2$  相が消失する際に  $\beta_0$  粒子の析出物帯を作ってくれることがある。本研究ではこの  $\beta_0$  粒子の析出物帯の強化に対する役割を検討することにより高温強度の向上策を議論した。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノラメラ TiAl 合金の室温強度

この実験では Ti-38%Al-3%M (M=Zr or Nb) 合金を用いた。この材料を  $\alpha$  単相域で溶体化した後に室温へ冷却し、 $\alpha_2$  単相材料を作った。その後所定の温度  $T$  で等温時効し、 $\gamma$  層を析出させ、ナノラメラ材料を作製した。ラメラ厚さは、時効温度を変えることによって制御した。この材料の室温圧縮試験で材料強度を調査するとともに、透過電子顕微鏡観察でラメラ組織および界面構造を定量化し、ラメラ組織とラメラ材料の機械的性質の関係を検討した。

### (2) ナノラメラ TiAl 合金のクリープ強度

高温でのクリープ強度の研究には、主として Ti-48%Al-2W 合金を用いた。この材料を使って最長 9000 時間に及ぶクリープ試験を行った。また、高温でクリープ試験中の  $\alpha_2$  層の消失、 $\beta_0$  析出物帯の形成および析出物粗大化等の組織変化を、透過電子顕微鏡観察で定量化した。そして組織とクリープ強度の関係を議論した。

## 4. 研究成果

### (1) ナノラメラ TiAl 合金の室温強度

この研究では、 $\gamma\text{TiAl}$  相と  $\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}$  相からなる TiAl 合金ナノラメラ材料を実験対象とした。第三元素として Zr と Nb を添加した三元合金を使って、広い範囲に層間隔を変化させて層状組織材料を作製し、室温で圧縮試験を行ない、以下のことが明らかになった。

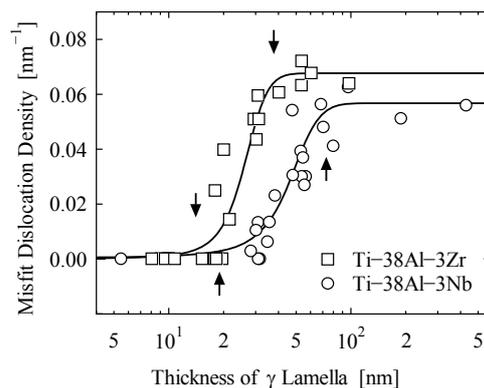


図1

図1に  $\alpha_2$  層と  $\gamma$  層の界面に存在するミスフィット転位の密度と  $\gamma$  層厚の関係を示す。 $\gamma$  相の厚さが臨界値  $\lambda_c$  を越えると、 $\gamma/\alpha_2$  の界面にミスフィット転位が導入される。 $\lambda_c$  の値は相間の格子ミスマッチに逆比例する。そのため、

TiAl合金に格子ミスマッチを増大させるZrを添加すると $\lambda_c$ は小さく、逆にNbを添加すると大きくなる。このように第3元素の添加によって界面転位の導入を制御できることを明らかにした。

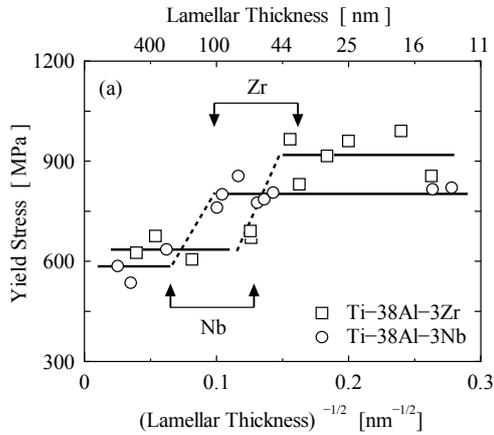


図2

図2に、ナノラメラ材料の降伏応力（弾性限）と平均層厚の関係を示す。TiAl合金の降伏応力は、層の厚さには依存せず、ミスフィット転位の有無によって変わる。ミスフィット転位の導入前で、各相が弾性変形して格子の連続を保っている時には、降伏応力は高い値をとる。そして、 $\gamma$ 層厚が $\lambda_c$ を超えると、ミスフィット転位が導入され、降伏応力が低下する。

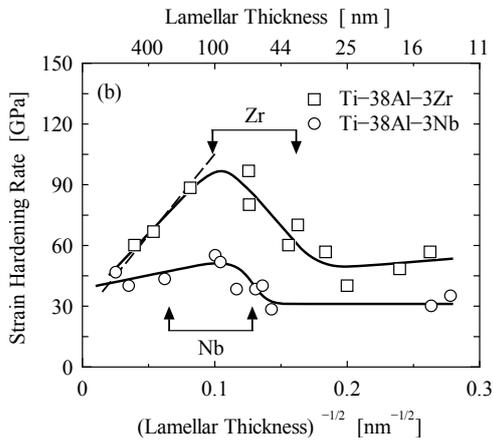


図3

平均層厚と変形初期の加工硬化率の関係を図3に示す。加工硬化率は、層間隔の減少とともに増加する。その増加量は、ミスフィット転位のある時に大きく、ミスフィット転位が無い $\gamma/\alpha_2$ 界面を含む材料では加工硬化率が低くなる。 $\gamma/\alpha_2$ 界面にミスフィット転位を

持つ材料では、層間隔減少にともなう加工硬化率の増加量は、界面ミスフィット転位の密度が高いZr添加材で大きい。以上から明らかのように、界面構造を変えると、材料の加工硬化挙動を制御できることも明らかになった。

## (2) ナノラメラ TiAl 合金のクリープ強度

$\beta$ 安定化元素を添加したTiAl合金では、高温での使用中に $\alpha_2$ 層が消失し、 $\beta_0$ 析出物帯が形成される。この析出帯を設計し、 $\alpha_2$ 層消失の悪影響を克服する方策を検討し、以下のことを明らかにした。

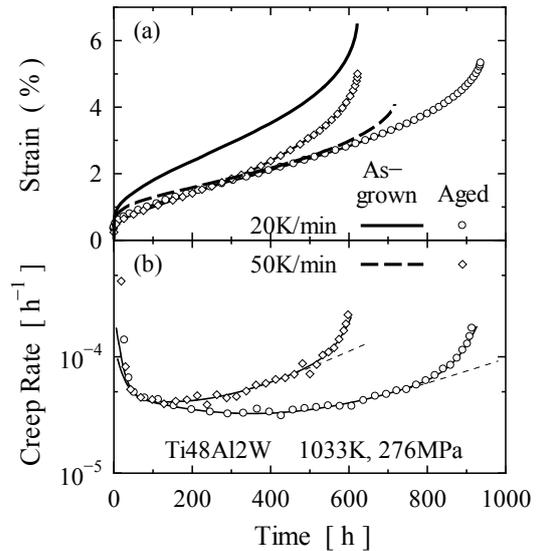


図4

図4に、種々のナノラメラ組織材料のクリープ曲線を示す。析出物の無い(As-grown)状態では、早く冷却し(50K/min)、微細なラメラ組織の材料の方が変形が遅い。析出物を導入した後の状態(Aged)を見ると、20K/minの冷却速度で少し厚い $\alpha_2$ 層の材料では、析出物帯の導入でクリープ変形が、更に抑制できる。しかし、 $\alpha_2$ 層が薄かった50K/minの材料では時効後の方が早くクリープ破断する。この実験結果は、 $\beta_0$ 析出物帯が高温強度に寄与するには、 $\beta_0$ 相を十分な密度で析出させる必要があること、この高密度析出を確保するには、時効前の $\alpha_2$ 板の厚さを臨界値以上しておく必要があることを示す。

長時間クリープにおけるクリープ曲線の比較を図5に示す。短時間の間は、析出物を事前に導入した時効材の方が、クリープ変形が遅い。しかし時間が経過すると、末時効材のクリープ変形の方が遅くなる。この結果は、次の理由による。末時効材でもクリープ試験中

に析出物が形成され、クリープ速度が減少する。一方時効材は、時間経過とともに析出物が粗大化（凝集）し、その強化能を減じていく。この  $\beta_0$ 相の凝集粗大化による析出強化能の消失を抑制するには、析出物の凝集粗大化を抑える工夫（析出物に偏析する元素の添加など）が重要であることが結論された。

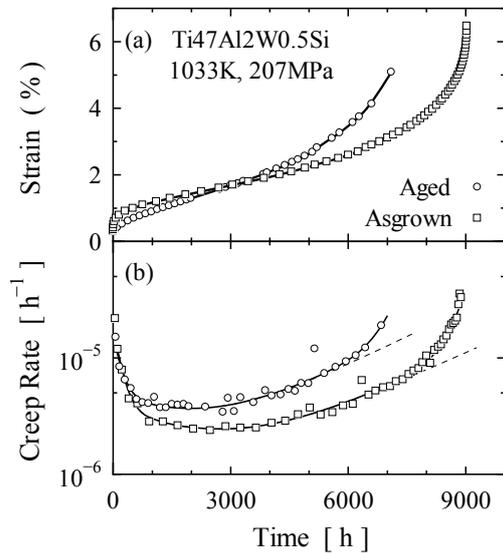


図5

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① K. Maruyama, A Tabata, Y Toriyama, M Suzuki, K. Yoshimi, “Effects of lamellar thickness on misfit dislocation introduction and mechanical properties of  $\gamma/\alpha_2$  nano-lamellar TiAl alloys”, J. Physics, Conference Series, 査読有, (2010年), 印刷中.
- ② Hanliang Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, “Strengthening Behaviour of Beta Phase in Lamellar Microstructure of TiAl alloys: An Overview”, JOM, 査読有, 62巻 (2010年), 1号, 64-69.
- ③ Hanliang Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, “Strengthening of Lamellar TiAl Alloys by Precipitation Bands of  $\beta_0$  Particles”, Materials Science and Engineering A, 査読有, 510-511巻 (2009年), 14-19.
- ④ Hanliang Zhu, D.Y. Seo, Kouichi Maruyama, “Strengthening of Lamellar TiAl Alloys by Precipitation of Beta Phase during Long-Term Creep”, Structural Aluminides for Elevated temperatures-

Gamma Titanium and Other Metallic Aluminides, 査読有, TMS, (2008年), 69-74.

- ⑤ Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au, “Effect of Microstructure on Creep Deformation of 45XD TiAl Alloy at Low and High Stresses”, Materials Science Engineering A, 査読有, 483-484巻 (2008年), 533-536.
- ⑥ Masahiro Yamaguchi, Hanliang Zhu, Mayumi Suzuki, Kouichi Maruyama and Fritz Appel, “Importance of Microstructural Stability in Creep Resistance of Lamellar TiAl Alloys”, Materials Science Engineering A, 査読有, 483-484巻 (2008年), 517-520.
- ⑦ Yasunari Toriyama, Hanliang Zhu, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama, “Control of Misfit Dislocations on Gamma/Alpha2 Boundaries by Alloy Addition to Lamellar TiAl Alloy”, Ti-2007 Science and Technology, 査読有, The Japan Institute of Metals, (2007年), 655-658.
- ⑧ Hanliang Zhu, K. Maruyama, D.Y. Seo and P. Au, “Interfacial strengthening by soft phase in lamellar microstructure of TiAl alloys”, Applied Physics Letters, 査読有, 90巻(2007年), 171925 1-3.
- ⑨ Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au, “Influence of Step Aging on Creep Behavior and Microstructural Evolution of Fine-grained Fully Lamellar XD TiAl Alloys”, Materials Science Forum, 査読有, 539-543巻 (2007年) p.1525-1530.

[学会発表] (計6件)

- ① K. Maruyama, A Tabata, Y Toriyama, M Suzuki, K. Yoshimi, “Effects of lamellar thickness on misfit dislocation introduction and mechanical properties of  $\gamma/\alpha_2$  nano-lamellar TiAl alloys”, International Conference on the Strength of Materials, 2009年8月17日, Dresden, Germany.
- ② Hanliang Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, “Strengthening of Lamellar TiAl Alloys by Precipitation Bands of  $\beta_0$  Particles”, Creep 2008, 2008年5月8日, Bayreuth, Germany.
- ③ Hanliang Zhu, D.Y. Seo, Kouichi Maruyama, “Strengthening of Lamellar TiAl Alloys by Precipitation of Beta Phase during Long-Term Creep”, The Structural Aluminides for Elevated Temperatures Symposium, 2008年3月12日, New Orleans, USA.
- ④ Yasunari Toriyama, Hanliang Zhu, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama, “Control of Misfit Dislocations on Gamma/Alpha2

Boundaries by Alloy Addition to Lamellar  
TiAl Alloy”, The 11<sup>th</sup> World Conference on  
Titanium, 2007 年 6 月 6 日, Kyoto, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山 公一 (MARUYAMA KOUICHI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：90108465

(2) 研究分担者

吉見 享祐 (YOSHIMI KYOSUKE)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：80230803

(3) 連携研究者