

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360312

研究課題名（和文） 耐ロバスト性を有する軽量高比強度 TiAl 基鍛造合金の組織制御

研究課題名（英文） Microstructure control of wrought TiAl Alloys with good robustness

研究代表者

竹山 雅夫（TAKEYAMA MASAO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30251622

研究成果の概要（和文）：

熱間自由鍛造ができ、且つ、優れた靱性を有する鍛造 TiAl 基合金の組織設計指導原理を相平衡及び相変態に基づいて構築した。その指導原理に基づいて作成した合金は熱間自由鍛造が可能であることを実証した。また、靱性評価のための新たな手法を開発するとともに、その指導原理に基づいて $\alpha_2$ 相と $\gamma$ 相からなるラメラ組織の界面に $\beta$ -Ti 相を微細析出させるように組織制御した合金は、き裂の発生及び進展に対する抵抗が高く、優れた耐衝撃性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Design concept for the development of wrought TiAl alloys with excellent toughness was established, based on the phase equilibria and phase transformations. The alloys designed by this concept were proven to show an excellent hot workability with no difficulty. Novel methods to evaluate the toughness were also invented, and the alloys having a fully lamellar microstructure consisting of  $\alpha_2/\gamma$  phases with fine  $\beta$ -particles at the interfaces, which is controlled by the concept, were found to exhibit superior resistance to crack initiation and propagation, thereby leading to excellent impact toughness.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 11,200,000 | 3,360,000 | 14,560,000 |
| 2008年度 | 2,400,000  | 720,000   | 3,120,000  |
| 2009年度 | 2,100,000  | 630,000   | 2,730,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 15,700,000 | 4,710,000 | 20,410,000 |

研究分野：耐熱材料・金属組織学・材料強度学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：高温材料

## 1. 研究開始当初の背景

TiAl 基合金は、軽量かつ高比強度な材料として航空機用エンジンへの適用を目標に、1990年代に世界中で研究された構造用金属間化合物基材料であり、今世紀初頭に自動車用ターボチャージャーの翼車として実用化

された。また、2006年にはついに米国 GE 社が TiAl を民間機ジェットエンジンの低圧タービン翼に適用することを決めた。しかし、これらはすべて鋳造合金であり、鍛造合金として実用化には至っていなかった。ところが、原油価格の高騰と環境問題への意識の高ま

りから、軽量 TiAl 基合金の用途を拡大して環境負荷低減に役立てようとする機運が欧州で高まり、鍛造合金開発の研究が行われる用になった。そこで問題となっていたのが、熱間鍛造による成型付与技術の確立と靱性の向上であった。

申請者は、その当時既にこの合金の熱間鍛造性と高靱性を同時に達成できる画期的な組織制御技術に関する研究成果を発表しており、欧州ではその技術を利用した研究が盛んに行われていた。一方、我国では我々の成果を実用化に結びつける研究活動は全く行われておらず、このままでは我国で見出された優れた研究成果を欧米に独占されかねない危惧があった。

そこで、その着想から手法まで世界中で誰も行っていない我々の研究成果をさらに発展させ、より高靱性な TiAl 基鍛造合金を開発する設計指導原理を構築し、今後ますます盛んになるであろうこの分野において我国が強いリーダーシップを発揮することを目指し以下に示す4つのテーマについて研究を開始した。

## 2. 研究の目的

本研究では、鍛造 TiAl 基合金の開発のための組織設計法の指導原理を以下の観点から明らかにする：(1) 2種類の置換型固溶元素添加した Ti-Al-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> 4元系合金を作成して M<sub>2</sub> の M<sub>1</sub> 当量を実験及び計算にて求め、Ti-Al-M<sub>1</sub> 3元系の相平衡を明らかにする。また、 $\beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \beta+\gamma$  反応経路を示す組成域を特定する。(2) Ti-Al-M 3元系に侵入型元素である炭素を添加し、炭素の相平衡に及ぼす効果、各相中への炭素の固溶量、析出炭化物の種類また、その析出形態について検討する。

(3) 高温 $\alpha$ 相の分解によってラメラ組織中に生成する $\beta$ -Ti相及び炭化物の CCT, TTP 図を構築し、強度・靱性の改善にとって最も効果的な組織制御法を検討する。(4) 大型インゴットを用いて(1)~(3)に基づいた加工熱処理による組織制御を施し、熱間加工特性及び使用温度近傍での耐ロバスト(破壊抵抗力)性を評価、検証する。

## 3. 研究の方法

(1)、(2)及び(3)においては Ti-(40-46)Al-x(M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub>)合金をアーク溶解炉にて30gのボタンインゴットに溶製し、所定の熱処理を施し、光学顕微鏡、電子顕微鏡及び EPMA を用いて相同定、組成分析を行なった。これらの成果を踏まえて、(4)では高周波スカル溶解にて大型インゴット(5kg)を溶製し、熱間自由鍛造にて鍛圧比70%まで1ストロークで鍛造し、試験片を得た。また、一部の試料については、光学式浮遊帯域溶融法を用いて単結晶化した。機械的性質、特に

破壊靱性の評価は、独自に開発した SEM 内 3点曲げ試験機を用いて行なった。

## 4. 研究成果

(1) 2種類の置換型元素を含む Ti-Al-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> 4元系合金の相平衡に関する研究

1200℃以上において $\beta$ -Ti相が存在し、且つ、 $\beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \beta+\gamma$  反応経路を示す3元系合金の Al 濃度は 42at% 近傍である。M<sub>1</sub>として V を選定し、Ti-42Al-8V 合金を基本組成としてこれに M<sub>2</sub> (Nb, Cr, Mo) を添加して 8V に相当する合金を溶製する場合、M<sub>2</sub> の V 当量  $k_{V/M_2}$  は、Ti-Al-V 及び Ti-Al-M 三元系状態、それぞれ  $k_{V/Nb}=1.0$ ,  $k_{V/Cr}=2.0$ ,  $k_{V/Mo}=4.0$  であることを明らかにした。また、M<sub>1</sub>に Nb を選び、Ti-(40-42)Al-(3-9)Nb 合金を基本組成としてこれに M<sub>2</sub> (V, Cr, Mo) 添加する場合の M<sub>2</sub> の Nb 当量  $k_{Nb/M_2}$  は  $k_{Nb/V}=1.0$ ,  $k_{Nb/Cr}=1.8$ ,  $k_{Nb/Mo}=3.8$  となり、状態図から求める当量は僅かに過大評価側になる。すなわち、複合添加は $\beta$ -Ti相を安定化させる負の相互作用を有することを見出した。その一例として、Ti-Al-Nb-Mo 四元系の Al 濃度 42at% 当濃度縦断面図を図1に示す。Ti-Al-Nb 三元系の $\alpha$ 単相領域は Mo の添加により低温・低 Nb 濃度側にシフトする。これらの当量値を用いて種々の4元系合金を溶製し、総ての合金が熱間自由鍛造が可能であることを実証した。なお、これらの知見から特許を出願した。

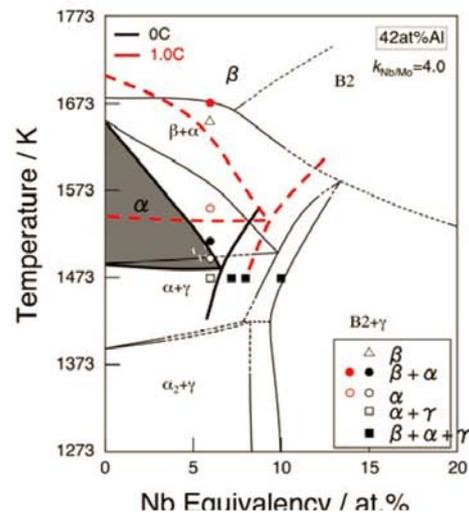


図1 Mo(置換型元素)及びC(侵入型元素)を添加した Ti-Al-Nb 三元系の等 Al 濃度(42at%)縦断面図。

(2) 置換型と侵入型元素の複合添加による相平衡  
置換型固溶元素として Nb, 侵入型固溶元素

としてCを選び、Nb濃度を固定してAl及びCを変化させたTi-(42~47)Al-7Nb-(0~1)C (at%)を溶製し、相平衡及び組織形成に及ぼす炭素の効果を調べた。その結果、固溶炭素は $\beta$ 相に対して $\alpha$ -Ti相を著しく安定化させ、 $\alpha/\alpha+\beta$ 相境界線を高温側にシフトさせること、また、 $\alpha$ 相に対して $\gamma$ -TiAl相をも安定化させ、低Al側ほど $\alpha$ -transus温度を上昇させることを見出した(図1の波線参照)。一方、炭化物はAl濃度が46.5at.%以上の合金において1000°C以下にて認められ、Al濃度が45%以下では炭化物の析出は生じず、炭化物の析出はAl濃度に依存することを見出した。

### (3) 組織形成と組織制御

(1)(2)の知見から、組織をラメラ組織化し、且つ、そのラメラ界面に析出物粒子を分散させることにより、き裂の伝播抵抗を向上させて靱性の向上を計る組織制御法を構築した。まず、置換型固溶元素を添加した合金では、 $\beta \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$ 変態における $\alpha$ 相の分解過程を利用すると、①制御冷却と等温時効、② $\beta \rightarrow \alpha$ マルテンサイトの焼戻し、の2種類の方法により、ラメラ組織中に $\beta$ 相を析出分散させる組織制御法を提示した。一方、炭素を添加した合金においては、固溶炭素が $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によるラメラ組織の形成を遅滞させ、マッシュ変態を顕在化させる効果を持つことを見出した。また、炭化物が析出するTi-46.5Al-7Nb-0.5CのTTT図を作成し(図2)、炭化物は、まず準安定の $Ti_3AlC$ (p-type)として析出し、その後安定相である $Ti_2AlC$ (h-type)に遷移することを明らかにし、前者の析出のノーズは約900°Cであること、また、この知見から微細なラメラ組織の界面に炭化物を析出させる組織制御法を提示した(図2)。

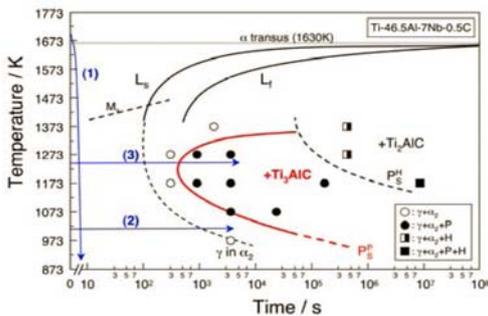


図2 Ti-46.5Al-7Nb-0.5CのTTT図及び制御冷却/等温時効(1),(2),(3)を利用してラメラ組織中に炭化物を析出させる組織制御法

### (4) 機械的性質の評価

(1)~(3)の知見に基づいて、Ti-42Al-8V及びTi-42Al-5Cr合金を選定し、 $\beta+\alpha$ 二相領域にて熱間鍛造を行ない、両合金ともに鍛圧比70%まで熱間自由鍛造ができることを実証した。その熱間鍛造材に種々の組織制御を施した試料を用いて、計装化シャルピー試験及びSEM内3点曲げ試験により衝撃特性及びき裂伝播特性を調べた。ここで、計装化シャルピー試験ではハンマー先端に歪みゲージを設置し、荷重-変位曲線が得られるようにした。また、SEM内3点曲げ試験では、荷重測定範囲が200N以内となるよう試験片サイズを厚さ1mm、幅4mm、支点間距離を24mmとし、支点を固定して力点

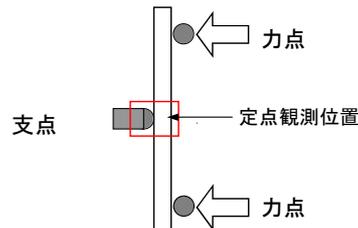


図3 新たに設計開発したき裂進展のその場観察可能なSEM内3点曲げ試験治具

を変位させてき裂伝播のその場観察が可能な治具を開発した(図3)。

そこで、母相ラメラ組織の破壊挙動を把握するため、光学式浮遊帯域熔融装置により育成したTi-47.5Alフルラメラ単結晶(PST結晶)から曲げ荷重軸方向に対してラメラ方位の異なる二つの曲げ試験片を作成し、き裂進展のその場観察を行なった。ラメラ方向が試験片とポンチとの接触線とのなす角度を $\lambda$ 、荷重軸とのなす角度を $\theta$ と定義し、ラメラがほぼ垂直( $\theta=30^\circ$ ,  $\lambda=6^\circ$ )の試料は弾性変形により著しく高い荷重を示した後すぐにき裂が生じ、その後連続的に荷重が低下する。一方、ラメラが傾斜した試料( $\theta=6^\circ$ ,  $\lambda=30^\circ$ )では、前者の試料の約半分の荷重にてき裂の発生が生じるが、その後変位とともに荷重は増大して破断に至る(図4)。組織観察から、前者はき裂の発

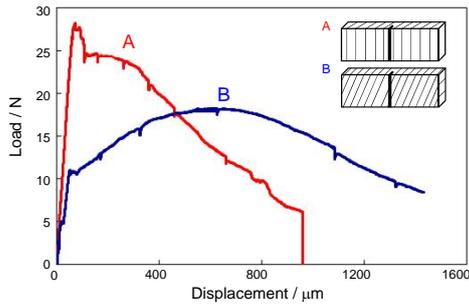


図4 Ti-47.5Al フルラメラ単結晶の破壊挙動に及ぼすラメラ方位依存性

生に対しては優れた抵抗を示すが、後者はき裂の伝播に対して優れた抵抗を示す。

次に、熱間鍛造材を用いての衝撃破壊靱性はラメラ体積率が50%以上になると大きく向上すること、また、ラメラ界面にβ相を微細分散させるとさらに向上し、このβ相は割れの発生の抵抗として有効に作用することを実証した(図5、図6)。

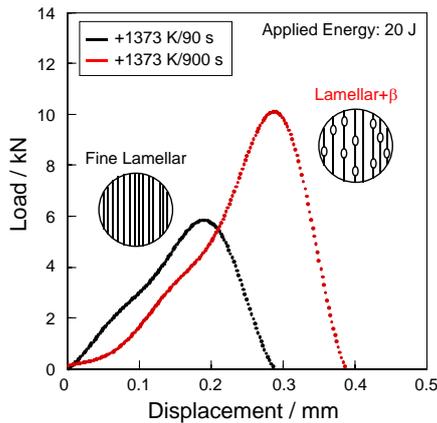


図5 計装化シャルピー試験による荷重/変位曲線に及ぼす組織の影響

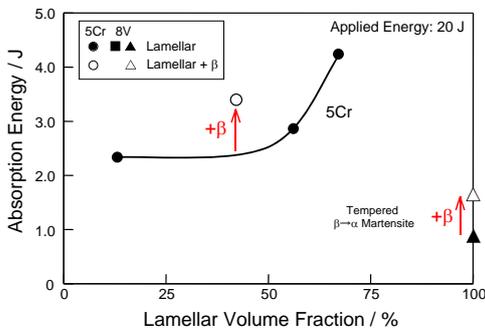


図6 破壊の吸収エネルギーに及ぼす組織の影響

また、熱間鍛造材は鍛造方向にラメラが揃う傾向を示し、ラメラ面垂直方向と応力軸とのなす角度( $\theta$ )が約 $45^\circ$ の時には、破壊はラメラ界面にそって発生した初期き裂のラメラ界面に沿った進展によって生じること、一方、 $\theta$ が $90^\circ$ の場合には、き裂は塑性変形を伴う二次き裂の発生・連結によってラメラ界面を横切って進展し、より優れた破壊靱性を示すことを見出した(図7、図8)。

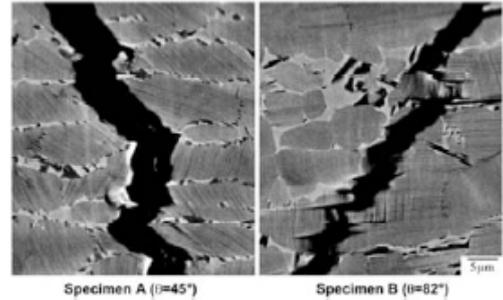


図7 その場観察によるき裂の進展に及ぼすラメラ組織依存性 (Ti-42Al-8V)

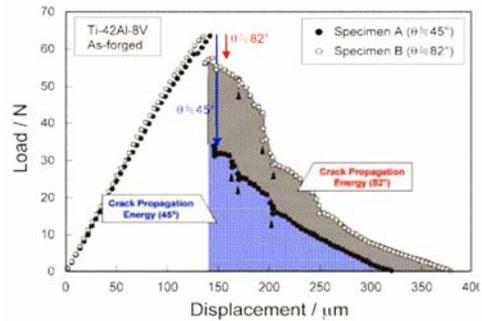


図8 熱間自由鍛造したTiAl合金のSEM内3点曲げ試験から得られる荷重/変位曲線のラメラ方位依存性

以上の結果から、本研究で高温材料として有望ではあるが、未だ実現していない鍛造TiAl合金の開発に資する重要な知見をこの研究期間内において明確に示し、その基本的な設計指導原理は構築した。今後は、この材料の実用化を目指した開発研究ステージに入る予必要がある。既に欧米では我々の研究成果を利用した開発研究が行われている。日本発の研究成果であり、是非欧米に先駆けて実用化を実現したい。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

1. 生沼駿, 倉茂将史, 松尾孝, 竹山雅夫: Ti-Al-Nb三元系の相平衡及び組織形成

- に及ぼす炭素の効果, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, 50[2], pp. 255-266, 2009, 査読無
2. S. Miyake, M. Takayama and T. Matsuo.: Dynamic Recrystallization During Creep at Higher Temperature Under Lower Stress in Ti-47.5Al with Fully Lamellar Structure, Journal of The Japan Society for Heat Treatment, 49, 671-674, 2009, 査読有
  3. D. Miyaguchi, M. Otsu, K. Takashima and M. Takeyama: Microscale Fracture Toughness Testing of TiAl PST Crystals ; Mater. Res. Soc. Proc., Materials Research Society, Warrendale, PA, Vol.1128, pp.197-202, 2009. 査読有
  4. 生沼駿, 倉茂将史, 松尾孝, 竹山雅夫: Ti-Al-Nb三元系の $\beta/\alpha/\gamma$ 3相間の相平衡に及ぼす炭素の効果; 材料とプロセス, 21, p35, 2008. 査読無
  5. H. F. Chladil, Helmut Clemens, G. A. Zickler, Masao Takeyama, E. Kozeschnik, A. Bartels, T. Buslaps, R. Gerling, S. Kremmer, LaReine Yoeh, Klais-Dieter Liss: Experimental studies and thermodynamic simulation of phase transformations in high Nb containing  $\gamma$ -TiAl based alloys; International Journal of Materials Research, 98, 1131-1137, 2007. 査読有
  6. M. Kurashige, T. Matsuo, M. Takeyama: Effect of carbon on phase equilibria between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases in Ti-Al-Nb system; Ti 2007 - Science and Technology -, pp. 1321-1324, 2007. 査読有
  7. 倉茂将史, 松尾孝, 竹山雅夫: Nbを含むTiAl基合金における $\alpha$ -Ti/ $\gamma$ -TiAl相間の相平衡及び組織形成に及ぼす炭素の効果; 学振第123委員会研究報告, 48[2], 151-160, 2007. 査読無
  8. M. Takeyama: Recent Trend and Prospects for Gamma TiAl Alloys, JSPS Report on the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys; JSPS Report on the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys, Special Issue-Current Topics on High Temperature Materials-, 48[3], 277-288, 2007. 査読無
- [学会発表] (計13件)
- ① 中島広豊, 松尾孝, 竹山雅夫:  $\beta$ -Ti相を利用した鍛造TiAl基合金のき裂伝播に及ぼす組織の影響, 日本鉄鋼協会第159回講演大会, 2010年3月28日, つくば
  - ② 菊川敏一, 松尾孝, 竹山雅夫: Ti-47.5Alフルメラ単結晶の曲げ試験によるき裂伝播観察と破壊靱性, 日本鉄鋼協会第159回講演大会, 2010年3月28日, つくば
  - ③ 生沼駿, 高田尚記, 松尾孝, 竹山雅夫:  $\beta$ -Ti相を有する鍛造TiAl基合金のシャルピー衝撃試験による靱性評価, 日本金属学会145回講演大会, 2009年9月16日, 京都
  - ④ 菊川敏一, 高田尚記, 松尾孝, 竹山雅夫: フルメラ方位の異なるTi-47.5Al PST結晶のSEM内曲げ試験によるき裂伝播のその場観察, 日本金属学会145回講演大会, 2009年9月16日, 京都
  - ⑤ 肥後賢司, 松尾孝, 竹山雅夫: フルメラ組織としたTiAl合金のクリープ変形に主な得応力軸の変化, 日本鉄鋼協会158回講演大会, 2009年9月16日, 京都
  - ⑥ 菊川敏一, 高田尚記, 松尾孝, 竹山雅夫: TiAlフルメラ単結晶のSEM内曲げ試験によるき裂伝播のその場観察, 日本熱処理技術協会第67回講演大会, 2009年5月18日, 東京
  - ⑦ 生沼駿, 倉茂将史, 松尾孝, 竹山雅夫: TiAl基合金の相平衡に及ぼす炭素の効果, 日本金属学会, 2008年9月24日, 熊本大学
  - ⑧ Masafumi Kurashige, Shun Oinuma, Takashi Matsuo and Masao Takeyama: Effect of Carbon on Phase Equilibria among  $\beta$ ,  $\alpha$  and  $\gamma$  Phases and Microstructure Control in Nb Doped Gamma TiAl Alloys, Materials Science and Engineering, 2008年9月3日, Nernberg, Germany
  - ⑨ S. Kobayashi, S. Oimuma, M. Tatsuo and M. Takeyama: Tempering of  $\beta \rightarrow \alpha$  Transformed Martensite in Gamma TiAl Alloys Containing Vanadium, Materials Science and Engineering, 2008年9月3日, Nernberg, Germany
  - ⑩ M. Takeyama: Alloy Design Concept for Development of Wrought Gamma Titanium Aluminides, Role of Interstitial Element and Substitutional Elements in microstructural Control, Structural Aluminides for Elevated Temperature Applications, TMS, Annual Meeting, Mar. 12, 2008, New Orleans, USA
  - ⑪ 生沼駿, 倉茂将史, 松尾孝, 竹山雅夫: Ti-Al-Nb三元系の $\beta/\alpha/\gamma$ 3相間の相平衡に及ぼす炭素の効果, 日本鉄鋼協会, 2008年3月27日, 武蔵工業大学
  - ⑫ M. Takeyama: Phase Transformation and Microstructure Evolution Involving  $\beta$ -Ti Phase in Gamma TiAl Based Alloys, PRICM 07, Nov.7, 2007, Jeju, South Korea.
  - ⑬ 倉茂将史, 松尾孝, 竹山雅夫: フルメラ組織を有する $\gamma$ -TiAl基合金における炭化物の析出挙動, 日本金属学会, 2007年9月19日~9月21日, 岐阜大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

名称：耐熱 TiAl 基合金及びその製造方法並びにそれを用いた動翼

発明者：新藤健太郎，鉄井利光，竹山雅夫

権利者：三菱重工，東工大

種類：特願 2008-062690

番号：07T320

出願年月日：2008年3月12日

国内外の別：国内

名称：耐熱 TiAl 基合金及びその製造方法並びにそれを用いた動翼

発明者：新藤健太郎，鉄井利光，竹山雅夫

権利者：三菱重工，東工大

種類：出願番号PCT/JP2009/051539

番号：07T320

出願年月日：2009年1月30日

国内外の別：国際

○取得状況（計1件）

名称：耐熱 TiAl 基合金及びその製造方法並びにそれを用いた動翼

発明者：新藤健太郎，鉄井利光，竹山雅夫

権利者：三菱重工，東工大

種類：PCT/JP2009/051539

番号：07T320

取得年月日：国際公開 2009年9月17日

WO2009/113335

国内外の別：外国

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹山雅夫 (TAKEYAMA MASAO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30251622

### (2) 研究分担者

高田尚記 (TAKATA NAOKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70432523

### (3) 連携研究者

なし