



界面ナノ構造制御によるナノラメラ材料の強化機構

(17360309)

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金(基盤研究 (B))研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 丸山 公一

(東北大学大学院環境科学研究科 教授)

界面ナノ構造制御によるナノラメラ材料の強化機構

(17360309)

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金(基盤研究(B))研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 丸 山 公 一

(東北大学大学院環境科学研究科 教授)

はしがき

この報告書は、平成 17～18 年度に文部科学省科学研究費の補助金で行われた研究「界面ナノ構造制御によるナノラメラ材料の強化機構」に関する成果をまとめたものである。

研究の背景と目的

エネルギーの有効利用、地球環境負荷の軽減などの要求から、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の開発が望まれている。 $\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}$ と γTiAl 相からなる TiAl 合金は、この要求を満足する最も有望な材料で、一部実用化の段階に達している。高温材料としての TiAl 合金は、 600°C 付近の低温側では Ti 合金と、高温の 900°C 付近では Ni 基超合金と競合する。TiAl 合金は、これら従来材料より優れた比強度を示す。しかし、新材料の使用のために乗り越えなければならないハードルを考えると、従来材に打ち勝って販路を大幅に拡大するには、大幅な強度向上が必要である。すなわち、TiAl 合金の実用化には、信頼性向上(延性や靱性の改善)に加えて、更なる強度向上が不可欠である。本研究者らは、2 相層状組織 TiAl 合金の強化には層間隔の微細化が最も望ましいことを明らかにした。加えて、界面のナノ構造(界面の整合性や misfit 転位構造、 γ/α_2 界面か γ/γ 界面か、 γ/α_2 界面の β 析出粒子による代用)も大きな影響を及ぼす。そこで、本研究では、TiAl 合金の相界面構造と材料強度の関係や相界面構造を制御する方法論について検討した。

1. 室温強度

層間隔 λ の微細化と類似の結晶粒径 λ の微細化が、材料を強化することは、Hall-Petch の式として広く知られている。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 σ_y : 降伏応力、 σ_0 : 摩擦応力、 k : 定数。この微細化による強化には限界があり、ナノ結晶粒領域になると、結晶粒を微細化しても σ_y が向上しない(飽和現象)、あるいは σ_y が低下する(逆 Hall-Petch 挙動)ことが知られている。また、ナノ結晶粒材料は加工硬化率が小さく、延性に乏しい。したがってナノラメラ(層状)組織を作って TiAl 合金を高強度化するには、飽和あるいは逆 Hall-Petch 現象の原因を解明し、限界強度を高めることが不可欠である。ところで、TiAl 合金における層間隔微細化による強化の上

限界は、(1)式の Hall-Petch 係数 k から予想される値よりも低い。その原因は、Hall-Petch 関係が成立する厚い層状組織が、misfit 転位を含む強い γ/α_2 界面で構成されているのに対して、強度の飽和領域では misfit 転位を持たない弱い界面で構成されているためと考えられる。そして、微細な層状組織に misfit 転位を導入して強い界面にすることができれば、材料の強化が期待される。そこで、層厚の薄い層状組織の界面に misfit 転位を導入する方法を検討した。

2. 高温強度

高温強度でも、層境界の存在は重要な役割を果たす。一般には、層間隔を微細化すると、高温強度が向上する傾向にある。ただし、層間隔微細化による強化には、ここでも解決すべき問題がある。それは、高温クリープ中の組織劣化である。拡散が十分な早さで進行する高温においては、層状組織の劣化(層間隔の粗大化と層状組織の粒状化)が起きる。物質中に含まれる層界面の総面積が多い(層間隔が短い)ほど、これらの組織劣化が激しく起き、層間隔微細化強化に上限を生ずる。この上限を向上させるには、同じ平均層間隔であっても、層状組織をより安定にする層界面設計が必要となる。高温クリープに関する研究の第1の目的は、層状組織を安定にする層境界の設計指針を確立することにある。

TiAl 合金に β 相を導入し、靱性や延性を付与することが最近注目されている。この種の合金では最終安定相は $\gamma+\alpha_2$ ではなく、 $\gamma+\beta$ (or B_2)となっている。そのため、層状組織の安定化に不可欠な γ/α_2 界面が高温での使用中に消失してしまう。ただし、 α_2 相は、 $\alpha_2 \rightarrow \gamma+\beta$ の反応によって分解し、 β 相の析出をうまく利用すれば、 γ/α_2 界面の消失による組織劣化を最小限に食い止めることも可能である。高温強度に関する研究では、 β 相の析出制御による高強度化を、もう1つの目標とした。

研究成果

1. 室温強度

TiAl 合金は、次世代の軽量高温材料として注目されている。この材料は $\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}$ 相と γTiAl 相からなる層状組織をとる。この材料は層間隔を微細化すると強化される。しかし、層間隔がある程度以上減少すると強度が上限に達し、それ以上強化されなくなる。但し、 γ/α_2 界面に misfit 転位を導入し界面自体の強度を上げると、上限値を向上できると考えられる。この研究項目では、 γ/α_2 界面への misfit 転位導入を制御する方法論を検討し、次の成果を得た。

1) Ti-Al-M3元合金について、添加元素Mの α_2 および γ 層への分配の割合、格子定数の変化等について調査した。その結果、Zr添加は γ/α_2 相間の格子ミスマッチを増大

させること、遂にNbは減少させることが分った。

- 2) γ 層厚が小さい場合には、 γ/α_2 界面にmisfit転位はなく、 γ 、 α_2 両層ともに弾性変形して、 γ/α_2 界面での結晶格子の整合性を保っている(高い内部応力の状態)。結晶格子定数の精密測定から、この状態での内部応力は、GPaのオーダーであることが分かった。
- 3) 層状組織を作る時効温度を上昇させると、層の厚さが増すが、層厚がある臨界値 λ_c を越えると γ/α_2 界面に界面転位が導入される。この界面 misfit 転位の導入によって、 γ/α_2 界面付近の各相は、半整合状態へ変化する。
- 4) γ と α_2 相間の格子ミスマッチを緩和するには、2種類の転位からなる転位網を導入する必要がある。転位網を構成するために本材料の界面に導入される転位は、 $1/2\langle 110 \rangle$ 通常転位と $1/6\langle 112 \rangle$ 半転位の2種類からなる。
- 5) $\langle 112 \rangle$ 方向より $\langle 110 \rangle$ 方向の格子ミスマッチが大きいため、 $1/2\langle 110 \rangle$ 転位の方が先に導入される。 $1/2\langle 110 \rangle$ 通常転位の易動度が $1/6\langle 112 \rangle$ 半転位のそれより大きいことも、前者が先に導入されることに寄与している。また、格子ミスマッチが大きいほど、同じ層厚のときにより多くの界面転位が導入されている。
- 6) 界面に導入されるmisfit転位の間隔は、格子ミスマッチに逆比例し、Zr添加合金で短く、Nb添加合金で長い。
- 7) 格子ミスマッチの大きいZr添加合金ではmisfit転位導入の臨界 γ 層厚が減少し、Nb添加では逆に増大する。
- 8) 以上の実験事実を有効に利用すれば、第3元素添加による格子ミスマッチ調整で、界面転位導入のプロセスをコントロールできるようになる。

2. 高温強度(層状組織の安定化)

TiAl合金多結晶体を用いた高温変形に関する研究の結果、次のことが明らかになった。

- 1) TiAl合金層状組織中には、4種の界面がある。 α_2/γ 界面、真双晶 γ/γ 界面、Rotational Fault γ/γ 界面、擬双晶 γ/γ 界面。これらのうちで、 α_2/γ 界面の易動度が最も低い。したがって、 α_2/γ 界面を多く含む材料を作れば、層状組織が安定化し、クリープ変形抵抗を大きくできる。
- 2) 高温に加熱すると $\gamma \rightarrow \alpha$ への変態がおき、次に冷却時に $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態する。加熱時の加熱速度を早めると多くの α 板が生成され、 γ/α_2 界面の密度を増大することができる。そして実際に、Ti-49%Al 2元合金でクリープ変形抵抗の増大が確認された。但し、加熱速度の増大とともに α 相の長さが短くなる(α_2 相の不連続化)。その結果、加熱速度が早すぎるとクリープ変形抵抗が低下する。このように、加熱速度制御には最適の条件が存在する。

3. 高温強度(β 析出物の有効利用)

β相安定化元素を含んだTi-48%Al-2%W合金を用いて、高温クリープ変形の研究を行い、次の成果を得た。

- 1) クリープ変形中に α_2 相が消失するが、それと同時にβ相が析出する。 α_2 層と同様にβ粒子の析出帯は転位運動の障害物として有効に働き、析出後の材料の方が析出前より高いクリープ変形抵抗を示す。
- 2) 十分な密度のβ析出粒子を得るには、分解前の α_2 相がある臨界値以上の厚さを持っている必要がある。 α_2 相が薄すぎるとβ析出物を作ることができない。
- 3) β相はクリープ変形中にも動的析出する。またβ粒子は凝集粗大化し、転位運動の抵抗としての能力が下がる。β析出 TiAl 合金の高強度化には、β析出物の熱的安定性を高めることが必要である。

研究組織

研究代表者：丸山 公一（東北大学大学院環境科学研究科 教授）

研究分担者：吉見 享祐（東北大学大学院環境科学研究科 助教授）

研究分担者：鈴木 真由美（東北大学大学院環境科学研究科 助手）

交付決定額(配分額)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	8,600千円	0千円	8,600千円
平成 18 年度	6,700千円	0千円	6,700千円
計	15,300千円	0千円	15,300千円

研究発表

(1) 学会誌等

1. “Increase in Gamma/Alpha₂ Lamellar Boundary Density and its Effect on Creep Resistance of TiAl Alloys”
K. Maruyama, J. Matsuda, Hanliang Zhu
MRS Symposium Proceedings, 842 (2005), S7.10, p.109-114.
2. “The Creep Behaviors of Two Fine-Grained XD TiAl Alloys Produced by Similar Heat Treatments”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P.Au,
MRS Symposium Proceedings, 842 (2005), S5.50, p.199-204.
3. “Microstructural Stability of Fine-grained Fully Lamellar XD TiAl Alloys by Step Aging”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, and P.Au
Metallurgical and Materials Transactions, 36A (2005), No.5, p.1339-1351.
4. “Effects of α_2 Spacing on Creep Deformation Characteristics of Hard Oriented PST Crystals of TiAl Alloy”
K. Maruyama, T. Nonaka and H. Y. Kim
Intermetallics, 13 (2005), No.10, p.1116-1121.
5. “Influence of Heating Rate in $\alpha + \gamma$ Dual Phase Field on Lamellar Morphology and Creep Property of Fully Lamellar Ti-48Al Alloy”
Hanliang Zhu, J. Matsuda, K. Maruyama,
Materials Science and Engineering, A397 (2005), p.58-64.
6. “Effect of Heating Rate in $\alpha+\gamma$ Dual Phase Field on Lamellar Microstructure and Creep Resistance of a TiAl Alloy”
Kouichi Maruyama, Jun Matsuda and Hanliang Zhu
Zeitschrift für Metallkunde, 96 (2005), No.6, 584-588.
7. “Interfacial strengthening of β phase in a fully lamellar structure of TiAl alloy containing W”
H. ZHU, D.Y. SEO, K. MARUYAMA, and P. AU
Philosophical Magazine Letters, 85 (2005), No. 7, p.377-385.

8. “Superplasticity and Superplastic Diffusion Bonding of a Fine-grained TiAl Alloy”
Hanliang Zhu, Bing Zhao, Zhiqiang Li, and K. Maruyama
Materials Transactions, 46 (2005), 2150-2155.
9. “Strengthening of a fully lamellar TiAl + W alloy by dynamic precipitation of β phase during long-term creep”
Hanliang Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Scripta Materialia, 54(2006), No.3, 425-430.
10. “Microstructural Refinement Mechanism by Controlling Heating Process in Multiphase Materials with Particular Reference to γ -TiAl”,
Hanliang Zhu, K. Maruyama, J. Matsuda,
Applied Physics Letters, 88 (2006), p.1319081-1319083.
11. “Effect of lamellar spacing on microstructural instability and creep behavior of a lamellar TiAl alloy
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Scripta Materialia, 54 (2006), No.12, p.1979-1984
12. “Interfacial Precipitation and Creep Strengthening of β Phase in Fully Lamellar Structure of a Ti48Al2W Alloy”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
日本学術振興会第 123 委員会報告, 47 (2006), No.1, p.71-79.
13. “Effect of Initial Microstructure on Microstructural Instability and Creep Resistance of XD TiAl Alloys”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au,
Metall. Mater. Trans. A, 37A (2006), No.10, p.3149-3159.
14. “Influence of Step Aging on Creep Behavior and Microstructural Evolution of Fine-grained Fully Lamellar XD TiAl Alloys”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Materials Science Forum, 539-543 (2007) p.1525-1530.
15. “完全層状組織 TiAl 合金における α_2/γ 界面への界面転位の導入と格子ミスフィット

ト変化に及ぼす Nb および Zr 添加の影響”
鳥山康成, 吉見享祐, 丸山公一
日本金属学会誌, 71 (2007), No.1, p.96-102.

16. “Effect of Microstructure on Creep Deformation of 45XD TiAl Alloy at Low and High Stresses”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Mater. Sci. Eng. A, (2007), accepted for publication.
17. “Importance of Microstructural Stability in Creep Resistance of Lamellar TiAl Alloys”
Masahiro Yamaguchi, Hanliang Zhu, Mayumi Suzuki, Kouichi Maruyama and Fritz Appel
Mater. Sci. Eng. A, (2007), accepted for publication.
18. “Control of Misfit Dislocations on Gamma/Alpha₂ Boundaries by Alloy Addition to Lamellar TiAl Alloy”
Yasunari Toriyama, Hanliang Zhu, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama
Proceedings of Ti2007, accepted for publication.

(2) 国際会議発表と国内基調講演

1. Colloquium on Deformation Kinetics, May 13, 2005, University Erlangen-Nurnberg, Germany
“Lamellar boundary design for thermally stable and creep resistant TiAl alloys”
Kouichi Maruyama (Invited Talk)
2. 3rd International Workshop on γ -Titanium Technologies, May 28-31, 2006, Bamberg, Germany
“Strengthening Mechanism in Creep of Ti -45Al -8Nb -0,2C Alloy”
M. Yamaguchi, H. Zhu and K. Maruyama
3. 14th International Conference on the Strength of Materials, June 5-9, 2006, Xi'an, China
“Importance of Microstructural Stability in Creep Resistance of Lamellar TiAl Alloys”
M. Yamaguchi, H. Zhu, M. Suzuki, K. Maruyama and F. Appel

4. 14th International Conference on the Strength of Materials, June 5-9, 2006, Xi'an, China
“Effect of Microstructure on Creep Deformation of 45XD TiAl Alloy at Low and High Stresses”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
5. THERMEC 2006, July 4-8, 2006, Vancouver, Canada
“Influence of Step Aging on Creep Behavior and Microstructural Evolution of Fine-grained Fully Lamellar XD TiAl Alloys”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
6. 日本金属学会春期大会, 平成19年3月27日-29日, 習志野
「高強度高温材料の組織設計 - β 析出相を含むTiAlを中心として」
丸山公一 (招待講演)

(3) 出版物

1. “1.2.3 二酸化炭素排出削減を目指した耐熱チタン合金”
丸山 公一, Hanliang Zhu
エコマテリアルハンドブック, 丸善, 2007, 印刷中.

研究成果論文集

1) TiAl 合金のラメラ界面構造制御

1. “完全層状組織 TiAl 合金における α_2/γ 界面への界面転位の導入と格子ミスフィット変化に及ぼす Nb および Zr 添加の影響”
鳥山康成, 吉見享祐, 丸山公一
日本金属学会誌, 71 (2007), No.1, p.96-102.
2. “Control of Misfit Dislocations on Gamma/Alpha2 Boundaries by Alloy Addition to Lamellar TiAl Alloy”
Yasunari Toriyama, Hanliang Zhu, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama
Proceedings of Ti2007, accepted for publication.

研究成果論文集

2) 微細層状組織 TiAl 合金での層状組織制御と安定化

1. “Increase in Gamma/Alpha₂ Lamellar Boundary Density and its Effect on Creep Resistance of TiAl Alloys”
K. Maruyama, J. Matsuda, Hanliang Zhu
MRS Symposium Proceedings, 842 (2005), S7.10, p.109-114.
2. “The Creep Behaviors of Two Fine-Grained XD TiAl Alloys Produced by Similar Heat Treatments”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P.Au,
MRS Symposium Proceedings, 842 (2005), S5.50, p.199-204.
3. “Microstructural Stability of Fine-grained Fully Lamellar XD TiAl Alloys by Step Aging”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, and P.Au
Metallurgical and Materials Transactions, 36A (2005), No.5, p.1339-1351.
4. “Effects of α_2 Spacing on Creep Deformation Characteristics of Hard Oriented PST Crystals of TiAl Alloy”
K. Maruyama, T. Nonaka and H. Y. Kim
Intermetallics, 13 (2005), No.10, p.1116-1121.
5. “Influence of Heating Rate in $\alpha + \gamma$ Dual Phase Field on Lamellar Morphology and Creep Property of Fully Lamellar Ti-48Al Alloy”
Hanliang Zhu, J. Matsuda, K. Maruyama,
Materials Science and Engineering, A397 (2005), p.58-64.
6. “Effect of Heating Rate in $\alpha + \gamma$ Dual Phase Field on Lamellar Microstructure and Creep Resistance of a TiAl Alloy”
Kouichi Maruyama, Jun Matsuda and Hanliang Zhu
Zeitschrift fur Metallkunde, 96 (2005), No.6, 584-588.

7. "Microstructural Refinement Mechanism by Controlling Heating Process in Multiphase Materials with Particular Reference to γ -TiAl",
Hanliang Zhu, K. Maruyama, J. Matsuda,
Applied Physics Letters, 88 (2006), p.1319081-1319083.
8. "Effect of lamellar spacing on microstructural instability and creep behavior of a lamellar TiAl alloy
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Scripta Materialia, 54 (2006), No.12, p.1979-1984
9. "Effect of Initial Microstructure on Microstructural Instability and Creep Resistance of XD TiAl Alloys"
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au,
Metall. Mater. Trans. A, 37A (2006), No.10, p.3149-3159.
10. "Influence of Step Aging on Creep Behavior and Microstructural Evolution of Fine-grained Fully Lamellar XD TiAl Alloys"
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Materials Science Forum, 539-543 (2007) p.1525-1530.
11. "Importance of Microstructural Stability in Creep Resistance of Lamellar TiAl Alloys"
Masahiro Yamaguchi, Hanliang Zhu, Mayumi Suzuki, Kouichi Maruyama and Fritz Appel
Mater. Sci. Eng. A, (2007), accepted for publication.

研究成果論文集

3) TiAl 合金での β 相析出によるクリープ強度制御

1. “Interfacial strengthening of β phase in a fully lamellar structure of TiAl alloy containing W”
H. ZHU, D.Y. SEO, K. MARUYAMA, and P. AU
Philosophical Magazine Letters, 85 (2005), No. 7, p.377-385.
2. “Strengthening of a fully lamellar TiAl + W alloy by dynamic precipitation of β phase during long-term creep”
Hanliang Zhu, D.Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
Scripta Materialia, 54(2006), No.3, 425-430.
3. “Interfacial Precipitation and Creep Strengthening of β Phase in Fully Lamellar Structure of a Ti₄₈Al₂W Alloy”
Hanliang Zhu, D. Y. Seo, K. Maruyama, P. Au
日本学術振興会第 123 委員会報告, 47 (2006), No.1, p.71-79.

研 究 成 果 論 文 集

4) その他

1. “Superplasticity and Superplastic Diffusion Bonding of a Fine-grained TiAl Alloy”
Hanliang Zhu, Bing Zhao, Zhiqiang Li, and K. Maruyama
Materials Transactions, 46 (2005), 2150-2155.

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。