



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

TiAl 合金における状態図研究

Phase Diagram Study on Titanium Aluminides

中島広豊

Hirotoyo Nakashima

東京工業大学
物質理工学院

助教

1 はじめに

著者が所属する鉄鋼材料学講座では、竹山雅夫教授、小林覚准教授のもと、従来強化相として用いられてきた炭化物や Ni_3Al - γ' 相に頼らない新たな耐熱金属材料の組織設計指針の提案を目的とした研究を実施している。その中で著者は、TiAl 基合金を中心とする多元系状態図の実験および計算による構築を軸に研究を行ってきた。状態図の実験的アプローチによる研究は、今から半世紀近く前に「状態図はもはや、新進の研究者の手がけるべき対象ではないとさえ考える人も少なくないようである」と指摘されている通り¹⁾、決して新しいものではない。しかし、この状態図研究は、基本的な三元系ですら未踏の領域が多く残されている分野でもある。そこで本稿では、この「躍動」の趣旨である研究・技術開発の活性化に微力ながら貢献できることを期待して、著者のこれまでの取り組みを簡単に紹介する。

2 置換型元素を添加した Ti-Al-M 多元系状態図の構築

TiAl 基合金は、 γ -TiAl 相と α_2 - Ti_3Al 相を主要構成相とする金属間化合物基合金であり、比重が耐熱鋼や Ni 基超合金の約半分と軽量でありながら優れた高温強度を有する²⁾。そのため、主に輸送用機器の軽量化を視野に入れた研究開発が 1990 年代より行われてきた。本合金は、1999 年に自動車用ターボチャージャーのタービンホイールとして初めて実用化され、その後、民間航空機用エンジンの低圧タービン動翼としても採用されている。低圧タービン動翼への採用は、全 7 段のうち最終 2 段に限られてはいるが、その軽量化効果は機体全体では 400 lb (約 181 kg) 以上である³⁾。この軽量化効果は、機体全体で 200 t を超える航空機においてはわずかにも思えるが、グラム単位の軽量化を追求している航空分野にお

けるインパクトは大きく、本合金のさらなる高性能化および低コスト化を通じた適用範囲の拡大が期待されている。

TiAl 合金の最大の特徴は、各種相変態を利用することによって適当な組織構成要素を複合させ幅広い強度や延性、加工性のバランスを付与できる点であり、鉄鋼材料と同様、構造材料として高いポテンシャルを秘めている⁴⁾。そのポテンシャルを引き出し、要求特性に応じた組織制御を行う上で不可欠なのが状態図である。鉄系合金については、ほぼ一世紀にわたり評価、蓄積されてきた豊富な実験状態図や熱力学量に基づく熱力学データベースが充実しており、多元系合金の成分・プロセス設計に広く活用され、その効率化に貢献している。一方、鉄と比較して非常に若い材料である TiAl 合金についても多元系が計算可能なデータベースがいくつか公開または販売されているものの、それらの正確性・信頼性は研究開発現場において実用に耐え得るレベルに達しているとはいえない。そこで我々は、Ti-Al 二元系から三元系、四元系へと実験的な状態図の構築を系統的に進めてきた。図 1 に、我々が構築した実験状態図の一例として、Ti-Al-V 三元系の 1273 K における等温断面図 (a) を、商用の熱力学データベースを用いた計算状態図 (b) と併せて示す⁵⁾。本合金の高強度化においては、前述した γ 、 α_2 の二相に加えて bcc 構造の β 相の制御が重要となり⁶⁾、そのためには、 $\beta + \alpha_2 + \gamma$ 三相共存領域の位置とその温度に伴う変化を踏まえた合金設計を行う必要がある。しかし、計算結果を実験状態図と比較すると、三相共存領域が実験より低 V 濃度側に位置しており、さらに、 β 、 γ と平衡している相が α_2 相ではなく α 相 (不規則相) である等の相違点が認められる。最も簡単な多元系である三元系においてもこのような課題があり、計算状態図を実用合金へと適用させるためには、さらに四元系における三元素間相互作用の実験的な評価等が必要である⁷⁾。これについては現在、戦略的イノベーション創造プログラムの「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」における研究開発課題「高性能

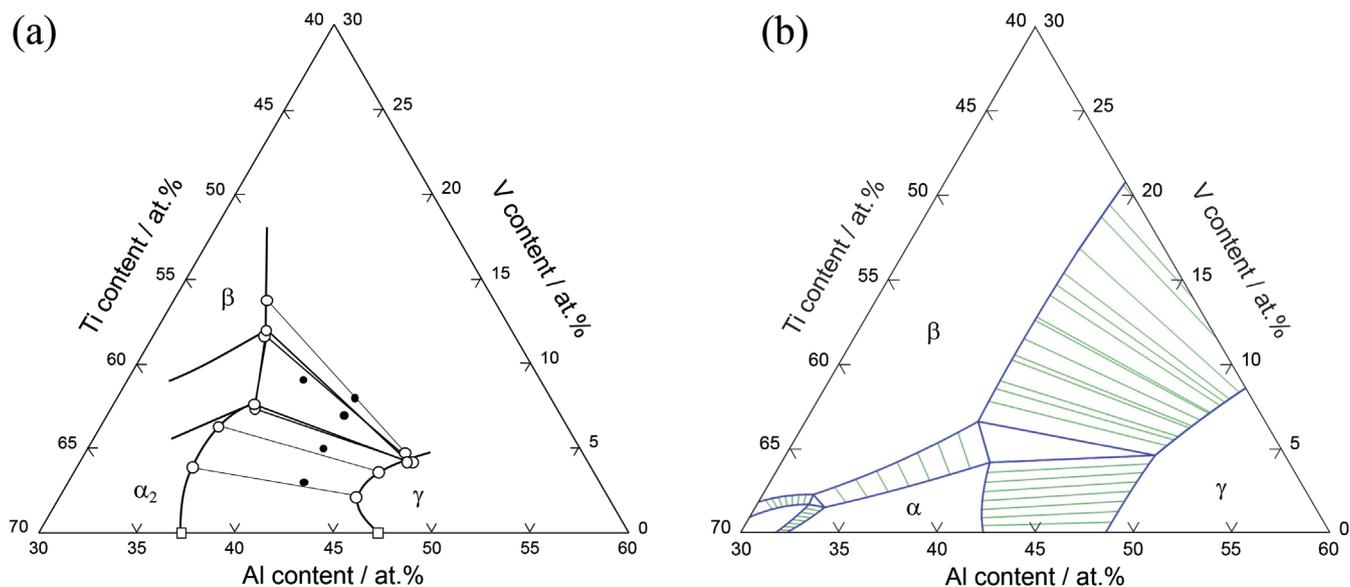


図1 Ti-Al-V三元系の1273K等温断面図：(a) 実験および (b) 既存のデータベースを用いた計算。図中の●および○はそれぞれ実験に供した合金組成および各相の分析結果を示す (Online version in color.)

TiAl基合金動翼の粉末造形プロセス開発と基盤技術構築」において信頼性のある状態図データベース構築を進めており、研究開発期間終了時における一般公開を予定している⁸⁾。

3 TiAl基合金の相平衡に及ぼす侵入型軽元素の効果

前節では、TiAl合金中に置換型に固溶する元素を例に、その多元系状態図の整備が発展途上であることを紹介した。本節では、本合金の設計において併せて重要となる侵入型軽元素が相平衡に及ぼす影響について述べる。TiAl合金において侵入型元素は、その添加量が微量であっても組織や諸特性に大きい影響を及ぼす点で注目されている。工業的にも、炭素は耐用温度向上に有効な元素として、酸素は粉末プロセスにおける混入が避けられない元素として、近年重要性が増している。その相平衡については、炭化物や酸化物と各化合物との基本的な相関係は分かっているものの、各相中の軽元素の固溶量に関する報告はほとんどない。一部、アトムプローブを用いた定量分析が行われているが、状態図を正確に描画できるには至っていない。そこで我々は、比較的簡便かつ高精度に軽元素の定量分析が可能な方法として、軟X線分光法 (Soft X-ray Emission Spectroscopy : SXES) の適用を試みてきた。

SXESは、軟X線領域のX線を約1 eVの高エネルギー分解能で分光でき、荷電子のエネルギー状態に関する情報が得られることから、電子顕微鏡やEPMAと組み合わせることに

よって、主に機能性材料における化合物の状態分析へ適用されている手法である^{8,9)}。一方、著者らのグループは、本手法によって軽元素の高次のK発光が検出可能であること、さらにその検出下限の低さに着目し、低エネルギー領域において得られる特性X線の強度を定量的に解析すれば、従来の手法以上の精度で定量分析が可能であると考えた。図2に、 α 単相にて均質化処理を施したTiAl合金から得られる典型的なSXESスペクトルを示す。このC-K α (2) のピーク強度は、試料に照射する電子線の加速電圧や照射電流、さらには表面状態に強く依存する。また、照射時間を長時間にするほど炭素のピークは明瞭になりP/B比は向上する一方、同時にコンタミネーションが堆積し、正確な分析が困難になる。これら分析条件を最適化した上で、既知の炭素量の標準試料に対して分析を行い得られた検量線は、図3に示すとおり、相関係数、 $R^2=0.99$ 以上の高い直線性を示し、かつ、その傾きも十分大きく、結果として誤差0.1 wt.%以下という高い分析精度が達成される¹¹⁾。

本手法を用いた分析結果の一例として、Ti-Al-Cr-CおよびTi-Al-Cr-O四元系合金における $\beta + \alpha_2 + \gamma$ 三相共存領域をparallel projection法を用いてプロットした1373 Kにおける等温断面図を図4に示す¹²⁾。炭素、酸素いずれを添加した場合も、三相共存領域は高Cr濃度側にシフトし、特に α_2 相および γ 相と平衡する β 相のterminal組成は6 at.%から11 at.%へと大きく増加する。これは、強化相である β 相の体積率が侵入型元素の添加に伴い減少することを意味する。また、各相中の酸素固溶量に着目すると、両元素とも β および γ に対

して α_2 側に分配する。酸素の場合はその傾向が顕著であり、合金中の酸素含有量がわずか0.5 at.%であるにもかかわらず、 α_2 相中の固溶酸素量は2.2 at.%に達する。さらに、 β / γ 相間の相平衡に着目すると、炭素は γ に対して β 相側に、酸素は β に対して γ 相側に分配する、という逆の挙動を示す。この様な侵入型元素特有の分配挙動を利用することによって今後、例えば、 α_2 相を β 相に代わる新たな強化相とする組織設計法の発展などが期待される。

4 おわりに

本稿では、著者が近年実施している状態図研究について、軟X線分光法を用いたTiAl合金中の侵入型軽元素の定量化を中心に紹介した。例えば酸素は、その添加（あるいは混入）に伴いマクロな延性が低下することから、製造過程において

混入を防ぐために多くの努力がなされている。しかし、適切な合金元素の添加によって $\beta + \alpha_2 + \gamma$ 三相間の酸素の分配挙動を制御できれば、たとえ高酸素濃度の合金であっても、優れた強度・延性のバランスを実現できるはずである。その様な新たな合金設計・組織設計を行うためには、鉄鋼材料と同様、置換型元素と侵入型元素を含む多元系状態図の拡充とそのデータベースの継続的な整備が求められる。欧州では、欧州委員会と航空業界の間の官民パートナーシップであるClean Sky 2の下、Thermo-calc社が中心となり新たな実験および計算状態図を構築するプロジェクトが進められている¹³⁾。本プロジェクトには、大学や研究機関の他、ドイツの航空機エンジン大手MTU社も参画しており、彼らも新合金の開発には状態図の拡充が必要であることを強く認識してい

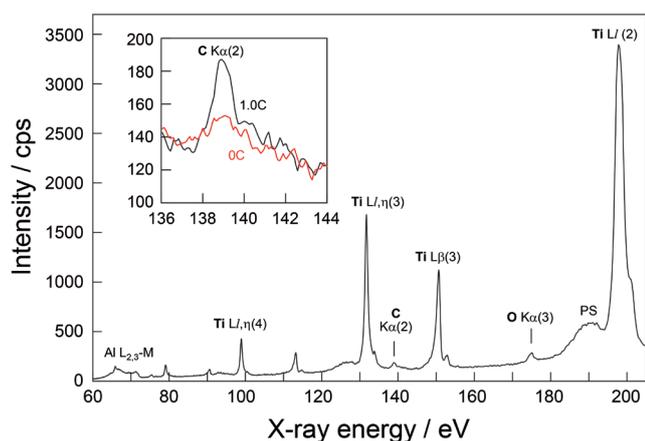


図2 α 単相にて均質化したTi-Al-C三元系合金から得られる典型的なSXESスペクトル (Online version in color.)

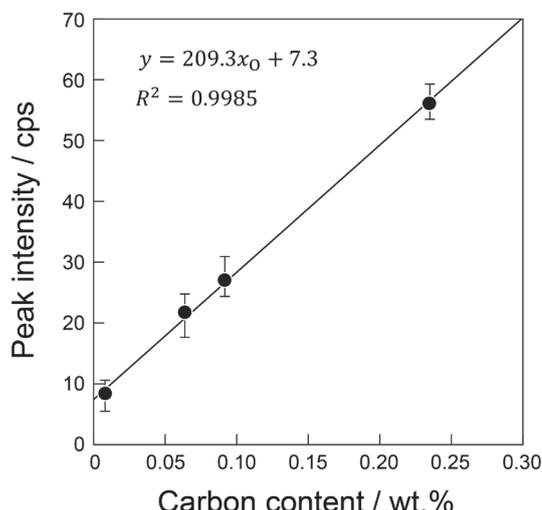


図3 C-Kα (2) ピークから求めた炭素の検量線

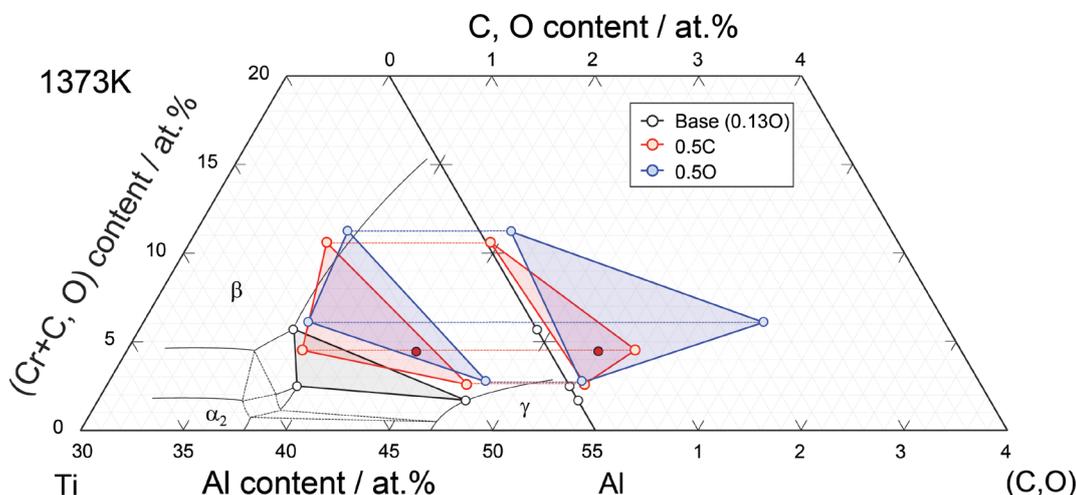


図4 Ti-Al-Cr-C およびTi-Al-Cr-O 四元系の1373Kにおける $\beta + \alpha_2 + \gamma$ 三相共存領域 (Online version in color.)

るものと考えられる。前節までに紹介した内容は、分析にこそ SXES という新たな手法を用いているものの、基本的には、種々の合金を溶製し、熱処理、研磨、観察を行う、という classic な方法によって得られている。研究開発手法のデジタル化、リモート化、スマート化、オンデマンド化が求められ、金属工学分野においても情報科学を活用した材料探索手法が最先端とされる昨今ではあるが、今後も、「材料の地図」とも呼ばれる状態図の未踏領域を少しでも切り開いていきたい。最後に、今まで多くの方々にご指導ご鞭撻を賜っており、ここに紙面を借りてお礼申し上げる。

参考文献

- 1) 西沢泰二：日本金属学会会報, 12 (1973), 189.
- 2) 竹山雅夫：ふえらむ, 15 (2010), 678.
- 3) 藤村哲司, 西川秀次, 守屋信彦, 今村満勇：IHI 技報, 48 (2008), 153.
- 4) 竹山雅夫, 中島広豊：塑性と加工, 56 (2015), 535.
- 5) A. Shaaban, L.J. Signori, H. Nakashima and M. Takeyama : J. Alloys Comp., 878 (2021), 160392.
- 6) R. Yamagata, H. Nakashima and M. Takeyama : MRS Advances, 6 (2021), 198.
- 7) H. Nakashima and M. Takeyama : MRS Online Proceedings Library, 1760 (2014), 211.
- 8) JST, 戦略的イノベーション創造プログラム, 統合型材料開発システムによるマテリアル革命, <https://www.jst.go.jp/sip/p05/team-c.html>
- 9) M. Terauchi, M. Koike, K. Fukushima and A. Kimura : J. Electron Microsc., 59 (2010), 251.
- 10) 寺内正己, 今園孝志, 小池雅人：表面科学, 36 (2015), 184.
- 11) 木許雄太, 中島広豊, 竹山雅夫：日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会3月期研究報告, 日本学術振興会, 61 (2020), 127.
- 12) H. Nakashima and M. Takeyama : MRS Advances, 6 (2021) 195.
- 13) European Commission, ADVANCE : Sophisticated Experiments and Optimisation to Advance an Existing CALPHAD Database for Next Generation TiAl Alloys, <https://cordis.europa.eu/project/id/820647>

(2021年11月29日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授

安田 弘行

中島先生とは、平成25年10月にドイツで開催された、金属間化合物に関する国際会議 (Intermetallics 2013) で初めて言葉を交わしました。同会議は、人里離れた修道院を改造した国際会議場で、100人程度の参加者が缶詰状態になって実施され、日本人参加者はわずか5人程度であり、学生の参加者は、当時、博士後期課程2年生だった中島先生だけだったと思います。そのような状況の中でも、中島先生は全く緊張されていない様子もなく、堂々とされていたので、「後々、活躍される研究者になられるだろう」と感じたのを覚えています。

その後、中島先生は、戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) にて、第1期、第2期ともに、TiAl合金の研究開発に取り組まれています。私自身、SIPに参画し、特に第2期では、中島先生と同じグループでTiAl動翼の研究開発に従事しているため、中島先生の仕事を間近で拝見する機会に恵まれました。ご存知のとおり、TiAlは鉄鋼材料と同様、複雑な相構成と多様な相変態を示すため、状態図なくしては、その開発は不可能です。中島先生が所属されている東京工業大学・竹山雅夫先生の研

究室では、長年にわたってTiAlの状態図と相変態に関する研究を行っておられます。提供頂いている状態図は常に正確で、組織の形成過程を考察する上で、大変参考になっています。さらに、最近では、「躍動」の記事にもあり、軟X線分光法を用いたTiAl合金中の各構成相の酸素、炭素の分析もなさっています。これも、装置があれば誰でもできる、というものではなく、創意工夫の積み重ねで高い分析精度が実現されています。中島先生は、困難な課題に対して、いつも果敢にチャレンジされている印象です。

中島先生は「状態図」という研究の軸足を持っていらっしゃる。状態図は「材料研究の地図」とよく言われますが、中途半端であれば地図とはならず、他の研究者が道に迷ってしまいます。先端材料の研究開発にこそ状態図が不可欠です。自信を持って、状態図の研究に邁進して頂ければと思います。SIP終了後には、TiAl状態図のデータベースの公開を予定されているとのことで、楽しみにしております。益々のご活躍を祈念しております。

三菱重工業(株) 総合研究所 製造研究部 複合研究室 主席研究員

新藤 健太郎

状態図の研究自体は長らく行われていて新しい研究分野ではありませんが、機械メーカーで材料開発や新合金の製品適用あるいはトラブル対応を行う際には必要不可欠となる技術情報で、その重要性は全く色あせてはおりません。しかしながら状態図の作成は多大な労力と学術的知見が必要となるため、民間企業にとっては荷が重い研究となります。中島先生が取り組まれている実験と計算で多元系状態図を構築する手法が確立され、実用的な計算状態図が効率的に作成できるようになれば、新合金の開発に取り組む機運が高まり、これまでに存在しなかった新しい状態図から従来にはない材料特性を有する新合金が開発される可能性が広がります。TiAl基合金は今まさにそのタイミングを迎えており、中島先生が構築に取り組んでおられるTiAl基合金の状態図データベースの公開が材料開発ブームの起爆剤となることを期待しております。

計算を用いるということでは、機械メーカーでは様々なシミュレーションを用いて製品開発を行っております。強度、流体あるいは振動など計算無くしては設計が成立しないということが当たり前である一方で、材料に関しては、化学分野ではシミュレーションの適用が拡大しているのに対し金属材料の開発においては計算が幅広く役立つ状況にはありません。強度や流体などは全体的な応答を計算することで最適化を進めることとなります

が、金属材料ではその特性に関与する因子の種類が多く微量の添加元素や少量の析出相が全体的な特性を支配するため、本質的に計算で最適化を進めるということに対してのハードルが高いのではないかと思います。わずかな違いを正確に把握し、それを精度よく計算しなければならぬわけです。そもそもの金属材料の成分や相構成の分析においては高い精度で分析ができなければ、ベースとなる実態の把握すら正確にできないこととなります。中島先生のグループでは高精度の成分分析にも取り組まれており、これが高精度に計算する土台になるのではないかと思います。土台ができて肝心の計算技術において精度向上が達成できなければ実用性は得られませんが、これについては心配する必要はありません。はじめは計算と実体はなかなか合わないものです。計算が合わない原因を見つけ出して解決しなければなりません。この根気が必要な研究作業には中島先生を筆頭とする若い力が発揮されるはずで

す。TiAl合金は開発の歴史も長くなってしまいましたが、実用化された合金種は極わずかでまだまだ開発の余地が残されており、また実用化の期待も大きい特異な材料です。高精度の分析と計算状態図を駆使して材料開発を加速することで、金属材料の研究分野も他の分野に負けない社会貢献を実現できると考えますので、是非ともそれを牽引いただければと思います。