

Ti-Al 合金のナノ塑性加工および熱間鍛造による 層状組織制御と選択溶解を用いたナノ多孔体創製

Y. Koizumi

小泉 雄一郎*,魏 代修,加藤 秀実,吉見 享祐, 西山 宏昭,山中 晃徳,吉野 雅彦,千葉 晶彦

1. 緒言

軽量耐熱材料としての実用化が進む Ti-Al 合金は, 図 1 に示すように, 面心立方 (fcc) 基の *L*1₀ 型規則構造を 有する γ-TiAl 相と, 六方最密 (hcp) 基の *D*0₁₉ 型規則 構造を有する α₂-Ti₃Al 相が, 互いの最密面および最密方 向を共有しつつ積層した層状 (ラメラ) 組織を形成するこ とで高強度を発現する. このため, 層状組織の制御に関す る研究が広く行われてきた. 一般に, 構造材料としての合 金が安定した材料特性を示すためには, 組織の均一微細化 が不可欠であり, 熱間鍛造はそのための代表的な手法の一 つである. TiAl 合金においても熱間鍛造を利用した組織 制御が検討されており¹⁾, 特に層状 TiAl 合金では, 塑性 加工による結晶粒微細化に加え, 転位導入を通じて時効熱 処理後に形成される層状組織の微細化にも寄与すること が明らかになっている¹⁻³⁾.

一方,層状 Ti-Al 合金に食塩水中で1V程度の電位を印 加すると,γ-TiAl 相の層のみが選択的に溶解され,層状の 多孔体が得られることを示してきた⁴⁾. さらに,耐食性研 究の中で,硫酸アンモニウム水溶液中で0.5V程度の電位 印加で陽極酸化が生じ Ti と Al の複合酸化膜が形成され ることもこれまでの研究の中で見出してきた^{5,6)}. この複 合酸化膜形成が高誘電率を示すと期待され,ラメラ多孔体 化による比表面積増大と組み合わせればキャパシター等, 構造材料以外の新たな用途が開拓できると期待される.

γ相の核生成の起点となる転位が存在する状態にて熱処理を施せば、ラメラ間隔が10 nmオーダーとなる超微細な層状組織の形成も可能である.従って、上記の熱間鍛造を動的再結晶が発現する条件で行い、適度な転位密度を有する微細結晶粒を造り込み、その後に層状組織化のための熱処理を施せば、これまでよりもさらに微細な層状組織を得ることができると期待される.そのような組織に対して選択溶解プロセスを施し、それにより得られる層状多孔体に陽極酸化を施すことにより、さらに高い比表面積と高い酸化皮膜の誘電率との相乗効果が発現することが期待される.しかしながら、Ti-Al合金の熱間鍛造は困難で、加工条件によっては亀裂の発生が問題となる.また亀裂が発生しない場合であっても、結晶粒や層状組織が不均一となるなどの問題が懸念される.結晶粒と層状組織を均一に微細化するには、熱間加工条件と熱処理条件と形成される



図 1. 層状 Ti-Al 合金の構成相の結晶構造. (a) γ-TiAl 相 (fcc 基 *L*₁₀型構造), (b) α₂-Ti₃Al 相 (hcp 基 *D*₀₁₉型構造).



図 2. 層状 Ti-Al 合金の層界面に平行な結晶 面の原子配列. (a) γ-TiAl 相の{111}面, (b) α₂-Ti₃Al 相の(0001)面.

組織の関係を系統的かつ定量的に評価する必要がある¹⁾.

そこで本研究では,以下の調査を行うことを目的とした. (1) ナノラメラ多孔体化後の比表面積最大化を目指して, γ-TiAl 相とα₂-Ti₃Al 相との体積比が1対1となる組成 Ti-40at%Al の合金に対して,種々の温度・ひずみ速度で熱間 鍛造を施し,加工条件と得られる組織の関係について,結 晶粒(ラメラーコロニー)サイズ,層間隔及びそれらの均 一性を調べるとともに,その後の熱処理による組織の変化 を系統的に調査し,最適条件を明らかにする.

(2) さらに、均一微細な層状組織が得られる条件で熱間鍛造と熱処理を施して、種々に組織制御した層状 Ti-Al 合金に対して、NaCl 水溶液中で電位を印加し、選択溶解にてAl-rich な TiAl 相を除去し、種々の幅の板状ポアから成る

ナノラメラ多孔体を製造する.得られた多孔体に陽極酸化 を施すことで酸化皮膜を生成させる.得られる構造のキャ パシタンスを評価し,熱間鍛造で得られる層状組織のラメ ラーコロニーサイズならびに層間隔との関係を解明する.

2. 方法

2.1 熱間加工再現試験

本研究では、熱間加工と組織の関係を明らかにするため、 コールドクルーシブル誘導加熱溶解法により作製した Ti-40at%Al 合金を用いた熱間加工再現試験を実施した. 試 験片として、直径 8 mm、高さ 12 mmの円柱状サンプル を母材から切り出した.

図3に,熱間加工前の溶製材の組織を示す.これは走査 電子顕微鏡後方散乱電子回折(SEM-EBSD)を用いて解 析したものである.試験片に対し,溶体化熱処理および熱 間加工を実施した.これらの処理条件を図4aに示す.

熱間加工再現試験は,熱間鍛造試験装置(富士電波工機 サーメックマスターZ)を用いて行った. 試験温度は 1000℃から1200℃の範囲で50℃刻みとし,ひずみ速度は 1×10⁻⁵~1×10⁻² s⁻¹の範囲で変化させた. 加工後の組織解 析は,動的再結晶発現による結晶粒微細化ならびに結晶粒 内部への転位組織の形成に着目し,SEM-EBSD および透 過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った.

本試験の結果をもとに、均一な微細結晶が形成され、か つ結晶粒内部に層状組織形成の基点となる転位が高密度 に導入される熱間鍛造条件を特定した.さらに、その挙動 について結晶塑性理論に基づく考察を行った.



図 3 Ti-40at%Al 合金多結晶鋳造まま材の IPF 方位マップ. [D.X. Wei et al. / Materials and Design 98 (2016) 1-11.]⁷⁾

2.2 二相化時効熱処理

2.1 節に記した熱間加工で得られる材料組織は,hcp 基 の規則構造である D019型規則構造を有する α2 相,あるい は,α2-TiaAl 母相に少量の γ-TiAl 相が析出した二相組織 になっている.図 4b に示す平衡状態図上で α2+γ 二相平 衡となる 500 ℃から 900 ℃の各温度で、種々の時間時効 熱処理を施した.熱処理によって得られた組織を SEM-EBSD ならびに TEM にて観察評価した.



図 4 (a) Ti-40at%Al 合金多結晶材の熱間鍛造実験の 温度及び加工履歴, (b) Ti-Al 2 元系平衡状態図に 示した合金組成と熱処理温度. [D.X. Wei et al. / Materials and Design 98 (2016) 1-11.]⁷⁾

2.3 選択溶解

2.2 節に記した手法で得られる組織に対して,0.5M NaCl 水溶液中での選択溶解処理を施し,Al-rich な γ-TiAl 相を除去し,ナノラメラ多孔体を得る.さらに硫酸 アンモニウム水溶液中にて陽極酸化を施すことで,酸化皮 膜で覆われたナノラメラ多孔体を得た.酸化皮膜の化学組 成をX線光電子分光 (XPS) により評価した.

2.4 ナノ塑性加工

2.1 節に記した熱間鍛造によるひずみを導入する手法で は、試料全体に塑性ひずみが導入され、その一部が再結晶 を発現するので、ひずみの分布は偶発的なものとなる。そ のため、ラメラの分布も偶発的なものとなる。熱間鍛造に よる塑性変形の代わりに、局所的にナノスケールで塑性ひ ずみを導入することによる、ラメラ分布の人為的な制御を 試みた.具体的には、溶体化された Al 過飽和な α_2 単相組 成の Ti-Al 合金単結晶に、ナノインデンテーション、ナノ インプリント、ダイヤモンドナイフウェッジによる塑性加 工を施し、その後に γ -TiAl 相が析出する温度で時効熱処 理することにより、塑性ひずみを導入した箇所に優先的に γ 相を核生成・成長させることを試みた。

3. 結果と考察

Ti-Al 合金多結晶の熱間鍛造条件と加工組織の形成およ び再結晶挙動の関係を解明するとともに、その後の相分離 熱処理によるナノ層状組織の形成機構について検討した. さらに Al-rich な TiAl 相を選択溶解することにより、高 アスペクト比の偏平なポアを創製し、加えて陽極酸化を施 すことにより階層的ナノラメラ多孔体創製にも成功した. 以下に、得られた具体的結果を記す.

3.1 Ti-40at. %AI 合金多結晶の高温変形挙動

図5に1473 K にて種々のひずみ速度($\dot{\epsilon}$) で実施した 熱間圧縮試験により得られた真応力—真ひずみ曲線を示 す.変形応力はひずみ速度に強く依存することが示された. $\dot{\epsilon} = 0.001 \, s^{-1}$ の場合,約30 MPa で降伏した後にほぼ一定 の応力で変形し続けた.ひずみ速度の増大とともに変形応 力が上昇し,ひずみの増大とともに流動応力が低下する傾 向が見られた.さらに,ひずみ速度0.1 s^{-1} 以上では,降伏 直後に変形応力が急峻に低下する降伏点降下現象が生じ た.この降伏点降下は $\dot{\epsilon}$ の増大に伴い顕著となった. $\dot{\epsilon} = 5$ s^{-1} の場合には,350 MPa 以上の高い応力で降伏した後に ひずみ0.1 までに100 MPa 以上もの大幅でかつ急激な応 力低下を示した.その後ひずみ約0.2 まで応力が一定とな るプラトー領域を経た後に,ひずみ0.7 まで応力がなだら かに減少する特徴的な応力ひずみ応答が観測された.



図 5. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃にて種々の ひずみ速度で変形して得られた真応力-真ひず み曲線. [D.X. Wei et al., J. Alloys Comp. 693 (2017) 1261-1276.]⁸⁾

図 6 および図 7 に変形後の結晶粒組織の,それぞれ, EBSD の IPF 方位マップ,および KAM マップを示す. 最小のひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.001 \, \mathrm{s}^{-1}$ で変形した場合(図 6a), 荷重軸方向に[0001]方向が配向した粗大な結晶粒と,それ を取り囲む様に分布した粒径 100 µm 以下の微細で配向 性の低い結晶粒が混在した組織が得られた. KAM 値は全 体的に高い値を示していることから(図 7a), [0001]方向



図 6. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃にて種々のひ ずみ速度 (έ) で変形して得られた組織の EBSD-IPF 方位マップ. (a) έ = 0.001 s⁻¹, (b) έ = 0.01 s⁻¹, (c) έ = 0.1 s⁻¹, (d) έ = 1 s⁻¹. [D.X. Wei et al. J. Alloys Comp. 693 (2017) 1261-1276.][®]



図 7. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃にて種々の ひずみ速度 (ἑ) で変形して得られた組織の EBSD-KAM マップ. (a) ἑ = 0.001 s⁻¹, (b) ἑ = 0.01 s⁻¹, (c) ἑ = 0.1 s⁻¹, and (d) ἑ = 1 s⁻¹. [D.X. Wei et al. J. Alloys Comp. 693 (2017) 1261-1276.]⁸⁾

に配向した結晶粒は,変形前から存在した結晶粒が底面す べりに支配された変形にともなう結晶回転で形成された ものであり,微細な結晶粒は動的再結晶により生成した結 晶粒に塑性ひずみが導入されたものと推定される.

ひずみ速度の増大に連れて,[0001]配向した粗大結晶粒 部分の割合が減少し,動的再結晶あるいは変形後の静的再 結晶した領域の割合が増し, έ =1 s⁻¹の場合にはほぼ全面 が,配向が弱く(図 6d)ひずみの少ない(KAM 値の低い (図 7d))平均粒径 5 μm 以下の微細粒で覆われた.

高ひずみ速度での変形において顕著に観察された降伏 点降下現象の原因を明らかにするため,降伏点降下が発現 する前後のひずみ量(ϵ)まで変形を中止し,EBSDによ り組織観察を行った.その結果を図8に示す.降伏点に 達する前の ϵ =0.012(図8a)の時点から,白矢印で示す ように微小な伸張した結晶粒が現れ始め,降伏点に達する 直前の領域では,それらの伸張した結晶粒が各結晶粒内に 多数形成されていることが確認された.伸張した結晶粒は, 元々存在していた結晶粒と方位関係を有しており,一つの 結晶粒から発生する結晶粒は,1あるいは2種類の方位 を有していた.

方位差および晶癖面の幾何学的考察により,伸張した結 晶粒は,

K₁: {11<u>2</u>1}, K₂: {11<u>2</u>2}, η₁: {11<u>2</u>6}, η₂: {11<u>2</u>3}, s = 0.232 で表される双晶要素を有する変形双晶であることが判明



図8. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃にてひずみ速度 έ=1 s⁻¹ にて,降伏点降下現象発現前後の種々のひ ずみ量 (ε) にまで変形して得られた組織の EBSD-IPF 方位マップ. (a) ε= 0.012, (b) ε= 0.032, (c) ε= 0.062, (d) ε= 0.194. [D.X. Wei et al. J. Alloys Comp. 693 (2017) 1261-1276.]⁸⁾



図 9. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1473 K にてひずみ速度を=1 s⁻¹ にて ε= 0.7 まで変形した試料内部の転位組織. (a) 広域の明視野像, (b,c) g=0002, (d,e) g=2240, (b,d) 明視野像, (c,e) 暗視野像. [D.X. Wei et al. Acta Materialia 125 (2017) 81-97] ⁹⁾

した.このことから,高ひずみ速度での変形においては, 通常の動的再結晶発現による結晶粒微細化の傾向とは異 なり,変形双晶の形成が結晶粒微細化の主要な機構として 寄与していることが明らかとなった.

変形後の内部組織を TEM にて観察したところ,図 9 に示すように,高密度の転位が存在していることが確認さ れた.このことから,微細結晶粒は変形中に形成されたも のであり,形成後もさらなるひずみが導入されていること が示唆された.また,転位の成分を同定するため,回折条 件を変えて観察を行った結果,本合金中で最も活動しやす い転位である Burgers ベクトル b=1/3<1120>の a 転 位 が高密度に存在することに加え,通常の変形では活動 しにくい b=[0001]の c 転位も多量に導入されていること が認められた.

3.2 高温変形後の時効熱処理による層状組織形成

上述のように、Ti-40at.%Al 合金バルク材を、α 相単相 領域となる 1473 K において $\dot{\epsilon}$ =1 s⁻¹の高ひずみ速度で ϵ = 0.7 まで変形させることで、微細結晶粒化と高密度の転 位導入に成功した.このバルク材に対し、 α_2 +γ 二相組織 が得られる温度範囲で時効熱処理を施した.例えば、1073 K で 2 ks の時効処理後(図 10a, b)には、α 相の粒界 三重点に γ -TiAl 相と思われる Al-rich 相の形成が確認 された. さらに, 1073 K において 10 ks の時効処理後 (図 10c, d) には, 等軸状の γ -TiAl 相が成長するととも に, 旧 α -Ti 相結晶粒内に層状の γ -TiAl 相が析出し, α_2 + γ 層状組織が形成されたことを示唆する縞状模様が観 察された.

TEM 観察(図 11)の結果, (0001)_{α2}//{111}_γ, <1120>_{α2}//<110>_γで表される Blackburn の方位関係を



図 10. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃にてひずみ 速度 ἑ=1 s⁻¹ にて ε= 0.7 まで変形後, 1073 K にて時効熱処理後の組織. (a,c) SEM 反射電子 像, (b,d) EPMA による Al の元素分布マップ. (a,b) 2 ks 時効後, (c,d) 10 ks 時効後.[D.X. Wei et al. Acta Materialia 125 (2017) 81-97] ⁹⁾



図 11. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃にてひずみ 速度 ἑ=1 s⁻¹ にて ε= 0.7 まで変形後, 1073 K にて時効熱処理後の組織の TEM 像. (a,b) 2 ks 時効後 (c,d) 10 ks 時効後. [D.X. Wei et al. Acta Materialia 125 (2017) 81-97]⁹⁾

持って α_2 -Ti₃Al 相と γ -TiAl 相が積層した層状組織の形 成が確認された.また,分布はまばらであり,矢印で示す ように終端部が観察される成長途中段階にあると考えら れるものが多いものの,2ks 時効処理後(図 11a,b)に おいても γ 相の析出が確認された.一方,10ks 時効処 理後(図 11c, d)では,矢印で示すように一部の γ -TiAl 相に終端部が観察される成長過程の相も存在したが,大部 分においては視野内に端部が見られないほどに成長し,均 一に分布した γ -TiAl 相組織が観察された.

3.3 選択溶解によるラメラ多孔体の創製

図 12 に、1473 K において種々のひずみ速度で $\varepsilon =$ 0.7 まで変形後、1173 K にて二相化熱処理を施した試料 に対し、選択溶解を行った後の表面の SEM 像を示す. い ずれの場合においても、層状の空隙が形成され、ラメラ多 孔体が得られた.しかし、最小のひずみ速度 $\varepsilon = 0.001 \, \mathrm{s}^{-1}$ にて変形した試料では、ラメラ構造が一方向に揃った領域 (コロニー)が比較的大きく、その結果、ラメラ多孔体の 構造が不明瞭であった.



図 12. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃で種々のひず み速度(έ) で ε= 0.7 まで変形後, 1173 K- 24h 時効熱処理と選択溶解による γ-TiAl 相除去で得 たラメラ多孔体. (a) έ =0.001 s⁻¹, (b) έ =0.01 s⁻¹ ¹, (c) έ =0.1 s⁻¹, (d) έ =1 s⁻¹. [D.X. Wei et al. Materials and Design 98 (2016) 1–11.]⁷⁾

ラメラが観察面に対して垂直に近いコロニー内を拡大 して観察したところ,図 13 に示すように, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ 以上の高いひずみ速度で鍛造した試料(図 13b-d)では, 概ね 1 µm 程度以上の厚みを持つ a_2 相の箔が配列して いた. 一方,最小ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.001 \text{ s}^{-1}$ にて鍛造した 試料では,ほとんどが厚み 100 nm 以下の極めて薄い a_2 相の箔であり,波打ちが大きい構造を形成していることが 確認された.

この結果は, έ=0.001 s⁻¹にて変形した場合,変形後の 結晶に未再結晶部分が多く,転位密度の高い状態で時効熱 処理を施したため,転位を起点とした γ 相の核生成が頻 繁に生じたことによるものである.その結果, 微細に分布 した薄い γ 層が形成され, 選択溶解の過程においてはそ れらの間にあった薄い a_2 相の層が残存することにつな がったためと考えられる.



図 13. Ti-40at%Al 合金多結晶を 1200℃で種々のひず み速度(έ)で ε= 0.7 まで変形後, 1173 K- 24h 時効熱処理と選択溶解による γ-TiAl 相除去で得 たラメラ多孔体. (a) έ =0.001 s⁻¹, (b) έ =0.01 s⁻¹, (c) έ =0.1 s⁻¹, (d) έ =1 s⁻¹, (e) έ =5 s⁻¹, (f) (d) 中の白直方体部分の拡大像. [D.X. Wei et al. / Materials and Design 98 (2016) 1–11]⁷⁾

3.4 ラメラ多孔体の陽極酸化による階層的多孔体の創製
図 14 に、Ti-40at.%Al 合金を 1473 K においてひず
み速度 ε=1s⁻¹ でひずみ ε=0.5 まで変形後、1173 K に
て 24 h の時効熱処理を施し、さらに γ-TiAl 相の選択溶
解によって得られた α₂-Ti₃Al 相のラメラ多孔体を陽極
酸化することで得られた階層的ナノ多孔体の SEM 像を



図 14. Ti-40at%Al 合金多結晶に 1473 K でひずみ速度 έ = 1 s⁻¹ にて ε = 0.5 まで変形後, 1173 K-24h 時 効熱処理と選択溶解によるγ-TiAl 相除去で得た α₂ 相のラメラ多孔体の陽極酸化で得た階層的ナノ多 孔体. [D.X. Wei et al. Materials and Design 98 (2016) 1–11.]¹⁰⁾ 示す. ラメラ多孔体を構成していた a₂ 相の箔の全面に, 直径 50 nm 程度以下の微細な孔が均一に分布した階層 的ナノラメラ多孔体が形成された.

図 14a の広域像中に示した領域 b では,その拡大像 (図 14b)に示されるように,比較的厚みの大きい a₂ 相 の板の陽極酸化により,板面および端面の両方に気孔が形 成された.一方,領域 c (図 14c の拡大像)では,比較 的薄い a₂-Ti₃Al 相の板の陽極酸化により,図 14d の鳥 瞰像に示されるように,板面のみに気孔が形成された.

3.5 ナノ塑性加工(NPF)による局所的転位の導入

ナノ塑性加工(Nano Plastic Forming: NPF)による局 所的転位導入の例として,図15に示すように,Al 過飽和 Ti₃Al 単結晶に対し,NPF 法を用いて,ナノスケールの 転位組織を導入し,集束イオンビームを用いた精緻な断面 TEM 観察により解析した.NPF 法にて(0001)面に平行に 溝を形成すると溝の下にのみ深さ10 μm 以上にも渡り平 行度の高い転位帯が形成された(図15).これらの転位組 織の形成機構を,結晶塑性学と弾塑性論に基づき解明した.



図 15. ダイヤモンドナイフにてナノ塑性加工され た Ti-39at%Al 合金単結晶. (a)SEM 像. (b) 断面 TEM 像. [D.X. Wei, Y. Koizumi et al., Acta Mater. 76 (2014) 331-341.]¹¹⁾ さらに、NPF で導入した平行度の高い転位帯を優先核 生成サイトとして、hcp 基母相(Al 過飽和 Ti₃Al 単結晶) から fcc 基析出相の一つ一つの位置を制御できることを実 証した(図 16).これを元に、溝の幅、間隔、深さを、負 荷荷重、変形溝ピッチ、熱処理条件で制御し、TiAl 相を選 択溶解すれば、従来プロセスでは不可能な高アスペクト比 の溝配列の形成を可能とする、世界初の独創的な加工技術 となることを示した.



図 16. 層間隔を2µm 一定に制御した層状 Ti-Al 合金 の断面 TEM 像. 溶体化した Ti-39at%Al 単結 晶に対して NPF により底面転位を2µm 間隔 で導入後,900℃にて1x10⁴ s 間時効熱処理す ることで得られた. [D.X. Wei,Y. Koizumi et al., Acta Mater. 96 (2015) 352-365.]

4. 結言

本研究では, Ti-Al 合金を対象に, 熱間鍛造条件と加工 組織の関係を調査し, その後の時効熱処理によるナノ層状 組織の形成機構を検討した. さらに, 選択溶解と陽極酸化 を施し, ナノラメラ多孔体の形成と構造特性を評価した.

熱間圧縮試験の結果, ひずみ速度の増大に伴い変形応力 が上昇し, 高ひずみ速度では降伏点降下現象が顕著に観察 された. この現象は, 変形双晶の形成による結晶粒微細化 と関連していた. また, 高温変形後の時効熱処理により, a₂-Ti₃Al 相と γ-TiAl 相が積層し, 超微細な層状組織が形 成されることが確認された.

選択溶解の結果, γ -TiAl 相の除去により板状ポアを有 するラメラ多孔体が形成され,その微細構造は熱間鍛造時 のひずみ速度に依存した.さらに,陽極酸化処理によって a_2 相の表面に微細な孔が均一に分布する階層的ナノラメ ラ多孔体の創製に成功した.特に,板の厚みにより,板面 および端面の両方に気孔が形成される場合と,板面のみに 形成される場合があることが確認された.

本研究の成果は, Ti-Al 合金のナノラメラ構造の形成機 構を理解する上で重要な知見を提供し,高比表面積を有す るナノ多孔体の創製手法として新たな可能性を示す.特に, 熱間鍛造と時効熱処理による層状組織の均一微細化と,そ れを活用した選択溶解および陽極酸化による多孔体形成 技術は,キャパシタや触媒担体などの機能材料への応用が 期待される.今後は,得られた多孔体の特性を詳細に評価 し,実用化に向けた研究を進める必要がある.

謝辞

本研究は,公益財団法人天田財団からの一般研究助成に より実施した研究に基づいていることを付記するととも に、同財団に感謝いたします.また、本研究の一部は、日 本学術振興会科学研究助成事業(科研費)(課題番号 25630317)の助成を受けたものです.また、本研究は、 筆頭著者の小泉が東北大学金属材料研究所 在職中に実施 した 研究です.本研究の 遂行にあたり,東北大学関係各 位ならびに関連研究の共著者の方々,学生,大学院生諸氏 よりご支援を賜りましたこと、深く感謝申し上げます. さ らに、本研究の立案に至るまでには、前任地であった大阪 大学安田秀幸博士(現:京都大学教授),吉矢真人博士(現: 大阪大学教授), 土谷博昭博士(現:大阪大学教授), 藤本 [慎司博士(大阪大学名誉教授,鈴鹿高専教授·校長),中 野貴由博士(現:大阪大学教授),馬越佑吉博士(大阪大 学名誉教授),より御指導ならびにご協力を賜りました. ここに記し、深く感謝の意を表します.なお、本論文の共 著者は,公益財団法人天田財団からの一般研究助成により 実施された研究の共著者です.

参考文献

- Y. Koizumi, K. Iwamoto, N. Tsuji, Y. Minamino, Evolution of Antiphase Domain (APD)/Lamella Mixed Microstructure in Ti–39at%Al Single Crystals, *Materials Science and Engineering A* 478 (2008) 147-153.
- Y. Koizumi, F. Takeshi, Y. Minamino, S. Hata, Effects of Plastic Deformation on Lamellar Structure Formation in Ti-39 at.%Al Single Crystals, *Acta Materialia* 58 (2010) 1104-1115.
- D.X. Wei, Y. Koizumi, H. Nishiyama, A. Yamanaka, M. Yoshino, S. Miyamoto, K. Yoshimi, A. Chiba, Nanoplastic deformation on Ti-39 at.% Al single crystals for manipulation of every single γ lamella, *Acta Materialia* 76 (2014) 331-341.
- Y. Koizumi, A. Sugihara, H. Tsuchiya, Y. Minamino, S. Fujimoto, H. Yasuda, M. Yoshiya, Selective Dissolution of Nanolammellar Ti-41 at.%Al Alloy Single Crystals, *Acta Materialia* 58 (2010) 2876-2886.
- H. Tsuchiya, J. Nakata, S. Fujimoto, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koizumi, Y. Minamino, P. Schmuki, Anodic Oxide Nanotube Layers on Ti-Ta Alloys: Substrate Composition, Texture and Self-Organization on Two Size Scales, *Corrosion Science* 51 (2009) 1528-1533.

- H. Tsuchiya, T. Akaki, Y. Koizumi, Y. Minamino, S. Fujimoto, Selective pore growth on lamellar Ti-41 at.%Al alloy, *Electrochemistry Communications* 26 (2013) 117– 120.
- D.X. Wei, Y. Koizumi, Y. Li, K. Yamanaka, A. Chiba, Submicron lamellar porous structure formed by selective dissolution of Ti-Al alloy, *Materials and Design* 98 (2016) 1–11.
- D.X. Wei, Y. Koizumi, A. Chiba, Discontinuous yielding and microstructural evolution of Ti-40 at.% Al alloy compressed in single a-hcp phase region, *Journal of Alloys* and Compounds 693 (2017) 1261-1276.
- D.X. Wei, Y. Koizumi, M. Nagasako, A. Chiba, Refinement of lamellar structures in Ti-Al alloy, *Acta Materialia* 125 (2017) 81-97.

- D.X. Wei, Y. Koizumi, H. Bian, Y. Li, A. Chiba, Nanolaminated porous structure produced by selective dissolution and anodization of lamellar Ti-40at%Al alloy, *Materials Letter* 145 (2015) 15-18.
- D.X. Wei, Y. Koizumi, M. Nagasako, Y. Kubota, T. Aoyagi, Y. Nakagawa, M. Yoshino, A. Chiba, H. Kato, Introducing dislocations locally in Al-supersaturated α₂-Ti₃Al single crystal via nanoscale wedge indentation, *Intermetallics* 113 (2019) 106557.
- 12) D.X. Wei, Y. Koizumi, A. Yamanaka, M. Yoshino, Y. Li, A. Chiba, Control of γ lamella precipitation in Ti-39 at.% Al single crystals by nanogroove-induced dislocation bands, Acta Mater. 96 (2015) 352-365.