

B2型基耐熱複相合金の異相界面制御による材料設計

大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 博士後期課程3年 坂田利弥
大阪大学超高压電子顕微鏡センター 安田弘行
大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 馬越佑吉

1.はじめに

B2型構造を有するNiAl(β)は、高融点を有し耐酸化性に優れていることから、高温耐熱材料として期待されている⁽¹⁾。しかしながら、延性・脆性遷移温度が700と高く、そのため低温において延性、破壊靱性に乏しく、特に、粒界において脆性的に破壊することが知られている⁽²⁾。この改善策の一つとして、 β 相にL1₂型構造を有するNi₃Al(γ)相を複相化することにより、NiAlの粒界脆性破壊の抑制が可能とされている⁽³⁾。特に β 相の粒界に析出する γ 相は、film状を呈し、個々の β 粒を取り囲むように析出するため、強度は β 相で、低温延性はfilm状 γ 相に委ねることで、構成相の弱点の相互補完を行い、複合化による材料設計の可能性が期待される。しかしながら、 β 相に γ 相を複相化することにより、 β 単相材における粒界での脆性破壊を克服したとはいえ、新たに形成される(β/γ)異相界面の存在はNiAl基複相合金の力学特性に重要な役割を果たすと考えられる。とりわけ、Ni-34~38at.%Al合金では、 β 単相温度域から冷却中に γ 相が析出し、 β 相と γ 相との間で整合方位関係としてKurdjumov-Sachs(K-S)の方位関係⁽⁴⁾を満足することが知られている。特に、粒界における析出相のバリエーションは隣接する母相の結晶方位、粒界面方位等の諸因子に強く依存すると指摘されており⁽⁵⁾、 β 粒界に析出するfilm状 γ 相について、(β/γ)異相界面における結晶学的特徴とその力学特性に及ぼす影響を調べることは重要である。さらに、我々の研究グループでは、(β/γ)異相界面における結晶学的特徴に注目して、($\beta+\gamma$)₂相合金の集合組織制御を行うことにより、強度や靱性の向上を目指した組織制御法のプロセスについての検討を行っている⁽⁶⁻⁹⁾。そこで、本稿では、まずNiAl基複相合金において、 β 粒界に析出するfilm状 γ 相の結晶学的特徴とその力学特性への影響について調べ、さらに、加工熱処理(熱間加工-熱処理)により同合金の組織および結晶学的特徴をいかに制御できるかについて検討した結果を中心に報告する。

2. β 粒界に析出する γ '相の結晶学的特徴

本稿で取り上げるNi-36~38at.%Al合金は β 単相温度域で単相化処理後、($\beta+\gamma$)₂相温度域で熱処理すると、 γ 相が β 母相の粒内および粒界に析出する。図1にはNi-36at.%Al合金における($\beta+\gamma$)₂相材の光学顕微鏡写真を示す。 γ 相は数mm程度の粗大な β 母相粒内および粒界に沿って析出しているこ

とがわかる。特に、粒界に析出する γ 相はfilm状を呈し、SEM-EBSP法によりその結晶方位解析を行ったところ、film状 γ 相は、隣接する一方の β 相とK-S方位関係を満足するが、もう一方の β 相とはK-S方位関係を満足せず、そのずれ角は10°程度であった。このような β 粒界に析出するfilm状 γ 相のバリエーションは、24通りのK-S方位関係のうち、隣接する一方の β 相に対して晶壁面($\{110\}_{\beta}/\{111\}_{\gamma}$ の最密面平行関係)が粒界面にできるだけ平行に近く、さらに、もう一方の β 相に対しては、K-S方位関係からのずれ角が最小となるように選択されていた。以上のような粒界析出物の結晶学的特徴は、飴山ら⁽⁵⁾によって指摘されているものと類似し、粒界析出物におけるバリエーションと呼ばれている。次に、このような結晶学的特徴を有するfilm状 γ 相が($\beta+\gamma$)₂相合金の力学特性にどのような影響を及ぼしているのかを調べるために、室温にて引張試験を行ったところ、図2の破断後のSEM写真から、(β/γ)異相界面で優先的に破壊することがわかった。この破断した(β/γ)異相界面は、SEM-EBSP法による結晶方位解析から、K-S方位関係を満足しない異相界面であることがわかった。したがって、粒界析出物と母相との間における整合方位関係の有無が、($\beta+\gamma$)₂相合金の力学特性に強い影響を及ぼしていることが理解される。ここで、 β 粒界に析出するfilm状 γ 相のK-S方位関係を満足しない(β/γ)異相界面において、整合方位関係からのずれ角の大きさがどの程度力学特性に影響を及ぼすのか興味深い点である。また、異相界面における整合方位関係からのずれ角や異相界面構造といった因子を異相界面性格と呼ぶことで、複相合金における力学特性と異相界面性格との相関を調査することは、複相化による機械的特性改善にとって重要な指針となるはずである。そ

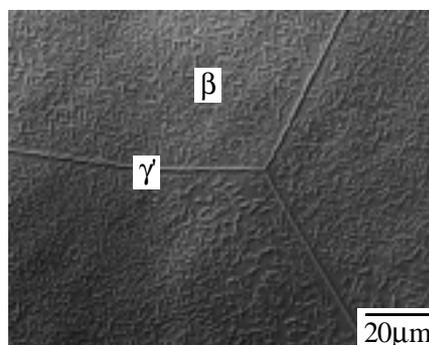


図1 Ni-36at.%Al合金の($\beta+\gamma$)₂相組織形態

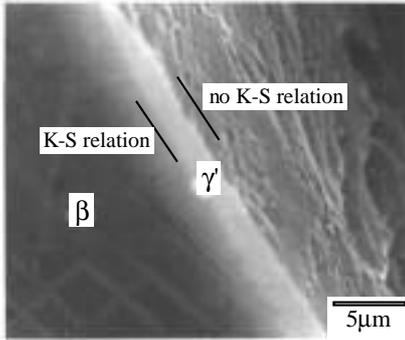


図2 (β/γ')異相界面における破壊形態

ここで、β粒界に析出する film 状γ'相のバリエーションを選択して、K-S 方位関係を満足しない(β/γ')異相界面における K-S 方位関係からのずれ角を制御することにより、(β+γ')₂ 相合金の力学特性に及ぼす(β/γ')異相界面での K-S 方位関係からのずれの影響について系統的に調査した結果を次に述べる。

3. (β+γ')₂相合金の力学特性に及ぼす異相界面性格の影響

粒界析出相におけるバリエーション⁽⁵⁾を考慮すると、β粒界に析出する film 状γ'相のバリエーションについて、隣接する一方のβ相と K-S 方位関係を満足しつつ、もう一方のβ相と

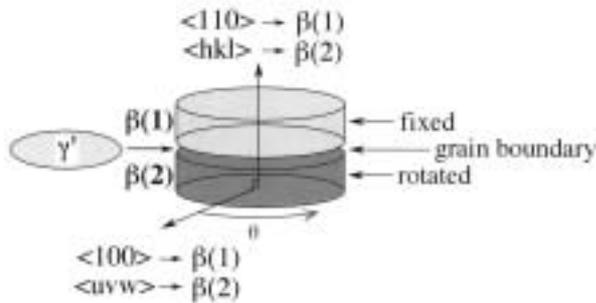


図3 β単相双結晶

の間で K-S 方位関係からのずれ角を制御することが可能である⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。これは、図3に示すように、一方のβ(1)を粒界面方位が最密面となる{110}_{β(1)}となるように固定し、もう一方のβ(2)を粒界面方位を回転軸として回転させたβ単相双結晶を作製すると、粒界析出相におけるバリエーション選択則から、film 状γ'相はβ(1)と K-S 方位関係を満足して、β(2)の間では回転角に応じて K-S 方位関係からのずれ角を変化させることができる。例えば、β(2)の粒界面方位が{110}_{β(2)}、{111}_{β(2)}、{100}_{β(2)}となるようなβ単相双結晶を作製すると、β(2)の回転角に対して、(β(2)/γ')相間の K-S 方位関係からのずれ角は、図4に示すように、それぞれ 60°の周期で変化することがわかる。このように、β(2)の粒界面方位を種々選択することにより、(β(2)/γ')相間における K-S 方位関係からのずれ角の大きさを様々に制御することが可能である。そこで、実際に、このようにして作製された Ni-38at.%Al 合金の(β+γ')₂ 相材について、室温にて歪速度 1.6x10⁻⁴/s の引張試験を行ったところ、図2にも示したように、K-S 方位関係を満足しない(β/γ')異相界面で優先的に破壊し、その破壊応力は K-S 方位関係からのずれ角の増加とともに減少することがわかった(図5)。つまり、K-S 方位関係からのずれ角の大きな(β/γ')異相界面は脆性的に破壊し易いということになる。このことは、K-S 方位関係からのずれ角の増加により変化する(β/γ')異相界面構造と密接に関連しているものと思われる。さらに、β粒界に析出するγ'相が隣接する両側のβ相と K-S 方位関係を満足する場合においては、最も破壊応力が高いことがわかるが、この場合、(β/γ')異相界面では破壊せず、(β/γ')異相界面においてγ'相からβ相へのすべりの遷移が観察された。これは、もともと室温において降伏応力の小さなγ'相がまず塑性変形し、整合性の良い異相界面においては、γ'相から脆性的なβ相にすべりが遷移し易かったためである。一方、同様の異相界面制御した(β+γ')₂ 相材を用いて、(β+γ')₂ 相温度域である 1073K の高温域にて歪速度 1.6x10⁻⁴/s、歪量 5%の圧縮試験を行ったところ、異相界面における高温変形挙動の特徴の一つである異相界面すべりが、K-S 方位関係からのずれを有する(β/γ')異相界面において優先的に起き、そのすべり量は K-S 方位関係からのずれ角の増加に伴って上昇することがわかつ

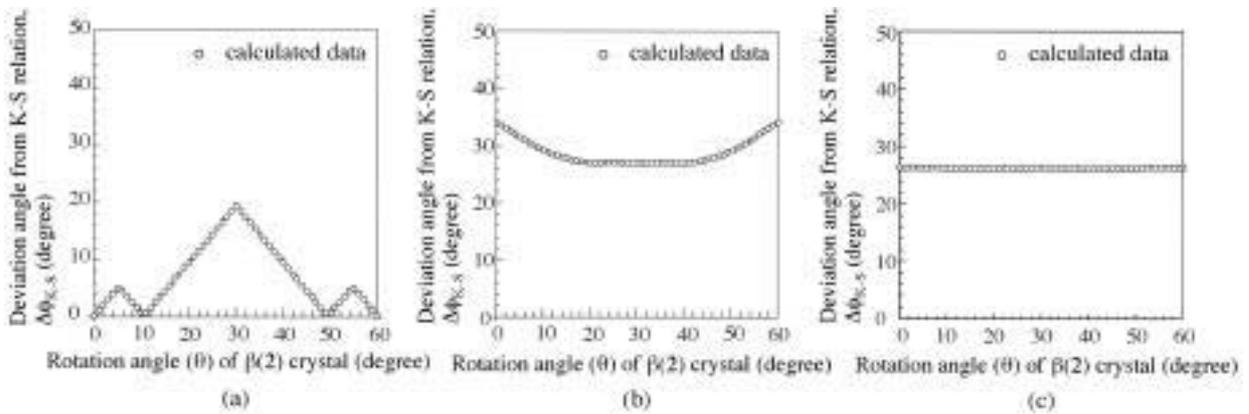


図4 理論計算による(β/γ')異相界面での K-S 方位関係からのずれ角 (a) {110}_{β(2)}、(b) {111}_{β(2)}、(c) {100}_{β(2)}

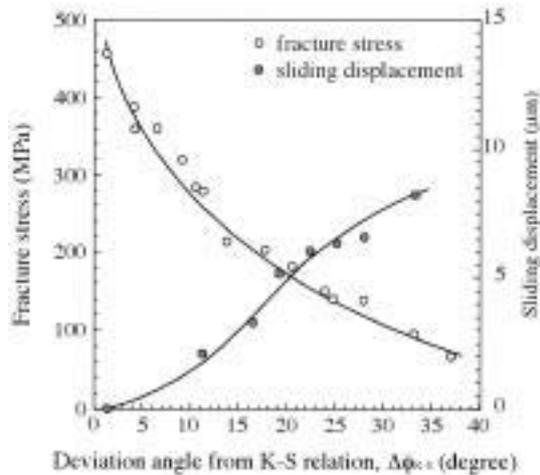


図5 K-S 方位関係からのずれ角と破壊応力およびすべり量との関係

た(図5)。以上のことから、低温および高温下での $(\beta+\gamma)_2$ 相合金における力学特性は異相界面性格と密接な関わりがあるということが明らかとなった。特に、室温における異相界面破壊に注目すると、粒界 film 状 γ 相の (β/γ) 異相界面における整合性を向上させることが、 $(\beta+\gamma)_2$ 相合金の力学特性改善にとって不可欠であることがわかる。ここで、 γ 相は β 相と K-S 方位関係を有しつつ析出するため、まず母相である β 相の結晶方位分布を制御することが、粒界 film 状 γ 相における結晶学的特徴の制御に繋がると考え、以下の加工熱処理による組織制御を行った。

4. $(\beta+\gamma)_2$ 相合金の加工熱処理による集合組織制御

ここでは、加工熱処理により $(\beta+\gamma)_2$ 相合金における集合組織制御を行い、 β 粒界に析出する film 状 γ 相について、 (β/γ) 異相界面における整合性をいかに向上することができるかについて検討する⁽⁶⁾⁽⁹⁾。まず、Ni-36at.%Al 合金を母相である β 単相温度域で熱間圧縮(高温・低歪速度)することで β 相における集合組織制御を行う。その後、 $(\beta+\gamma)_2$ 相温度域で熱処理することで γ 相を析出させ、特に、film 状 γ 相における (β/γ)

異相界面での K-S 方位関係からのずれ角について SEM-EBSP 法にて解析を行った。以上の加工熱処理により得られた試料を加工熱処理試料とする。まず、熱間圧縮後の β 相について、変形前に3mm程度と粗大であった β 粒がおよそ1/10の300 μ m程度から成る微細等軸組織を形成した。このような高温変形下における β 相の微細等軸粒の形成は、応力-歪曲線から歪量の増加に伴って応力低下が見られたこと、個々の微細粒が高角粒界に囲まれていること、また、変形中に粒界の張り出しおよび微細粒内に転位下部組織が観察されたことを考慮すると動的再結晶の発現⁽¹²⁾⁽¹³⁾によるものと考えられる。一方、熱処理後、 γ 相は β 母相粒内および粒界に沿って film 状に析出した。さらに、圧縮軸方向への結晶方位分布を SEM-EBSP 法により調べた結果を図6に示す。まず、図6(a)に示すように、母相である β 相については、 $\langle 111 \rangle$ 方位への強い集積が認められることがわかる。これは、高温における NiAl(β)特有の $\{110\}\langle 100 \rangle$ 、 $\{110\}\langle 110 \rangle$ 、 $\{100\}\langle 100 \rangle$ すべり系の活動による結晶格子回転を考慮した Taylor モデル⁽¹⁴⁾により得られる安定方位と良い一致を示すことがわかった。一方、図6(b)に示す析出相である γ 相の結晶方位は、 $\langle 011 \rangle$ 方位周辺に集積した。その原因は、 γ 相が鋭い $\langle 111 \rangle$ 方位集積を有する β 相より K-S 方位関係を満足しつつ析出するためである。このように、加工熱処理により、 $(\beta+\gamma)_2$ 相合金における集合組織制御が可能となったわけであるが、さらに、図7には、熱間圧縮を施さない熱処理試料と加工熱処理試料について、粒界に析出する film 状 γ 相の (β/γ) 異相界面における K-S 方位関係からのずれ角とその存在数について調べた結果を示している。図7(a)の熱処理試料では K-S 方位関係からのずれ角が15°以上の (β/γ) 異相界面の数が多いのに対して、図7(b)に示す加工熱処理試料では、K-S 方位関係からのずれ角が15°以下の整合性の良い (β/γ) 異相界面の数が明らかに増加していることがわかる。その原因は、加工熱処理により得られる β 相の鋭い方位集積が、粒界 film 状 γ 相と隣接する β 粒との異相界面において、K-S 方位関係に近い方位関係を有する確率を増加させたためと考えられる。以上のように、加工熱処理による集合組織制御、さらには異相界面制御により (β/γ) 異相界面における整合性の向上が達成できたことは、第3項でも述べたように、室温における力学特性の改善に繋がるの

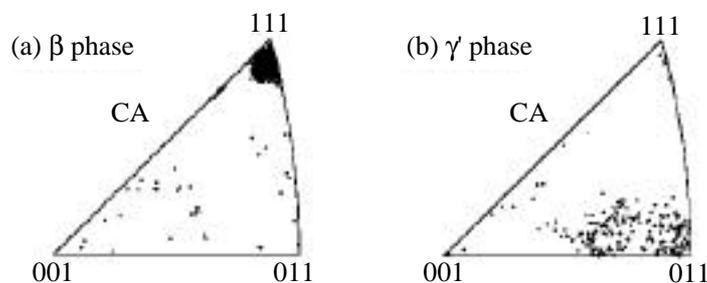


図6 加工熱処理試料における圧縮軸方向への結晶方位集積 (a) β 相、(b) γ 相

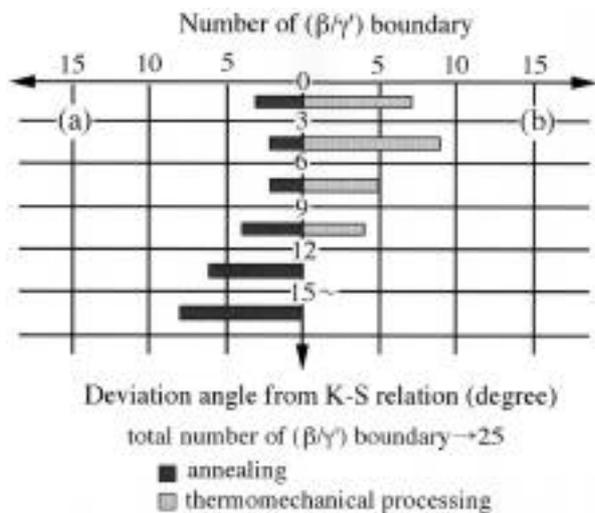


図7 (β+γ)₂相多結晶材における K-S 方位関係からのずれ角とその存在数 (a) 熱処理試料、(b) 加工熱処理試料

ではないかと考えられる。図8は、加工熱処理により得られた Ni-36at.%Al(β+γ)₂ 相材における破壊応力を各 Al 濃度の (β+γ)₂ 相熱処理材における結果と比較して示している。加工熱処理材を室温で引張試験すると、熱処理材と同様に弾性限内で、K-S 方位関係を満足しない(β/γ)異相界面で優先的に破壊し、各相においてすべり線は観察されなかった。しかしながら、図8からも明らかのように、破壊応力については加工熱処理材の方が熱処理材と比較すると 1.5~2 倍程度増加し、加工熱処理による異相界面性格分布の制御により、(β+γ)₂ 相合金の高強度化が図られたと良い。また、熱間圧縮の条件(変形温度、歪速度、加工度等)を変化させれば、母相であるβ相の組織形態ならびに結晶方位分布を変化させることが可能であり、それと同時に、その後の熱処理で析出するγ相の形態ならびに異相界面制御が可能であると考えられる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。以上のように、加工熱処理により(β+γ)₂ 相組織形態ならびに結晶方位分布の制御、さらには粒界 film 状γ相の(β/γ)異相界面における整合性を制御することで、異相界面における結晶学的観点から NiAl 基複相合金の力学特性改善への新たな指針を得ることができたと言える。

5. 総括

NiAl 基(β+γ)₂ 相合金では、β粒界に析出する film 状γ相について、(β/γ)異相界面における K-S 方位関係からのずれが、室温における破壊あるいは高温における界面すべりに強い影響を及ぼすことがわかった。特に、室温における異相界面破壊について言えば、改善策として試みた集合組織および異相界面制御により、(β/γ)異相界面における整合性の向上が達成され、(β/γ)異相界面における結晶学的特徴に注目することにより、NiAl 基複相合金の力学特性改善への新たな指針を見出した。また、本稿では触れなかったが、我々の研究グループでは、高温構造用材料として期待されている FeAl⁽¹⁵⁾、あるいは、強磁性形状記憶材料として注目されている FePd⁽¹⁶⁾、

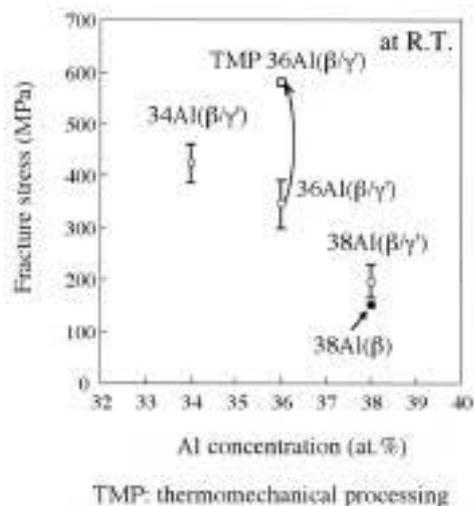


図8 加工熱処理試料における破壊応力の向上

Ni₂MnGa における集合組織制御を行い、機械的性質の改善はさることながら、高性能化に向けた試みがなされており、実用化に向けて解決すべき課題は着実に克服されつつあり、今後の展開が大いに期待される。

- (1) D.B. Miracle: Acta Mater., **41** (1993), 649-684.
- (2) F. Ebrahimi and T.G. Hoyle: Acta Mater., **45** (1997), 4193-4204.
- (3) K.C. Russell and J.W. Edington: Metal Science Journal, **6** (1972), 20-24.
- (4) G. Kurdjumov and G. Sachs, Z. Phys., **64** (1930), 325-343.
- (5) K. Ameyama, T. Maki, I. Tamura: J. Japan Inst. Metals, **50** (1986), 602-611.
- (6) T. Sakata, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: Acta Mater., **49** (2001), 4231-4239.
- (7) T. Sakata, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: Mater. Trans. JIM, **42** (2001), 2382-2385
- (8) T. Sakata, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: Intermetallics, **10** (2002), 139-147
- (9) T. Sakata, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: STAM, **3** (2002), 157-164.
- (10) T. Sakata, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: Acta Mater., in press.
- (11) T. Sakata, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: Scripta Mater., **48** (2003), 749-753.
- (12) T. Maki and I. Tamura: Tetsu-to-Hagane, **70** (1984) 2073-2080.
- (13) N. Tsuji, Y. Matsubara, Y. Saito and T. Maki: J. Japan Inst. Metals, **62** (1998), 967-976.
- (14) P. Van Houtte: Textures and Microstructures, 8-9 (1988), 313-350.
- (15) T. Sakata, H. Kohma, H.Y. Yasuda and Y. Umakoshi: ISIJ Int., **42** (2002), 903-909
- (16) H.Y. Yasuda, N. Komoto, M. Ueda and Y. Umakoshi: STAM, **3** (2002), 165-169.