

博士(工学) 石井宏明

学位論文題名

*E2₁*型金属間化合物 κ 相の相安定性と $\kappa + X$ 二相合金の機械的性質

学位論文内容の要旨

金属間化合物 Fe_3AlC (κ 相) は、代表的な耐熱材料である Ni 基超合金の析出強化相 Ni_3Al (γ' 相) の持つ結晶構造 $L1_2$ 構造と類似した $E2_1$ 型構造(ペロブスカイト型構造)を持っている。その結晶構造の類似性や、これまでのいくつかの報告より、 κ 相には常温延性や高強度が期待できるため、新たな析出強化相としての利用を目指し、これまでにフェライト(α 相)、オーステナイト(γ 相)、 Fe_3Al との複相合金としての研究が行われてきた。しかし、 κ 相の析出形態を十分に制御した研究は緒についたばかりであり、組織形成の支配因子についても理解は不十分である。 κ 相を含む二相合金の研究は、有望な κ 相自身の機械的性質のみならず、異相間の変形伝播の理解につながると考えられる。そこで本研究では、 $\gamma + \kappa$ 二相合金、 $\alpha + \kappa$ 二相合金の機械的性質、および $E2_1$ 型金属間化合物の相安定性を明らかにし、上記課題を解明することを目的とした。

本論文は 6 章で構成されており内容は以下のとおりである。第 1 章では研究の背景として、高強度・高耐熱材料が必要とされる社会的要請、使用される代表的な合金種、金属間化合物の研究の現状について述べ、二相合金材料の機械的性質と相安定性の理解を本研究の目的とする根拠に言及した。

第 2 章では、Fe-Mn-Al-C 四元系合金に存在する $\gamma + \kappa$ 二相組織、および $\alpha + \kappa$ 二相組織の組織形成の詳細を明らかにすることを目的として、析出物の形状、平均ラメラー間隔、各相間の方位関係の解析を行った。熱処理により、時効温度の高い方から $\gamma + \kappa$ 二相、 $\alpha + \gamma + \kappa$ 三相、 $\alpha + \kappa$ 二相が得られた。 $\gamma + \kappa$ 二相は同一試料内に以下の 3 種類の組織、すなわち γ 相と κ 相がセル状組織を形成している領域、 γ 相中に $0.1\mu m \times 1\mu m$ 程度の微細な棒状 κ 相が析出している領域、そして κ 相が球状化している領域が確認された。EBSD による方位解析により、 γ 相と κ 相は、どの領域においても整合な結晶学的方位を持っていたが、セル状組織においては、ラメラー界面でもある (111) を双晶界面とする γ 相の双晶が確認された。 $\alpha + \kappa$ 二相は全面がパーライトに類似したラメラー状組織となった。 α/κ ラメラー間隔は熱処理温度の上昇および Mn 濃度の上昇に伴い増加した。 $\alpha(011)/\kappa(111)$ 、 $\alpha[-1-11]/\kappa[-101]$ となる Kurdjumov-Sachs の関係を持っていることが確認された。 α/κ 界面はこの方位関係を持つ面と一定の角度関係をなすことがわかった。

第 3 章では、第 2 章で得られた三種の様式の混在する $\gamma + \kappa$ 二相組織の強度を調べ、変形後の方位

解析を行うことでその変形機構に対する考察を行った。各試料は 30% 以上の圧縮変形においても破壊せず、最大で 850MPa 程度の降伏強度を持つ合金が得られた。変形後の各領域における方位分析の結果、 γ 層では広い方位の分布が見られ、結晶の回転を伴う変形が示唆された。同じ領域における κ 層では方位分布が狭い事から、変形が少ないと考えられ、 κ 層は γ 層の変形に対する障害として機能していた。 γ 層中の結晶回転の傾向から、変形に寄与する領域は主にセル状領域であること、ラメラの応力軸に対する角度に依存して強度・変形に大きく差が生じることが明らかとなった。これは κ 層が γ 層内での変形に強い拘束を与え、主たる活動すべり系をラメラ界面に平行な面に限定するためと結論した。よって転位はラメラ界面ではなくセル界面に集中すると考えられる。これは、平均ラメラ間隔ではなくセルサイズと降伏応力の関係が Hall-Petch 式と類似の関係で記述できることからも支持される。

第 4 章では、第 2 章で得られた $\alpha+\kappa$ 二相ラメラ組織の強度を調べ、変形後の方方位解析を行うことで変形機構に対する考察を行った。 $\alpha+\kappa$ 二相合金は最大で 1800MPa 以上の高い降伏応力を示したが、降伏応力の増加に伴い破壊に至るまでの圧縮ひずみ量が減少するという、変形能とのトレードオフの関係となっていた。変形後の各領域における方位分析の結果、 $\gamma+\kappa$ 二相合金と同様に κ 層の変形はほとんど生じず、変形は α 層によって担われる。結晶回転の解析より、主たる活動すべり系として選択されるのは α/κ 対応面であることを明らかにした。これは、対応面と α/κ 界面の角度差が他のすべり系と比較してより小さく、転位線が長く変形が容易であるためと考えられる。又、降伏応力の平均ラメラ間隔依存性より、変形は、転位線がラメラ中に張り出していく転位運動により進行したと考えられる。

第 5 章では、Fe-Mn-Al-C 四元系の $\alpha+\gamma+\kappa$ 三相組織に対し Si, Ge を添加し、 κ 相の相安定に寄与する要因を検討した。Fe-Mn-Al-C 四元系に Si, Ge を添加した結果、Si の添加では相構成は変化しないが、Ge の添加により α 相が消失した。 κ 相に対しては Si, Ge の双方ともほとんど固溶せず、これらは α 相もしくは γ 相に分配されることを明らかにした。 κ 相の安定性に関して、原子同士の結合エンタルピー、および炭素固溶による格子のひずみエネルギーの計算を行った結果、ひずみエネルギーによる寄与が主であるとの結論を得た。

第 6 章では、総括を行った。 κ 相を含む二相合金は高い降伏応力と変形能を示し、 κ 相は鉄基合金の主要強化相として今後の利用が期待できる。一方が他方に対して強度が高い二相ラメラ組織をもつ合金の変形に対する一般的な理解として、異相界面の結晶学的方位関係が変形の発現に強い影響を有することを確認できた。 $E2_1$ 型金属間化合物の安定性について、酸化物系ペロブスカイトと同様、格子形成に伴うひずみの寄与が大きいことが示された。この知見は、鉄基に限らず、 Co_3AlC 等の金属系ペロブスカイトを含んだ合金開発における添加元素選択の上で大きく寄与すると期待できる。

学位論文審査の要旨

主査 教授 毛利 哲夫
副査 教授 鵜飼 重治
副査 教授 高橋 英明
副査 准教授 三浦 誠司

学位論文題名

E21型金属間化合物 κ 相の相安定性と $\kappa + X$ 二相合金の機械的性質

金属間化合物 Fe_3AlC (κ 相) は、代表的な耐熱材料である Ni 基超合金の析出強化相 Ni_3Al (γ' 相) の持つ結晶構造 L12 構造と類似した E21 型構造 (ペロブスカイト型構造) を持っている。その結晶構造の類似性や、これまでのいくつかの報告より、 κ 相には常温延性や高強度が期待できるため、新たな析出強化相としての利用を目指し、これまでにフェライト (α 相)、オーステナイト (γ 相)、 Fe_3Al との複相合金としての研究が行われてきた。しかし、 κ 相の析出形態を十分に制御した研究は緒についたばかりであり、組織形成の支配因子についても理解は不十分である。 κ 相を含む二相合金の研究は、有望な κ 相自身の機械的性質のみならず、異相間の変形伝播の理解につながると考えられる。本研究では、 $\gamma + \kappa$ 二相合金と $\alpha + \kappa$ 二相合金の機械的性質、および E21 型金属間化合物の相安定性を明らかにし、上記課題を解明することを目的としている。

本論文は 6 章で構成されており内容は以下のとおりである。第 1 章では研究の背景として、高強度・高耐熱材料が必要とされる社会的要請、使用される代表的な合金種、金属間化合物の研究の現状について述べ、二相合金材料の機械的性質と相安定性の理解を本研究の目的とする根拠に言及している。

第 2 章では、Fe-Mn-Al-C 四元系合金に存在する $\gamma + \kappa$ 二相組織、および $\alpha + \kappa$ 二相組織の組織形成の詳細を明らかにすることを目的として、析出物の形状、平均ラメラー間隔、各相間の方位関係の解析を行っている。熱処理により、時効温度の高い方から $\gamma + \kappa$ 二相、 $\alpha + \gamma + \kappa$ 三相、 $\alpha + \kappa$ 二相が得られ、 $\gamma + \kappa$ 二相は同一試料内に以下の 3 種類の組織、すなわち γ 相と κ 相がセル状組織を形成している領域、 γ 相中に $0.1\sim1 \mu\text{m}$ 程度の微細な棒状 κ 相が析出している領域、そして κ 相が球状化している領域が確認されることを示している。EBSD による方位解析により、 γ 相と κ 相は、どの領域においても整合な結晶学的方位を持っているが、セル状組織においてはラメラー界面でもある (111) を双晶界面とする γ 相の双晶を確認している。一方、 $\alpha + \kappa$ 二相は全面がパーライトに類似したラメラー状組織となることを明らかにし、ラメラー間隔は熱処理温度上昇および Mn 濃度上昇に伴い増加すること、 α (011)/ κ (111)、 α [-1-11]/ κ [-101] となる Kurdjumov-Sachs の関係を持つこと、 α/κ 界面はこの方位関係を持つ面と一定の角度関係をなすことを明らかにしている。

第3章では、第2章で得られた三種の様式の混在する $\gamma + \kappa$ 二相組織の強度を調べ、変形後の方位解析を行うことで変形機構に対する考察を行っている。各試料は 30% 以上の圧縮変形においても破壊せず、最大で 850MPa 程度の降伏強度を持ち、変形後の各領域における方位分析から、 γ 相では広い方位分布が見られ、結晶の回転を伴う変形が示唆される一方で、同じ領域における κ 相では方位分布が狭いことから変形が少なく、 κ 相は γ 相の変形に対する障害として機能すると結論した。 γ 相中の結晶回転の傾向から、変形に寄与する領域は主にセル状領域であること、ラメラー(層)の応力軸に対する角度に依存して強度・変形に大きな差が生じることを明らかとした。これは κ 層が γ 層内での変形に強い拘束を与え、主たる活動すべり系をラメラー界面に平行な面に限定するためと結論した。よって転位はラメラー界面ではなくセル界面に集中すると考えられる。これは、平均ラメラー間隔ではなくセルサイズと降伏応力の関係が Hall-Petch 式と類似の関係で記述できることからも支持されることを示した。

第4章では、第2章で得られた $\alpha + \kappa$ 二相ラメラー組織の強度を調べ、変形後の方位解析を行うことで変形機構に対する考察を行っている。 $\alpha + \kappa$ 二相合金は最大で 1800MPa 以上の高い降伏応力を示したが、降伏応力の増加に伴い、破壊に至るまでの圧縮ひずみ量が減少するという変形能とのトレードオフの関係となっており、変形後の各領域における方位分析の結果、 $\gamma + \kappa$ 二相ラメラー組織と同様に κ 層の変形はほとんど生じず、変形は α 層によって担われることを明らかにした。結晶回転の解析より、主たる活動すべり系として選択されるのは α / κ 対応面であることを明らかにした。これは、対応面と α / κ 界面の角度が他のすべり系と比較してより小さく、運動転位線が長くなり張り出しが容易であるためであり、降伏応力の平均ラメラー間隔依存性からも支持されると結論している。

第5章では、Fe-Mn-Al-C 四元系の $\alpha + \gamma + \kappa$ 三相組織に対し Si、Ge を添加し、 κ 相の相安定に寄与する要因を検討している。Fe-Mn-Al-C 四元系に Si、Ge を添加した結果、Si の添加では相構成は変化しないが、Ge の添加により α 相が消失した。 κ 相に対しては Si、Ge の双方ともほとんど固溶せず、これらは α 相もしくは γ 相に分配されることを明らかにした。 κ 相の安定性に関して、原子同士の結合エンタルピー、および炭素固溶による格子のひずみエネルギーを検討した結果、ひずみエネルギーによる寄与が大であるとの結論を得た。

第6章では本論文を以下のように総括している。 κ 相を含む二相合金は高い降伏応力と変形能を示し、 κ 相は鉄基合金の主要強化相として今後の利用が期待できる。一方が他方に対して強度が高い二相ラメラー組織をもつ合金の変形に対する一般的な理解として、異相界面の結晶学的方位関係が変形の発現に強い影響を有することを確認できた。E21 型金属間化合物の安定性について、酸化物系ペロブスカイトと同様、格子形成に伴うひずみの寄与が大きいことが示された。この知見は、鉄基に限らず、Co₃AlC 等の金属系ペロブスカイトを含んだ合金開発における添加元素選択の上で大きく寄与すると期待できる。

これを要するに、著者は金属系ペロブスカイト Fe₃AlC の安定性とこれを構成要素とする複相合金の力学的特性に新知見を得たものであり、金属材料学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格のあるものと認める。