

研究課題別評価

1. 研究課題名 強磁場を用いた組織の超微細化による耐熱合金の強靱化

2. 研究者氏名 木村 好里

3. 研究の狙い：

金属材料の魅力は「高い強度」と壊れにくい「しなやかさ」を合わせ持つことにある。強度と靱性は構造材料の重要な「機能」であり、微視的な結晶の乱れである転位の易動度と「金属組織」に大きく依存する。省エネルギーと環境保全に貢献できる耐熱合金を設計するには、使用温度と信頼性の向上が必要であり、延性な金属相を高強度の金属間化合物相により強化する複相化が有効な手段となる。異相界面は転位の運動に対する抵抗として強度上昇、応力集中により転位の増殖源となることで延性改善の因子として働く。理想的な金属組織は異相界面が均質微細に分散している形態である。析出や相分離過程において強磁場を印加すると磁気異方性による磁場方向への組織配向、原子拡散の遅滞による組織粗大化抑制などの効果によって、母相に強化相が均一微細または層状に析出した組織形成が期待できる。本研究では、強磁場を利用した組織制御によって高強度化、高靱性化を目指す合金設計手法を考案し、強磁性の金属間化合物相を強化相とする新たな耐熱合金の設計開発基盤の構築を試みた。

4. 研究結果：

(1) 強磁場中析出の条件を備えた合金系の探索

強磁場中の熱処理による析出形態の制御を行う合金系では、母相が常磁性、析出相が強磁性であること（またはその逆）が望ましい。強化相を強磁性の状態で析出させるために熱処理温度は Curie 温度以下でなければならず、温度に対する磁化の変化が最大となる Curie 温度直下が理想的な熱処理温度である。以上の考察に基づき、いくつかの合金系に対して熱分析と磁気測定を行って析出条件と Curie 温度の組成依存性を詳しく調べ、本研究で対象とする合金系を金属母相と析出化合物相が共に fcc である?-(Co,Ni)/(Co,Ni)₃AlC 合金および bcc である?-Fe/Fe₃Si 合金に絞り込んだ。

(2) 熱処理による組織制御と強磁場の効果

選択した合金系では母相と析出相が cube-on-cube の結晶学的方位関係を満たし析出する。Fe-Si-Cr 合金では格子ミスフィットの違いにより析出相である D0₃ 型 Fe₃Si 相の形態が立方体から板状に析出形態が変化する。10 テスラの強磁場中で熱処理を行うと Fe₃Si 相の粗大化が抑制される。これは磁場により強磁性である Fe 原子の拡散速度が遅くなることが原因である。圧縮試験により強度と延性を評価したが、磁場効果に対する大きな差異は認められない。Co-Ni-Al-C 合金では、スピノーダル分解によって数 nm の微細な立方体状の強化相 (Co,Ni)₃AlC が均一分散した組織となる。高 C 濃度合金では格子ミスフィットに起因する過剰な界面エネルギーと C の過飽和度を駆動力とする粒界反応型の不連続粗大化により 2 相層状組織が形成される。同様の組織が形成される Fe-Mn-Al-C 合金の引張試験により、粗大層状組織とすることで室温延性を劇的に改善できることを示した。Co-Ni-Al-C 合金の場合、磁場方向への組織配向を期待したが明確には観察できなかった。相界面における弾性応力場による拘束が磁場効果よりも大きいことが理由として

考えられる。

(3) 強化相 E₂₁ 型金属間化合物 Co₃AlC および Ni₃AlC の磁気特性と相安定性

強化相として着目した E₂₁ 型金属間化合物 Co₃AlC と Ni₃AlC は実用耐熱合金の主流である Ni 基超合金の強化相と酷似した結晶構造を持つことから高温強化相として有望である。連続固溶すると考えられる (Co,Ni)₃AlC 合金の Curie 温度 (T_c) と飽和磁化の測定結果から 2 相分離する可能性を指摘し、透過型電子顕微鏡による組織解析によって確認した。Co₃AlC 合金では T_c が 1000K と高く Ni₃AlC 合金では室温以下の 140K であり Co と Ni の濃度比依存性に不連続が現れる。高 T_c を示す Co₃AlC 合金では強磁性と密接に関連すると考えられる C 原子の短範囲規則構造が観察される。合金組成が Co-rich ほど強磁性の傾向は強く E₂₁ の相安定性は上昇する。さらに Co, Ni と同族の Rh, Ir, Pd, Pt 等を添加したときの格子定数変化を系統的に調査し、E₂₁ の相安定性を評価するためにいくつかの合金系の状態図を確立した。

(4) E₂₁ 型金属間化合物 Co₃AlC と -(Co,Ni) 一次固溶体合金の単結晶作製

磁場中析出による組織形成の解析と金属間化合物 E₂₁ の結晶磁気異方性と容易磁化軸を調べるため、光学式浮遊帯 (OFZ) 法を用いて母相 -(Co,Ni) および強化相 Co₃AlC の単結晶作製に挑戦した。いずれもグラファイトの晶出が競合するため単結晶化は困難である。-(Co,Ni) は育成開始部のみ単結晶化でき、排出された C が濃化すると共晶反応が生じる。Co₃AlC の場合には、凝固条件を決定するため Co-Al-C 系状態図の液相面と反応経路を詳細に調べた。Co₃AlC が初晶となる低 C 濃度を出発組成とし、OFZ による Zone Refining 効果を利用して Co₃AlC の純度を上げる方法を考え、単相多結晶と単結晶の作製に初めて成功した。

5. 自己評価 :

本研究では強磁場による組織形態制御の効果として、磁場方向への析出組織配向と析出相の粗大化抑制を期待した。温度に対する磁化の変化が最大となる Curie 温度直下が理想的な熱処理温度であると考え、構造用材料として利用できる多くの合金系を対象として、磁気特性と熱処理条件を満たす強磁性金属間化合物相を広い組成範囲で探索して合金系を絞り込んだ。磁場による析出相の粗大化抑制の傾向が? -Fe/Fe₃Si 合金において観察できた。しかし組織変化は機械的性質への影響をはっきり確認できるほど大きくないことが分かった。一方、磁場による組織配向の制御は Co-Ni-Al-C 合金を中心に試みたが期待したような磁場効果は確認できず、いくつかの課題を残している。析出過程は固相-固相反応であることから相界面における弾性応力場による拘束が支配的となり、磁場効果よりも大きくなっていることが主な原因であると考えた。そこで、合金元素を添加して格子ミスフィットを調整することにより相界面における弾性応力場からの拘束を緩和すること、母相および強化相それぞれの単結晶を作製して容易磁化軸と結晶磁気異方性に合わせて有効磁場が最大になるように磁場を印加することに取り組んでいる。さらに相界面の弾性拘束および磁場の効果を自由エネルギー項として同時に考慮できる Phase Field 法による理論計算シミュレーションを行って、組織形成因子とメカニズムの理解および条件最適化を目指す。これまでに得た知見に立脚し、小さな弾性拘束と大きな磁気異方性は立方晶以外の結晶系 (軸比 c/a > 1) で両立し易いと考え、高い Curie 温度と大きな飽和磁化を有する化合物相の探索と新たな合金系への展開を計画している。

本研究の一環として、強化相 E₂₁ 型金属間化合物 Co₃AlC および Ni₃AlC の磁気特性と相安定性を系統的に調査し、これら 2 相が形成する連続固溶体相がある温度で Co₃AlC と Ni₃AlC に 2 相分

離することを磁気特性の測定により明らかにした。同一の結晶構造とほぼ同じ格子定数を有しながら磁気特性が大きく異なる Co_3AlC と Ni_3AlC に 2 相分離することに着目すると、相分離過程を利用した均質微細な組織制御法と飽和磁化向上をねらった合金設計が実現できれば新たな磁性材料としての可能性が拓ける。確立した相平衡と状態図の情報、磁気特性の組成依存性などはデータベースとして広く今後の合金設計に役立つ。

E2_1 Co_3AlC の単結晶作製に初めて成功したことで、磁化ヒステリシス、飽和磁化、Curie 温度などの基本的な磁気特性測定だけに留まらず、結晶磁気異方性、磁化容易軸、磁化困難軸を明らかにすることができた。単結晶化の成功は磁気特性や諸物性値の測定を可能にするだけでなく、塑性変形機構の解明によって Co_3AlC 単体による耐熱合金の設計も考えられるなど、その意義は大きい。

6. 研究総括の見解：

強磁場による金属組織制御の試みは、期待した大きな効果はみられなかったが、その実験過程で、異相界面の弾性拘束が磁場効果より大きいことを見出し、新しい合金設計の方向性を見出したことは、合金設計指針に大きな方向性を与えるものであり、今後の研究の展開に期待がもてる。

また、 Co_3AlC の単結晶の作製に成功し、析出相の磁気特性や結晶構造など詳しく調べている。さらに、塑性変形機構の解明を目指しており、この構造、物性および組織制御技術の関係が、新たな金属系機能材料の製造技術に結び付くことを期待したい。

7. 主な論文等：

1. Y. Kimura, K. Iida and Y. Mishima, Phase Stability and Magnetic Properties of E2_1 - $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{AlC}$ Based Alloys, MRS Proc. vol. 753, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, (2003), pp.433-438.

その他 特になし