

E2₁型(Fe,M)₃AlC_{1-x}化合物(M=Mn,Co)における C 原子規則化と耐熱合金設計

研究代表者 東京工業大学大学院総合理工学研究科 准教授 木村好里
共同研究者 東京工業大学大学院総合理工学研究科 特任助教 Chai Yaw-Wang
共同研究者 東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授 三島良直

1. 緒言

温室効果ガス排出量を抑制することで地球環境保全を推し進めるアプローチの一つとして、耐熱合金の高性能化によるエネルギー変換効率の向上があげられる。自動車エンジンなどの内燃機関や火力発電において、稼働温度を引き上げることでエネルギー変換効率の向上が可能であり、省エネルギーにもつながる。そのためには、超耐熱性を目指した高融点の新規材料開発や既存の高性能材料の革新的なパフォーマンスの向上が期待される。その一方で、耐熱合金の用途を広い視野で見渡すと、低コストやリサイクル性などに関連する元素戦略の観点に立脚した適材適所の耐熱合金開発も有用であり、必ずしも超高温と最高性能に限定されることはない。その意味において本研究で着目する E2₁ 型の金属間化合物 Fe₃AlC_{1-x} 相は耐熱合金の候補材料として魅力がある^[1-4]。Fe₃AlC_{1-x} 相は典型的な金属間化合物あるいは炭化物としての特徴を有しており、常温では著しく高い高強度を示すが、それ故に極めて脆性である^[5]。そこで強化相として利用するために、同じく fcc の γ Fe を母相とする二相組織を制御する、あるいは元素添加などにより Fe₃AlC_{1-x} 相の塑性変形能を制御することによって機械的性質の改善を試みることが有用であると考えられる。

E2₁ 型の金属間化合物 M₃AlC_{1-x} は面心立方晶 fcc 基調の規則構造を有しており、M を Ti、Mn、Fe、Co、Ni とする系をはじめとして、多くの合金系に安定相として存在している^[3]。Fe₃AlC_{1-x} を例にとりて E2₁ 型の規則結晶構造とその最密面(111)の原子配列を Fig. 1 に示す。侵入型 C 原子が面心位置にある 6 個の遷移金属 Fe 原子に囲まれたセルの体心位置にあたる 8 面体隙間に規則配置している。ここで E2₁ 型の C 原子サイトには x の割合で欠損として空孔が導入されていることが多く、C 濃度は化学量論組成の 20 at.% よりも低い傾向にある。互いに類似した規則構造であることから、E2₁ 型は侵入型元素によって安定化された L1₂ 型として見なすことができる。Co-Al、Mn-Al 2 元系では Co₃Al、Mn₃Al は安定相として存在しておらず、E2₁ 相は 3 元化合物として安定に存在する。Fe₃Al、Ti₃Al はそれぞれ bcc 基調の D0₃ 型、hcp 基調の D0₁₉ 型の規則構造の金属間化合物であるが、やはり侵入型元素によって E2₁ 型として安定化される。E2₁ 型の規則構造は Ni 基超合金の強化相である Ni₃Al の L1₂ 型と類似しているため、同様に優れた高温強度が期待できる。本研究では Fe₃AlC_{1-x} の Fe サイトを Mn や Co で置換した(Fe,M)₃AlC_{1-x} 相をベースとする Fe 基の耐熱合金の設計および開発に取り組むことにした。Co₃AlC_{1-x} では C 原子の規則化が観察され、E2₁ 型と L1₂ 型の単位胞

が交互に配置する $E2_1'$ 型規則構造の $Co_3AlC_{0.5}$ (Fig. 2) が発現する^[6-9]。すべり系は基本的に $L1_2$ 型 Ni_3Al と同じ $[011](111)$ であることを明らかにしている。すべり面の (111) 面に着目すると、C 原子を含む $E2_1$ 型の (111) 面と C 原子を含まない $L1_2$ 型の (111) 面が交互に積層した $E2_1'$ 型規則構造では、 $E2_1$ 型と $L1_2$ 型の特徴が機械的性質に反映され、低温から常温の延性、高温の強度が両立できることを見いだしている^[6]。C 原子の規則化は Fe_3AlC_{1-x} では観察されておらず、 $E2_1$ 型の (111) 面上では転位のすべり抵抗が極端に大きくなるため、1073 K よりも低い温度では塑性変形能を全く示さず、極めて脆いことを報告している^[5]。

本研究では Fe_3AlC_{1-x} に着目して、 $E2_1$ 型から $E2_1'$ 型へ規則化する Co_3AlC_{1-x} と比較しながら $(Fe,M)_3AlC_{1-x}$ ($M = Co, Mn$) をベースとする耐熱合金の設計基盤構築を目指すことにした。M 元素が $E2_1$ 型の規則構造と相安定性に及ぼす影響を理解すること、 $\gamma Fe/(Fe,Mn)_3AlC_{1-x}$ 二相合金の機械的性質を組織制御によって改善するための合金設計指針を見いだすことが本研究の目的である。

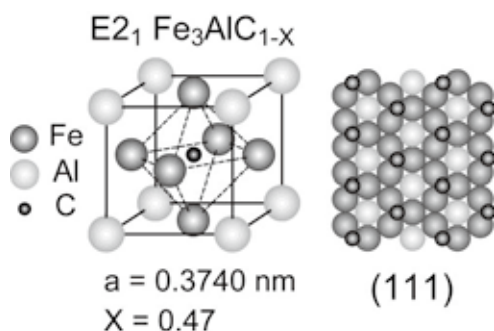


Fig. 1 $E2_1$ 型 Fe_3AlC_{1-x} の規則構造

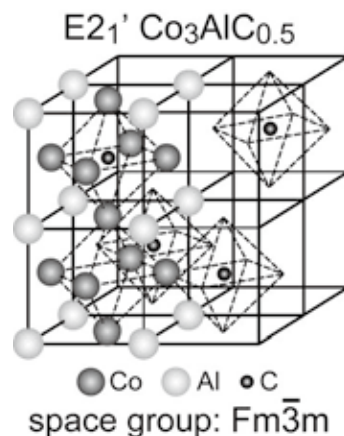


Fig. 2 $E2_1'$ 型規則構造

2. 実験方法

$E2_1$ 型金属間化合物 M_3AlC_{1-x} の高い C 濃度を確保するため、高周波溶解炉を用いて Fe-Al-C および Co-Al-C の母合金を Ar ガス雰囲気下で溶製した。溶解原料として 4N の Fe、Co、Al および高純度グラファイト電極の端材（顆粒状）を用いた。 Fe_3AlC_{1-x} と Co_3AlC_{1-x} をベースとする種々の合金を Arc 溶解法により溶製し、 $E2_1$ 単相合金が必要な場合には光学式浮遊帯域熔融法 (OFZ) を用いた一方向凝固 (DS) によって作製した。いずれも陽圧の Ar ガス雰囲気のもとで溶解凝固を行った。組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) の背面反射電子組成像 (BEI) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。各合金の構成相の同定ならびに相平衡を調べるために、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) による定量化学分析と X 線回折の測定を行った。

Co_3AlC_{1-x} に Fe と Mn を M 元素として添加した $(Co,M)_3AlC_{1-x}$ 合金における C 原子の規則化温度を調べるため、示差熱分析 (DTA)、ならびに TEM による逆位相領域 (APD)

サイズの測定を行った。DTA の昇温と降温の速度は 10 K/min として Ar ガス雰囲気中で測定した。APD の観察には $E2_1'$ 規則反射の TEM 暗視野像 (DFI) を利用し、予め種々の条件で熱処理を行った試料について観察した。

$\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相合金の機械的性質を室温での三点曲げ試験、室温～1073 K の温度範囲における圧縮試験によって評価した。 $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相合金の組織制御として、まず不連続析出を利用して比較的粗大な $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相層状組織を形成し、1073 K から 1273 K の温度範囲における一軸圧縮変形を利用した加工熱処理を実施した。組織観察には TEM および背面反射電子回折 (EBSD) を用いた。

3. 結果および考察

3-1. $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ と $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ の相安定性と C 原子の規則化傾向

$\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ と $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ はどちらも 3 元化合物として安定化される同じタイプの $E2_1$ 相 (2 元化合物 L_{12} が C を固溶するタイプの $E2_1$ 相との対比) であり、Fe と Co は周期表で隣り合う元素であるが、 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ だけに C 原子の規則化すなわち $E2_1$ 型から $E2_1'$ 型への規則化が起こり $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ では観察されない。 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ と $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ は連続固溶体を形成せず相分離することを再確認した。1273 K において $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ に対する Co の固溶限は約 18 at.% Co 程度であり、 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ における Fe の固溶限は約 12 at.% Fe 程度であることを EPMA により見積もった。15 at.% Co を固溶した $(\text{Fe,Co})_3\text{AlC}_{1-x}$ 合金に対して TEM 観察を行ったが、回折パターンに $E2_1'$ 型特有の規則反射は観察されなかった。少なくとも 15 at.% Co の固溶量では $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ において C 原子の規則化は起こらないと考えられる。そこで逆に $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ における C 原子の規則化温度、すなわち $E2_1$ 型から $E2_1'$ 型への規則変態温度に及ぼす Fe および Mn 添加の影響を調べることを考えた。M として Fe と Mn を公称組成で 2 および 7 at.% 添加した $(\text{Co,M})_3\text{AlC}_{1-x}$ 単相合金を OFZ-DS 法によって作製した。EPMA で測定した $(\text{Co,M})_3\text{AlC}_{1-x}$ 単相合金の化学組成を 3 元系の $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ 単相合金と比較して Table 1 に示す。Fe および Mn を添加した合金の C 濃度は 3 元系合金に比べて若干高くなっている。ここで C 濃度の測定は難しいため、軽元素用の回折結晶 LDE2 を用いて加速電圧を 15 kV とした。Co と Al

Table 1 OFZ-DS 法で作製した $(\text{Co,M})_3\text{AlC}_{1-x}$ 単相合金の化学組成

Sample	Chemical composition (at.%) EPMA				
	Co	Al	C	Fe	Mn
0M	66.3	20.6	13.1	—	—
2Fe	62.7	20.1	15.4	1.8	—
7Fe	58.5	20.3	14.9	6.4	—
2Mn	63.6	20.1	14.7	—	1.6
7Mn	60.0	19.0	15.8	—	5.2

の組成比を各合金間で比較すると、Fe と Mn にはどちらも Co と Al の両サイトを置換する傾向が見られる。連続固溶体 $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{AlC}_{1-x}$ を形成する Ni は Co サイト置換の挙動を示すことを以前の研究で明らかにしているが^[7]、これとは対照的に相分離傾向の Fe は両サイト置換の挙動を示すと考えられる。

3 元系 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ 単相合金の規則化温度を DTA によって測定し、1325 K であることを以前に報告している^[7]。C 原子の規則化に伴う反応熱の絶対値は小さいため、DTA による規則化温度の測定は極めて困難である。本研究では E2_1 型から $\text{E2}_1'$ 型への規則化に伴って形成する逆位相領域(APD)のサイズを TEM 組織観察により測定することで規則化温度を推定することにした。その方法を Fig. 3 に示す熱処理の温度履歴によって説明する。まず M 元素添加により規則化温度が低下すると仮定する。3 元系 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ の規則化温度 (1325 K) 以上の温度 (ここでは 1373 K) で保持することにより C 原子が不規則な状態の E2_1 相になる。保持温度から試料を空冷すると M 元素添加合金の規則化温度を通過した時点で規則化が開始して APD が形成される。ここで規則化温度が低ければ低いほど、APD の核生成頻度は大きくなり、APD 成長のための原子拡散は小さくなるため APD サイズは微細になる。一方、M 元素添加によって規則化温度が保持温度よりも高い温度に上昇するならば、保持中も合金試料は $\text{E2}_1'$ 相のままであり、APD の粗大化が進行する。保持温度を 1373 K、保持時間を 1 h、冷却速度を空冷として、0M (3 元系)、2Fe、7Fe、2Mn、7Mn 合金の熱処理を行って APD サイズを TEM により観察した。各合金について $\text{E2}_1'$ 規則反射を用いて観察した暗視野像を Fig. 4 に示す。実際の M 元素固容量は Table 1 に示してある。2Fe および 2Mn 合金では無添加の 3 元系 0M 合金に比べて APD サイズが少しだけ小さくなっている。さらに固容量の大きな 7Fe および 7Mn 合金の APD サイズは著しく微細になっており、0M 合金に比べると規則化温度が大きく低下していることが示唆される。また 7Fe 合金の方が 7Mn 合金よりも微細である。リニアインターセプト法を応用して APD サイズを見積もった値

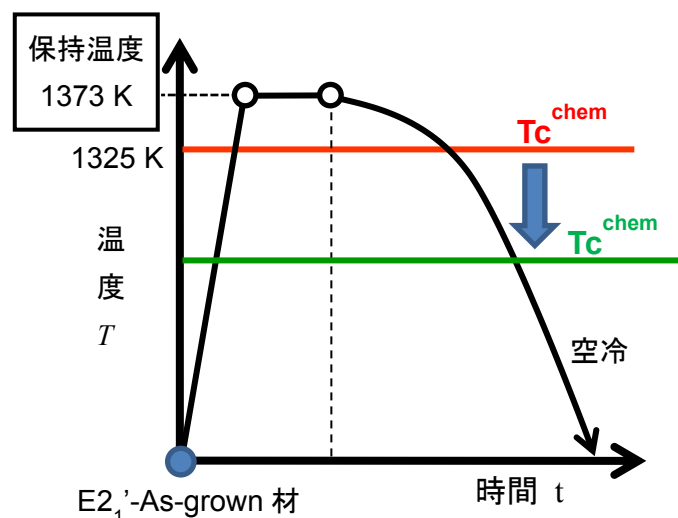


Fig. 3 APD サイズにより規則化温度を推定するための熱処理温度履歴の模式図

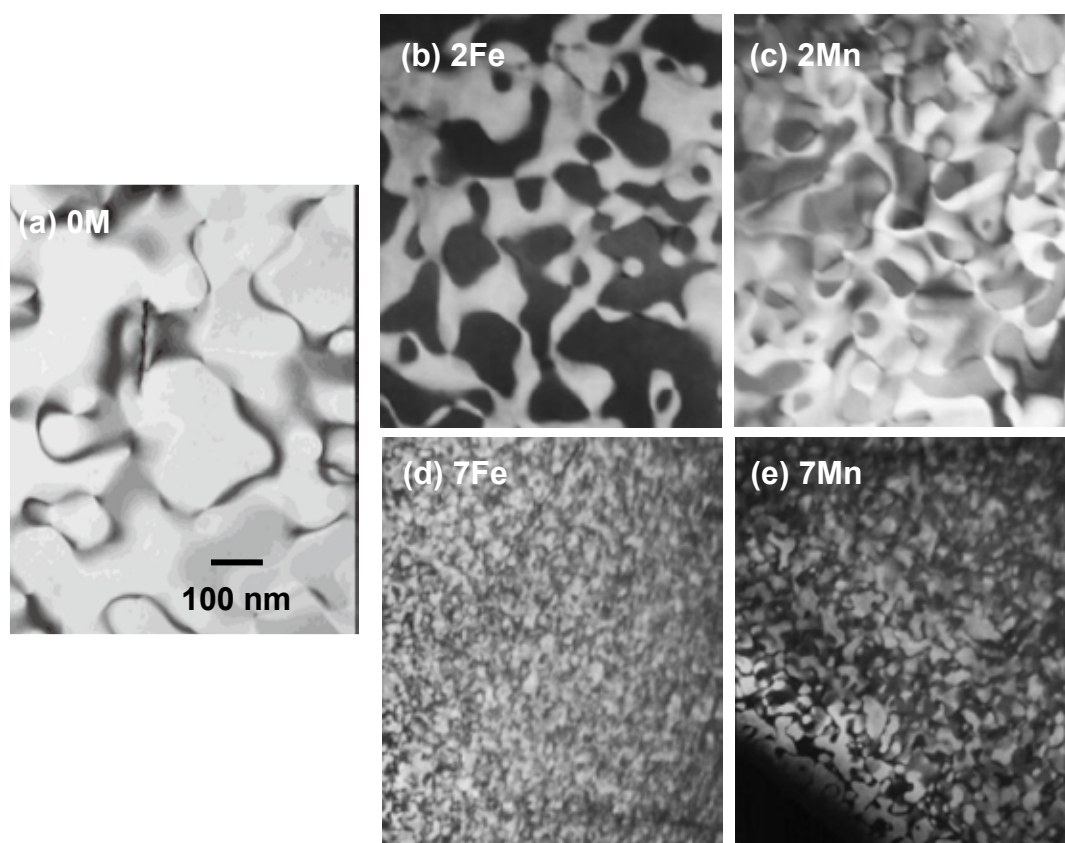


Fig. 4 E2₁'規則反射による暗視野像で観察した APD: (a) 0M、(b) 2Fe、(c) 2Mn、(d) 7Fe、(e) 7Mn 合金

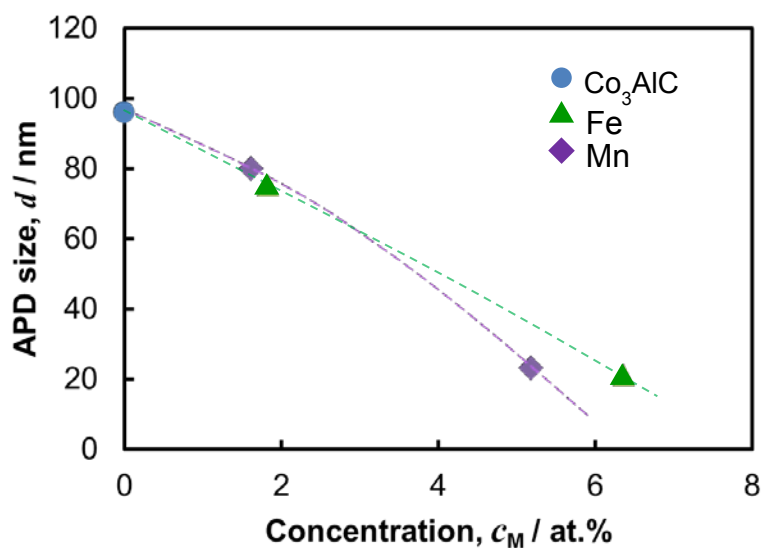


Fig. 5 添加元素 $M=\text{Fe, Mn}$ の固溶濃度に依存した APD サイズの変化

を M 元素の固溶量で整理して Fig. 5 に示す。この手法では実際の規則化温度を知ることとは困難であるが、Fe および Mn の添加により C 原子の規則化温度が低下する傾向が分かる。つまり $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ の E2₁ に対する E2₁'の相対的な相安定性は Fe および Mn の

添加により著しく低下すると考えられ、 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ に Co を添加しても C 原子の規則化は起こり難いことが推測できる。

3-2. $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相合金の組織制御と機械的性質

E2_1 型 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ の塑性変形能を添加元素による規則構造の制御によって改善することは極めて困難であることを前節で示した。 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ を強化相とする二相組織を有する耐熱合金を考える場合、Ni 基超合金の γ/γ' 組織を参考にすれば、同じ fcc の γFe を母相に選択することが望ましいと考えられる^[1,2]。 γFe を安定化して E2_1 型 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ 相との相平衡を広い組成範囲において実現するためには E2_1 型の連続固溶体 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ を形成する Mn 添加が有効である。溶解凝固した $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相合金の組織は、 γFe 母相の粒界の塊状の $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ が析出した形態であり、常温での延性に乏しい。熱処理によって γFe 母相の粒内に均一に析出させても両相の格子ミスフィットが約 2.6%と大きいため、過剰な界面エネルギーと過飽和な C 濃度を駆動力として界面反応型の不連続析出が起きる。 γFe 単相域で溶体化処理を施した後に水冷しても $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ の析出は抑制できずナノオーダーで高密度に析出するため、不連続粗大化と呼ぶ方が相応しい。長時間熱処理を必要とするが、条件の最適化により試料全面を Fig. 6(a)に示すような $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相層状組織にすることができる。その結果、常温での延性は大きく改善できるが、その反面で強度が低下することになる。

本研究では $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相の層状組織を有する試料に対して、高温における一軸圧縮変形により加工熱処理を施すことで組織制御を試みた。1273 K において一軸

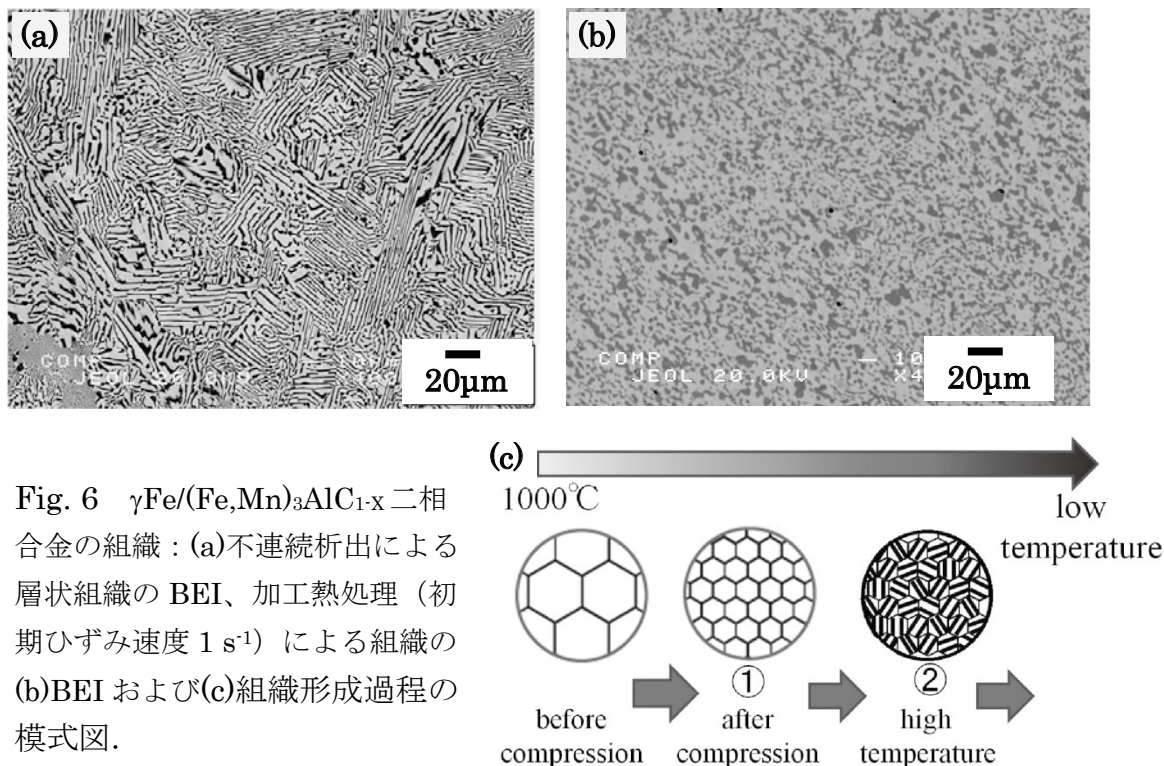


Fig. 6 $\gamma\text{Fe}/(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_{1-x}$ 二相合金の組織：(a)不連続析出による層状組織の BEI、加工熱処理（初期ひずみ速度 1 s^{-1} ）による組織の (b)BEI および(c)組織形成過程の模式図。

圧縮変形を施して炉冷した試料の組織を Fig. 6(b)に、この組織の形成過程を模式的に描いた図を Fig. 6(c)に示す。ここで特徴的なことは、初期ひずみ速度($10^0=1$ s⁻¹、ひずみ量 0.7 という条件で強加工していることである。1273 K は γ Fe の単相域であり、かつ再結晶温度よりも十分に高い温度での強加工であるため、いわば動的に核生成と成長を伴う不連続再結晶が生じて γ Fe の結晶粒は微細化する (①)。メカニズムの詳細については分からないが、ほぼ同時に不連続析出 (不連続粗大化) が競合することによって、 γ Fe/(Fe,Mn)₃AlC_{1-x} 二相が比較的均一に分布した組織が形成される (②)。初期ひずみ速度を 10⁻² s⁻¹ まで二桁低下させても強加工が集中する試料中心部では同様の組織が形成できるが、Fig. 7(a)に示すように強加工の程度が不十分となる試料端部では部分的に層状組織が観察される。局所的に層状組織が残存しているように見えるが、実際には 1273 K で γ Fe 単相組織になっているので、強加工が不十分なため再結晶に至らない粗大な結晶粒において、圧縮変形後の炉冷過程の低温度域で不連続析出 (不連続粗大化) により層状組織が形成すると考えられる。Fig. 7(b)には 7(a)と同一視野において EBSD 測定した結晶方位差角を示す。 γ Fe と (Fe,Mn)₃AlC_{1-x} は同じ fcc であり格子ミスフィットが約 2.6%であるため、図中で両相は明確には識別できないが、ほぼ全てが結晶方位差角 15 度以上の大角粒界であることから再結晶粒として判断できる。一方、層状組織部分は一つの旧 γ Fe 粒に対応することが示唆され、 γ Fe と (Fe,Mn)₃AlC_{1-x} の方位差角は 5 度以下であり、測定誤差を考えれば方位差角はほとんどゼロであると見なせる。不連続再結晶により組織が微細化した領域を TEM で観察した明視野像を Fig. 7(c)に示す。観察した領域では γ Fe の再結晶粒径はサブミクロンのオーダーであり、十分アニールされた状態であるため粒内の転位密度は低い。(Fe,Mn)₃AlC_{1-x} の析出粒子のサイズは γ Fe 再結晶粒よりも小さい傾向にある。

上述の加工熱処理で組織制御を行った γ Fe/(Fe,Mn)₃AlC_{1-x} 二相合金の機械的性質を評価するため、室温における 3 点曲げ試験、室温から 1073 K の温度範囲での圧縮試験を行った。一軸圧縮変形による組織制御では均一な組織の領域に限られるので、曲げ試験に用いた試験片は 0.57×0.76 mm² の微小断面を持つ直方体とした。少なくとも変形

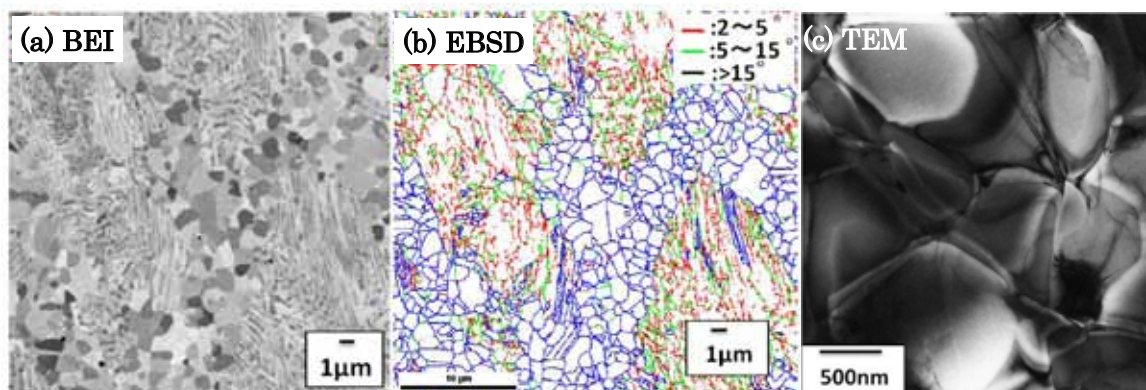


Fig. 7 初期ひずみ速度 10⁻² s⁻¹ で加工熱処理した試料の組織 ; (a) BEI、(b) EBSD 結晶方位差角、(c) TEM 明視野像.

する部位は組織が均一である。一方、圧縮試験片は $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ の立方体であるため試験片の端部は Fig. 7 で示した組織と同等の不均一な組織となっている。3 点曲げ試験により得られた典型的な応力-変位曲線を Fig. 8 に示す。組織制御前の層状組織合金と比較してある。試験片サイズが微小であるため、 piezo素子を用いて変位速度 $0.1 \text{ } \mu\text{m/s}$ のステップ駆動により変位させた。二つの合金の強度を比較すると、加工熱処理試料の方が層状組織試料よりも高い降伏応力および加工硬化率を示す。圧縮試験の応力-ひずみ曲線でも同様の傾向が観察される。延性に関しては二つの試料に大きな差異は見られず、引張応力となる 2 点支持側の面においても顕著なクラックの形成は見られない。室温から 1073 K の温度範囲で行った圧縮試験の結果として、 0.2% 変形応力の温度依存性を Fig. 9 に示す。常温において加工熱処理試料は 1 GPa に近い降伏応力を示し、 800 MPa の層状組織試料よりも強度は高い。加工熱処理試料は微細な γFe 再結晶粒を含むため 673 K 付近で強度の大小は逆転し、 873 K 以上の高温域において強度は急激に低下する。一方、層状組織試料は 1073 K において約 350 MPa の高強度を維持できる。

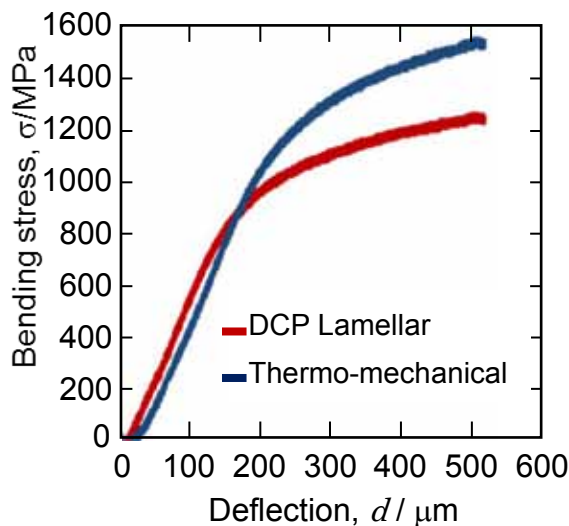


Fig. 8 三点曲げ試験により得られた
応力-変位曲線

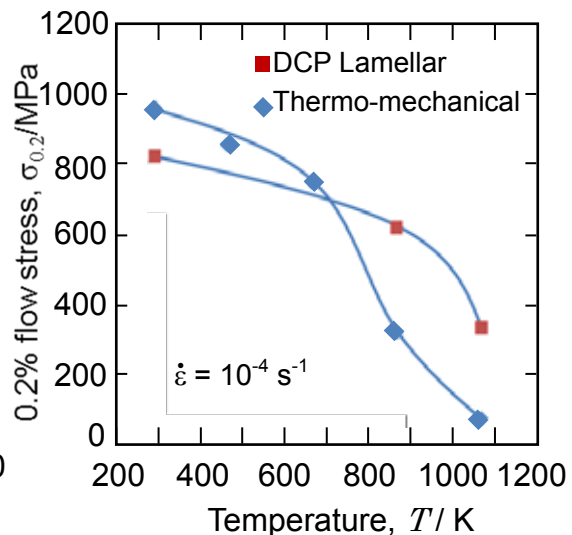


Fig. 9 圧縮試験による 0.2% 耐力の
温度依存性

4. 結言

常温で高強度を有するものの極めて脆性である E2_1 型 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ に対して、C 原子の規則化によって $\text{E2}_1'$ 型に変態する $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ では強度と延性が両立できる。Co 添加によって $\text{Fe}_3\text{AlC}_{1-x}$ の相安定性を E2_1 から $\text{E2}_1'$ に近づけることができれば塑性変形能を制御できる可能性があるが、Co の固溶限は小さく、実際には C 原子の規則化を誘起するまでの相安定性の変化は期待できない。一方、 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ に対して Fe および Mn を添加することにより、C 原子の規則化温度が低下する傾向を見いだした。これは $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ の $\text{E2}_1'$ としての相安定性が E2_1 に対して相対的に低くなることを示唆している。

E2₁型 Fe₃AlC_{1-x}を耐熱合金の強化相として利用するためには、Mnを添加して fcc γFe 母相に(Fe,Mn)₃AlC_{1-x}として析出させて組織制御を施すことが必須である。格子ミスフィットが大きいので不連続析出が回避できない。より均一な二相組織の制御を目指し、γFe/(Fe,Mn)₃AlC_{1-x} 二相層状組織の加工熱処理を試みたが、強度が高いためにγFe 単相域まで温度を上げて加工する必要があった。γFe 母相の不連続再結晶と(Fe,Mn)₃AlC_{1-x}の不連続析出が競合して起こることにより、比較的均一なγFe/(Fe,Mn)₃AlC_{1-x} 二相組織が形成できる。常温での強度は改善できるが、微細組織であるために高温では強度が著しく低下する。今後、E2₁ 相自体の塑性変形能を改変できる合金系への拡張を検討し、γFe/ E2₁ 二相の格子ミスフィットを小さくする方向で合金組成を最適化して組織制御を考えることが重要である。

謝辞

本研究は（財）JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。曲げ試験では北海道大学大学院工学研究科の三浦誠司准教授に装置の借用ならびに有益な助言をいただきましたので、ここに感謝を申し上げます。

参考文献

1. Yoshisato Kimura, Kazuyuki Handa, Kunio Hayashi and Yoshinao Mishima, *Intermetallics*, 12 (2004), 607.
2. Kiyohito Ishida, Hiroshi Ohtani, Naoya Satoh, Ryosuke Kainuma, and Taiji Nishizawa, *SIJ International*, 30 (1990), 680.
3. Hideki Hosoda, Kensho Suzuki, Shuji Hanada, MRS Symp. Proc., vol.552, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, (1999), KK.8.31.1.
4. Seiji Miura, Hiroaki Ishii, Tetsuo Mohri, MRS Symp. Proc., vol.646, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, (2001), N.5.20.1.
5. Yosuke Uotani, Yoshisato Kimura and Yoshinao Mishima, Proc. of TMS 2008 Annual Meeting Symp., TMS, Warrendale, PA, (2008), 399
6. Yoshisato Kimura, Kiichi Sakai, Fu-Gao Wei and Yoshinao Mishima, *Intermetallics*, 14 (2006), 1262.
7. Yoshisato Kimura, Fu-Gao Wei, Hideyuki Ohtsuka and Yoshinao Mishima, MRS Symp. Proc., vol.842, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, (2005), 395.
8. Yoshisato Kimura, Kiichi Sakai and Yoshinao Mishima, *Phase Equilibria and Diffusion*, 27 (2006), 14.
9. Yoshisato Kimura, Kaoru Iida and Yoshinao Mishima, MRS Symp. Proc., vol.753, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, (2003), 433.