γ' -Ni₃Al 系金属間化合物の析出強化

根本 実* 田 文懷** 佐野 毅**

1. ま え が き

超高温材料であるが脆いセラミックスと、延性はあるが耐熱性に限界が見えている従来の耐熱合金の中間的な特性をもつ金属間化合物は、次世代の構造用耐熱材料の有力候補として注目されている。その中でも、温度が高くなるにしたがって強度が上昇するという特異な性質をもつ γ' -Ni₃Al 系 (L1₂ 型) 化合物はもっとも期待されているものの一つである。

しかしこれまでの活発な研究にもかかわらず、いまだに実用化の見通しはたっていない。Ni₃Al 系金属間化合物の研究は現在でも世界的に活発に行われてはいるが、研究の対象は TiAl 系化合物に移りつつあるようである⁽¹⁾。これは Ni₃Al 系には Ni 基超耐熱合金というきわめて強力な競合相手があり、それを凌駕することが困難という見方が強くなったためである。本稿では、耐熱材料としての Ni₃Al 系化合物が開発上直面している問題の一つにふれ、今後の研究における金属間化合物の組織制御の重要性を強調したい。耐熱材料としての金属間化合物については、MRS (Materials Research Society) シンポジウムとしてだけでもすでに 3 回開催され、多くの研究結果が報告されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。また、Ni₃Al 系金属間化合物については、Stoloff⁽⁵⁾ および Pope と Ezz⁽⁶⁾ による詳しい集録があるので参照されたい。

2. γ' 単相化合物の強度

よく参照されるデータであるが、図 1 は 293 K と 1173 K における Ni-Cr-Al 合金の降伏強度の γ' 相体積率への依存性を示している⁽⁷⁾。293 K では約 20% で最大強度を示すが、1173 K では γ' 単相が最大強度を示す。広い温度範

図 1 Ni-Cr-Al 合金の 293 K と 1173 K における降伏応力の γ' 体積率による変化⁽⁷⁾。

囲にわたる強度を考慮すると体積率は 50% 程度が最適とみられるが、同時に γ' 単相合金も耐熱材料として有望であることを示している。

しかし γ' 相の実用化の上で最大の問題点は降伏強度よりクリープ強度にある。最近、実用超耐熱合金中の γ' 相と同じ化学組成をもつ γ' 単相を作っても、クリープ強度は元の超耐熱合金を超えられないとするいくつかの報告がある。Shah と Duhl は⁽⁸⁾、最新の単結晶超耐熱合金である PWA 1480 中の γ' 相と同じ組成をもつ γ' 相や、これを基にさらに固溶強化した化合物のクリープ強度を測定したが、図 2 に示すように元の PWA 1480 を超えられないことを示している。Khan ら⁽⁹⁾ も最新の単結晶超耐熱合金 CMSX2 中の γ' 相と同じ組成に調製した単結晶 γ' 相のクリープ速度は、図 3 に示すように CMSX2 よりはるかに大きいことを示し多相化の必要性を主張している。Fujita ら⁽¹⁰⁾ は、Ni₃Al に Fe, Ti, Cr, Mo, W, Nb, Ta, Zr, Hf, V などを添加して高温強度の改良をはかり、Inconel 713C を超えるクリープ強度を達成している。しかし、一方向凝固 Mar-M247 や単結晶材を超えているとはいえ、組織的にも固溶強化だけではなく、析出強化の可能性も示唆している。もっとも、Ni 基超耐熱合金を構成する γ' 相のクリープ強度が、元の γ/γ' 合金より低いことは、すでに原田ら⁽¹¹⁾ の Inconel 713C を基準とする超耐熱合金のクリープ強度の γ' 相体積率への依存性を調べた研究により知られ

* 九州大学教授；工学部材料工学科

** 九州大学助手；工学部材料工学科

Precipitation Strengthening of γ' -Ni₃Al Based Intermetallics; Minoru Nemoto, Wen Huai Tian, Takeshi Sano (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: intermetallic compound, nickel aluminide, precipitation strengthening, high temperature strength, superdislocation

1990年9月19日受理

図2 2元系および多元系の γ' 単相合金と単結晶Ni基超耐熱合金(PWA 1480)の1055 Kにおける圧縮クリープ強度の比較⁽⁸⁾。A群はPWA 1480中の γ' 組成を基準とした γ' 相。B群は一部をMo, Hfで入れ替えたもの。C群はAにMo, Re, Hfを追加添加したもの。C'はこれにTiを添加したもの。D群はAのTa濃度を高めたもの。

図3 単結晶超耐熱合金CMSX2中の γ' 相と同じ化学組成の γ' 単相合金とCMSX2のクリープ曲線⁽⁹⁾。

ていた。図4に示すように、最大のクリープ強度は γ' 体積率が65%程度で得られ、 γ' 単相のクリープ強度は多相の場合より低い。このように γ' 単相化合物の強度の限界が指摘されるようになり、Ni₃Al系金属間化合物超耐熱材料の開発は現在厚い壁に直面していると言えよう。しかし、 γ' 相の体積率の影響に関する従来の研究は、不規則 γ 相側に立って行われていることに注意しなければならない。たとえば、図1におけるNi-Cr-Al合金の組織は、 γ' 相の体積率が10%の場合と γ 相が10%の場合で大幅に異なり、公平な比較がされているとは見なしがたい。すなわち、調べられたすべての合金は γ ベースであり、 γ' 相側に立った組織制御はなされていないといえる。組織制御された後に

図4 Inconel 713Cを基準とする合金のクリープ強度の γ' 相の体積率依存性⁽¹⁰⁾。

は、図1および4の γ 側からと γ' 側からの曲線は別の2本の曲線となるべきであろう。

一般の構造用金属材料は多相から構成されており、組織制御が極めて標準的な手法であるにもかかわらず、 γ' -Ni₃Al系金属間化合物の組織制御に関する研究がまだまだに少ないことは化学組成上の制約が大きいにしても奇妙に思える。今後の研究開発には、単相 γ' の固溶強化と同時に、組織制御が重要な課題と筆者らは考えている。

3. γ' -Ni₃Al系化合物の多相化

今更述べるまでもなく、材料を多相化するには、共晶、共析、析出、マルテンサイト変態などいろいろな方法がある。ここでは析出など粒子の分散による多相化に焦点を絞る。

金属材料における析出では、金属間化合物が析出相として現れることがきわめて一般的である。逆に金属間化合物中に第2相を分散させた例についての研究報告は少ないが、これには酸化物などの人工的な粒子分散と熱処理による通常の析出がある。

(1) 粒子分散強化

金属間化合物の人工的な分散強化についてはKochによる集録⁽¹²⁾がある。その中で、Ni₃Al中に粉末冶金法によりAl₂O₃を分散させたところ、室温の硬さは上昇したが、1273 Kにおける硬さは分散物がない場合よりむしろ低くなったというLaufとWallsの研究結果を紹介している。Seybolt⁽¹³⁾は粉末冶金法によりNiAlとFeAl中にAl₂O₃、ThO₂、Y₂O₃などの酸化物を分散させたが、靱性はむしろ劣化し、高温強度の改善も十分な結果は得られていない。SastryとRamaswami⁽¹⁴⁾およびPattanaikとArdell⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾は規則状態と不規則状態のCu₃Au単結晶中にAl₂O₃やSiO₂を内部酸化により分散させ降伏や加工硬化挙動を調

べている。しかしこれらの実験は、降伏応力や加工硬化への回復の影響を少なくすることを主な目的としており、高温強度については報告されていない。メカニカルアロイングなど粉末冶金(P/M)法による γ' -Ni₃Al 系金属間化合物の研究は今後の課題である。

(2) 析出強化

L1₂ 型化合物はむしろ析出相として現れることがよく知られている。この相の析出により強化される合金は Ni 基超耐熱合金だけではなく、Fe 基合金や最近注目されている Al-Li 合金、Al-Zr 合金などいろいろある。これらの合金では析出強化機構も比較的良く解明されており⁽¹⁷⁾、たとえば Ni 合金や Al-Li 合金では時効の初期段階では転位は析出物をせん断するが、過時効段階ではバイパスすることがよく知られている。逆に L1₂ 型化合物を母相とする析出硬化型合金についての研究はきわめて少ない。

筆者の知る限りでは、L1₂ 型化合物の析出強化を最初に試みたのは Ardell と Hovan⁽¹⁸⁾で、規則状態と不規則状態の Cu₃Au 中に Co 粒子を析出させ硬化させることに成功し、積層欠陥エネルギーの低い粒子が転位を引き寄せて硬化を起こす Kelly-Hirsch の積層欠陥強化⁽¹⁹⁾と同様の機構が働くことを予測している。しかし Ibrahim と Ardell⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾はその強化機構を詳しく検討した結果、不完全時効段階では整合ひずみによる硬化⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、過時効段階では弾性率効果⁽²²⁾によると結論している。Cu₃Au はモデル合金としては興味あるが、規則-不規則変態の臨界温度 (T_c) は 664 K と低く、高温強度の検討には不十分である。

実用 Ni 基超耐熱合金やモデル超耐熱合金中の粗大な γ' 相中には微細な第 2 相が析出することがあることはよく知られている⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾。Oblak ら⁽²⁴⁾は Mar-M200, Hf 添加 Mar-M200, IN-100, Ni-Al-Ta モデル耐熱合金などの γ' 相中に観察される微細な析出相は不規則 γ 相であると結論している。一方、Jianting ら⁽²⁵⁾は IN738LC の γ' 相中の微細析出相は γ ではなく、CsCl 型規則相の β -NiAl であるとしている。これらの結果は、 γ' 相中の Ni や Al には溶解度変化があり、溶体化-析出処理の可能なものがあることを示している。

しかし、 γ' 単相からの析出に関する研究はきわめて少ない。Ham ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾は化学量論組成より Ni に富む γ' -Ni₃(Al, Ti) 中に不規則 γ 相が析出することを見だし、クリープ強度が上昇することを示している。しかし融点よりわずか 20 K 低い 1613 K で熱処理しても均一溶体化はできなかったと報告している。また Kear ら⁽²⁸⁾は、Ham らの見いだした 78%Ni-18%Al-4%Ti 合金(mol%) の Ti を Ta で置き換えた γ' 合金について、溶体化後の時効により微細な γ 相が析出することを示している。しかし、いずれの合金についても、時効硬化挙動や時効による組織変化等についての報告はない。

4. γ' -Ni₃(Al, Ti) 中への不規則 γ の析出

(1) 析出硬化

田ら⁽²⁹⁾は、Ni₃(Al, Ti) を基とする γ' 化合物の組成と熱処理条件を制御することにより、 γ' 相中の Ni には 1373 K 付近に最大固溶度があり、これより高温でも低温でも溶解度が減少することを明らかにした。Ham ら⁽²⁶⁾が均一化を試みた温度は高すぎ、粗大な γ が混在するようになる。図 5(a) は 1423 K で溶体化処理後 1073 K で 10.8 ks 時効して室温強度が最大となった状態の組織で、微細な析出相が均一に分布していることがわかる。この写真は母相の規則格子反射を用いて撮影した暗視野像で、 γ 析出相がやや四角張った球状であることがわかる。析出相と母相の結晶格子は完全に整合で、時効の進行と共に析出相は(b)のように母相の{100}面上に板状に成長する。更に時効が進行すると整合性が失われ塊状化する。図 6 はこの合金の最大強度の時効状態の単結晶の変形後の組織で、回折条件のため粒子と転位を同時に観察することはできないが、転位は粒子の中で拡張し、粒子と転位の間には典型的な引力型相互作用があることが明らかである。 γ 析出相自体の強度は γ' 母相より低く、したがってこの系は軟らかい粒子が析出して硬化する例の一つである。逆位相境界(APB)エネルギーがゼロの析出相中から APB エネルギーの高い

図 5 γ' 基-78Ni-18Al-4Ti (mol%) 合金中の不規則 γ 相の析出。(a) 1073 K で 10.8 ks 時効(暗視野象)。(b) 1073 K で 3.6 Ms 時効(明視野象)。

図6 1073 Kで10.8 ks時効後3%変形した γ' -78Ni-18Al-4Ti (mol%) 合金中の不規則 γ' 析出相と転位の相互作用。転位は γ 相中に引き寄せられている。母相の202回折点による暗視野象。この条件では粒子は観察できない⁽²⁹⁾。

母相中に転位を引き出すために必要な余分の力が硬化の原因になると考えられる。観察によれば、時効のすべての段階で転位は析出をせん断し、いわゆる Orowan のバイパス機構⁽³⁰⁾は働かない。

このように観察された相互作用の形態は、Hirsch と Kelly⁽¹⁹⁾が提唱したいわゆる積層欠陥強化理論のモデルにきわめて近い。したがって積層欠陥強化理論の積層欠陥エネルギーを逆位相境界(APB)エネルギーに置き換えることにより基本的な理論を構成することができる。図7は室温において実測された臨界せん断応力(CRSS)と理論からの計算値を比較したもので、理論には単純化のためにいくつかの仮定や省略があるが、両者は比較的良好に対応してい

図7 粒子の成長に伴うCRSSの変化。実線はCRSSがAPBエネルギーのみで定められると仮定した計算値。破線は実測値⁽²⁹⁾。

ることがわかる。過時効段階での大きなずれは理論では球状の析出物を仮定しているのに対して実際には板状に成長するためと考えられる。

(2) 高温強度

γ 相の析出は高温強度にも大きな影響を及ぼす。図8は種々の時効段階の単結晶のCRSSの温度依存性を示している⁽³¹⁾。比較のために析出物を含まない単相結晶のCRSSの温度による変化⁽³²⁾も示した。この図から知られるように、 γ 相の析出により室温における強度が上昇するだけではなく、ほぼすべての温度領域にわたって強度が上昇し、特に最大強度を示す温度(ピーク温度)が高温側に移行している。すなわち、高温強度は大幅に向上しているとみさせる。

ピーク温度以下で転位の形態を詳しく調べた結果、図9に示すように、母相中の転位は(010)面上にあるが、 γ 析出相の中では(111)上にあることが知られた。L1₂型金属

図8 γ' -78Ni-18Al-4Ti 合金の(111)[$\bar{1}01$]すべりのCRSSの温度依存性⁽³¹⁾。比較のために γ' 単相合金のCRSSの温度依存性⁽³²⁾を破線で示す。

図9 γ' 母相と不規則 γ' 析出相中の転位の973 Kにおける形態。転位は析出相中と母相中で異なる面上にある⁽³¹⁾。

間化合物では、応力軸が $\langle 100 \rangle$ 方向から外れると、 $\{100\}$ 面すべりが働き出すことにより高温での軟化が起こることが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。図9は、 γ 相がこの $\{100\}$ すべりを抑制していることを示している。また、CRSSの結晶方位依存性やピーク温度の結晶方位依存性も小さくなる⁽³¹⁾。

問題となるクリープ強度への析出相の微細分布の影響については今後の研究課題であるが、このような引力型の相互作用はクリープ強度の上昇に効果的であることが指摘されている⁽³³⁾。

5. お わ り に

本稿では、金属間化合物についても、高温強度の上昇には従来の構造用耐熱材料と同じように組織の複合化が必須であるとの見地から、L1₂型化合物の多相化について従来の研究を集録し、筆者らの一つの試みを紹介した。組織制御により強度特性を大幅に変えられることを示した筆者らの研究は単なるモデル実験であり、組織の安定性など実際に応用するうえでの課題は当然多い。

最近研究が活発化しているTiAl系化合物は2相状態が研究の中心となっており、この点からも期待できそうである。強度だけではなく、金属間化合物の脆性の改良に対しても組織の複合化は有効である。最近、落合ら⁽³⁴⁾は脆いNiAl(B2-CsCl型)化合物にNi₃Alを混在させることにより延性の改善の可能性を示している。また、Ni₃AlにBを添加すると室温延性が画期的に改良されることはよく知られているが⁽³⁵⁾、高温延性は改良されず⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、Bを添加せずむしろ γ 相を共存させると高温で延性が現れることが示されている⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。

金属間化合物は化学組成上の制約が大きいいため、組織制御の自由度は小さい。いわゆる複合材料化を含めてこの制約を乗り越えることが、構造材料としてだけでなく機能材料としても金属間化合物の将来を大きく開くことになろう。

文 献

- (1) 及川 洪：日本金属学会会報，**29**(1990)，103。
- (2) *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Ed. by C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff, MRS Symp. Proc. Vol. 39, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, (1984)。
- (3) *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, Ed. by N. S. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu and O. Izumi, MRS Symp. Proc. Vol. 81, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, (1987)。
- (4) *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Ed. by C. T. Liu, N. S. Stoloff and C. C. Koch, MRS Symp. Proc. Vol. 123, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, (1989)。
- (5) N. S. Stoloff: Intern. Metals Rev., **29**(1984)，123。
- (6) D. P. Pope and S. S. Ezz: Intern. Metals Rev., **29**(1984)，136。
- (7) P. Beardmore, R. G. Davies and T. L. Johnston: Trans. Metall. Soc. AIME, **245**(1969)，1537。
- (8) D. M. Shah and D. N. Duhl: 文献(3)，p. 411。
- (9) T. Khan, P. Caron and S. Naka: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Ed. by S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, TMS, Warrendahle, (1990)，p. 219。
- (10) A. Fujita, T. Matsumoto, M. Nakamura and Y. Takeda: 文献(4)，p. 573。
- (11) 原田宏史，山崎道雄，小泉 裕：鉄と鋼，**65**(1979)，1049。
- (12) C. C. Koch: 文献(3)，p. 369。
- (13) A. U. Seybolt: Trans. Amer. Soc. Metals, **59**(1966)，860。
- (14) S. M. L. Sastry and B. Ramaswami: Acta Metall., **23**(1975)，1517。
- (15) S. Pattanaik and A. J. Ardell: Philos. Mag., **A45**(1982)，1047。
- (16) A. J. Ardell and S. Pattanaik: Philos. Mag., **A50**(1984)，339, 361。
- (17) A. J. Ardell: Metall. Trans., **16A**(1985)，2131。
- (18) A. J. Ardell and M. J. Hovan: Mater. Sci. Eng., **9**(1972)，173。
- (19) P. B. Hirsch and A. Kelly: Philos. Mag., **12**(1965)，881。
- (20) I. A. Ibrahim and A. J. Ardell: Proc. 4th Intern. Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Nancy, France, (1967). Vol. 1, p. 224。
- (21) I. A. Ibrahim and A. J. Ardell: Acta Metall., **25**(1977)，1231。
- (22) I. A. Ibrahim and A. J. Ardell: Mater. Sci. Eng., **36**(1978)，139。
- (23) L. R. Cornwell and G. R. Purdy: Metall. Trans., **5**(1974)，780。
- (24) J. M. Oblak, J. E. Doherty, A. F. Jiamei and B. H. Kear: Metall. Trans., **5**(1974)，1254。
- (25) G. Jianting, D. Ranucci and F. Gherardi: Metall. Trans., **15A**(1984)，1331。
- (26) R. K. Ham, R. H. Cook and G. R. Purdy: Metal Sci. J., **6**(1972)，73。
- (27) R. K. Ham, R. H. Cook, G. R. Purdy and G. Willoughby: Metal Sci. J., **6**(1972)，205。
- (28) B. H. Kear, J. E. Doherty, A. F. Giamei and L. P. Lemaire: Proc. 30th Ann. Meeting Electron Microscopy Society of America, Ed. by C. J. Arceneaux, Claitor's Pub. Div., (1972)，p. 588。
- (29) 田 文懷，佐野 毅，根本 実：日本金属学会誌，**53**(1989)，1013, 1022, 1029。
- (30) E. Orowan: Symposium on Internal Stresses in Metals, Institute of Metals, London, (1984)，p. 451。
- (31) 田 文懷，佐野 毅，根本 実：日本金属学会誌，**54**(1990)，276, 285。
- (32) A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings: Phys. Status Solidi, **(a) 29**(1975)，613。
- (33) E. Arzt, J. Rösler and J. H. Schröder: *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Proc. 3rd Intern. Conf., Ed. by B. Wilshire and R. W. Evans, Inst. Metals, London, (1987)，p. 217。
- (34) 落合鐘一，山田郁朗，小島 陽：日本金属学会誌，**53**(1989)，249。
- (35) 青木 清，和泉 修：日本金属学会誌，**41**(1977)，170。
- (36) C. T. Liu, C. C. White and E. H. Lee: Scr. Metall., **19**(1985)，1247。
- (37) A. I. Taub, K. M. Chang and C. T. Liu: Scr. Metall., **20**(1986)，1613。
- (38) S. Hanada, S. Watanabe and O. Izumi: J. Mater. Sci., **21**(1986)，203。
- (39) D. M. Dimiduk, V. L. Weddington and H. A. Lipsitt: 文献(3)，p. 221。