プロジェクト報告「複合機能化への材料協調設計」

双結晶を利用した複合機能化のための 界面制御

馬 越 佑 吉* 安 田 弘 行** 上 田 正 人*** 坂 田 利 弥***

* 大阪大学教授; 大学院工学研究科マテリアル科学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 大阪大学助手; 大学院工学研究科マテリアル科学専攻

*** 大阪大学大学院生, 大学院工学研究科マテリアル科学専攻

Concurrent Design of Multi-Functional Materials using Bicrystal; Yukichi Umakoshi*, Hiroyuki Yasuda**, Masato Ueda***, Toshiya Sakata***(*,**Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. ***Graduate Student, Osaka University)

Keywords: grain boundary, martensite, phase boundary, NiAl, FeNi, mechanical property, texture

2002年 1 月22日受理

1. は じ め に

実用材料の多くは多結晶として使用され, その力学特性ならびに機能特性は必然的に存在する結晶粒界性格に強く依存する. 力学特性について見れば, 結晶粒界は転位の運動抵抗として働き強化に寄与するが, 金属間化合物などではしばしば粒界脆化をもたらす, 脆さの原因となる⁽¹⁾. この粒界脆化の抑止策として粒界性格制御ならびに界面に析出する第二相の形態, 構造制御が重要である.

マルテンサイト(M)変態は, 力学特性の改善を初め, 形状記憶効果など機能特性発現に重要な役割を果たす. 結晶粒界は, このM変態の優先核生成サイトとして働き⁽²⁾, 機能材料の複合化, 機能向上のためには, 粒界・界面近傍におけるM変態挙動の解明が重要となる. このM晶の形態, 変態開始温度(Ms)ならびに兄弟晶の選択性の粒界性格依存性を明らかにし, これを利用した粒界設計による様々な用途に対応し得る機能特性制御が可能となる.

本稿では粒界性格を制御した双結晶を用い, NiAl合金の粒界析出第二相の形態制御, 界面制御による力学特性改善⁽³⁾⁽⁴⁾, FeNi合金のマルテンサイト変態に及ぼす粒界の役割, M晶の形態, 兄弟晶選択性に及ぼす応力等の外的因子の役割⁽⁵⁾⁽⁶⁾を紹介し, 材料協調設計への粒界構造の寄与を明らかにする.

2. FeNi合金のM変態に及ぼす粒界の役割

Fe-32 at%Ni合金単結晶より拡散接合により図1に示すような90°〈211〉対称傾角粒界, 90°{211}ねじり粒界を有する双結晶を作製した. 引張軸が〈941〉になるような単結晶な

らびに双結晶について, 電気抵抗変化より求めたMs点と応力誘起M変態のMsと負荷応力との関係を図2に示す. 熱誘起M変態について見ると, 単結晶に比べて傾角粒界双結晶はMs点が明らかに上昇している⁽⁵⁾. γ 母相弾性限内で変態した場合, いずれの結晶も応力負荷によりMs点は上昇し, 熱誘起M変態と同様に顕著な結晶タイプ依存性が認められた. 単結晶および傾角粒界双結晶ともにMs点は無負荷状態を起点として応力増加に伴って直線的に増加するが, その勾配は傾角粒界の方が急である. 一方, ねじり粒界のMsには明瞭な直線関係は認められず, 単結晶と傾角粒界の中間に位置している. ねじり粒界は熱誘起M変態において, 単結晶に対しての核生成の有利性は認められず, また一軸応力負荷状態でのMs点は単結晶部のそれと大きく違わず, 核生成が粒内であるか, 粒界であるかに依存してMs点がばらつく.

熱誘起M晶の形態を見ると, 図3に示すように単結晶では均一核生成し, 傾角粒界では粒界を起点としてM晶が粒界に対し対称に生成しており, 粒界がM晶の優先核生成サイトとして働いていることを示唆している. 応力負荷条件下では, M晶は粗大化するが, その形態は殆ど同じである. 一方, ねじり粒界双結晶の熱誘起変態では粒界が核生成サイトとして有効に働かないため, 単結晶に類似した均一核生成組織を示すが, 応力負荷条件下では粒界部の応力集中などにより, 粒界が核生成に寄与するようになる⁽⁶⁾. さて, FeNi合金のM変態は, 結晶構造について見れば, fccからbccへの構造変換であり, M晶と γ 相との間には, $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$, $[\bar{1}\bar{1}2]_{\gamma} // [0\bar{1}1]_{\alpha}$ なるNishiyama-Wassermann(N-W)の方位関係を示し, V1~V12, V1'~V12'で表示される24種類の晶癖面兄弟晶に分類される⁽⁷⁾. 単結晶中に現れるM晶についてSEM-EBSP法を用いその方位関係を調べる

図1 FeNi 双結晶の方位関係と試料形状.

図2 FeNi 単結晶, 双結晶の M_s 点の負荷応力依存性.

と, 24種類の兄弟晶がほぼ等価に現れる. 一方, 双結晶の粒界近傍では図4に示すように兄弟晶の選択性が生じ, 傾角粒界近傍ではV11とV2'が両結晶中に粒界に対し対称に生成する. しかし, ねじり粒界では多くの兄弟晶が生成しており, 粒界近傍に注目するとV8, V9', V8'およびV7が選択されるが, 両構成結晶中で対称性は認められない. このような傾角粒界近傍の兄弟晶選択性は応力付加条件下でも認められ, V11に加えてV12, V3'も現れる.

さて, 粒界の性格によってなぜこのように M_s 点が変わり, 兄弟晶の選択性が違うのであろうか. いまM変態が核生成・成長の二段階で起こり, 核生成は単純なfcc→bccのBain変形であると仮定する. 双結晶を構成する成分結晶についてBain変形に伴う歪テンソルを比較すると, 傾角粒界では同じグループに属するBain変形では各成分結晶の歪テンソルは完全に等価となるが, ねじり粒界では完全に等価となるものはない. 粒界の歪の連続性に注目すると, 傾角粒界では図5(a)に示すように同じグループ, 本試料の場合はV11が粒界を介して隣接すれば, 粒界面上の変位は連続となり, 粒界はM変態の抵抗とならず核生成サイトとして働くため, M_s 点は著しく上昇する. 一方, ねじり粒界の場合, いずれのグループが隣接したとしても各歪成分が完全に一致する場合はなく, 図5(b)のようになり粒界がM変態の抵抗となる.

次に応力負荷条件下のM変態を考える. Goodchildら⁽⁸⁾

は, 荷重軸と晶癖面とのなす角 θ ならびに荷重軸とせん断方向のなす角 λ を用いて, 一軸応力 σ がM変態を助長するエネルギー U を次式で与えた.

$$U/\sigma = \gamma \cos \theta \cos \lambda + \varepsilon \cos^2 \theta$$

ここで, ε と γ はそれぞれ晶癖面に垂直ならびに平行な変態歪である. 表1に各兄弟晶についての (U/σ) 値を示す. 正の大きい値であれば一軸引張応力で兄弟晶は核生成が助長され, 逆に負であれば抑制される. ねじり粒界双結晶ではV5やV8'といった正の大きい (U/σ) 値を有するバリエーションが選択された. 一方, 傾角粒界では (U/σ) 値の小さいV11が生成した. これは応力の効果よりも粒界近傍の歪の連続性が優先するためである. 単結晶では24種類の兄弟晶の中で一軸応力負荷が最も効果的に寄与する兄弟晶が誘起されるため, M_s 点の応力依存性が大きくなる. 一方, 傾角粒界では M_s 点に寄与するV11兄弟晶への応力の寄与は小さく, そのため M_s 点は殆ど変化しない.

このように傾角粒界はM変態の優先核生成サイトとして働き, 極めて強い兄弟晶選択性を示す. このM変態の粒界性格依存性を考慮し, 加工・熱処理により粒界制御を行えば, その用途に応じた機能特性の制御も可能となる.

3. NiAl 合金の粒界析出相の界面制御と粒界脆化の抑制

B2型金属間化合物NiAl(β)は, 高融点かつ優れた高温強度を有するとともに良好な耐酸化性を示すため, L1₂型Ni₃Al(γ')に代わる耐熱材料として実用化が期待されている⁽⁹⁾. しかし, 低温での変形能の欠如, とりわけ粒界脆化が問題となる. その解決策の一つとして, 低温で良好な変形能を示し, 優れた高温強度を有する γ' 相を粒界にフィルム状に析出させ, β/γ' 両相の優れた特性を生かした材料協調設計を図る⁽³⁾⁽⁴⁾. β 相からの γ' 相の析出, すなわちfcc→bcc構造変換の際のKurdjumov-Sachs(K-S)関係に注目し⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, β/γ' 界面構造の制御と異相界面強度と構造との関係を調べ, 力学特性改善への指針を得る.

Ni-38at%Al単結晶を β 単相化熱処理後, 図6(a)のような所定の方位関係の $\beta(1)$ および $\beta(2)$ 成分結晶を拡散接合し, NiAl双結晶を得る. $\beta(1)$ 結晶は接合面法線を $\langle 110 \rangle$ に固定

図3 FeNi 単結晶および双結晶の熱誘起マルテンサイト組織。
(a) 単結晶, (b) 傾角粒界双結晶, (c) ねじり粒界双結晶。

図4 FeNi 双結晶のEBSP 像と兄弟晶。
(a) 傾角粒界双結晶, (b) ねじり粒界双結晶。

図5 FeNi 双結晶の粒界におけるマルテンサイト変態に伴う歪みの連続性に関する模式図。
(a) 傾角粒界双結晶, (b) ねじり粒界双結晶。

し、 $\beta(2)$ の接合面法線は $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 等に変化させるとともに、 $\beta(1)$ 結晶の $\langle 100 \rangle$ に対し、 $\beta(2)$ の $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 方向を様々な角度まで回転し、双結晶粒界面の方位を変化させた。この双結晶(β/γ')を二相領域の1073 Kで24時間焼鈍し、 β 粒界にフィルム状 γ' を析出させた。この際

表1 各兄弟晶に対する U/σ 値。

兄弟晶	U/σ 値	兄弟晶	U/σ 値
V1	-0.0977	V1'	-0.0637
V2	0.0787	V2'	-0.0397
V3	0.0159	V3'	0.100
V4	-0.103	V4'	0.0745
V5	0.0729	V5'	-0.0430
V6	0.00374	V6'	0.0913
V7	-0.0468	V7'	-0.0577
V8	-0.00113	V8'	0.0922
V9	0.101	V9'	0.0190
V10	-0.0599	V10'	-0.0616
V11	-0.0004	V11'	0.0954
V12	0.101	V12'	0.0108

$\beta(1)$ の $(1\bar{1}0)$ 面に γ' 相の (111) 面が沿って図6(b)のように析出するため $\beta(1)/\gamma'$ 界面は $\beta(1)$ の $(1\bar{1}0)$ 面に γ' 相の (111) 面が $(1\bar{1}0)_{\beta(1)} // (111)_{\gamma'}$; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta(1)} // [1\bar{1}0]_{\gamma'}$ なるK-S関係を満足した整合界面を形成する。一方、 $\beta(2)/\gamma'$ 界面は $\beta(2)$ 結晶の方位に依存してK-S関係からのずれ角が異なった界面を形成する。

このような界面を応力軸と垂直方向にとり、引張試験を行うと、K-S関係を完全に満足する $\beta(1)/\gamma'$ 界面では破壊せず、 $\beta(2)/\gamma'$ 界面で破壊する。この際の破壊応力と $\beta(2)/\gamma'$ 界面

図6 NiAl 双結晶(a)と粒界析出相(b).

図7 NiAl 双結晶における β/γ' 界面の K-S 関係からのずれ角と破壊応力の関係.

の K-S 関係からのずれ角との関係を図 7 に示す. K-S 関係を満足する整合界面を有する場合の界面強度は大きく, NiAl の粒界破壊は著しく改善される. ずれ角の増加に伴って破壊応力は急速に低下し, 破壊は非整合な $\beta(2)/\gamma'$ 界面において起こる. 従って, NiAl の粒界脆化抑制のためには, 粒界に析出するフィルム状 γ' 相と β 相との界面の整合性を高めることが重要となる.

さて, β 相中に γ' 相が析出する際に, 形成される界面構造は β 粒界性格と密接な関係がある. 双結晶の結果は β 相の $\{110\}$ 面と γ' 相の $\{111\}$ 面が整合する形で析出しており, K-S 関係を満足する界面の頻度を高めるためには, $\{110\}\beta$ 相粒界の頻度を高める必要がある. Ni-36 at% Al 多結晶を 1523 K で β 単相化処理後, 1123 K で 1 時間の熱処理により粒界に γ' 相を析出させた場合と, Ni-36 at% Al 双結晶を 1523 K にて β 単相化処理後 1523 K, 歪速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で真歪み 0.4 または 0.9 まで圧縮変形後 1123 K で時効処理を行い, γ' 相をフィルム状に析出させた場合の β/γ' 界面の K-S 関係からのずれ角と存在頻度との関係を, 図 8 に示す⁽⁴⁾. 単熱処理の場合に比べ, 加工・熱処理を施した方が K-S 関係からのずれ角が小さい界面の割合が増す. この温度では β 単相の変形は, $\{100\}\langle 100 \rangle$, $\{100\}\langle 100 \rangle$ および $\{110\}\langle 110 \rangle$ すべりによって起こり, これらのすべりによる結晶回転の結果, $\langle 111 \rangle_\beta$ 集合組織が形成される. その後の熱処理により生成したフィルム状 γ' 相は β 相の組織を反映して $\langle 110 \rangle_{\gamma'}$ 集合組織を形成し, その結果 K-S 関係からのずれ角の小さい β/γ' 界面の頻度が増加し, 粒界脆化抑制につながる.

図8 NiAl 多結晶中に析出した γ' 相の β/γ' 界面の K-S 関係からのずれ角と界面の数.

このように bcc $\rightarrow$ fcc 結晶構造変換の際の方位関係を念頭においての適正な加工・熱処理プロセスの選択, たとえば単結晶による方位制御圧延等による $\langle 111 \rangle_\beta$ 集合組織形成と相変態過程の制御による整合異相界面の利用により, 高強度, 強靱性, 変形能に富む耐熱材料の開発が可能となるであろう.

4. おわりに

相変態, 析出を結晶構造変換の立場から捉え, その粒界性格異存性を利用することにより, 界面制御材料協調設計とも呼ぶべき新たなマテリアルデザインの発展を期待する.

なお, 本研究は科学研究費特定領域研究(B)複合機能化への材料協調設計の研究成果の一部である.

文 献

- (1) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984).
- (2) C. M. Magee: *Phase Transformation*, ASM, Metals Park, OH, (1969), 115-156.
- (3) T. Sakata, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi: *Acta Mater.*, **49** (2001), 4231-4239.
- (4) T. Sakata, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi: *STAM*, in press.
- (5) M. Ueda, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi: *Acta Mater.*, **49** (2001), 3421-3432.
- (6) M. Ueda, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi: *Acta Mater.*, **49** (2001), 4251-4258.
- (7) H. Onodera, H. Oka and I. Tamura: *J. Japan. Inst. Metals*, **42** (1978), 898-905.
- (8) D. Goodchild, W. T. Roberts and D. V. Wilson: *Acta Metall.*, **18** (1970), 1137-1145.
- (9) R. Darolia: *JOM*, **43** (1991), 44-49.
- (10) G. Kurdjumov and G. Sachs: *Z. Phys.*, **64** (1930), 325-343.
- (11) S. Ochiai, I. Yamada and Y. Kojima: *J. Japan. Inst. Metals*, **54** (1990), 301-306.