

# 構造用金属間化合物の組織制御による延性化

三島 良直\*

Ductilization of Structural Intermetallic Alloys by Microstructural Control

Yoshinao MISHIMA

**Key words :** intermetallic compound ; ductility ; microstructural control ; phase diagrams ; alloy design ; structural materials.

## 1. はじめに

金属間化合物が新しい構造用材料の候補として注目されるようになってからおよそ20年ほどが経過した。ターゲットとしては商用超合金(Superalloys)より優れた耐熱温度の高い高温構造用材料,あるいは高い比強度と耐熱性を兼ね備えた航空宇宙用構造用材料があげられ,数多くの研究が蓄積されてきた。その経緯を如実に表すものの一つが米国材料学会(Materials Research Society)主催で1984年以来,隔年ボストン市で開催される“High Temperature Ordered Intermetallic Alloys”というシンポジウムとそのプロシーディングスである。昨年12月に開催された第6回分が本年5月に刊行となったが,回を追うごとに発表件数の増加とともにその厚さを増していたのが,ついに2冊の分冊となった。このこと自体,この分野の研究が益々盛んであることを物語っている。

さて,金属間化合物をとくに構造用材料として考えるとき,その最大の欠点は延性,特に常温延性の欠如である。この点に関しては金属間化合物は単体では結晶構造によらずセラミックス的挙動を示すといつてよい。従って,構造用金属間化合物に関する研究の多くがこの最大の欠点を克服するためのものである。特定の規則構造で特徴づけられる金属間化合物の塑性変形挙動についてはすでに多くの研究が行われており,種々の単相金属間化合物について,活動すべり系,逆位相境界(APB)や積層欠陥エネルギーの相対的大きさと塑性変形機構,そしてそれらの温度依存性などがすでに明らかにされている。また,特に強さに関しては,化学量論組成からのずれの影響や第3元素添加の影響についても多くの実験事実が呈示されている。しかしながら,こと常温での延性に関してはわずかの例をのぞいて単相金属間化合物において改善する手法は見いだされていないのが現状である。

本稿では,金属間化合物の機械的性質の改善,とくに室温延性の改善を図るための多相複合組織化の手法について,まずTi-Al系金属間化合物における成功例をもとにその基礎的な考え方をのべ,ついでそれ以外の合金系における最近の研究例を挙げることにする。この手法の開発は,平成4年度から3年間にわたり,京都大学の山口正治教授を代表研究者として行われている文部省科学研究助成費,重点領域研究「金属間化合物」においても主要なテーマとなっている。

## 2. 複合組織化における状態図の重要性

### 2・1 多相金属間化合物の合金設計に対する基本的な考え方

Niの一次固溶体を母相としてL<sub>2</sub>型のNi<sub>3</sub>Alを主体とする金属間化合物を分散させた合金がNi基耐熱合金であり,現在ジェットエンジンの高温用部品として最も耐熱性が高いとされている材料である。これに対して本稿で考える金属間化合物の多相組織化とは金属間化合物を母相として他の相,例えば一次固溶体を分散させることを考えるわけで,この意味ではNi基超合金とは逆である。またここで重要な点はNi基超合金を含めて従来多くの実用多相金属材料が状態図的に一次固溶体を母相として,第2相を分散させているが,2元系あるいは多元系状態図のコーナーに位置する純金属およびその一次固溶体に比べ,より中央に位置する金属間化合物の方が多くの相と隣接するため,組織制御の可能性は純金属一次固溶体よりはるかに大きいことである。

2元系状態図に中間相として現れる金属間化合物はそれぞれ特有の規則構造をもつが,一般に融点までその規則構造を保ち,かつ組成幅をもつBerthollide型,融点まで規則構造を保つが組成幅をもたないDaltonide型(Line Compoundとも呼ばれる),そして規則・不規則変態点をもつ(す

平成7年6月13日受付 平成7年7月24日受理 (Received on June 13, 1995; Accepted on July 24, 1995) (依頼解説)

\* 東京工業大学精密工学研究所助教授 (Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku Yokohama 226)

なわち、融点までその規則構造を維持しない)Kurnakov型に分類される。これら3つのタイプの金属間化合物がすべて現れる状態図としてFig. 1にTi-Al 2元系状態図を示す<sup>2)</sup>。Berthollide型のTiAl(fcc基調のL1<sub>0</sub>型γ相), Daltonide型の例えばAl<sub>3</sub>Ti(正方晶基調のD0<sub>22</sub>型), そしてKurnakov型のTi<sub>3</sub>Al(hcp基調のD0<sub>19</sub>型, α<sub>2</sub>相)の存在が見て取れる。融点から判断される耐熱性はTiAlが<sup>3)</sup>, 密度の小ささからはAl<sub>3</sub>Tiが有利であり, Ti<sub>3</sub>Alは規則・不規則変態点以上では不規則α相(hcp)となってしまうが状態図的には変態点である約1450K以下では規則相としての利用が可能である。これら金属間化合物相の間, そして一次固溶体相の間には2相領域が存在するため種々の組み合わせが可能であることがわかる。また, 当然ながら可能な相の組み合わせはTi-Al-X 3元系に拡張するとさらに多くなるし, 相律により3相が共存する条件が一定温度においても組成幅を持つようになる。Fig.

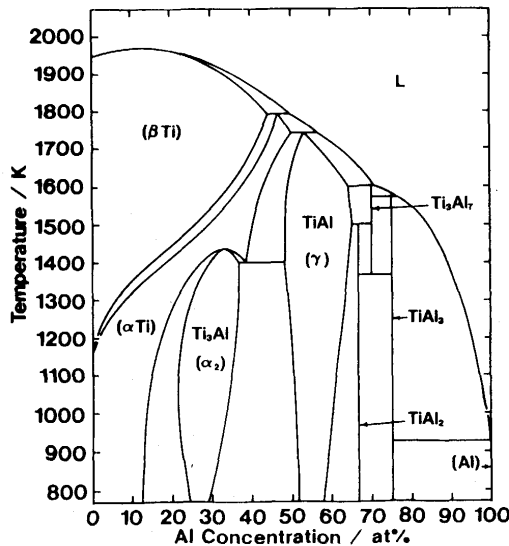


Fig. 1. The Ti-Al binary phase diagram<sup>2)</sup>.

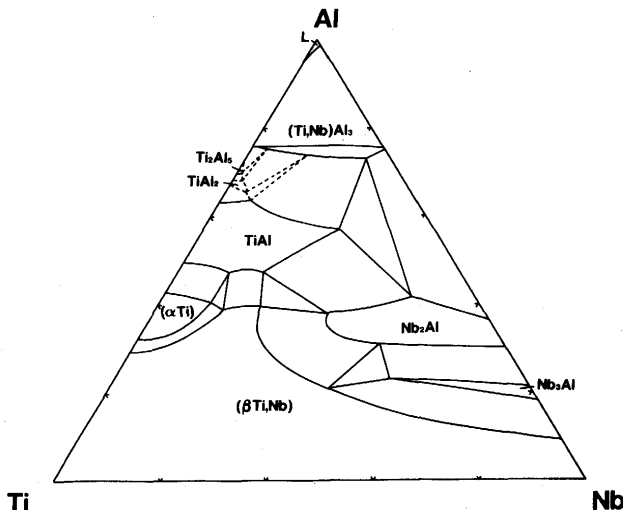


Fig. 2. An isothermal section of the Ti-Al-Nb ternary system at 1473K<sup>3)</sup>.

2に例としてTi-Al-Nb 3元系平衡状態図の1473Kの等温断面図を示すが<sup>3)</sup>, γ相とα<sub>2</sub>相の高温相であるα相に加えて, 純Tiの高温相であるbcc一次固溶体にNbとAlを固溶したβ相を加えた3相組織を得ることが可能であることがわかる。ここで重要なことはFig. 1のTi-Al 2元系状態図においてはβ相がγTiAl相とは共存しないことであって, 3元系以上の多元系とすることで相の組み合わせの自由度が増えるのである。

このように2元系状態図で興味の対象となる化合物を, 第3元素を添加した3元系とすることにより組織制御を展開するのが原理であるが, 一般に3元系以上の多成分系になるとFig. 2のような興味の対象となる化合物とその周辺の状態図情報が完備していることはまずない。このため, 金属間化合物の多相化とその組織制御を行うためにはその部分の研究をまず行う必要がある。この面からは, 最近ドイツのMax-Planck研究所を主体としてまとめられ, 順次発行されている3元状態図集(1995年5月現在でVol.11まで発行され, 3元状態図がアルファベット順にAs-Yb-Znまで収録されている<sup>4)</sup>)は情報源として貴重である。なお, ごく最近になってASMが独自で10巻の3元状態図集を販売するとしているが, 本稿の執筆段階では目の目を見ていない。しかし, 現在最も良く引用されるいわゆるMassalskiの状態図集<sup>5)</sup>に代表される2元系状態図集の場合を含めて印刷公表されている状態図は絶対に信頼がおけるものではなく, 意外に多くの場合に相当の修正を要することに留意すべきである。

ここで対象とする金属間化合物に第2相等を分散させ複合組織化を図る際に興味深い点を述べておく。材料屋にとって脆性相の延性化を考えると, 当然延性相の導入を頭に浮かべる。しかし, これは必ずしも正解ではなく, 次に述べるγTiAlとα<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Alの複合化においては共存する両相とも脆性であるにもかかわらず室温延性が発現している。このことは2元系多元系を問わず, 状態図を利用した組織制御法に大きな可能性を与えてくれると言えよう。

2・2 組織制御によるγTiAlの延性化の経緯

Ti-Al系に存在する金属間化合物の魅力はなんと言っても軽量であることと, 耐酸化性に優れることである。すなわち, 構造用材料としての魅力は高い比強度と高温耐久性ということになり, 航空・宇宙用材料としての期待が高い。このため, とくに国産の宇宙往還機「スペースプレーン」の機体用材料としての開発がいわゆる「次世代プロジェクト」として通産省主導により平成元~8年で行われてきた。このプロジェクトでは高温強度と加工性に対する目標値のほか, 実用上最低限度必要とされる常温延性として, 伸び2%という目標が設定された。ここで, 官民が目標達成に協力して取り組んだ材料が(γTiAl+α<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Al) 2相合金である。当初は, 融点の高さからγTiAl単相合金に対する魅力が大きく, その機械的性質におよぼす化学量論組成からのずれ, ならびに第3元素添加の影響が系統的に調べられたが,



Fig. 3. An optical micrograph of a Ti-48at%Al alloy with the fully lamellared structure. (Courtesy of Prof. M. Takeyama at Tokyo Institute of Technology).

常温延性に関してはほぼゼロという状態が解決できなかった。そこで、Fig. 1の状態図上でTi-rich側に存在する $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ )相との複合組織化が図られた結果、両相がFig. 3にその光学顕微鏡写真を示すような特定の微細ラメラ形態をとるときに若干の室温延性が得られることが明らかとなり、さらなる合金開発によって上記目標を超える(室温伸び4%程度)ことに成功したのである。さらに、Fig. 2に関連してNb添加合金においては高温で( $\gamma + \alpha + \beta$ )の3相状態にできると述べたが、このことは最終的には基本的に( $\gamma + \alpha_2$ ) 2相合金として室温延性確保し、なおかつ高温では軟質の $\beta$ 相を組織中に少量存在させることにより高温加工性の改善を図れることを意味するのである。この意味でNbと同じような役割をする合金元素としてはCrやMnが知られている。

$\gamma$ TiAlと $\alpha_2$ Ti<sub>3</sub>Alの2相合金についてはすでに多くの研究があり、すでに第3、第4元素を添加して機械的性質を最適化する試み<sup>9)</sup>や、鉄鋼材料のように加工熱処理プロセスの適用による高温加工と組織の微細化の両立<sup>7)8)</sup>などの応用技術も進歩しており、実用材料へ向けて着々と進化しつつある。それら応用技術を支える基礎研究の詳細については本稿ではふれないが、Ti-Al 2元系における $\gamma/\alpha_2$  2相ラメラ組織の形成過程とそのAl濃度依存性<sup>9)</sup>、一方向に整列した2相合金を用いた塑性変形挙動の詳細な解析<sup>10)</sup>、Fig. 2を例とする3元系Ti-Al-Xにおける近傍の相関係<sup>11)</sup>などに関してそれぞれ最近の代表的な論文を参考文献として示すにとどめる。

### 3. 多元系における金属間化合物の組織制御と延性化に関する最近の研究

#### 3.1 Ni-Al-X系合金

Fig. 4に現在最もよく引用されるNi-Al 2元系状態図を示すが、この系に存在する重要な金属間化合物としてはbcc基調のB2型NiAlとfcc基調のL1<sub>2</sub>型Ni<sub>3</sub>Alがある。前者はその融点の高さが魅力であり、後者はNi基超合金の析出相としてだけでなく、強さが温度と共に上昇するという、いわゆる強さの逆温度依存性を示す化合物として知られる。Al

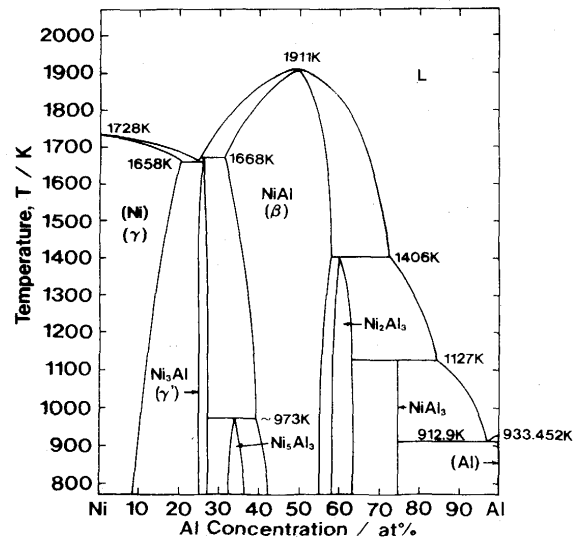


Fig. 4. The Ni-Al binary phase diagram<sup>5)</sup>.

の含有量が多いほど密度が下がることと、耐酸化性が向上する点からは構造用材料としてNiAlに利点があるが、高温強度に関してはbcc基調のNiAlより、fcc基調のNi<sub>3</sub>Alが有利と考えられる。室温延性に関してはともにほぼゼロであり、NiAlはへき開破壊が特徴であるものの高温では十分な延性を有する一方で、Ni<sub>3</sub>Alにおいては高温に至るまでその多結晶合金は粒界脆性を示すことが知られている。次にそれぞれの多結晶合金に対する組織制御による室温延性改善の試みについての最近の成果を述べる。

#### (1) B2型NiAl基合金

B2型金属間化合物NiAlの室温延性を得る試みは単相合金について結晶粒微細化、APBエネルギーの制御、第三元素添加など多数なされているが、成功例はほとんどないといって良く、しいて言えば低温で脆いこの相に延性が発現しはじめる温度、すなわち脆性-延性遷移温度を若干低くすることが報告されている程度である。

石田らはB2型NiAlの延性化に際してL1<sub>2</sub>型Ni<sub>3</sub>Al相、または第三元素添加時にfccNi固溶体相が隣接することに着目し、これら第二相を結晶粒界に析出させることで延性化を試みている<sup>12)</sup>。以下、この合金系ではNiAlを $\beta$ 相、fcc固溶体を $\gamma$ 相、またNi<sub>3</sub>Alを $\gamma'$ 相と呼ぶ。とくに、fcc構造に由来して基本的に延性のある $\gamma$ 相をB2相の粒界に析出させて、粒界で優先的に変形させることによりB2相への変形応力を緩和して室温での延性を得ることに成功している。Fig. 4からわかるようにNi-Al 2元系においては $\beta$ 相は $\gamma$ 相と隣接しないため、当然考える合金系はNi-Al-X 3元系となる。Fig. 5にはNi-Al-X 3元系における $\gamma/\gamma'/\beta$ 平衡に及ぼす添加元素Xの影響を示す。それぞれの相の相対的な広がり大きく分けると図のように2種類に大別でき、このうち上段のCr, Fe, Coといった元素は $\beta$ 相と $\gamma$ 相に多く分配されるため $\gamma$ 相の存在組成域が狭くなり、2元系状態図で隣接しなかった $\gamma$ と $\beta$ 相が隣接するが、下段のTi, V, Ta, Mo, Wのよう

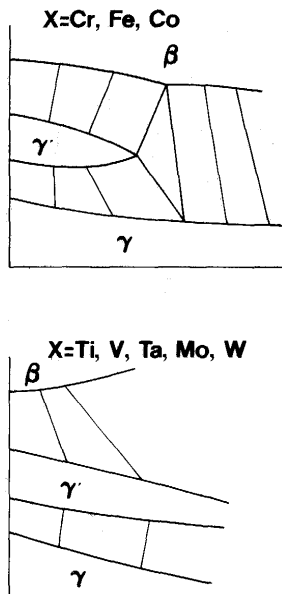


Fig. 5. Effect of ternary element X on  $\gamma/\gamma'/\beta$  phase equilibria in the Ni-Al-X ternary system, a schematic<sup>12)</sup>.

な元素は $\gamma/\gamma'$ および $\gamma'/\beta$ 平衡ともに $\gamma'$ 相に多く分布するため $\gamma'$ 相が安定となり、 $\gamma/\beta$ 平衡は実現しない。前者のCr, Fe, Coを選び $\gamma/\beta$ 2相合金となるように組成を選んだ数種の合金の鑄造組織の光学顕微鏡写真をFig. 6に、これらを熱間鍛造・圧延後、1373Kで1h熱処理したものを室温で引張試験したときの応力-ひずみ線図をFig. 7に示す。Fig. 6 (a)~(c)に見られる組織に代表されるように脆性な $\beta$ 相を延性な $\gamma$ 相が取り囲むような状況において数%から10%程度の引張伸びが得られている。

なお、B2 NiAl相の組織制御について、目的はその高温

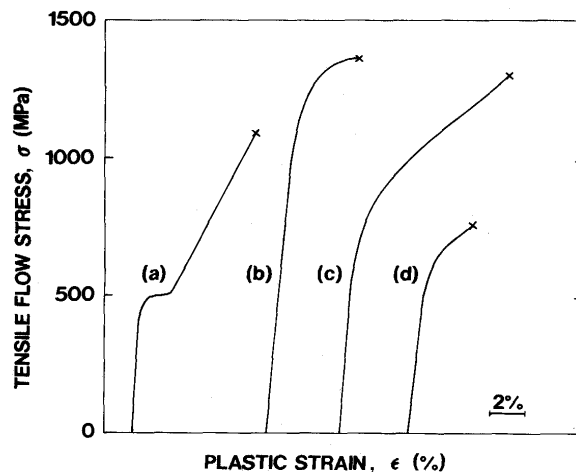


Fig. 7. Tensile stress-strain curves at room temperature for the  $(\beta+\gamma)$  two-phase alloys<sup>12)</sup>. (a) Ni-25 at%Al-18at%Fe, (b) Ni-15 at%Al-65at%Fe, (c) Ni-26 at%Al-50at%Co, (d) Ni-20 at%Al-20at%Cr

強度を高めるためであって、室温延性の改善ではないものの組織制御の手法として重要と思われるものをつけ加えておく。すでに述べたように、 $\beta$ 相は稠密構造ではないbcc構造を基調とするため一般に構成元素の拡散が容易で、高温強度が十分でない。これを解決するために最近米国のGE社を中心とし、Ni-Al-Ti 3元系における $\beta$ 相の組織制御が行われている<sup>13)</sup>。この3元系のNi-Ti辺には形状記憶合金として知られ、高温でB2型規則構造をとる金属間化合物NiTiが存在するがNi-Al辺のNiAlと連続固溶体は形成せず、逆に等温断面図上で両相の中間にNi<sub>2</sub>AlTiという3元組成の金属間化合物を形成する。この化合物( $\beta'$ 相と呼ばれる)はbccを基調としたB2相に比べると複雑な規則構造(L2<sub>1</sub>型)を有

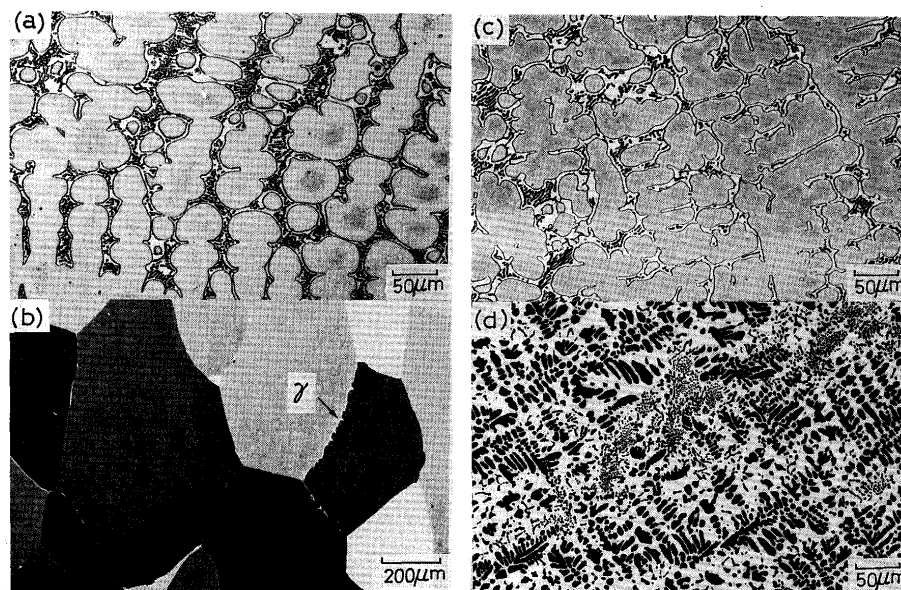


Fig. 6. As-cast microstructure of the  $(\beta+\gamma)$  two-phase alloys<sup>12)</sup>. (a) Ni-25 at%Al-18at%Fe, (b) Ni-15 at%Al-65at%Fe, (c) Ni-26 at%Al-50at%Co, (d) Ni-20 at%Al-20at%Cr

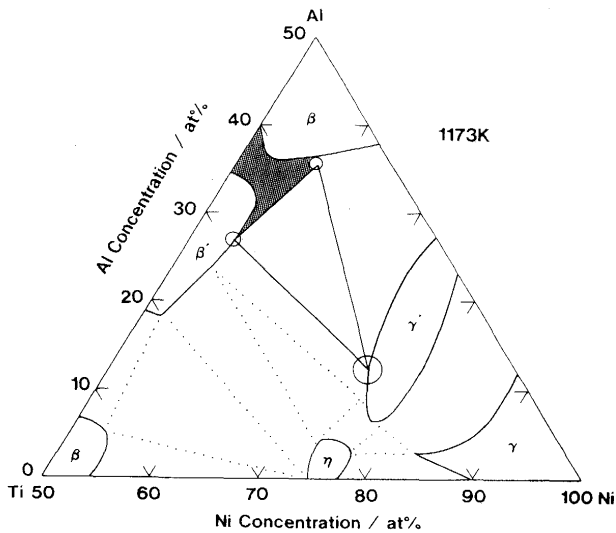


Fig. 8. A portion of an isothermal cross section of the Ni-Ti-Al ternary system at 1173K<sup>14)</sup>. The ( $\beta + \beta'$ ) two-phase region is shown hatched.

するため、自身の塑性変形能は期待できないが $\beta$ 相中に分散析出させることにより、 $\beta$ 相の高温強度を著しく改善する。Fig. 8はNi-Al-Ti 3元系状態図の1173Kにおける等温断面であり、斜線部が $\beta$ と $\beta'$ 相の2相共存組成域である<sup>14)</sup>。このような合金は $\beta/\beta'$ 合金と呼ばれ、NiAl基合金をタービンブレード材などの実用材料として用いるために非常に重要な合金設計手法であると考えられている。

(2)  $L1_2$ 型 $Ni_3Al$ 基合金

$L1_2$ 型 $Ni_3Al$ は、強さの逆温度依存性という特異な機械的性質を有することから、単体として高温構造用材料として期待された最も歴史ある化合物である。それ故に単体の塑性変形挙動と化学量論組成からのずれの影響や第3元素添加が強さの温度依存性に及ぼす影響について多くの研究があるものの、多結晶合金の粒界破壊で特徴づけられる極端な脆性のため、単結晶材料をのぞいて当初実用材料として考えられるには至らなかった。しかし、微量のボロン(B)を化学量論組成よりAlの少ない $Ni_3Al$ 多結晶に添加することにより室温延性が著しく改善され、引張試験において約40%の破断ひずみを得られることを東北大学のグループが見いだしたこと<sup>15)</sup>が金属間化合物の研究に拍車をかけたことは国内外で有名なことである。その後このB添加の効果は約900K以上で消滅することが知られるにいたったが、添加元素と合金組成の選択により金属間化合物を延性化することに光明を見いだしたことは有意義であった。

$Ni_3Al$  ( $\gamma'$ ) 多結晶を組織制御により延性化する目的でFig. 4の2元状態図から、この化合物に隣接するNi一次固溶体( $\gamma$ )やB2型NiAl( $\beta$ )との複合組織化が試みられている。 $\gamma$ 相を $\gamma'$ 相中に導入するのはNi基超合金の逆であって、これを行う条件は $\gamma'$ 相に対する $\gamma$ 相の溶解度限が温度と共に減少する必要があるがFig. 4の2元系状態図からはそのような条

件は満たされそうもない。田らはTiを5at%添加することにより、高温側の $\gamma'/(\gamma + \gamma')$ 相境界が逆行し、 $\gamma'$ 単相を( $\gamma + \gamma'$ ) 2相域中に焼入れることが可能であることを見だし、その後の時効により $\gamma$ 相が $\gamma'$ 相中に均一分散した組織を単結晶 $Ni_3(Al, Ti)$ において報告している<sup>16)</sup>。しかし、このような組織を多結晶 $Ni_3Al$ に導入できるか否か、またそのとき室温延性が向上するか、についての報告はない。

$Ni_3Al$ とNiAlの2相合金についてはまず、落合らによるNi-Al 2元系合金における組織と圧縮強度の温度依存性に関する報告がある<sup>17)</sup>。その結果、室温から1000K程度の温度域では各単相合金に比較して高い強度が得られること、またB2型NiAlが高温での2相組織内での熱処理後の急冷により $L1_0$ 構造にマルテンサイト変態することを利用した組織の微細化に起因して高温変形時に超塑性的挙動を示すこと、を報告しているが室温延性については明らかにしていない。

$Ni_3Al/NiAl$  2相複合組織に関係する最近の研究として著者らによるNi-Al-X 3元系における $L1_2/B2$  2相組織への拡張について述べる<sup>18)~20)</sup>。この研究では、次のような合金設計の思想と、2元系と3元系における2相共存状態の自由度の違いを背景としている。すなわち、前に述べたように $Ni_3Al$ に対するB添加による延性改善の効果が、化学量論組成よりNi過剰側のみで認められることから2相共存状態において存在する $Ni_3Al$ はNi-richであることが望ましい。しかるにFig. 4に示すNi-Al 2元状態図からは、両相が共存する場合には、Al-rich $\gamma'$ 相とNi-richのNiAlが平衡することになり、配合組成を調節しても両相の平衡濃度は変えることはできない。したがって、この条件を満たす方法としてNi-Al-X 3元系への拡張と、 $Ni_3Al$ と共存する相としてB2型NiXを導入することが考えられる。Fig. 9はそのような状況が得られる可能性のある合金系の一つで、Ni-Al-Be 3元系状態図の873Kにおける等温断面である<sup>21)</sup>。すなわち、この図から $Ni_3Al/NiBe$  2相共存領域が広範囲に存在し、かつNiBe相と平衡する $Ni_3Al$ がNi過剰の組成を有する $Ni_3Al/$

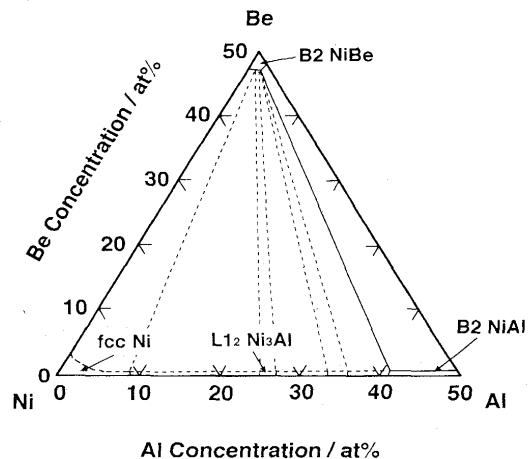


Fig. 9. A portion of an isothermal cross section of the Ni-Al-Be ternary system at 873K<sup>21)</sup>

Table 1. Room temperature mechanical properties of a Ni-20at%Al-10at%Be alloy<sup>19)</sup>.

Tensile Test			Bending Test		Compression Test
$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_B$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
520	800	5.2	≈600	4.6	570

Note:  $\sigma_{0.2}$  is 0.2% flow stress,  $\sigma_{UTS}$  ultimate tensile strength,  $\sigma_B$  bend strength, and  $\epsilon$  plastic elongation.

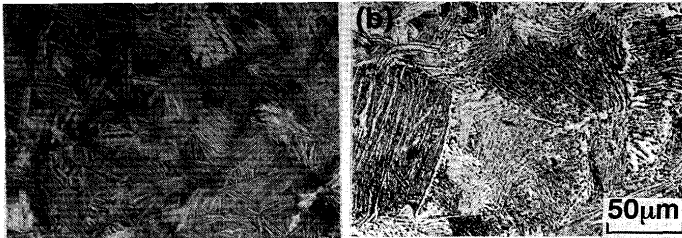


Fig. 10. Optical micrographs of a Ni-20 at%Al-10 at%Be alloy<sup>19)</sup>. (a) as-cast, and (b) annealed at 1273K for 48h.

NiBe/Ni一次固溶体 3 相共存 ( $\gamma'/\beta/\gamma$ ) 域の合金も含めて Ni<sub>3</sub>Al をベースとする多相合金についてはその圧縮試験による降伏強さの温度依存性や曲げ試験と引張試験による室温延性が調べられ、またこれとあわせて液相面、等温断面図等の 3 元系状態図に関する実験的検証も行われている。その結果、一連の  $\gamma'/\beta/\gamma$  合金において良好な室温延性が得られ、そのなかで最も室温延性に優れる Ni-20at%Al-10at%Al 合金についてアーク溶解後 1273K で 48h 熱処理をしたものの室温での機械的性質をまとめて Table 1 に、そして鑄造後と熱処理後のその光学顕微鏡による組織観察の結果を Fig. 10 に示す。組織観察からこの合金における 3 相共存組織は Fig. 3 の TiAl/Ti<sub>3</sub>Al 組織に類似している。また、この合金は圧縮の降伏強度が 1273K で 250MPa と Ni 基超合金に匹敵するほど高く<sup>18)</sup>、高温構造用材料としての魅力を備えているといえよう。

### 3・2 Co-Al-X 系

Fig. 11 に示す Co-Al 2 元状態図は Fig. 4 の Ni-Al 状態図に似ているが、この系には Ni<sub>3</sub>Al に相当する相がなく、Co の一

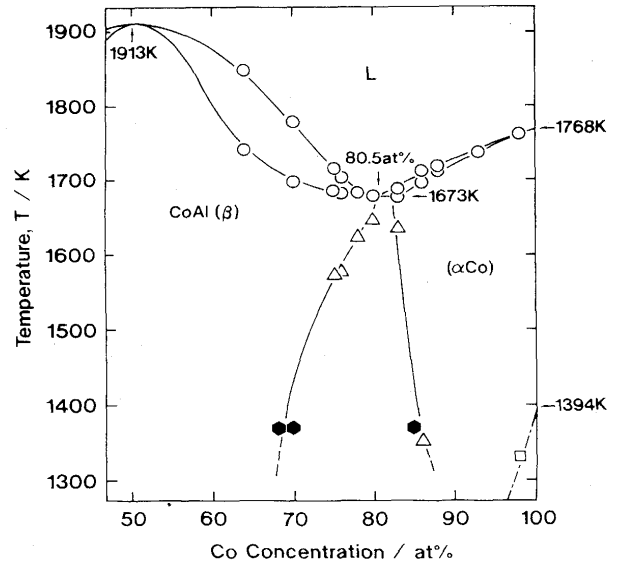


Fig. 11. The Co-Al binary phase diagram<sup>22)</sup>. Open marks are the results determined by differential thermal analysis, whereas solid marks by EPMA.

次固溶体に隣接するのは B2 型 CoAl である。この CoAl $\beta$  相は融点が高く、NiAl と同様に高温構造用材料の候補と考えられるが単相では著しく脆く、脆性な NiAl と比較しても「さらに脆い」とされてきた。実際、著者らの研究によっても単相合金は圧縮試験片の成形もできず、また Co 一次固溶体相との 2 相合金としても室温延性はほとんど改善出来なかった<sup>22)</sup>。このため著者らは、 $\beta$  相の延性化のため Co-Al-Ni 3 元系への拡張、ならびに Co-Al-Ni-Ti 4 元系での組織制御を試みた<sup>23)</sup>。この理由は、1) Co-Al-Ni 3 元系において Ni-Al 辺にある NiAl $\beta$  相が CoAl 相と連続固溶体を形成する、2) Co と Ni も連続固溶体 ((Co, Ni) と記述する) を形成することから 3 元系内の幅広い組成域で  $\beta/(\text{Co, Ni})$  2 相合金が得られること、そして 3) Ni-Al 辺の Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) 相が 3 元系内に張り出すことから  $\beta/\gamma'$  2 相、そして  $\beta/(\text{Co, Ni})/\gamma'$  3 相組織が得られるからである。さらに、この系に Ti を加えて 4 元系とすると Co-Ti 辺に L1<sub>2</sub> 型 Co<sub>3</sub>Ti が存在し、これが Ni<sub>3</sub>Al と連続固溶体を形成することが知られていることから<sup>24)</sup>

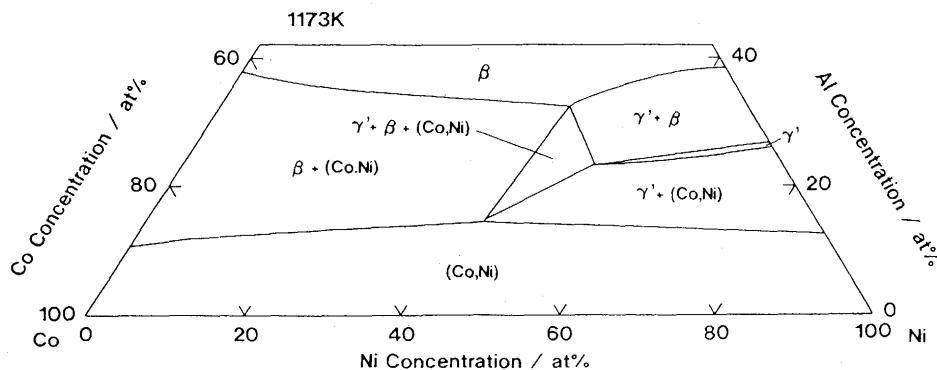


Fig. 12. A portion of an isothermal cross section of the Co-Al-Ni ternary system at 1173K<sup>23)</sup>.

L1<sub>2</sub>相の安定性が高まり、よりCo側の組成域までγ相が存在することが予想される。

Fig.12はCo-Al-Ni 3 元系状態図の1173Kにおける等温断面図のβ/(Co, Ni)/γ'相平衡に関する部分で、著者らが示差熱分析, X線回折, 組織観察などから確認したものである。同レベルの実験研究からこれに5 at%ならびに10at%Tiを添加したときにこれらの相境界がどのように変化するかを確認した後、数十種のβ/(Co, Ni), β/γ', ならびにβ/(Co, Ni)/γ'合金をアーク溶解で作製し、この温度で熱処理後、圧縮試験を行い、降伏強さの温度依存性、組織観察等を行った<sup>25)~27)</sup>。その結果、とくに室温での圧縮試験により降伏後も十分に塑性変形が認められる合金のなかから、β/(Co, Ni)/γ' 3 相合金 (Co-30at%Ni-25at%Al-5 at%Ti), ならびにβ/γ' 2 相合金 (Co-30at%Ni-20at%Al-10at%Ti) を一つずつ選び、溶解→鍛造 (1373K)→1173Kあるいは1273Kでの熱処理後、平板の引張試験を行った<sup>28)</sup>。ここで溶解後に鍛造の過程を加えたのは、これら合金の破面にしばしば製造欠陥と思われるファセットが認められたため、これを極力取り除くためである。引張試験の結果得られた代表的な応力-ひずみ曲線をFig.13に示す。図には室温延性に及ぼす環境の影響を見るため大気中のほか乾燥酸素中で試験した結果も示してある。最大で2%程度の伸びが得られたものの両合金はこの段階ではまだ脆性である。

Fig.14はこれらEPMAによる両合金の組織(背面反射像)と構成相の同定結果である<sup>28)</sup>。両合金とも基本的には島状のβ相をγ相が埋めているような構成であり、β相中の析出物もγ相である。3相合金ではβ相の体積率が2相合金の場合より大きく、またγ相中により白いコントラストの(Co, Ni)相が存在するのが見える。注目すべき点はβ相間にあるγ相が多結晶であることである。実際これら合金の引張試験後の破面観察により、破壊は主としてβ相のへき開と、γ相の

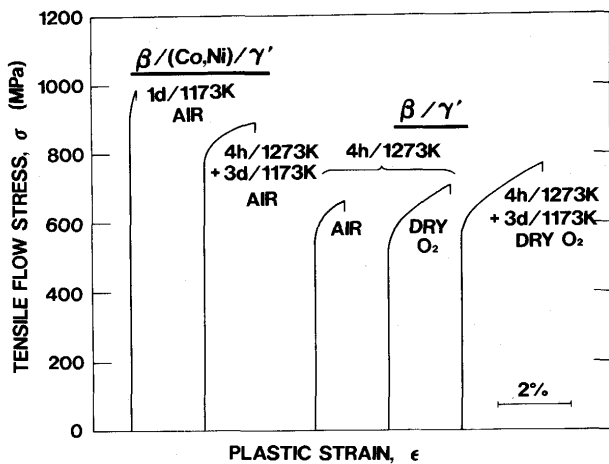


Fig. 13. Selected tensile stress-strain curves at room temperature of a β/(Co,Ni)/γ' three-phase and a β/γ' two-phase alloys after different heat treatments and under different test conditions.

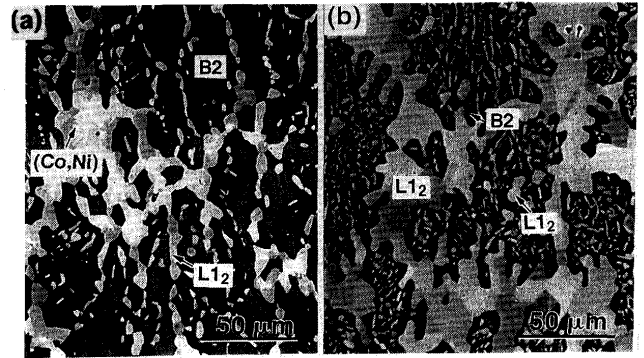


Fig. 14. Back scattered electron images of (a) a β/(Co,Ni)/γ' three-phase alloy and (b) a β/γ' two-phase alloy. Identification of constituent phases is made in each micrograph.

粒界破壊によることが明らかとなった。このような状況では当然これら合金の延性改善策として、1) β相の体積率の低減、そして2) γ相の粒界破壊の防止、の2点を挙げる事が出来る。このうち1)については状態図上での「この原理」を利用することで合金組成の調整を行えば原理的に可能である。また、すでに3・1(2)でL1<sub>2</sub>型Ni<sub>3</sub>Alの粒界脆性は、化学量論組成よりAlの少ない組成の合金に対する微量のB添加が有効であることを述べた。Ni<sub>3</sub>Alに添加したCoはNiサイトに、またTiはAlサイトに置換することが分かっているから<sup>29)</sup>、この3相合金ならびに2相合金中のγ'は(Co, Ni)<sub>3</sub>(Al, Ti)と記述でき、このことから(Al+Ti)量が25at%以下のときにはB添加が粒界破壊を抑制するのに有効であろうと類推できる。Fig.14に示したEPMA分析結果、γ'中の(Al+Ti)濃度は3相合金で22.5at%なのに対して2相合金では24.7at%で、3相合金中の方が少なかった。このような結果を総合すると3相合金の組成をβ相含有量が少なくなる

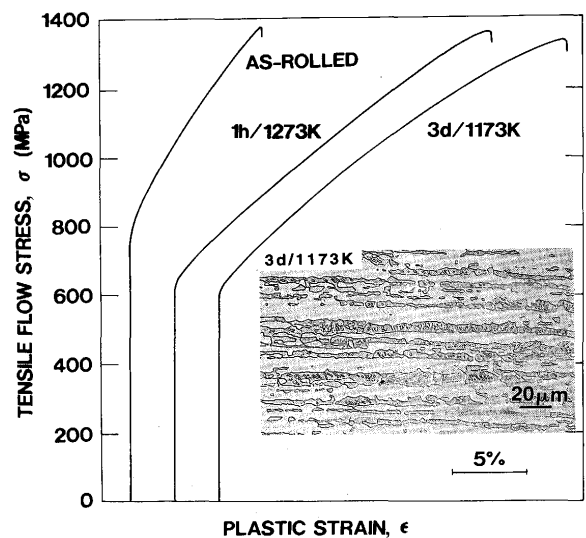


Fig. 15. Selected tensile stress-strain curves at room temperature of a Co-32 at%Ni-20 at%Al-5 at%Ti alloy after hot-rolled, annealed for 1h at 1273K, and annealed for 3d at 1173K. An inset is an optical micrograph of the alloy after annealed for 3d at 1173K.



方向へ移動し、これに微量のBを添加する策が有効と考えられた。

Fig.15はこのようにして選んだCo-32at%Ni-20at%Al-5at%Ti+(200ppm B)合金を溶解・鍛造した後、1473Kではば引張試験片の厚さまで熱間圧延してから熱処理を施し、室温で引張試験をした結果得られた応力-ひずみ曲線である<sup>28)</sup>。図中には、この合金を圧延後、1173Kで3d熱処理した組織を挿入した。この合金は圧延のままでも10%以上の伸びを示し、熱処理後は降伏応力600MPa以上、伸び20%であった。なお、その後の研究でこの合金は1173Kまでの引張試験でその延性はほぼ一定で良好であることが分かっている。

#### 4. おわりに

単相では本質的に脆性と考えられている金属間化合物を複合組織化することにより延性化する手法の基礎と実例について最近の研究成果を含めて述べてきた。金属間化合物を耐熱構造用材料として考えることが多く、その意味からは数%以上の室温延性はもとより、高温強度や耐クリープ特性に優れねばならない。したがって、ここで述べたような組織制御法が室温延性を付与するとしても、そのために用いる鍛造や圧延といったプロセスや熱処理の温度が使用条件に比べて十分に高くなければ、得られた多相組織は高温で不安定であり、耐熱強度は期待できない。しかし、鉄鋼材料を扱う上で蓄積してきた状態図情報に基づく合金組成、熱処理、加工を組み合わせた組織制御の手法は金属間化合物の分野でも十分に活かされるであろうし、逆にそれを活かすことができれば金属間化合物の構造用材料の分野での役割も大きくひろがるであろう。

#### 文 献

- 1) High Temperature Ordered Intermetallic Alloys I~VI, MRS Symp. Proc. Vol.39, (1985~1995), p.81, p.133, p.213, p.288, p.364 [Mater. Research Soc., Pittsburgh]
- 2) Y.A.Chang, J.P.Neumann and S.L.Chen : Alloy Phase Stability and Design, MRS Symp. Proc., Vol.186, ed. by G.M.Stocks et al., (1991), p.131 [Mater. Research Soc., Pittsburgh]
- 3) S.Gama : Ternary Alloys Vol.7, ed. by G.Petzow and G.Effenberg, (1993), p.382 [VCH, Weinheim]
- 4) Ternary Alloys, Vol.1~11, ed. by G.Petzow and G.Effenberg, (1988~1994) [VCH, Weinheim]
- 5) Binary Alloy Phase Diagrams 2nd ed. Vol.1~3, ed. by T.B.Massalski et al., (1990) [ASM, Materials Park]
- 6) C.M.Austin and T.J.Kelly : Structural Intermetallics, ed. by R.Darolia et al., (1993), p.143 [TMS, Warrendale]
- 7) M.Nobuki and T.Tsujimoto : ISIJ Intl., **31** (1991), p.931
- 8) 細見政功, 前田 尚, 岡田 稔 : 鉄と鋼, **80** (1994), p.83, p.424
- 9) M.Takeyama, T.Kumagai, M.Nakamura and M.Kikuchi : Structural Intermetallics, ed. by R.Darolia et al., (1993), p.167 [TMS, Warrendale]
- 10) 乾 晴行 : 日本金属学会報, **33** (1994), p.231
- 11) D.Banerjee, A.K.Gogia, T.K.Nandy, K.Muraleedharan and R.S.Mishra : Structural Intermetallics, ed. by R.Darolia et al., (1993), p.19 [TMS, Warrendale]
- 12) 石田清仁, 貝沼亮介, 西澤泰二 : 日本金属学会報, **32** (1993), p.143
- 13) R.Darolia : Proc. 3rd Japan Intl. SAMPE Symposium, ed. by T.Kishi et al., (1993), p.1198 [SAMPE-Tokyo, Tokyo]
- 14) R.Yang, N.Sannders, J.A.Leake and R.W.Cahn : Acta Metall., **40** (1992), p.1553
- 15) 青木 清, 和泉 修 : 日本金属学会誌, **41** (1977), p.170
- 16) 田 文懐, 佐野 毅, 根本 実 : 日本金属学会誌, **53** (1989), p.1013, p.1022
- 17) 落合鐘一, 山田郁郎, 小島 陽 : 日本金属学会誌, **54** (1990), p.301
- 18) Y.Mishima, S.Miura, T.Suzuki, T.Matsuo and H.Hosoda : Alloy Modelling and Design, ed. by G.M.Stock and P.E.A.Turchi, (1994), p.275 [TMS, Warrendale]
- 19) Y.Mishima, H.Hosoda, T.Matsuo and S.Miura : Mechanical Properties and Phase Transformations of Multi-phase Intermetallic Alloys, ed. by K.Inoue et al., (1995), in press [TMS, Warrendale]
- 20) T.Matsuo, H.Hosoda, S.Miura and Y.Mishima : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, MRS Symp. Proc. Vol.364, ed. by J.A.Horton et al., (1995), p.855 [Mater. Research Soc., Pittsburgh]
- 21) S.Slitz : Ternary Alloys, Vol.3, ed. by G.Petzow and G.Effenberg, (1990), p.363 [VCH, Weinheim]
- 22) Y.Kimura, Y.Kuriyama, T.Suzuki and Y.Mishima : Mater. Trans. JIM, **35** (1994), p.182
- 23) Y.Kimura, S.Miura, T.Suzuki and Y.Mishima : Mater. Trans. JIM, **35** (1994), p.800
- 24) S.Kawatsu, Y.Oya and T.Suzuki : Trans. ISIJ, **21** (1981), p.B336
- 25) Y.Kimura, S.Miura, T.Suzuki and Y.Mishima : Experimental Methods of Phase Diagram Determination, ed. by J.E.Morra et al., (1993), p.113 [TMS, Warrendale]
- 26) Y.Kimura, S.Miura, T.Suzuki and Y.Mishima : Proc. 3rd Japan Intl. SAMPE Symposium, ed. by T.Kishi et al., (1993), p.1421 [SAMPE-Tokyo, Tokyo]
- 27) Y.Mishima, S.Miura and Y.Kimura : Mater. Sci. Eng., **A192/193** (1995), p.748
- 28) Y.Mishima, E.H.Lee and C.T.Liu : Mater. Trans. JIM, **36** (1995), in press.
- 29) S.Ochiai, Y.Oya and T.Suzuki : Acta Metall., **25** (1984), p.289