

Fe₃Al基金属間化合物合金の引張特性に及ぼすZrおよびNb添加の効果

松本 直樹*・金野 泰幸*²・高杉 隆幸*²

The Effect of Zr and Nb Addition on Tensile Property of Fe₃Al-based Intermetallic Alloys

Naoki MATSUMOTO, Yasuyuki KANENO and Takayuki TAKASUGI

Synopsis : Several kinds of Zr and/or Nb added Fe₃Al based intermetallic alloys (*i.e.*, Fe₃Al-Zr, Fe₃Al-Nb and Fe₃Al-Zr-Nb) were arc-melted, homogenized, hot-rolled and then annealed to evaluate microstructure and tensile property at room temperature as well as at a high temperature (873K). After annealing above 1073K, the rolled alloys exhibited a recrystallized microstructure containing coarse Laves phase particles, except for the Nb-added alloy with a minor content of Nb, which showed a single phase microstructure. For the as hot-rolled and recrystallized specimens, relatively high tensile elongation as well as high tensile strength was observed at room temperature in the Zr-added alloys in comparison with those in the Nb-added alloys. Additionally, fracture mode of the Zr-added alloys exhibited intergranular fracture whereas that of the Nb-added alloys showed transgranular cleavage fracture. The recrystallized specimens except for the Nb-added alloys with a minor amount of Nb also showed relatively high tensile strength and elongation at high temperature (873K). These results suggest that tensile ductility as well as strength of Fe₃Al-based alloys can be improved by introduction of the Laves phase dispersions. The mechanism responsible for the observed improved ductility (and strength) was discussed in association with the existence of coarse second phase particles.

Key words: intermetallic compound; Fe₃Al; tensile ductility; microstructure; second phase particle.

1. 緒言

近年、地球環境保全の観点から種々の工業分野で省エネ・省コスト化の要求が高じてきており、材料の高機能化や高特性化が以前にも増して強く求められてきている。構造用材料においては、高強度化および低密度化により部材の軽量化が可能となり、その結果省エネ効果がもたらされる。

DO₃結晶構造を有するFe₃Al基金属間化合物は鉄鋼材料やニッケル合金に比べて軽量で、耐酸化性、耐硫化性にも優れている上、構成元素がFeとAlで安価なことからステンレス鋼やNi合金に代わる構造材料として期待されている¹⁾。しかしながら、他の多くの基金属間化合物と同様、高温強度が必ずしも十分でなく、また、室温域において低延性、低靱性であることが実用化への障害となっている¹⁾。Fe₃Alの室温域での低延性は結晶構造あるいは原子結合様式に由来する内的（本質的）因子によるところが大であるが、環境中に存在する水素が変形中に材料内部に侵入することによって生じる環境（水素）脆化（外的因子）もその一因であることが指摘されている^{1,2-6)}。

Fe₃Alの室温降伏強度は化学量論組成付近で最大になるが、伸びはそれよりAl量の多い組成(28at%)で最大となることが報告されている⁷⁾。また、Al含有量が増加すると密

度は減少し、耐酸化性は向上する傾向にある。一方、合金元素の添加もFe-Al系合金の特性改善に有効と考えられてきている^{2,8-14)}。その中でFe₃AlにCrを添加すると室温延性が増加することが報告されて以来²⁾、この系については比較的多くの研究がなされてきている^{4,6)}。

このような状況の下、本研究ではFe₃Al (Fe-28at%Al)の機械的特性、特に引張特性改善を目的に、Zr, Nbの単独および複合添加ならびに加工・熱処理の適用を試みた。Fe₃Alに対するZrおよびNbの固溶限は小さく、(軽量性を損なわない程度の)少量の添加で第2相が分散し、材料特性が変化する可能性がある。また、加工・熱処理による組織制御は粒径の微細化により強度・延性あるいは加工性の向上も期待できる。しかしながら、これまでFe-Al系合金に対するZr^{10,15)}あるいはNb^{11,16)}添加に関する報告では加工・熱処理の適用や、さらには構造用材料の基本特性として最も重要な引張特性の評価が行われていない。

2. 実験方法

試料はFe-28at%Alを基本組成とし、NbおよびZrの単独あるいは複合添加した、Fe-28Al-0.5Nb, -1.5Nb, -0.5Nb-0.1Zr, -0.5Zr, -1.5Zr, -0.5Zr-0.1Nb (at%)の6種類を用いた。これらの試料は高純度地金を用いてアルゴン雰囲気下の

平成18年8月23日受付 平成19年1月16日受理 (Received on Aug. 23, 2006; Accepted on Jan. 16, 2007)

* 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Naka-ku Sakai 599-8531)

*2 大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野 (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

アーク溶解にて 50 mm×25 mm×10 mm サイズの鋳塊に溶製された。得られた鋳塊に対し、1373K で 24 h の均質化熱処理後、板厚が約 10 mm となるよう鋳塊を切断し、ステンレスシース熱間圧延を行った。熱間圧延は、最初は 1373K にて圧下率約 60% まで行い、その後は 973K で同じく圧下率約 60% まで行った。いずれの圧延も 1 パスごとに試料を所定の温度に加熱した。熱間圧延板に対して 1073K および 1273K で 1 h の再結晶焼鈍を行い、光学顕微鏡(OM)、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察とマイクロピッカース硬さ測定を行った。OM および SEM 組織観察の際の電解研磨液はエタノール+過塩素酸(体積比が 95:5)の混合液で、電解条件は約 302K で 10 V, 20 A にて行った。再結晶組織観察では、硝酸 10%、塩酸 30%、エタノール 60% から成る腐食液にて観察面を腐食した。ここで、結晶粒径は切片法で、また、第 2 相粒子体積率は点算法により算出した。TEM 試料は厚さ 100 μm 以下になるまで機械研磨を行った後、上記と同じ電解研磨液を使用してジェット研磨(液温約 260K)により薄膜試料とした。機械的特性評価は熱延材と、1073K-1h および 1273K-1h 完全再結晶熱処理材について、室温、真空中および大気中にてひずみ速度が $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で引張試験を行った。引張試験片は圧延垂直方向が引張方向となるように、ゲージ部長さ 10 mm×幅 2 mm×厚さ 1 mm サイズのものを放電加工機で切り出した。さらに、1073K-1h 焼鈍材については 873K で高温引張試験も行った。その際の試験雰囲気は真空とし、ひずみ速度は室温引張試験と同じ $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。破断後の試料破面は SEM で観察した。

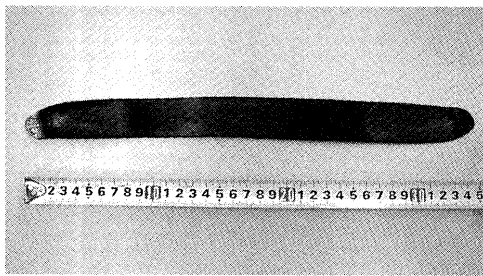


Fig. 1. Appearance of the as hot-rolled Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr alloy.

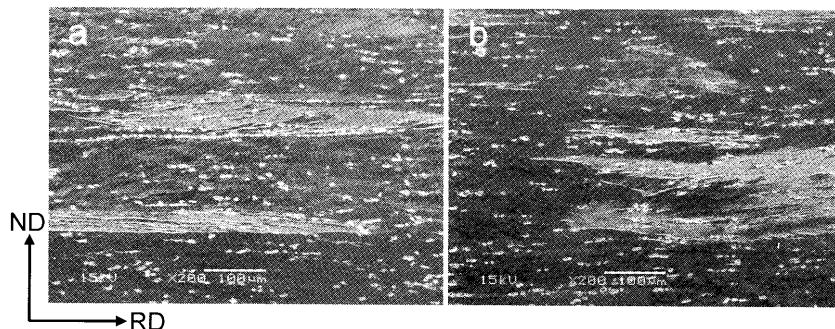


Fig. 2. SEM micrographs in the longitudinal sections of (a) Fe-28Al-1.5Nb and (b) Fe-28Al-0.5Zr after hot-rolling at 973K. RD and ND indicate rolling and normal directions, respectively.

3. 実験結果

3.1 熱間圧延状態

今回作製した 6 種類の試料はいずれも 1373K-973K の 2 段階熱間圧延によって健全な板材の作製が可能であった。一例として、Fig. 1 に熱間圧延後の Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr の外観写真を示す。写真に示される通り、本材料はエッジ割れを生じることなく比較的低温の 973K でも熱間圧延が可能であり、高温塑性加工性が良好であることがわかる。

973K 熱間圧延後の組織観察結果の一例として、Fig. 2 に Fe-28Al-1.5Nb と Fe-28Al-0.5Zr の縦断面 SEM 写真を示す。両試料とも圧延方向に伸長した加工(または回復)組織が観察される。その他の試料についても観察を行った結果、すべての 973K 熱延試料に再結晶粒の形成は認められなかった。なお、Fig. 2 の写真中には第 2 相粒子が多数確認できるが、詳細については後述する。

Fig. 3 に均質化熱処理後(熱延前のスタート材)、973K 熱間圧延後、および 1073K と 1273K で 1 h の焼鈍後のピッカース硬度測定結果を示す。熱間圧延後は程度に差はあるものの、いずれの試料においても硬度の増加が認められる。したがって、Fig. 2 および Fig. 3 の結果より、本試料は 973K 熱間(温間)圧延により加工硬化が生じているものと考えられる。

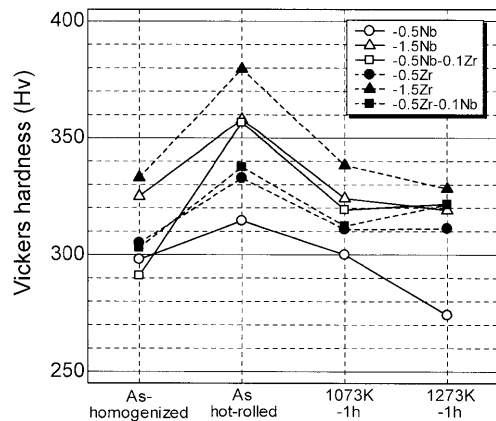


Fig. 3. Variations of Vickers hardness of the specimens by the thermomechanical process used in the present study.

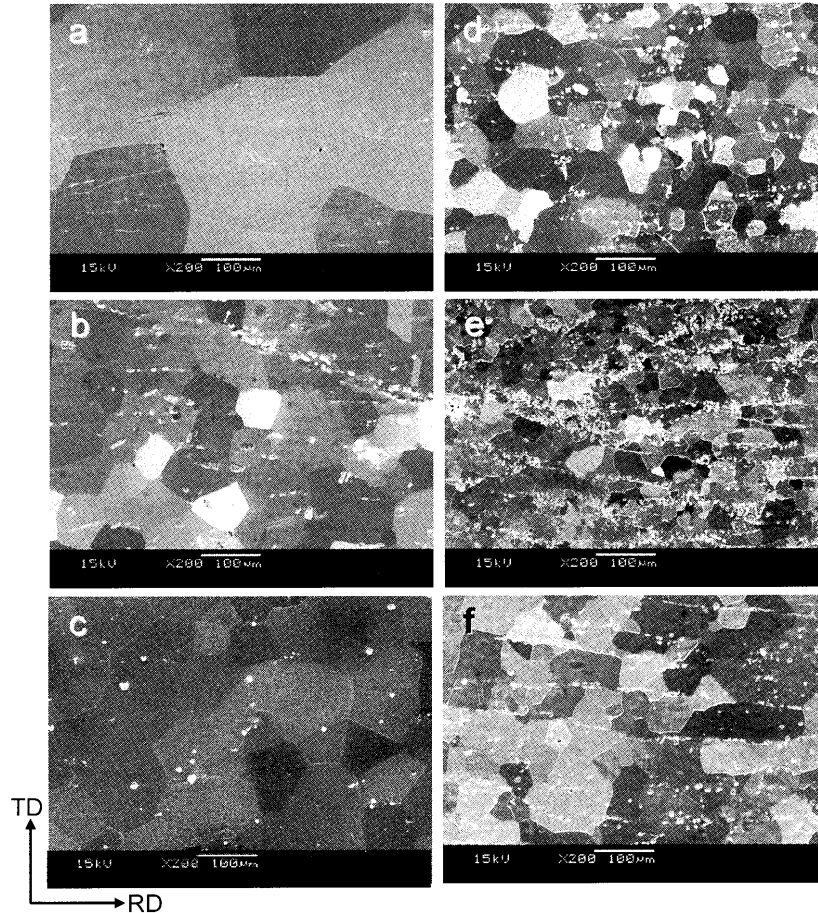


Fig. 4. Secondary electron images (SEIs) of specimens that were recrystallized at 1273K for 1 h after hot-rolling at 973K; (a) Fe-28Al-0.5Nb, (b) Fe-28Al-1.5Nb, (c) Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr, (d) Fe-28Al-0.5Zr, (e) Fe-28Al-1.5Zr and (f) Fe-28Al-0.5Zr-0.1Nb. RD and TD indicate rolling and transverse directions, respectively.

3・2 再結晶状態

Fig. 4は973K熱間圧延板を1273K-1hで焼鈍した試料のSEM写真である。6試料すべてにおいて等軸再結晶粒の形成が確認できる。1073K-1h焼鈍材についても同様の組織観察を行った結果、全試料で再結晶粒の形成が認められた。したがって、Fig. 3の1073K-1hおよび1273K-1h焼鈍材で観察される硬度減少は再結晶による軟化と考えられる。Fig. 4の組織写真を同一添加量で比較すると、Nb添加材に比べて、Zr添加材の方が結晶粒径は微細である。一方、大部分の試料で第2相粒子の存在が確認できる。

そこで、第2相粒子の分散状況を調べるために1273K-1h焼鈍材をSEMの反射電子(BE)で観察した。結果をFig. 5に示す。また、Fig. 6には同じく1273K-1h焼鈍したFe-28Al-1.5NbとFe-28Al-0.5Zrに観察された第2相粒子の拡大写真を示す。Nb添加量の少ないFe-28Al-0.5Nbを除き、他のすべての試料で第2相粒子の存在が確認できる。同一添加量の試料で比較すると、概してZr添加材で粒子量が多く、また粒子サイズも小さい。これら第2相粒子は黒いコントラストのマトリックスに対して白いコントラストを示していることから、FeやAlよりも原子番号の大きいZrあるいはNbを含んでいることが分かる。X線回折の結果

(Fig. 7)、Nb添加材ではC14型構造の Fe_2Nb の、Zr添加材では同じくC14型の Fe_2Zr の存在が確認された。 Fe_2Zr の結晶構造に関してはC36型構造であるとの報告もなされているが¹⁷⁾、Fig. 7(b)に示されるX線回折結果ならびに後述の電子線回折結果(Fig. 9b)の両者から判断して、本試料中に存在する Fe_2Zr はC14型構造であるものと同定された。なお、二元系Fe-Zr合金中に出現するC14型構造の Fe_2Zr の格子定数は報告されていないが、X線回折および電子線回折より、 Fe_2Nb とほぼ同じ格子定数をもつものと判断される。

さらに、微細組織を詳細に調べるためにTEM観察を行った。Fig. 8はFe-28Al-1.5Nbの1073K-1h焼鈍材の観察結果で、Fig. 8(a)に示されるようにマトリックスは DO_3 の再結晶組織で微細析出粒子は存在していない。一方、Fig. 8(b)はSEMでも観察された凝固時に晶出したと考えられる粗大な第2相粒子で、X線回折の結果(Fig. 7)と同じく、制限視野回折の結果からもC14構造の Fe_2Nb と同定された。Fig. 9はFe-28Al-0.5Zrの1073K-1h焼鈍材についての結果で、Fig. 9(a)よりマトリックスは DO_3 再結晶組織を示しており、粒内および粒界とも微細析出物は観察されない。また、Fig. 9(b)は第2相粒子の明視野像と制限視野回折パ

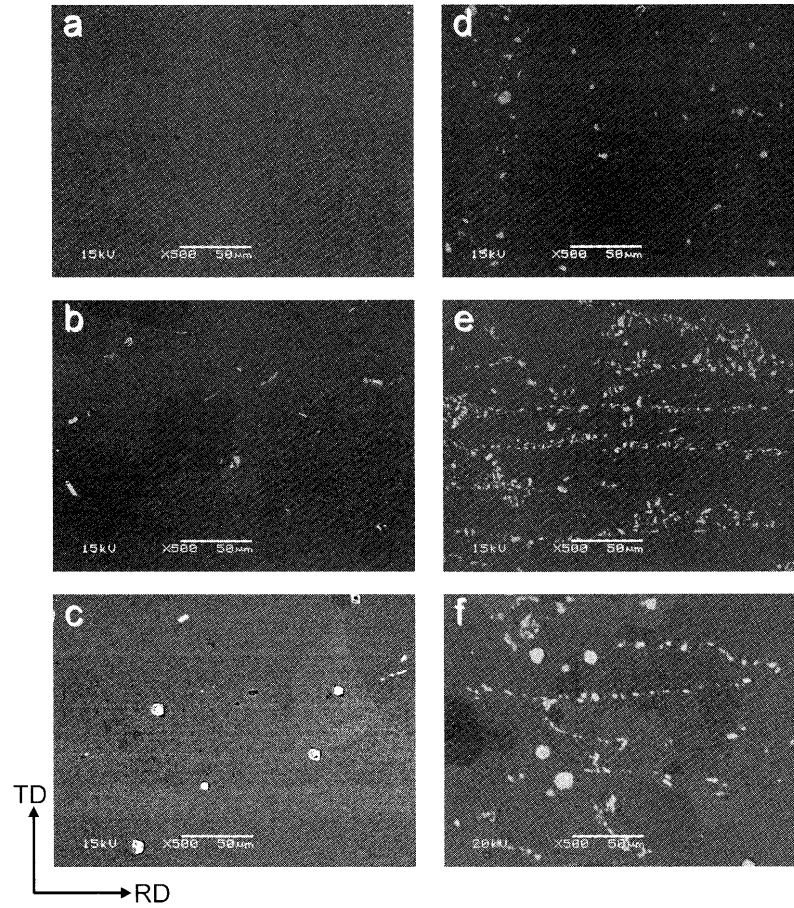


Fig. 5. Backscattered electron images (BEIs) of specimens that were recrystallized at 1273K for 1 h after hot-rolling at 973K; (a) Fe-28Al-0.5Nb, (b) Fe-28Al-1.5Nb, (c) Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr, (d) Fe-28Al-0.5Zr, (e) Fe-28Al-1.5Zr and (f) Fe-28Al-0.5Zr-0.1Nb. RD and TD indicate rolling and transverse directions, respectively.

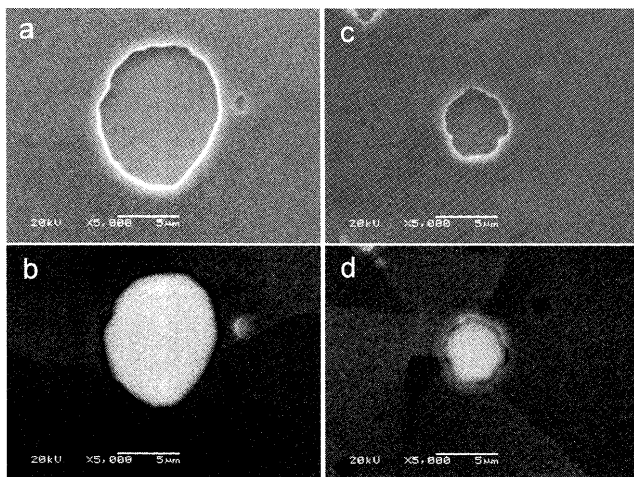


Fig. 6. SEM micrographs for the (a and b) Fe-28Al-1.5Nb and (c and d) Fe-28Al-0.5Zr that were recrystallized at 1273K for 1 h after hot-rolling at 973K. (a and c) Secondary electron images (SEIs) and (b and d) backscattered electron images (BEIs).

ターンから、結晶構造はC14型であると推定される。また、これらの観察結果よりNb添加材、Zr添加材共に、マトリックスと第2相粒子間には特定の結晶学的方位関係は存在せず、かつそれらの界面は非整合界面構造からなってい

るものと判断される。

Fig. 4およびFig. 5の結果も含めたSEM写真より求めた平均結晶粒径ならびに第2相粒子体積率をTable 1に纏める。Table 1より、Nb添加量の少ないFe-28Al-0.5Nbは1073Kおよび1273K焼鈍材とも第2相粒子は出現しておらず、粒径も他の試料と比べてはるかに大きい。一方、第2相粒子が存在している試料では100 μm以下の粒径となっているが、概ね粒子体積率の増加に伴い粒径は減少しており、粒子体積率の最も多いFe-28Al-1.5Zrの粒径が全試料の中で最も微細であった。本合金における粒成長挙動は第2相粒子と密接に関連しており、Fe-28Al-0.5Nb以外の第2相粒子が存在している試料では焼鈍温度が1073Kから1273Kへと増加しても粒径はさほど増加していない。逆に、第2相粒子が全く存在しないFe-28Al-0.5Nbでは焼鈍温度の増加に伴い、粒径はおおよそ100 μmから200 μmへと約2倍に増加していた。

3.3 引張特性

3.3.1 室温引張特性

室温、真空中の引張試験結果をFig.10に示す。熱延材(Fig.10(a))と焼鈍材(Fig.10(b), (c))を比べると、いずれの試料でも引張強度と降伏強度(0.2%耐力)は熱延材の方が

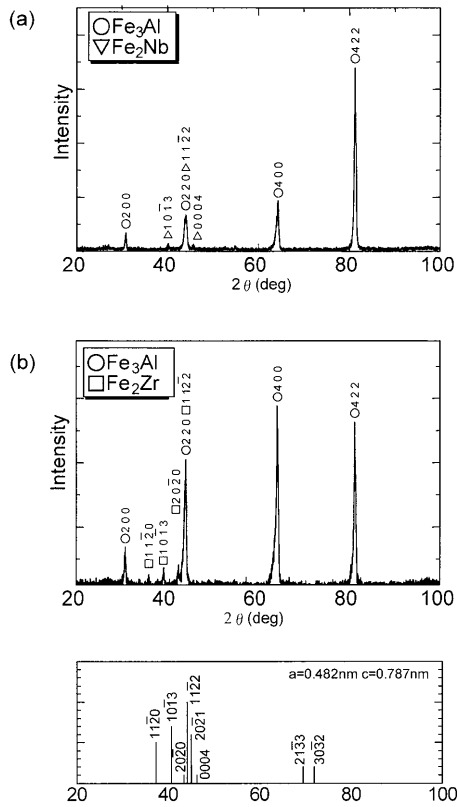


Fig. 7. X-ray diffraction profiles for the as-rolled (a) Fe-28Al-1.5Nb and (b) Fe-28Al-1.5Zr alloys. Also, simulated 2θ peaks for Fe₂Nb with C14 structure were drawn in the bottom of this figure.

高く、逆に伸びは焼鈍材の方が高くなっている。これら焼鈍による引張特性の変化はFig. 3の硬度測定結果で焼鈍により軟化していることと対応している。なお、1073K焼鈍材と1273K焼鈍材では強度、伸びともに顕著な差異は認められなかった。これは、Table 1に示されるように、両焼鈍材で粒径、第2相粒子体積率の組織状態に大差がなかったためであるからと解される。

一方、試料別に見てみると、熱延材、焼鈍材ともにNb添加材に比べてZr添加材で強度、伸びともに総じて高い値を示した。特に、Zr添加材は熱延ままでも2~4%の塑性伸びを示すが、焼鈍材ではさらに5~6%程度まで伸びが増加している。Zr、Nb添加材とも単独添加の場合、強度は添加量の多い試料で高い値を示すが、伸びについては必ずしも明瞭な相関関係は認められない。また、複合添加の場合(Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr, Fe-28Al-0.5Zr-0.1Nb)、強度はそれぞれの単独添加材(Fe-28Al-0.5Nb, Fe-28Al-0.5Zr)とほぼ同等であるが、伸びは(0.5Zrと0.5Zr-0.1Nb添加熱延材を除いて)若干低下する傾向を示した。Nb、Zr添加とも第2相粒子体積率の高い試料は相対的に高い強度と伸びを示しているが、Nb添加とZr添加を比較した場合は、明らかにZr添加が強度、伸びの両方の向上に有効である。

Fig.11に室温・真空中での引張試験後の破面写真を示す。第2相粒子が全く存在しない、あるいはその体積率が

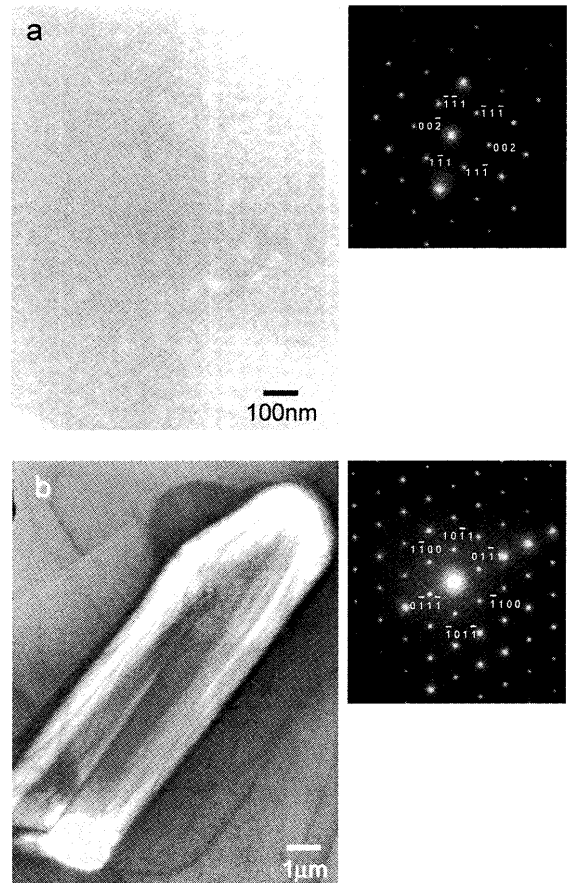


Fig. 8. TEM bright field images and selected diffraction patterns (SADPs) taken from (a) particle-free matrix with DO₃ structure and (b) a coarse particle with C14 structure in Fe-28Al-1.5Nb annealed at 1073K for 1h, respectively. SADPs were taken by a beam direction of (a) [110] and (b) [112̄3], respectively.

低いFe-28Al-0.5NbとFe-28Al-0.5Nb-0.1Zrでは脆性的な擬へき開破壊を呈していた。これに対し、第2相粒子が比較的多く存在している他の試料では粒界破壊の割合が増加しており、また破面の凹凸も大きく、破面上に顕著な違いが認められた。一般に、へき開破壊と粒界破壊を比較した場合、いずれも脆性破壊ではあるものの、原子面に沿った破壊であるへき開破壊の方がより脆性的であると考えられる。本試料の場合も伸び値が低い、すなわち脆性的であるFe-28Al-0.5NbとFe-28Al-0.5Nb-0.1Zrは擬へき開破壊を示している。逆に、これら2試料に比べて相対的に伸び値が高い試料では粒界破壊の領域も増加しており、延性化の傾向が見られる。したがって、伸びと破面形態には相関が認められるとともに、破面形態においても第2相粒子の存在により延性の改善がみられる。

Fig.12は室温・大気中における引張試験の結果の一例で、試験に供したのは各試料の1073K-1h焼鈍材である。なお、比較のため、Fig.12には室温・真空中の引張試験結果も再掲してある。Fig.12(a)より、降伏強度(0.2%耐力)は真空と大気でほぼ同じであるが、最大引張強度

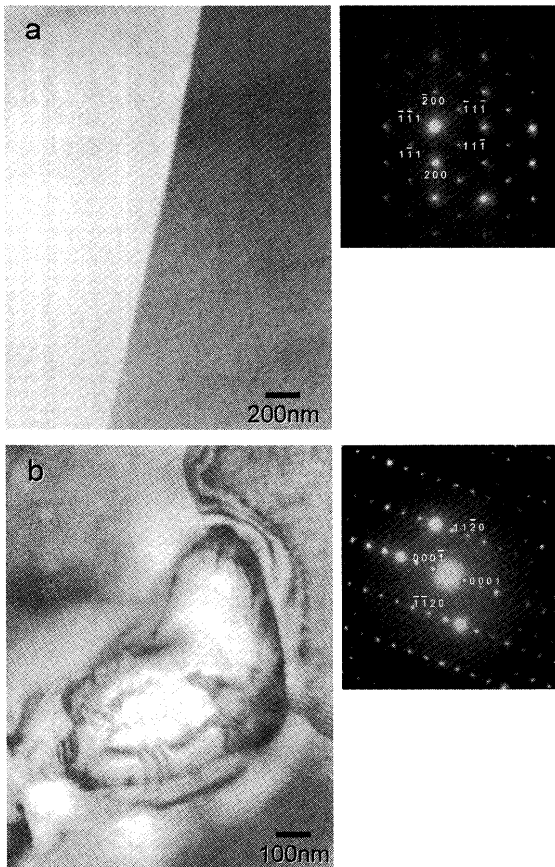


Fig. 9. TEM bright field images and selected diffraction patterns (SADPs) taken from (a) particle-free matrix with DO₃ structure and (b) a large particle with C14 structure in Fe-28Al-0.5Zr annealed at 1073K for 1 h, respectively. SADPs are taken by a beam direction of (a) [011] and (b) [220], respectively.

Table 1. Average grain sizes (μm) and volume fraction of second phase particles (%) for the specimens annealed at 1073 for 1 h and 1273K for 1 h, respectively.

Alloys	Grain size (μm)		Volume fraction of second phase particles (%)	
	1073K	1273K	1073K	1273K
Fe-28Al-0.5Nb	101	213	0	0
Fe-28Al-1.5Nb	54	57	2.6	2.2
Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr	50	73	0.3	0.3
Fe-28Al-0.5Zr	38	39	3.6	3.2
Fe-28Al-1.5Zr	21	29	14.0	12.0
Fe-28Al-0.5Zr-0.1Nb	34	48	3.5	3.5

(Fig.12(b))と伸び(Fig.12(c))は真空中の値に比べて大気中の値がすべての試料で低下している。これらの現象は他の多くの金属間化合物において観察されている環境脆化の典型的な様相を呈しており¹⁸⁾、本試料においてもすべての試料で環境脆化が生じていることを示している。但し、大気中試験における強度特性(降伏強度, 最大引張強度)は真空中試験と同様の傾向を示し、第2相粒子が存在する試料でやはり高い強度を示した。

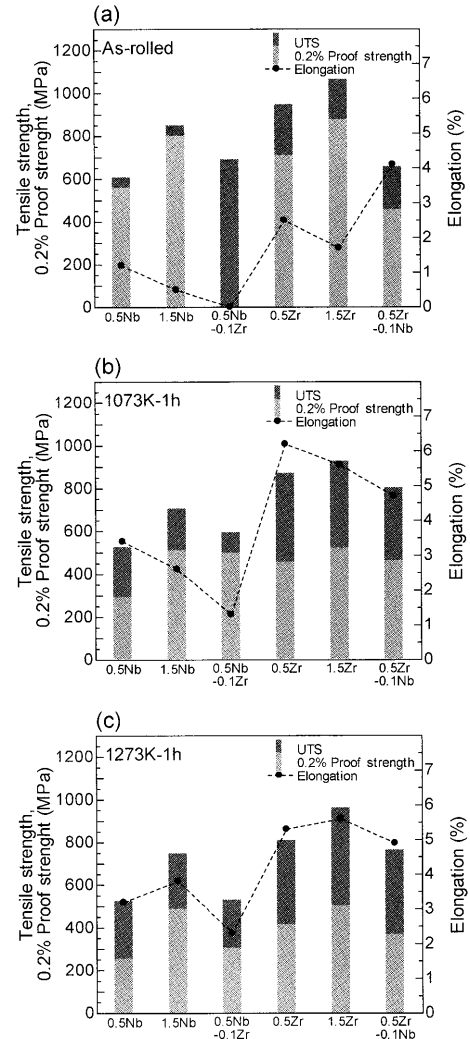


Fig. 10. Room temperature tensile properties of specimens that were hot-rolled and annealed; (a) as-rolled, (b) 1073K-1 h and (c) 1273K-1 h. Tensile tests were conducted at room temperature in vacuum.

3.3.2 高温引張試験

1073K-1h焼鈍した試料を873K, 真空中にて引張試験した結果をFig.13に示す。室温引張試験に比べて強度は大幅に低下しているが、逆に伸びは大きく増加しており、Zr添加材で20~30%の伸びを示し、Nb添加材(Fe-28Al-0.5Nb, Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr)でも10%前後の伸びを示している。なお、室温引張試験ではZr添加材に比べて強度・伸びとも低い値を示したFe-28Al-1.5Nbが全試料中で最も高い強度・伸びを示した。原因は現在のところ不明であるが、高温ではNb添加もFe₃Alの引張特性向上に有効であるものと考えられる。

高温引張試験材の破面写真をFig.14に示す。破面形態は第2相粒子の存在しない、あるいは体積率の低いFe-28Al-0.5NbとFe-28Al-0.5Nb-0.1Zrでは依然脆性的な擬へき開破壊が主体の破面を呈していたが、第2相粒子が存在する試料ではディンプルが多数見られる延性的な破面形態へと顕著な変化を示していた。

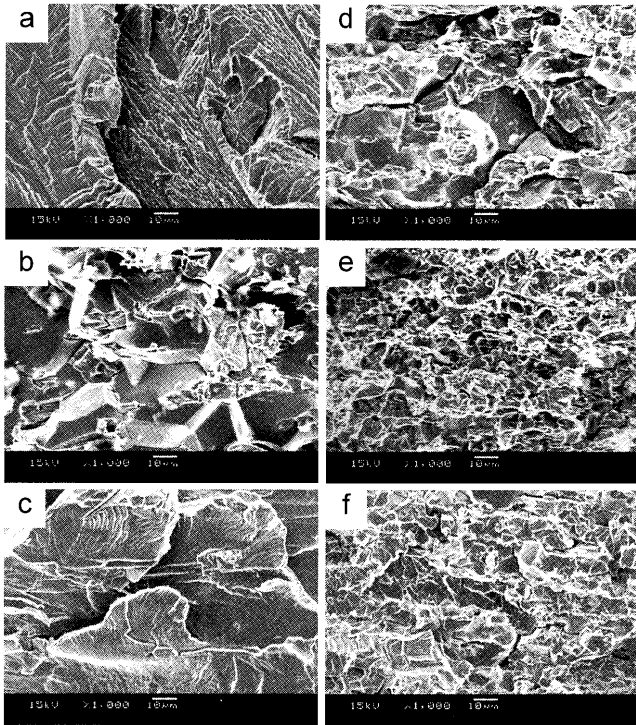


Fig. 11. SEM fractographs of the specimens recrystallized at 1273K for 1 h; (a) Fe-28Al-0.5Nb, (b) Fe-28Al-1.5Nb, (c) Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr, (d) Fe-28Al-0.5Zr, (e) Fe-28Al-1.5Zr and (f) Fe-28Al-0.5Zr-0.1Nb. Observations were carried out on the specimens tensile-tested at room temperature in vacuum.

4. 考察

4.1 第2相粒子

本実験の結果、ZrまたはNbの添加材とも添加元素(Zr, Nb)が第2相粒子として存在する場合、 Fe_3Al 金属間化合物の引張延性および強度が向上することが明らかとなった。報告されている状態図¹⁹⁾からも予測されるように、 Fe_3Al に対するZrの固溶限は極めて小さく、また、固溶限の温度変化も小さいと考えられ、少量のZr (0.5 at%)でもその大部分は凝固時に Fe_2Zr として晶出するものと思われる。事実、Fig. 8に示されるTEM観察の結果からも、焼鈍によるZr系化合物の析出物は確認されなかった。観察された Fe_2Zr は晶出物であるため、その(粒子)サイズは数ミクロン程度と比較的粗大なものであり、本実験の加工熱処理の温度内ではマトリクスに再固溶することなく安定に存在している。

一方、0.5Nb添加材で第2相粒子が観察されなかったことから、Zrに比べればNbは幾分 Fe_3Al に対して固溶限をもつと考えられるが、1.5Nb添加材ではZr添加材と同様、第2相粒子が観察されていることから、1 at%前後が Fe_3Al に対する Fe_2Nb の固溶限であるものと推察される。 Fe_2Zr と同様、観察された Fe_2Nb も凝固時に晶出したものと考えられ、粒子サイズはやはり粗大である。また、 Fe_2Zr と同

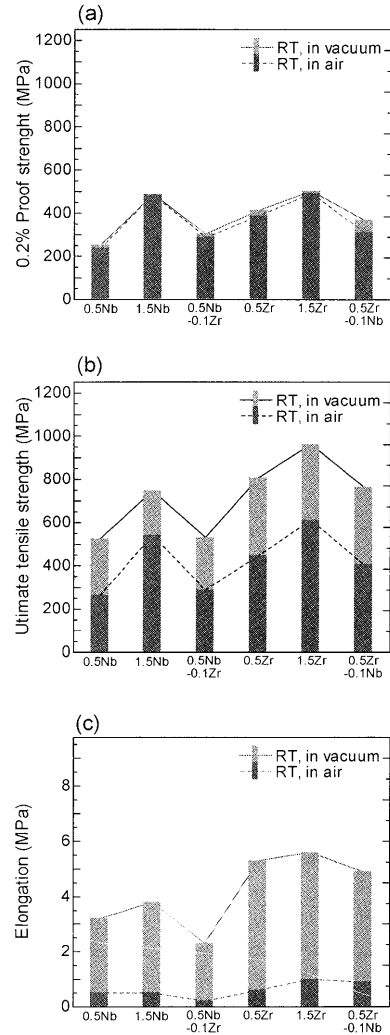


Fig. 12. Room temperature tensile properties of specimens that were annealed at 1273K for 1 h; (a) Yield strength (0.2% proof strength), (b) ultimate tensile strength (UTS) and (c) elongation. Tensile tests were conducted at room temperature in air and in vacuum, respectively.

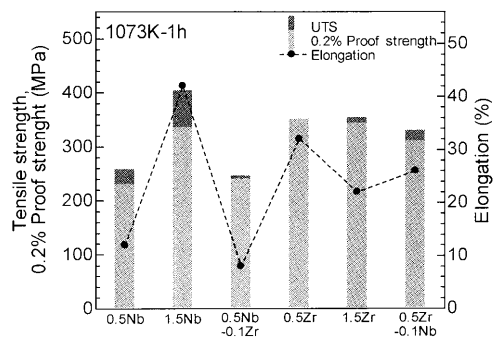


Fig. 13. High temperature tensile properties for the specimens that were hot-rolled and subsequently recrystallized at 1073K. Tensile tests were conducted at 873K in vacuum.

様、Table 1より Fe_2Nb の体積率は1073Kでも1273Kでも大差ないことから、本実験の熱処理温度範囲内では顕著な再固溶および析出は生じていないものと考えられる。

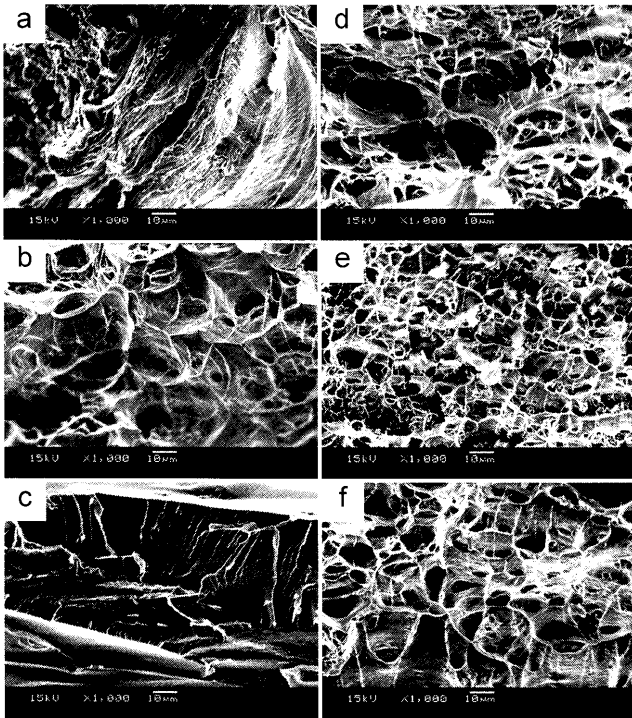


Fig. 14. SEM fractographs of the specimens that were hot-rolled and subsequently recrystallized at 1073K for 1 h; (a) Fe-28Al-0.5Nb, (b) Fe-28Al-1.5Nb, (c) Fe-28Al-0.5Nb-0.1Zr, (d) Fe-28Al-0.5Zr, (e) Fe-28Al-1.5Zr and (f) Fe-28Al-0.5Zr-0.1Nb. Observations were carried out on the specimens tensile-tested at 873K in vacuum.

これら第2相粒子のマトリックス組織に対する効果として、第一にピンニング効果による粒成長抑制が考えられる。Table 1に示されるように、第2相粒子が存在する試料では焼鈍温度が1073Kから1273Kに増加しても粒径はさほど増加していない。上述の如く、この焼鈍温度範囲内では第2相粒子は安定に存在するために、ピンニング効果も安定して作用するものと思われる。第二の効果としては、PSN (Particle Stimulated Nucleation)¹⁹⁾による細粒化効果が考えられる。PSNはマトリックスよりも硬質で変形しにくい粗大第2相粒子が存在する金属材料を変形(加工)すると、粒子周りに deformation zone と呼ばれる強ひずみ領域が形成され、その後の焼鈍時における再結晶が促進される現象で、deformation zone 内で再結晶核形成頻度が増加することにより再結晶粒が微細化する。PSNが生じるための第2相粒子サイズはおおよそ1 μ m以上であるとされている²⁰⁾。本試料の場合、マトリックス、第2相粒子のいずれも金属間化合物で難変形材ではあるが、マトリックス(DO₃)に比べると、第2相粒子(C14)はより硬質で変形しにくく、また、粒子サイズも粗大であるため、熱延後の再結晶焼鈍中にPSNが生じる可能性は十分あるものと考えられる。

4.2 延性・強度に及ぼす第2相粒子の効果

以上のように、本試料ではZr, Nb添加材とも第2相粒子が組織形成の重要な因子として働いているが、同時に、こ

れら第2相粒子が直接的あるいは間接的に延性、強度の向上にも寄与していることが考えられる。

第2相粒子による延性化の直接的効果としてはマトリックス/粒子界面での転位の発生(増殖)が考えられる。通常、DO₃型Fe₃Alの変形では<111>超格子転位が活動するが、この<111>タイプの転位は4つの $a\langle 111 \rangle / 4$ (a はDO₃単位格子の格子定数)に分解し、それぞれの分解転位の間は逆位相境界APB (Anti-phase boundary)からなっていることが知られている¹⁾。ところで、単相材料における転位の増殖は主としてFrank-Read機構によって起こると考えられるが、本実験試料のような比較的粗大な第2相粒子が存在する場合は、マトリックスにおける転位の増殖(発生)に加えて、マトリックス/粒子界面においても転位が発生することが知られている²¹⁾。このような非整合構造をとる異相界面からの転位の発生は酸化皮膜などの表面被膜と基地との間でも生じることが報告されている²¹⁾。なお、本試料におけるマトリックス/粒子の異相界面で発生する転位は、マトリックスとの間のひずみを緩和するために生じる geometrically necessary dislocation (GN転位)²²⁾ではなく、引張変形時に粒子近傍で局所的なすべり変形によって導入された転位であるものと推察される。また、このような粒子近傍における強ひずみ領域では、局所的な規則度の低下が生じていることも考えられ、このことが発生する転位の構造あるいは発生そのものの難易に何らかの影響を及ぼしている可能性も考えられる。いずれにせよ、Nb添加材に比べてZr添加材で伸び(および強度)が増加したのは、第2相体積率がZr添加材で多く、マトリックス/粒子界面の面積が多くなる分、活動転位が増え、延性化されたためであるからと考えられる。ここで、強度向上に関しては、活動転位が増えることで変形量(ひずみ)が増加し、加工硬化が起こるためであるからと考えられるが、第2相粒子そのものが分散強化粒子として作用しているとも考えられる。

第2相粒子による延性化の間接的効果としてはPSNあるいはピンニング効果によるマトリックスの細粒化があげられる。細粒化により粒界面積が増加することで、結晶界からの活動転位が増加し延性化したとも考えられる。なお、マトリックスの細粒化は室温強度向上に寄与すると予想されるが、Fig.10の焼鈍材の降伏強度(0.2%耐力)は粒径の違い程は変化がないようである。これに対して、最大引張強度(UTS)は細粒化により概ね増加している。金属間化合物のような難加工性材料の場合では、細粒化は変形の局所的な応力集中が緩和し、その結果、破断に至るひずみ(降伏後の塑性ひずみ)の増大ならびに加工硬化によって強度向上に寄与するものと思われる。

高温引張試験(Fig.13)では、伸びが室温より大幅に増加している。これは高温では転位の上昇運動、さらには合体・消滅が熱活性のため活発化したためと理解できるが、

試料間の伸びの傾向は基本的に室温と類似している。したがって、第2相粒子の効果は室温の場合と同様であるものと推察される。

以上より、Fe₃Al (Fe-28Al)の室温ならびに高温(873K)での本質的(真空中における)延性はZrあるいはNb系第2相粒子の導入より改善されることをみだが、室温における環境脆化抑制には至っていない。面心立方晶系のL₁₂型のNi₃(Si, Ti)²³⁻²⁵やCo₃Ti^{26,27}金属間化合物の場合は、細粒化や第2相粒子によって粒界割れが減少し、環境脆化が抑制される多くの例をみているが、結晶構造が体心立方格子を基本とするDO₃型Fe₃Alの場合は破壊形態が元々へき開状であり、また、主構成元素が水素脆化に敏感なFeであること、さらに酸素との親和力が高い(原子状水素を生成しやすい)Al濃度が高いことなどによって環境脆化が激烈であり、本実験試料の組織では環境脆化抑制には効果が無かったものと思われる。

今後は環境脆化抑制を実現できる合金組成ならびに組織の探索、および本系合金の延性改善化機構に関して、マトリックス/第2相粒子界面や粒界における転位のTEM観察等の必要性があると考えられる。

5. 結言

本研究ではDO₃型Fe₃Al (Fe-28at%Al)金属間化合物に対し、Zr, Nbの単独および複合添加、ならびに加工熱処理(2段階熱間圧延・再結晶焼鈍)の適用を試み、室温および高温(873K)での引張特性を評価した。主たる結果を以下に示す。

(1) 0.5 at%以上のZr単独添加および1.5 at% Nb単独添加により粒子径が数 μm 程度の比較的粗大なラーベス相粒子の存在が確認された。この第2相粒子は熱処理温度が変化してもその体積率および形状に変化はなかった。また、これら第2相粒子が存在した試料では、マトリックスの粒径が細粒化した。なお、複合添加材の第2相粒子の存在有無(体積率)および粒径は概ね主添加材とほぼ同等の値を示した。

(2) 第2相粒子が導入された試料では熱延材、再結晶材ともに室温引張強度が向上した。また、再結晶材では、第2相粒子体積率が多く、再結晶粒径が微細なZr添加材で高い室温引張強度と伸びが観察された。

(3) 第2相粒子が存在しない、あるいはその体積率が低い試料では破面全体が擬へき開破面となったが、第2相粒子が存在する試料では粒界破面の割合が増加した。

(4) 第2相粒子の有無にかかわらず、すべての試料で真空中に比べて大気中における引張強度および伸びの低下が観察され、環境脆化が生じていることが確認された。

(5) 室温に比べて、高温では強度は低下するものの伸びは全試料で増加した。また、高温においても第2相粒子の存在する試料で高い伸びと強度が得られた。

(6) 高温引張試験材の破面形態は、第2相粒子が存在する試料ではディンプルが多数見られる延性的な破面形態へと変化した。

(7) 本材料の室温および高温引張延性ならびに強度は第2相粒子と密接に関連していることが強く示唆された。

本研究に際し、試料作製ならびに実験に協力いただきました本学学生の井龍大氏に感謝致します。

文 献

- 1) C.G.McKamey: Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, ed. by N.S.Stoloff and V.K.Sikka, Chapman & Hall, New York, (1996), 351.
- 2) C.G.McKamey, J.A.Horton and C.T.Liu: *Scr. Metall.*, **22** (1988), 1679.
- 3) C.T.Liu, C.G.McKamey and E.H.Lee: *Scr. Metall.*, **24** (1990), 385.
- 4) C.G.McKamey and C.T.Liu: *Scr. Metall.*, **24** (1990), 2119.
- 5) D.B.Kausul and L.A.Heldt: *Scr. Metall.*, **25** (1991), 1047.
- 6) W.C.Luu and J.K.Wu: *Mater. Chem. Phys.*, **70** (2001), 236.
- 7) C.G.McKamey: Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, ed. by N.S.Stoloff and V.K.Sikka, Chapman & Hall, New York, (1996), 362.
- 8) L.Pang, S.M.Han and K.S.Kumar: *Acta Mater.*, **50** (2002), 3623.
- 9) A.M.Russel: *Adv. Eng. Mater.*, **5** (2003), 629.
- 10) A.Wasilkowska, M.Bartsch, F.Stein, M.Palm, G.Sauthof and U.Messerschmidt: *Mater. Sci. Eng. A*, **A381** (2004), 1.
- 11) D.G.Morris, M.A.Muñoz-Morris and C.Baudin: *Acta Mater.*, **52** (2004), 2827.
- 12) L.Falat, A.Schneider, G.Sauthoff and G.Frommeyer: *Intermetallics*, **13** (2005), 1256.
- 13) A.Schneider, L.Falat, G.Sauthoff and G.Frommeyer: *Intermetallics*, **13** (2005), 1322.
- 14) D.G.Morris, M.A.Muñoz-Morris and L.M.Requejo: *Acta Mater.*, **54** (2006), 2335.
- 15) A.Wasilkowska, M.Bartsch, F.Stein, M.Palm, K.Sztwiertnia, G.Sauthof and U.Messerschmidt: *Mater. Sci. Eng. A*, **A380** (2004), 9.
- 16) D.G.Morris, L.M.Requejo and M.A.Muñoz-Morris: *Intermetallics*, **13** (2005), 862.
- 17) P.Villars and L.D.Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol. 3, ASM Int., OH, (1985), 2249.
- 18) T.Takasugi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 564.
- 19) Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ed. by P.Villars, A.Prince and H.Okamoto, ASM Int., OH, (1995), 3672.
- 20) F.J.Humphreys and M.Hatherly: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, (2004), 293.
- 21) R.D.Noebe, R.R.Bowman, J.T.Kim, M.Larsen and R.Gibala: High Temperature Aluminides and Intermetallics, ed. by S.H.Whang, C.T.Liu, D.P.Pope and J.O.Stiegler, The Mineral, Metals & Materials Society (TMS), (1980), 271.
- 22) M.F.Ashby: Strengthening Methods in Crystal, ed. by A.Kelly and R.B.Nicholson, Elsevier, Amsterdam, (1971), 137.
- 23) Y.Kaneno, M.Wada, H.Inoue and T.Takasugi: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 418.
- 24) T.Takasugi, M.Wada, Y.Kaneno and H.Inoue: *Mater. Sci. Eng. A*, **A239-331** (2002), 523.
- 25) T.Nakamura, Y.Kaneno, H.Inoue and T.Takasugi: *Mater. Sci. Eng. A*, **A383** (2004), 259.
- 26) T.Takasugi and S.Hanada: *Scripta Mater.*, **41** (1999), 175.
- 27) Y.Kaneno, T.Nakamura, H.Inoue and T.Takasugi: *Acta Mater.*, **51** (2003), 2113.