

令和元年6月16日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18977

研究課題名(和文) 侵入型規則固溶原子によるFCC規則構造の強化機構の理解

研究課題名(英文) Understanding of the hardening mechanism in FCC based ordered structures induced by interstitially ordered solute atoms

研究代表者

木村 好里 (Kimura, Yoshisato)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90262295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：侵入型溶質原子による固溶強化の理解を目標に掲げ、第一歩として面心立方FCC格子の体心にあたる八面体隙間に侵入型炭素原子が規則固溶するE21型金属間化合物Ni₃AlCを選択してL12型Ni₃Alと比較を行い、ナノインデンテーション法を主に用いて原子レベルの局所的な弾塑性変形挙動を調べた。塑性変形開始に対応して荷重-変位曲線に不連続なバーストひずみが発現するPop-in挙動を解析し、C原子が固溶強化に及ぼす影響はAl-rich非化学量論組成のAl原子に比べて小さいことを見だし、C原子は転位の生成に必要な応力を上昇させるが易動度にはあまり影響を及ぼさないことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

侵入型C元素が規則固溶したE21型Ni₃AlCとCo₃AlCについて耐熱合金強化相としての弾塑性変形に関する知見を深め、エネルギー環境問題解決に貢献できる高性能熱電材料Half-Heusler ZrNiSnの弾塑性変形を調べて理解を進めたことには社会的に意義がある。目標に掲げた侵入型溶質原子による固溶強化の理解への道のりは険しいが、原子レベルの局所的な弾塑性変形挙動の観察および解析は塑性変形開始における転位の生成や増殖および転位の易動度を評価する上で有効であると示せたことには学術的な意義がある。今後、透過電子顕微鏡による転位の解析と組み合わせることで理解をさらに深めることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Understanding of the solid solution strengthening mechanism due to interstitial elements was placed as a final goal. As the first step, E21 type intermetallic compound Ni₃AlC which has an interstitial carbon atom in the octahedral interstice at the cell center was selected to investigate local elastic and plastic deformation behavior on atomistic scale using nano-indentation method while comparing with L12 type Ni₃Al. So called pop-in event, discontinuous strain burst appearing on a load-penetrating depth curve corresponding to the onset of plastic deformation, was analyzed. Effect of C atoms on solid solution strengthening was found to be larger than that of Al atoms for off-stoichiometric composition on the Al-rich side. It was also indicated that C atoms might increase stress necessary to generate dislocations while they may less affect the mobility of dislocations.

研究分野：金属工学

キーワード：固溶強化 塑性変形 金属間化合物 ナノインデンテーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶性材料である合金の強化機構のなかで最も一般的と言えるのは固溶強化である。サイズの異なる溶質原子が塑性変形の担い手である転位のすべり運動に対する障害物として働くことで合金の強度を上昇させ、トレードオフの関係にある延性に影響を及ぼす。結晶格子における溶質原子の位置により、溶媒原子と置き換わる置換型、格子間隙間に入り込む侵入型に大別される(図1)。置換型については1960~70年代頃から理論的に解析されてきた一方で、侵入型については現在でもあまり理解が進んでいない。その理由として、侵入型元素は原子サイズが小さいことから室温や低温でも拡散しやすいこと、原子質量が小さいことからX線分光分析等による定量化学分析が難しいことが挙げられる。本研究では、面心立方FCC基調のE₂₁型規則構造(図2)の金属間化合物を選択し、格子の体心にあたる特定の八面体隙間に規則配置して固溶する侵入型(炭素)原子に起因する固溶強化機構を調べることを第一歩として考えた。

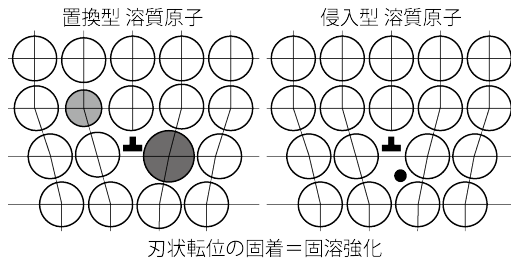


図1 置換型および侵入型溶質原子による刃状転位の固着と固溶強化

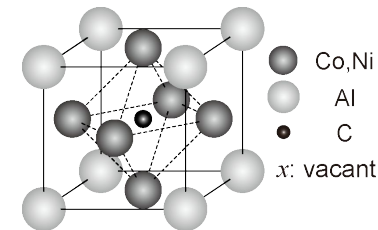


図2 E₂₁型 M₃AlC_{1-x} (M: Ni, Co)

2. 研究の目的

侵入型溶質原子による固溶強化機構の体系的な理解を最終的な目標として掲げ、その第一歩として面心立方FCC格子に侵入型C原子が規則固溶するE₂₁型金属間化合物における原子レベルでの局所的な弾塑性変形挙動の観察と解析を行い、侵入型元素による固溶強化機構の理解を進めることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

E₂₁型金属間化合物のC濃度を正確に調整するため、まず高周波溶解法により高C濃度の母合金を作製して定量化学分析を行う。次いで種々の炭素濃度とNi-Al組成比を持つE₂₁型Ni₃AlC_{1-x}およびL₁₂型Ni₃Al合金をアーク溶解法により作製し、光学式浮遊帯域溶融法OFZを用いた一方向凝固により単結晶として育成した。

規則固溶したC濃度に依存する規則構造の変化が機械的性質に及ぼす影響を評価するため、各単結晶合金に対してナノインデンテーション試験を行い、ヤング率およびナノ硬さを測定評価した。さらにナノ領域における局所的な弾塑性変形挙動を押し込み荷重-押し込み深さ曲線の解析から理解する。また、室温におけるMicro-Vickers硬さ試験と圧縮試験を行った。

種々合金の組織観察には走査電子顕微鏡(SEM)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用い、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)とSTEM搭載のエネルギー分散型分光分析を用いて構成相の定量化学分析を行った。EPMAによる軽元素Cの定量分析では分光結晶にLDEIIを用い、加速電圧を15kVに抑えて測定した。STEMによる制限視野回折およびX線回折により構造解析と格子定数を測定した。

4. 研究成果

(1) 希薄濃度のC原子が規則固溶するE₂₁型Ni₃AlC_{1-x}

組成幅を有する金属間化合物では、非化学量論組成において規則構造を保つためにAnti-site原子や構造空孔などの格子欠陥が導入され、化学量論から外れるにつれて強度は上昇する。Ni₃AlとNi₃AlC_{1-x}ではNi-richおよびAl-richのいずれもAnti-site原子が導入されて固溶強化としての強度が上昇する。様々なNi/Al組成比R_{Ni/Al}のNi₃Al、さらに種々のC濃度のNi₃AlC_{1-x}で単結晶合金に対して測定したMicro-Vickers硬さ(a)とナノインデンテーションのナノ硬さ(b)の値を図3に示す。ここでNi/Alの組成比は化学量論組成でR_{Ni/Al}=3となる。より巨視的なMicro-Vickers硬さでは化学量論組成で硬さが最小となり、Ni/Alの組成比に依存して硬さの値が大きくなる。C濃度が上昇すると硬さの値は大きくなり、非化学量論組成の依存性は同様の傾向を示す。一方、ナノ硬さでは、Ni/Alの非化学量論組成の依存性とC濃度の依存性の両方が明瞭には分からないという結果となった。室温であってもC原子の拡散は十分に起こり得るため、巨視的な平均として観察するMicro-Vickers硬さと比べて原子レベルでの局所観察となるナノ硬さでは明確に差異を捉えられない可能性があると考えた。

ナノインデンテーション試験の利点の一つは、荷重-変位(P-h)曲線によって弾塑性変形の挙動を観察できることである。典型的な例としてR_{Ni/Al}=2.6のNi₃Alに対して(001)面に圧入した際のP-h曲線を図4に示す。除荷曲線の開始点における傾きを利用して、ナノ硬さ、ヤング率を算出することができる。また、塑性変形開始に対応してP-h曲線には「pop-in」と呼ばれる不連続なバーストひずみが発現する。弾性変形域で蓄積されて塑性変形により解放される

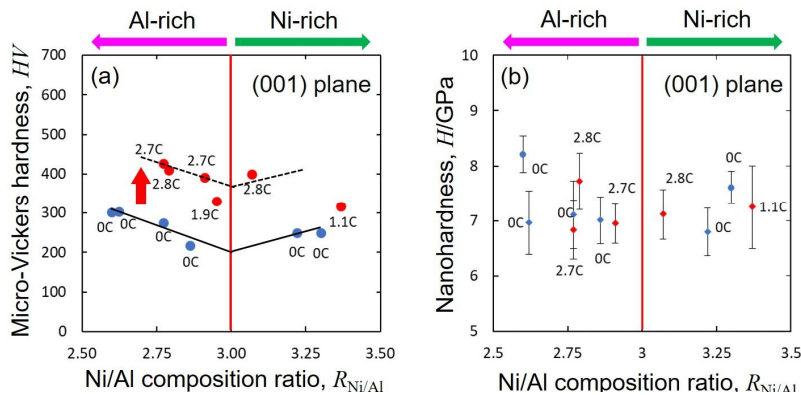


図3 (a) Micro-Vickers 硬さ, (b) ナノ硬さの Ni/Al 組成比および C 濃度依存性.

弾性エネルギーの大きさを P_c は意味しており、その応答として急激に増殖する転位の密度と易動度が h に反映されている。ここで Ni_3Al と $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ の活動すべり系は $\{111\}\langle 011 \rangle$ タイプである。臨界荷重 P_c と pop-in 変位 h の関係を図5に Ni_3Al と $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ 単結晶合金について示す。各データのバラツキは大きい、 P_c と h は一定の直線関係にあることが分かり、 P_c と Δh の関係から転位の挙動を考察することができる。 $R_{\text{Ni}/\text{Al}}$ が同程度であれば P_c と Δh の直線関係を表す傾きは炭素濃度によらず一定と見なせるが、 Ni_3AlC では炭素濃度が高いほど P_c と Δh の両方の絶対値は大きくなる。侵入型炭素原子により塑性変形に必要な応力に相当する P_c が上昇して蓄積される弾性エネルギーは増大するが、その解放分に見合った転位の増殖や転位のすべり運動によって大きな Δh が得られることから、転位の密度や易動度に及ぼす C 原子規則固溶の直接的な影響は大きくないと考えられる。一方、同等の大きさの P_c について Al-rich 組成と Ni-rich 組成を比較すると前者の Δh は相対的に小さくなるため、Al-rich 組成では転位の増殖が困難かつ転位の易動度が低くなることが示唆される。また、約 3% から 6% の圧縮変形を施すことで予め可動転位を導入した試料に対して同じ荷重軸でナノインデンテーションを行うと、塑性変形の開始に転位の増殖は必要なくなるため Pop-in は抑制され、塑性変形が徐々に進行することを観察によって明確にした。

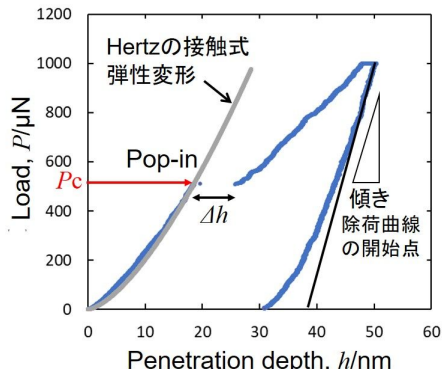


図4 Ni_3Al ($R_{\text{Ni}/\text{Al}}=2.6$) 単結晶の(001)面に圧入したときの典型的な P - h 曲線.

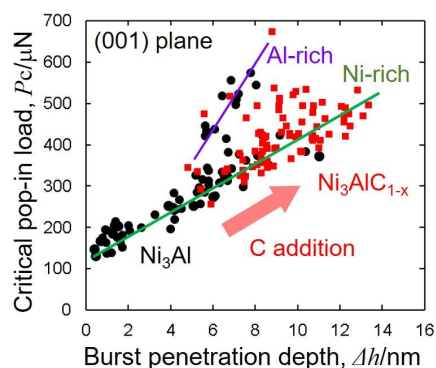


図5 Ni_3Al および $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ 単結晶の(001)面に圧入した際の P_c と Δh の関係.

研究代表者らが単結晶の圧縮試験を行った先行研究において、 L_{12} 型 Ni_3Al に C を添加して E_{21} 型 $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ に変化する際、塑性変形が開始する臨界分解せん断応力 (CRSS) の値は C 濃度の増加に伴い増大するが、約 3 at% C 濃度付近で CRSS の値は不連続となり 250 MPa 程の急激な強度上昇を示すことを報告した。本研究のナノインデンテーション試験では、ナノ硬さ、 P_c のいずれにおいても約 3 at% C 濃度付近に同様のギャップは観察されなかった。約 3 at% C 濃度は単位胞 8 個につき 1 個の割合で C 原子が存在することに対応するが、室温で C 原子の拡散は十分に起こることに加え、原子レベルでの局所観察となるナノインデンテーション試験では明確に差異を捉えられない可能性があると考えた。

(2) 高濃度の C 原子がさらに規則化する E_{21} 型 $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$

C 原子と空孔サイトが規則化する E_{21} 型 $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$ 単結晶合金を対象として Pop-in 挙動の解析と変形組織の観察を行って比較した。 $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$ 単結晶(123)面に圧入した際の P_c と Δh の関係を $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ と比較して図6に示す。 $\text{Co}_3\text{AlC}_{1-x}$ の活動すべり系は $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ と同じ $\{111\}\langle 011 \rangle$ タイプである。 $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$ が形成する C 原子の規則化過程は逆位相領域 (APD) の形成を伴い、規則化の温度 1325 K に関する熱処理で APD のサイズを制御できる。一方向凝固 as-grown の粗大 APD と水冷 WQ 処理の微細 APD を観察した TEM 暗視野象を図6に挿入した。圧縮試験を行った先行研究の結果によると、前者の組織では優れた強度と延性が両立でき、後者では高密度の逆位相境界が転位すべり運動の抵抗となり室温で脆性を示すことが分かっている。 $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ では(123)面の圧入でも C 濃度の増大に伴って P_c と Δh の値が両方とも大きくなるという(100)と同様の傾向を示し、C 濃度がさらに高い 13at% の $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$ (C) では粗大 APD の場合に P_c と Δh は

約2倍から4倍という大きな値となり、 $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ と同一直線において高 P_c かつ高 Δh の延長上に乗っていると判断できる。転位の生成および増殖にはより大きな応力を必要とするが、可動転位群は十分な密度あるいは易動度を有して大きな Δh を示すと考えられる。一方、微細 APD の場合には、粗大 APD に比べて P_c は約 200 μN 低く、 Δh は半分から 1/4 程度の値に留まる。 P_c がやや低い理由は APB が転位の生成および増殖源として働くこと、 Δh が極端に低い値である理由は微細な APD サイズと高密度の APB によって転位すべり運動の距離が短く制限されることで説明できると考察した。

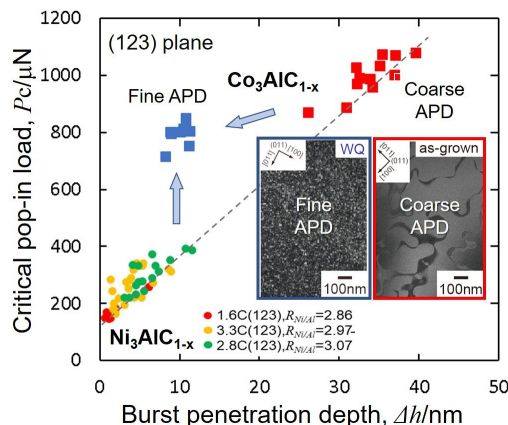


図6 $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$ と $\text{Ni}_3\text{AlC}_{1-x}$ 単結晶(123)面に圧入した際の P_c と Δh の関係. $\text{Co}_3\text{AlC}_{0.5}$ における C 原子の規則化に伴って形成する APD サイズを熱処理で制御している。

(3) Heusler 型 ZrNi_2Sn の置換型 Ni 原子と空孔が規則化した half-Heusler 型 ZrNiSn

Heusler 型 ZrNi_2Sn と half-Heusler 型 ZrNiSn は図7に示すように同じ規則構造のフレームを有し、 L_{21} 型 ZrNi_2Sn の Ni サイトの半分を空孔サイトとして規則的に置換すると $C1_b$ 型 ZrNiSn になる。侵入型元素の固溶ではないが、同じく保存量として扱わない空孔サイトが強化機構に及ぼす影響を比較することを目的とした。ナノインデンテーション試験を ZrNi_2Sn および ZrNiSn 単結晶(100)、(111)、(121)面に対して行った。 ZrNi_2Sn に対して規則的に空孔サイトが配置した ZrNiSn を比較すると、前者よりも後者のヤング率とナノ硬さの値は大きい傾向にある。 ZrNiSn はヤング率とナノ硬さで異方性を示し、それぞれ(100)で 184 GPa と 13.8 GPa、(111)で 209 GPa と 16.0 GPa であり、(121)ではこれらの中間的な値となる。対して ZrNi_2Sn は等方的であり、ヤング率とナノ硬さの平均値はそれぞれ 170 GPa と 11.0 GPa である。図8に P_c と Δh の関係を ZrNi_2Sn および ZrNiSn 単結晶を比較して示す。データのバラツキは大きいですが、 ZrNi_2Sn では概ね P_c と Δh は直線関係にあり、とくに(111)で P_c と Δh が大きくなる傾向にある。一方、 ZrNiSn の場合にはデータのばらつきが大きく、(111)と(121)では P_c と Δh はほぼ直線関係にあり(121)の P_c と Δh が大きい。(100)の P_c と Δh は直線関係から大きく逸脱して、他の方位と同等の高い P_c の値を保ちながら低い Δh の値となる傾向が強い。 P_c と Δh が直線関係にある部分での傾きを ZrNi_2Sn と ZrNiSn で比べると前者の傾きが後者よりも小さいことから、同じ P_c でより大きな Δh となる前者で転位の易動度が大きいと示唆される。さらに変形組織を確認するため、低荷重で圧子を押し込んだ micro-Vickers 圧痕の直下を透過電子顕微鏡により観察した。 ZrNi_2Sn と ZrNiSn のどちらも圧痕直下に転位密度が高い塑性変形領域が明瞭に形成されており、その面積は前者の方が後者よりも広い。この結果により、全格子点の 1/4 が空孔サイトである ZrNiSn と比べて、 ZrNi_2Sn では増殖した転位の密度は高く、転位の易動度は大きいことが示された。

ナノインデンテーションを用いて原子レベルでの局所的な弾塑性変形を観察する際、圧子を押し込む場所に依存した転位密度や転位増殖源となる組織因子の存在確率がデータばらつきの原因となる。室温で拡散する侵入型 C 原子の希薄な濃度において、この傾向は特に顕著になるため、詳細な組織観察と合わせた解析が今後の進展には有効である。

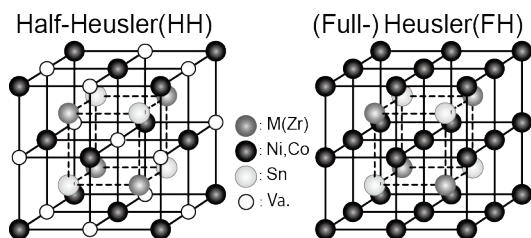


図7 Half-Heusler 型 (HH) および Heusler 型 (FH) の規則構造。

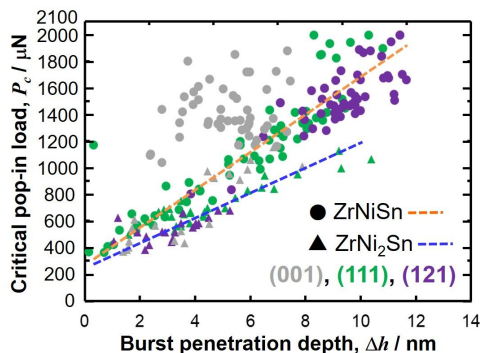


図8 ZrNi_2Sn と ZrNiSn 単結晶に各方位で圧入した際の P_c と Δh の関係。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) Yoshisato Kimura and Yaw Wang Chai, Thermoelectric and Mechanical Properties of Half-Heusler ZrNiSn and Zr(Ni,Co_x)_{1+x}Sn Based on Phase Stability, TMS 2019 Annual Meeting (148th), March 13, 2019, San Antonio TX, (USA).

(2) 村末創, CHAI Yaw Wan, 木村好里, 岡田太一, 大村孝仁, Ni₃AlC_{1-x}およびCo₃AlC_{1-x}の局所変形挙動に及ぼす侵入型元素Cの影響, 日本金属学会講演概要集2018年(第163回)秋期講演大会, 2018年9月20日, 東北大学川内北キャンパス, 仙台.

(3) So Murasue, Taichi Okada, Yoshisato Kimura, Takahito Ohmura, The effect of interstitial C atom on local deformation behavior of Ni₃AlC_{1-x} and Co₃AlC_{1-x}, 6th International Indentation Workshop (IIW6), July 3, 2018, Hokkaido University, Sapporo, (Japan).

(4) Yusuke Tsubono, Yoshisato Kimura, Takahito Ohmura, Local deformation behavior of half-Heusler ZrNiSn and Heusler ZrNi₂Sn, 6th International Indentation Workshop (IIW6), July 3, 2018, Hokkaido University, Sapporo, (Japan).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 村末 創, 坪野 祐介, チャイ ヤウワン

ローマ字氏名: Murasue So, Yusuke Tsubono, Chai Yaw wang

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。