

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289259

研究課題名(和文)新規析出強化機構を利用した鉄系超耐熱合金の開発

研究課題名(英文) Development of heat-resistant ferrous alloys based on new precipitation hardening mechanism

研究代表者

安田 弘行 (Yasuda, Hiroyuki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60294021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：申請者が考案した新規析出強化法を利用して、(bcc+L21)複相耐熱合金の開発を行った。その結果、Fe-Al-Ni系およびFe-Al-Co系合金に少量のTi、Vを添加することで、bcc母相にL21相が析出した合金単結晶の作製に成功した。さらに、その降伏応力は、既存のフェライト系耐熱鋼のそれと比べ圧倒的に高い値を示した。また、同析出強化機構特有の現象として、Vを添加した合金中にbcc金属ではありえない<001>転位を運動させることに成功するとともに、その運動挙動についての知見が得られた。さらに、TiとVを共添加することで、母相と析出物のミスフィットを制御し、更なる高性能化に成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we succeeded in developing high temperature structural materials composed of (bcc+L21) phases. The L21 phase is precipitated in the bcc matrix in Fe-Al-Ni and Fe-Al-Co single crystals doped with a small amount of Ti and V. The (bcc+L21) alloys show higher strength than ferritic heat-resistant steels. Moreover, <001> dislocations which hardly move in bcc metals can be observed in V-doped crystals. So, the behavior of <001> dislocations in the (bcc+L21) single crystals can be examined. In addition, co-doping of Ti and V leads to a decrease in the misfit strain, which results in high strength at high temperatures.

研究分野：材料強度学

キーワード：構造・機能材料 格子欠陥 転位 析出強化 耐熱合金

1. 研究開始当初の背景

火力発電の蒸気タービンには、これまで安価で高熱伝導率、低熱膨張率のフェライト系耐熱鋼が使用されてきた。しかし、蒸気温度を 700 に設定した先進超々臨界圧(A-USC)発電では、既存のフェライト系耐熱鋼では強度が不十分であることから、一部 Ni 基超合金の使用が検討されている。しかしながら、Ni 基超合金は非常に高価であることから、高温強度に優れるフェライト系耐熱鋼の開発が期待される。そんな中、我々の研究グループでは、Fe-Al-Ni 合金において、bcc 母相中に bcc 構造をベースとする B2 型構造を有する NiAl 析出物を微細整合に析出させることで、降伏応力が 1 GPa を超える高温強度を得ることに成功した。その降伏応力は、既存のフェライト系ならびにオーステナイト系耐熱鋼のそれをはるかに凌ぐ。さらに興味深いことに、NiAl 析出物による強化機構は、既存の析出強化機構とは全く異なることを明らかにした。適切な組成を有する Fe-Al-Ni 合金では、bcc 母相と B2 析出物との間に cube-on-cube の方位関係が成立し、両相間のミスフィット歪も極めて小さいため、結晶中のすべり変形は両相を連続的に進行する。ところが、両相の主すべり方向は、bcc 母相で $\langle 111 \rangle$ 方向であるのに対し、NiAl 析出物では $\langle 001 \rangle$ 方向と異なり、このことが著しい析出強化に繋がる。例えば、bcc 母相中の $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が NiAl 析出物を $\langle 111 \rangle$ 方向に強制的にせん断すると、析出物が転位の運動を強く抑制することで、著しい強化が生じる。さらに、荷重軸方位を適切に選択すると、NiAl 析出物に有利な $\langle 001 \rangle$ 転位が bcc 母相中を運動する。bcc 金属中で $\langle 001 \rangle$ 転位が運動することは本来不可能であることから、同転位の運動により、やはり著しい強化が生じる。我々は、このような強化機構を slip frustration hardening(SFH)と呼んでいる。また、同じく B2 型構造を有する CoAl を析出させた場合でも、650 まで高い降伏応力が維持される。

以上のように、我々の研究グループは、フェライト系合金について、bcc 母相と整合析出物とで主すべり系が異なる組み合わせを選択すれば、降伏応力を飛躍的に増加できることを明らかにした。したがって、この新規析出強化法を利用すれば、高い高温強度を誇る鉄系耐熱合金の開発が可能ではないかと考えた。そこで、次のステップとして我々が考えたのが、 L_{21} 型構造を有する Ni_2AlTi 、 Ni_2AlV 、 Co_2AlTi 、 Co_2AlV による析出強化である。これらの析出物は、これまで基礎検討材として取り扱ってきた Fe-Al-Ni ならびに Fe-Al-Co 合金に、Ti あるいは V を添加することで形成されることを確認している。これら L_{21} 析出物の主すべり方向は $\langle 001 \rangle$ または $\langle 110 \rangle$ であることから、B2 析出物の場合と同様に著しい強化が期待される。これら析出物は 900 程度まで安定に存在するため、800 といった高温まで高強度を維持することが

可能ではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究課題では、申請者が考案した新規析出強化法を利用して、フェライト系では例のない 800 超級鉄系耐熱合金の開発を行う。具体的には、bcc フェライト母相に、bcc 構造をベースとする L_{21} 構造を有する化合物相を高密度かつ微細整合に析出させると、母相と析出物の主すべり系の違いに由来して、室温にて 1 GPa を超える降伏応力が得られる。この強化機構を利用して、火力発電での利用が期待される 800 超級鉄系耐熱合金を開発する。さらに、組成選択、熱処理、第三元素添加により、析出物のサイズ、分布、体積率、母相とのミスフィット等を制御することで、高温強度の更なる向上を行う。また、上記析出強化現象に由来して bcc 母相中を運動する $\langle 001 \rangle$ 転位ならびに $\langle 110 \rangle$ 転位の挙動を解明し、これら転位を利用した高強度化も図る。

3. 研究の方法

(1) Fe-Al-X-Y (X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金の相平衡と L_{21} 相の析出挙動の調査

Fe-Al-X-Y (X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金の相平衡と L_{21} 相の析出挙動を中心に調査を行う。具体的には、図 1 に示す Fe-Al-Ni ならびに Fe-Al-Co 三元系状態図をベースとし、Ti ならびに V を添加することにより、Fe-rich サイドの状態図がどのように変化するかを調査する。さらに、 L_{21} 析出物の形態、析出温度、母相とのミスフィット等を調査する。

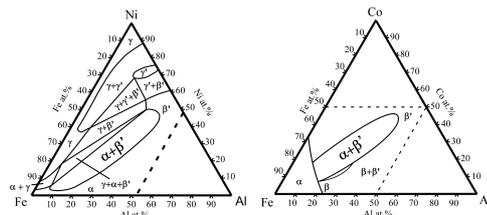


図 1 Fe-Al-Ni, Fe-Al-Co 状態図

(2) Fe-Al-X-Y(X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金単結晶の変形挙動ならびに L_{21} 析出物による強化機構の解明

光学式浮遊帯域用溶融法にて作製した Fe-Al-X-Y(X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金単結晶試料を用いて、変形挙動を静的・動的な組織観察により解明する。特に、 $\langle 001 \rangle$ 転位ならびに $\langle 110 \rangle$ 転位の運動に由来する特異な変形挙動について、解明する。

(3) 組成選択、熱処理、第三元素添加による Fe-Al-X-Y(X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金の高温強度の向上

(1), (2) で得られた知見をもとに、組成選択、熱処理、第三元素等により L_{21} 析出物のサイズ、分布、体積率、母相とのミスフィット

トを変化させることで転位運動を微視的視点で制御し、高温強度の更なる向上を目指す。

4. 研究成果

(1) Fe-Al-X-Y (X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金の相平衡とL₂₁相の析出挙動の調査

Fe-23Al-6Ni, Fe-18Al-18Co (at.%)を基本組成として、Alを最大3%TiまたはVに置換した合金を作製し、L₂₁相の出現する組成範囲を確認した(図2)。その結果、まずFe-Al-Ni系では、Ti量が2%以上となると100μm以上の粗大なL₂₁-Ni₂AlTi析出物と微細なB2析出物が同時に形成されていることが確認された。このとき、L₂₁析出物は、直方体形状を示し、晶癖面は{001}面である。母相とのミスフィットは、+0.6%とNiAl析出物の場合と比べ非常に大きい。さらに、L₂₁析出物のNiサイトにはFeが大量に置換するとともに、析出物内にはAPBも観察されたことから、その規則度は低いことが予想される。しかしながら、L₂₁-Ni₂AlTi析出物の溶解温度は864と極めて高く(Fe-23Al-6Ni合金におけるNiAl析出物のTcは670)、高温強度の向上が期待できる。一方、V添加した試料では、1%添加でもL₂₁析出物が観察される。さらに、析出物は極めて微細であるとともに、ミスフィットも極めて小さい(3%添加時で-0.11%)ことから、このことはSFHの発現に有利である。一方、3%V添加時のL₂₁析出物のTcは687であり、期待したほどの向上は認められなかった。

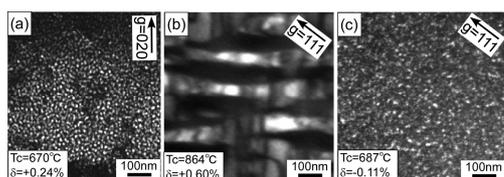


図2 Fe-Al-Ni系合金の微細組織
(a) 無添加、(b) 3%Ti添加、(c) 3%V添加

Fe-Al-Co系合金でも同様の解析を行った。その結果、Ti添加の場合、Fe-Al-Ni系合金の場合と同様に、2%以上の添加で粗大なL₂₁析出物と微細なB2析出物が観察された。このL₂₁析出物のミスフィットは+0.59%、Tcは1030である。Fe-Al-Co系合金におけるCoAl析出物のミスフィットは+0.25%、Tcは721であることから、ミスフィットの増大はSFHの発現に不利であるものの、Tcの向上にTi添加が有効であることが確認された。なお、Fe-Al-Co系合金の場合もL₂₁析出物中のCoサイトにFeが大量に置換していた。その原因は、L₂₁析出物内におけるFeとTiの相互作用が強いと考えられる。一方、Vを添加した場合、3%以上の添加でL₂₁析出物が出現する。この場合も、Ti添加に比べると、ミスフィットは非常に小さい(+0.1%)が、Tcは719と低くなる。

以上から、Fe-Al-Ni系およびFe-Al-Co系合金にTiを添加すると、粗大なL₂₁析出物が形成され、そのミスフィットは大きい、Tcが上昇するため高温強度の獲得に有利となる。一方、V添加は、ミスフィットが減少するためSFH発現には有利であるが、Tcがほとんど上昇しないため、高温強度の向上は期待できない。

(2) Fe-Al-X-Y(X=Ni, Co, Y=Ti, V)系合金単結晶の変形挙動ならびにL₂₁析出物による強化機構の解明

3%Tiまたは3%Vを添加することでL₂₁析出物を有するFe-Al-Ni系ならびにFe-Al-Co系合金の単結晶を作製し、その変形挙動を調査した。まず、Fe-Al-Ni系合金では、Ti添加により、特に600以上の高温強度が著しく向上した(図3)。その原因はL₂₁析出物のTcが高いため、高温まで変形の有効な障害となりうることを示唆された。ただし、Ti添加した試料のL₂₁析出物は粗大であることから、SFHは発現しておらず、転位が析出物を迂回することによる強化が生じていることがわかった。これに付随して、Ti添加した試料では、運動転位のバーガスベクトルは常に1/2<111>であり、<001>転位の運動は確認されなかった。一方、3%V添加した試料では、低いTcに由来して、無添加のそれとほぼ同程度の高温強度を示した。一方、例えば<149>方位では、2本対の1/2<111>転位、<011>方位では<001>転位がL₂₁析出物をせん断していたことから、無添加の場合と同様に、SFHによる著しい強化が生じていることが確認された。その原因は、V添加の場合のL₂₁析出物は微細で、かつミスフィットが小さいためである。このとき、<001>転位は、{010}-{hk0}-{110}を結ぶ晶帯上の面を頻繁に交差すべりしている様子が観察されたことから、NiAl単相の<001>転位の運動挙動に類似していることが確認された。さらに、<011>方位で変形した場合、温度の上昇に伴い、<001>転位の運動する面が{010}面から{hk0}面に遷移することが確認された。その原因は、NiAlと同様に{hk0}<001>すべり系の

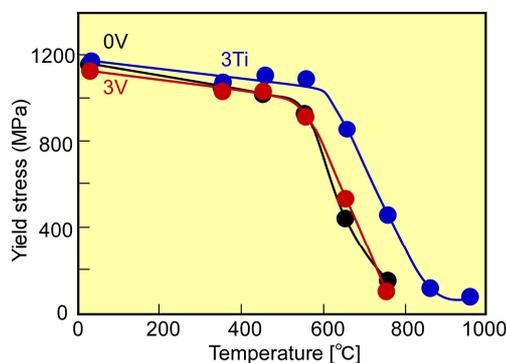


図3 Fe-Al-Ni系合金の降伏応力の温度依存性(<149>方位)

臨界分解せん断応力 (CRSS) が温度の上昇に伴い急激に減少するためである。一方、 $L2_1$ 単相で存在が確認されている $\langle 110 \rangle$ 転位は、同合金では全く観察されなかった。その原因は、 $\langle 110 \rangle$ 転位のパイエルス応力が極めて高いためと考えられる。

Fe-Al-Co 系合金についても同様の調査を行った。その結果、Ti 添加の場合、 $L2_1$ 析出物の T_c は極めて高いにもかかわらず、強度は大幅に減少した。その原因は、 $L2_1$ 析出物が極めて粗大であるため、SFH が生じないのももちろん、変形の有効な障害にはなりえないためと考えられる。さらに、ミスフィットが大きいと、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位は析出物を通過できないのももちろんのこと、 $\langle 001 \rangle$ 転位の運動は確認されない。一方、3%V を添加した試料では、無添加のそれと同程度の高温強度を示すとともに、SFH 特有の $\langle 011 \rangle$ 方位における $\langle 001 \rangle$ 転位の運動も観察された。さらに、 $\langle 011 \rangle$ 方位において、 $\langle 001 \rangle$ 転位の運動する面が $\{010\}$ 面から $\{hk0\}$ 面に変化する点は、Fe-Al-Ni 系合金の場合と同様である。

以上のように、Fe-Al-Ni 系合金に Ti を添加した場合に、高温強度が大幅に改善された。一方、V 添加では Fe-Al-Ni 系ならびに Fe-Al-Co 系合金ともに SFH の発現が確認されたが、 T_c が低いため、高温強度は無添加材のそれと同程度であった。

(3) 組成選択、熱処理、第三元素添加による Fe-Al-X-Y (X=Ni, Co, Y=Ti, V) 系合金の高温強度の向上

(1), (2) で得られた知見を元に、高温強度の更なる向上を図った。具体的には、まず Ti 添加した試料について、溶体化処理後に熱処理を施すことで、析出物を微細化し、SFH による高強度化を図った。その結果、Fe-Al-Ni 系合金の場合、期待通り 550 までの強度が大幅に向上した。この場合の転位組織を観察すると、bcc 母相の $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $L2_1$ 析出物をせん断していたことから、析出物の微細化により SFH による強化が生じていることがわかった。Fe-Al-Co 系合金についても同様で、 $L2_1$ 析出物を微細化すると、転位が析出物を通過することで、SFH による著しい強化が生じ、例えば室温では、1400 MPa を超える降伏応力が得られた。ただし、Ti 添加した Fe-Al-Ni 系および Fe-Al-Co 系合金ともに、析出物が微細となっても $\langle 001 \rangle$ 転位の運動は確認されなかった。このことから、 $\langle 001 \rangle$ 転位が運動するためには、bcc 母相と $L2_1$ 析出物とのミスフィットが小さい必要があることが示唆された。また、 $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $L2_1$ 析出物を通過して SFH が生じる場合、析出物の強化能を比較することが可能となる。具体的には、SFH が生じる場合、析出物の平均半径を r 、平均間隔を l とするとせん断応力の増加分は、 $r^{1.5}/l$ に比例し、その勾配が析出物の強化能に対応する。そこで、 $-r^{1.5}/l$ 曲線を作成し、析出物の強化能を比較した。その結果、

強化能が最も高いのは、B2 型 CoAl であることが確認された。したがって、析出物の強化能を重視するのであれば、Fe-Al-Co 系の方が望ましい。

次に、Ti と V の共添加することで、 T_c とミスフィットを制御し、高温強度の向上を図った。その一例として、Ti を 2.5%、V を 0.5% 同時に添加した合金を作製し、その微細組織と力学特性について調査を行った。その結果を図 4 に示す。共添加した試料の T_c は 756 °C、ミスフィットは +0.16% となり、高 T_c と低ミスフィットを両立することに成功した。さらに、その高温強度は、Ti 単独添加の場合よりもわずかに向上していたことから、Ti, V 共添加が高温強度の獲得に有効であることがわかった (図 5)。その原因について、ミスフィットが低下したことで $1/2\langle 111 \rangle$ 転位が $L2_1$ 析出物を通過し、SFH による強化が生じたものと考えられる。なお、Fe-Al-Co 系合金においても Ti, V 共添加を実施したところ、Fe-Al-Ni 系の場合以上に高温強度の向上が認められた。以上のように、Ti, V 共添加により $L2_1$ 析出物の諸性質を制御することが可能であり、ひいては Fe-Al-Ni あるいは Fe-Al-Co 系以上的高温強度の獲得が可能であることがわかった。

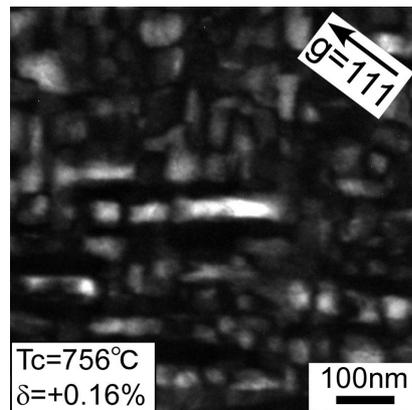


図 4 2.5Ti-0.5V 共添加材の組織

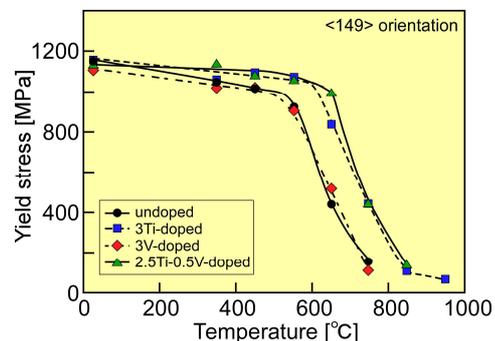


図 5 2.5Ti-0.5V 共添加材の降伏応力の温度依存性 (<149> 方位)

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

(1) H.Y. Yasuda, K. Soma and Y. Odawara, Deformation behavior of Fe-Al-Co single crystals containing CoAl precipitates, Materials Science Forum, 査読有, 783-786 (2014) 2869-2874. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.2869

(2) H.Y. Yasuda and R. Kobayashi: Deformation behavior of Fe-Al-Co-Ti single crystals containing Co₂AlTi Precipitates, Materials Science Forum, 査読有, 879 (2017) 2210-2215. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2210

[学会発表](計14件)

(1) 小田原慶明、安田弘行: CoAl 析出物を有する Fe-Al-Co 単結晶中の 1/2<111>転位と <001>転位の運動挙動、日本金属学会秋期大会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、平成 26 年 9 月 25 日

(2) 大谷浩史、安田弘行: Ni₂AlTi 析出物による Fe-Al-Ni-Ti 合金単結晶の変形挙動、日本金属学会秋期大会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、平成 26 年 9 月 25 日

(3) 安田弘行: 金属間化合物の析出物を利用した新規強化機構、材料の微細組織と機能性 第 133 委員会 224 回研究会、大阪府立大学 i サイトなんば(大阪府・大阪市)、平成 26 年 12 月 13 日(招待講演)

(4) H.Y. Yasuda and H. Otani: Deformation behavior of Fe-Al based single crystals containing Ni₂AlTi precipitates, MRS2014 fall meeting、米国・ボストン、平成 26 年 12 月 2 日

(5) 大谷浩史、趙研、安田弘行: Fe-Al-Ni-V 合金における Ni₂AlV 相の析出と力学特性、日本金属学会秋期大会、九州大学(福岡県・福岡市)、平成 27 年 9 月 16 日

(6) 小林良太、趙研、安田弘行: Co₂AlTi 析出物を有する Fe-Al-Co-Ti 単結晶の変形挙動、日本金属学会秋期大会、九州大学(福岡県・福岡市)、平成 27 年 9 月 16 日

(7) 安田弘行、趙研: 金属間化合物の析出物を利用した新規強化機構と転位のパーガースペクトル変換、日本金属学会春期大会、東京理科大学(東京都・葛飾区)、平成 28 年 3 月 25 日

(8) 安西祐規、趙研、安田弘行: Fe-Al-Co-V 耐熱合金の相安定性と力学特性、日本金属学会秋期大会、大阪大学(大阪府・豊中市)、平成 28 年 9 月 23 日

(9) 吉本隆、趙研、安田弘行: B2 型析出物を有する Fe-Al-Ni-Co 合金単結晶の変形挙動の解明、日本金属学会秋期大会、大阪大学(大阪府・豊中市)、平成 28 年 9 月 23 日

(10) 池田憲史、趙研、安田弘行: 合金設計

や組織制御による Fe-Al-Ni-Cr-Mo 耐熱合金の延性の向上、日本金属学会春期大会、首都大学東京(東京都・八王子市)、平成 29 年 3 月 17 日

(11) H.Y. Yasuda and R. Kobayashi: Deformation behavior of Fe-Al-Co-Ti single crystals containing Co₂AlTi precipitates, Thermec' 2016、オーストリア・グラーツ、平成 28 年 5 月 31 日(招待講演)

(12) H.Y. Yasuda, H. Yakage, Y. Shinohara and K. Cho: Deformation behavior of Fe-Al alloy single crystals containing Heusler precipitates, Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)、日本・京都国際会館、平成 28 年 8 月 2 日

(13) H.Y. Yasuda: Fe-based superalloys strengthened by B2-type precipitates, KIM-JIM Symposium、韓国・釜山、平成 28 年 10 月 27 日

(14) H.Y. Yasuda and H. Otani: Deformation behavior of Fe-Al based single crystals containing Ni₂AlV precipitates, MRS 2016 fall meeting、米国・ボストン、平成 28 年 11 月 30 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse3/mse3-homeJ.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 弘行 (YASUDA, Hiroyuki)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60294021

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()