

平成 22 年 5 月 14 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760461

研究課題名（和文） Ti 合金に匹敵する高比強度特性を有する Fe₃Al 基耐熱合金の開発研究課題名（英文） The development of Fe₃Al base heat resistant alloys with specific strength as high as Ti alloys研究代表者 小林 覚 (KOBAYASHI SATORU)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：60455847

研究成果の概要（和文）：本研究では Ti 合金や耐熱鋼に替わる高比強度 Fe₃Al 基耐熱合金の開発を目指し、結晶粒微細化による高靱性化、600°C までの高温強度と高温安定性について調べた。その結果、600°C 程度までの用途を想定した Fe₃Al 基耐熱合金の設計指針として、温間加工中に微細な κ-Fe₃AlC 炭化物を導入すると母相の結晶粒が細分化され、低温側での強化に有効なこと、及び、本合金への少量の Mo の添加は 600 °C までの降伏強度と温間加工組織の安定性を向上するのに有効であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：The study is aimed at developing heat resistant Fe₃Al base alloys with high specific strength to replace commercial Ti alloys and heat resistant steels. The objective of this study was two-fold. First, to study the strengthening mechanism of thermomechanically processed Fe₃Al alloys. Second, to investigate high temperature strength and microstructural stability of thermomechanically processed Fe₃Al alloys. The main results are:

- (1) The introduction of relatively fine κ-Fe₃AlC carbide particles into the matrix during warm rolling promotes the subdivision of matrix grains and is thus effective for strengthening the alloys at relatively low temperatures.
- (2) The addition of a small amount of Mo into the alloys is beneficial to enhance 0.2% proof stress below 600°C and the microstructural stability at high temperatures.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2008 年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 2009 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強度・靱性・破壊・疲労・クリープ・応力腐食割れ・超塑性・磨耗

1. 研究開始当初の背景

Fe₃Al 基合金は高温における優れた耐酸化

性、耐硫化性ならびに軽量性(従来の耐熱鋼に比べて約 15%軽量)、低素材費を有するため、

新たな耐熱材料として期待される材料である。金属間化合物ならではの室温脆性の改善や高温強度の向上に関する研究が 1990 年代に盛んになされ、フェライト系、オーステナイト系ステンレス鋼や Ni 基超合金等の幅広い材料との代替を目指した研究開発が行われたが、実用化には至らなかった。

申請者は現在までに本合金鑄造バルク材の温間加工・熱処理プロセスによる結晶粒微細化法を見出し、室温から 600°C までの中温度域において Ti 合金と同等の引張高比強度を発現させた（室温から 400°C において約 150MPa g⁻¹ mm³）。Ti 合金は軽量性、耐久性に優れているため、省資源、省エネルギー・低 CO₂ 化の観点から、航空機、発電産業などの分野において必要な材料であるが、その素材費は高くかつ近年希少性が増している。従って、希少性の低い Fe と Al を主原料とする Fe₃Al 基合金において既存の Ti 合金と同等以上の比強度特性が得られれば、本合金は魅力的な高比強度材料と成り得る。

2. 研究の目的

本研究は、蒸気タービン用低圧ブレード等の高温回転体に使用される Ti 合金や耐熱鋼に替わる高比強度 Fe₃Al 基耐熱合金の開発の一環として行うものである。申請者はこれまでに Fe₃Al に κ-Fe₃AlC 相を導入して温間加工・熱処理を行うと結晶粒が微細化され、Ti 合金と同等の引張高比強度を発現できることを見出した。本研究では、(1) 加工・熱処理による高靱性化のメカニズム及び(2) 600°C までの高温強度と高温安定性を調べ、高比強度 Fe₃Al 基耐熱合金の設計指針を確立する。

3. 研究の方法

(1)では、κ-Fe₃AlC 粒子サイズを変えた Fe-27Al- 1.2C-1Cr 合金に対して温間圧延／焼鈍処理を行った。加工熱処理材の組織は SEM 及び EBSD を用いて観察した。また、加工熱処理材を室温真空雰囲気において引張試験した。

(2)では、(1)で用いた合金および Mo を少量添加した合金に対して温間圧延／焼鈍処理を行った。加工熱処理材の組織は SEM 及び TEM を用いて観察した。また、加工熱処理材を 600°C 真空雰囲気において引張試験した。

4. 研究成果

(1) 加工・熱処理による高靱性化メカニズム

種々のサイズに調整したκ粒子を有する同一組成の Fe₃Al 合金に対して、全く同じ温間加工／焼鈍処理を行い、母相の加工組織を調べた。図 1 に、650 °C において 87.5%（相当歪 2.1）まで温間加工と中間焼鈍を繰り返した後に、600 °C において 1h 焼鈍処理を施した Fe₃Al 基合金の組織を示す。試料(a)は析出

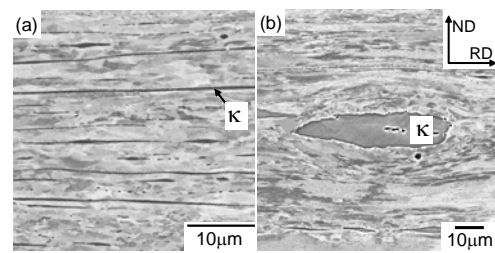


図 1 異なるκ粒子サイズを有する Fe₃Al 基合金の温間加工／焼鈍処理後の反射電子組成像。κ粒子サイズは温間加工前の熱処理により調整した。熱処理条件は：(a) 1200°C/15min → 水冷、(b) 1200°C/15min → 炉冷。

物が比較的微細で密に分散している場合、試料(b)は粗大かつ低密度に分散している場合の例である。いずれの試料においても、棒状あるいは塊状のκ析出物が圧延方向(RD)に配列している。粒子の圧延面法線方向(ND)の平均間隔は前者では約 4 μm、後者では約 54 μm であった。析出物周辺の母相の加工組織は図 1 の反射電子組成像の方位コントラストからも認識できるが、EBSD パターンの測定と解析により、定量的に評価できる。

図 2 に、図 1 の領域の一部に対して行った EBSD 測定により得られたバウンダリーマップを示す。この図では、母相の方位差 θ が 15°以上の高角粒界は黒線、1°<θ<15°の低角粒界は白線、また、κ析出物は黒の領域として示されている。いずれの試料においても、析出物近傍に高角粒界と低角粒界が存在する加工組織を示す。しかし、それらの形態と分布は析出物サイズ(間隔)に大きく依存する。すなわち、析出物が微細な試料(a)においては、比較的等軸の約 1 μm サイズの微細なサブグレインと、その低角粒界の一部を置換するように形成された高角粒界から成る組織を呈する。高角粒界の長さは数 μm から数 10 μm までと様々だが、圧延方向に約 6.8 μm の平均間隔で認められる。一方、析出物が粗大な場合には(b)、サブグレインは圧延方向に伸びた形態を取り、かつ、低角粒界の平均間隔 (2.1 μm)と高角粒界の間隔(約 42 μm)は試料(a)の場合に比べて明らかに広い。

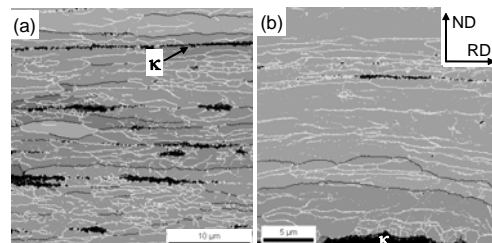


図 2 の組織に対して行った EBSD 測定により得られたバウンダリーマップ（黒線：高角粒界 15°<θ, 白線：低角粒界 1°<θ<15°）

図3に κ 粒子サイズの異なるFe₃Al合金の温間加工/焼鈍処理材の室温真空雰囲気における0.2%耐力及び全体伸びを κ 粒子間隔で整理して示す。比較材の粒子フリー材の結果もあわせて示す。耐力は比較材において約510 MPaであり、過去に報告されたFe₃Al単相合金の温間加工材の耐力とほぼ同じ値を示す。 κ 粒子を含む場合の耐力は比較材に比べて100~200 MPa高く、粒子間隔の低下に伴い約610 MPaから700 MPaへと増加する。また、延性は κ 粒子を導入しても損なわれず、 κ 粒子間隔の低下に伴い若干増加する。

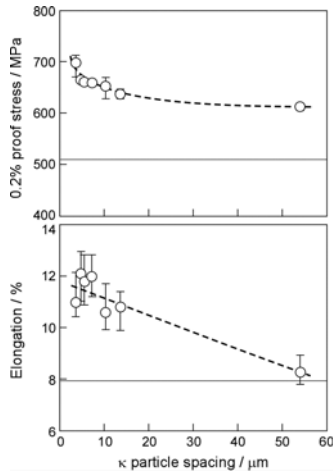


図3 Fe₃Al 基合金の温間加工/焼鈍処理材の室温真空雰囲気における0.2%耐力と延性

κ 粒子の導入とその間隔の低下による耐力の増加($\Delta\sigma_{\kappa}$)の原因として、 κ 粒子による析出強化と温間加工/焼鈍中に母相に導入された加工組織による強化が考えられる。まず、 κ 粒子による析出強化量をオロワン機構により計算した。オロワン応力($\Delta\sigma_0$)は次式で示される。

$$\Delta\sigma_0 = 2.4Gb/\lambda \quad (1)$$

ここでGは剛性率、bはバーガースベクトル、 λ は粒子間隔である。オロワン応力を $G = 70\text{GPa}$ 、 $b = 0.25\text{ nm}$ 、及び λ の実験値を用いて計算した結果を実験値と比較すると(図4)、オロワン応力は実験値に比べて一桁以上低く、最も微細な κ 間隔の試料においても14 MPaにしかすぎないことが分かる。そのため、認められた強度増加におけるオロワン応力の寄与は低いと考えられる。

次に温間加工/焼鈍中に導入された粒界による母相の強化分をHansenらによって提唱されたモデルを用いて計算した。そのモデルは、低角粒界による寄与($\Delta\sigma_{\text{LAB}}$)と高角粒界による寄与($\Delta\sigma_{\text{HAB}}$)をそれぞれ転位強化とホールペッチ型の強化機構によって説明する

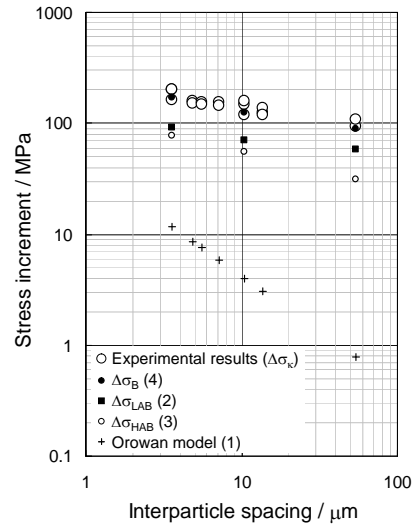


図4 κ 粒子の導入により生じた耐力の増加量と種々の機構(転位強化、粒界強化及びオロワン応力)による強化量(計算値)の比較

もので、それぞれの寄与とそれらの和($\Delta\sigma_{\text{B}}$)は以下の式で表される。

$$\Delta\sigma_{\text{LAB}} = \alpha Gb\rho^{0.5}, \rho = 3\theta/Lb \quad (2)$$

$$\Delta\sigma_{\text{HAB}} = kD^{-0.5} \quad (3)$$

$$\Delta\sigma_{\text{B}} = \Delta\sigma_{\text{LAB}} + \Delta\sigma_{\text{HAB}} \quad (4)$$

ここで、Lは低角粒界の間隔、 α は0.15~0.3程度の定数、 ρ は転位密度、 θ は低角粒界の方位差、kはホールペッチ係数及びDは高角粒界の間隔である。 $\Delta\sigma_{\text{B}}$ を $\alpha = 0.2$ 、 $k = 200\text{ MPa}\mu\text{m}^{0.5}$ 及びEBSD測定から実測したLと θ を用いて計算した結果を実験値と比較して図4に示すと、計算された応力は100~200 MPa程度となり、実験結果と良く一致する。従って、本研究で認められた高強度化の主要因は、 κ 相の存在により母相中に導入された加工組織にあると考えられる。また、図4には $\Delta\sigma_{\text{LAB}}$ と $\Delta\sigma_{\text{HAB}}$ も併せて示しているが、高角粒界の寄与と共に低角粒界の寄与も大きいことが分る。

本研究で認められた延性向上の理由については明らかではないが、析出物を利用して加工組織中に高密度の高角粒界と低角粒界を導入する加工・熱処理法が本合金の強度/延性バランスを向上させることが明らかになった。

(2) 600°Cまでの高温強度と高温安定性

温間加工により形成された加工組織は室温における強度/延性バランスを向上させるが、高密度の界面を含むため高温においては不安定であると考えられる。本合金の使用温度をできるだけ高温側に拡張させるには加工組織の安定性を向上させる必要がある。

加工組織の安定化に有効な方法は、加工中あるいは加工後に微細な析出粒子を分散してサブグレインの成長をピンニングさせて回復を遅滞させる方法である。実際に κ 粒子を含む Fe_3Al 基合金の温間加工組織に微細な M_2C (M: Mo, Cr, Fe)炭化物粒子を分散させた例を図5に示す。約50 nm程度の球状の微細な M_2C 析出物粒子が500 nm程度の平均間隔で存在する。このような微細粒子は実際にサブグレインの成長を抑制し、再結晶温度を向上させる。図6にMo添加量を3水準に変化させた Fe_3Al 基合金の再結晶率と焼鈍温度の関係を示す。0.3Mo合金では微細粒子は析出しないが、0.6Mo以上の合金では加工組織に M_2C 粒子が存在する。再結晶温度(再結晶率が50%になる温度)はMo添加量の増加に伴い上昇する。0.3Mo合金では約730°Cであるのに対し、0.9Mo合金では約810°Cであり、再結晶温度が80°Cも向上する。

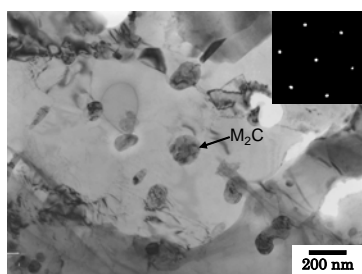


図5 微細な M_2C 粒子を含む加工組織を撮影したTEM明視野像と制限視野回折像。回折像は母相から得られたものである(電子線入射方向=111)。

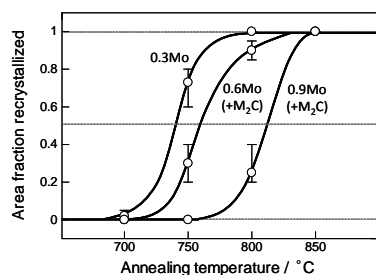


図6 温間加工材の再結晶温度に及ぼすMo濃度の効果

微細な M_2C 粒子は加工組織を安定化させるだけでなく、高温強度の向上にも寄与する。図7に600°Cにおける0.2%耐力のMo濃度依存性を示す。0.2%耐力はMo添加量の増加に伴い110MPa向上する。Moは約0.3%まで固溶するため、0.3Moまでの耐力の向上は固溶強化である。0.9Mo合金で観察された M_2C 粒子の平均間隔から計算したオロワン応力は84 MPaであり、実際の強化量(62 MPa)と

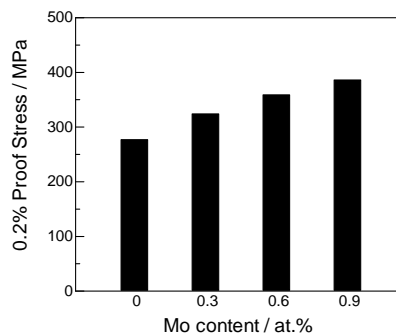


図7 温間加工/焼鈍処理材の600°Cにおける耐力のMo濃度依存性

ほぼ一致する。この合金における微細な析出物粒子は室温延性を阻害することも危惧されたが、むしろ改善することが確認された。その詳細については本報では述べないが、微細 M_2C 粒子の導入が本合金の高強度化に有効であることが明らかになった。

図8に微細な加工組織を M_2C 粒子で安定化した Fe_3Al 基合金($\alpha+\kappa+\text{M}_2\text{C}$)の室温から600°Cまでの耐力を既存の耐熱鋼と過去に米国で開発された Fe_3Al 基合金(FAS, FAL, FA-129)と比較して示す。過去に開発された Fe_3Al 基合金は単相合金であり、本稿で説明した温間加工/焼鈍処理に類似した処理がなされている。それらの耐力はオーステナイト系耐熱鋼よりは高いもののマルテンサイト系耐熱鋼には遠く及ばない。しかし、申請者が考案した組織制御を施すと、本合金の600°Cまでの強度は格段に向上し、マルテンサイト系耐熱鋼に匹敵するレベルになる。

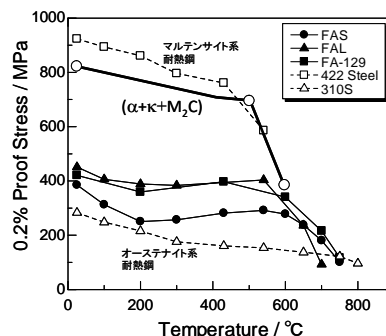


図8 微細な加工組織を M_2C 粒子で安定化した Fe_3Al 基合金($\alpha+\kappa+\text{M}_2\text{C}$)と既存の耐熱鋼及び Fe_3Al 合金(FAS, FAL, FA-129)の高温強度の比較

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- (1) Kobayashi S, Makihara R, Takasugi T: Microstructure and High Temperature Strength in Fe_3Al Base Alloys Containing Fine Carbide Particles. Proceedings of

Materials Research Society Symposium, Materials Research Society to be published in 2010 (印刷中)。(査読有)

- (2) Kobayashi S, Takei A, Takasugi T: Grain Refinement for Strengthening in Fe₃Al-based Alloys through Thermomechanical Processing. Proc of Materials Research Society Symposium, Materials Research Society, Vol.1128, pp.53-58 (2009). (査読有)
- (3) Takei A, Kobayashi S, Takasugi T: The Effect of Annealing Temperature on Tensile Properties in a Fine-Grained Fe₃Al-Based Alloy Containing κ-Fe₃AlC Carbide Particles, In. Palm M et al, editor. Proc of Materials Research Society Symposium, Materials Research Society, Vol.1128, pp. 191-196 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

- (1) Kobayashi S, Takei A, Takasugi T: Effects of Microstructure and Texture on Room Temperature Tensile Properties of Fe₃Al Base Alloys Containing κ-Fe₃AlC precipitates. 15th International Conference on the Strength of Materials平成 21 年 8 月 20 日 (ドイツ)
- (2) Kobayashi S, Takei A, Takasugi T: Effect of κ-Fe₃AlC Precipitate Size on the Room Temperature Tensile Properties of a Thermo-mechanically Treated Fe₃Al Base Alloy. 5th Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloys FEAL 2009 平成 21 年 9 月 23 日 (チェコ)
- (3) Kobayashi S, Takei A, Takasugi T: Grain Refinement for Strengthening in Fe₃Al-based Alloys through Thermo-mechanical Processing. Materials Research Society Fall Meeting 2008 平成 20 年 12 月 1 日 (アメリカ)
- (4) Takei A, Kobayashi S, Takasugi T: The Effects of Annealing Temperature on Tensile Properties in a Fine-grained Fe₃Al-based Alloy Containing κ-Fe₃AlC Carbide Particles. Materials Research Society Fall Meeting 2008 平成 20 年 12 月 1 日 (アメリカ)

[図書] (計 1 件)

- (1) 小林覚、高杉隆幸：加工・熱処理による Fe₃Al 基合金の高強度化－炭化物析出粒子による加工組織の微細化と安定化－。金属 アグネ技術センター 2010 年 7 月号掲載予定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 覚 (KOBAYASHI SATORU)
東北大学・金属材料研究所・助教