

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656453

研究課題名（和文） 同一規則構造をベースとする二相分離にともなう組織化過程の解明と制御

研究課題名（英文） Understanding for controlling microstructure formation related to two-phase separation based on the same frame of ordered structures

研究代表者

木村 好里 (Kimura Yoshisato)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：90262295

研究成果の概要（和文）： 廃熱を電気エネルギーに直接変換できる熱電材料として、あるいはジェットエンジンのタービンなどに用いる耐熱合金の強化相として、規則構造を有する金属間化合物が利用されている。同一規則構造をベースにしながら似て非なる類似の規則構造の2相に分離する金属間化合物2組に着目した。ハーフホイスラー型TiNiSn熱電材料において相分離で形成する相界面と組織を解析し、Cを規則固溶したNi₃Alにおいて規則構造の類似と相違が塑性変形挙動と強度に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Intermetallic compounds which have ordered crystal structures are used for applications such as strengthening phases of heat resistant alloys for jet engines and gas turbines, and thermoelectric materials which can directly convert the waste heat into electrical power. We focused on two pairs of intermetallic compounds which have falsely similar ordered structures and are separated as two different phases. Morphology of microstructure of Half-Heusler type TiNiSn, an excellent thermoelectric material, was analyzed especially focusing on interfaces formed by phase separation between Half-Heusler and Heusler phase. Effects of resemblance and difference in ordered structures between L1₂ and E2₁ types on mechanical properties were examined for Ni₃Al with solute carbon atoms.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：結晶・組織制御

1. 研究開始当初の背景

産業活動や一般生活などの廃熱あるいは再生可能エネルギーとしての太陽熱を直接変換して発電するための熱電材料、ジェットエンジンや発電用のタービン材料など高温構造用材料として思量される超耐熱合金において、様々な金属間化合物をベースとする材料開発が進められている。機能性材料である熱電材料と構造用材料である超耐熱合金、

どちらの場合も金属間化合物の規則構造が機能特性の鍵を握っていることで共通している。格子欠陥制御により規則構造そのものを制御すること、第2相と複合化させて相界面と組織を制御することが性能向上に効果的であると考えた。とくに同一の規則構造をベースとして似て非なる類似の金属間化合物の組み合わせを利用することで、例えば、相分離傾向が強い系ではナノ粒子を均一に

析出させる相界面制御が期待できる。また、優れた機械的性質を示す規則構造に侵入型元素を規則固溶することで塑性変形挙動を顕著に変えることが期待できる。

熱電材料として着目したTiNiSnのハーフホイスラー型規則構造はホイスラー型TiNi₂Snと同一の規則構造をベースとしており(図1)、ホイスラー型のNiサイトの半分の空孔に置き換えられている。そのため空孔とNiがランダムな高温の状態から温度低下に伴って空孔が規則化すると考えることができる。このように相平衡において密接な関係にあることから、ハーフホイスラー単相に近い組成であってもホイスラー相がナノ粒子として析出しやすい。

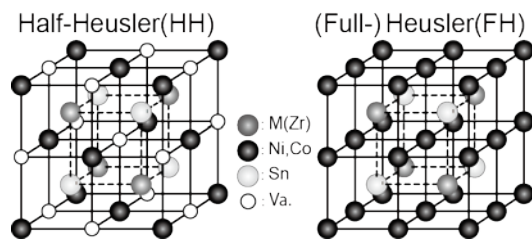


図1 ハーフホイスラー型 (HH) およびホイスラー型 (FH) の規則構造

耐熱合金として着目したL₁₂型Ni₃Alは侵入型の八面体隙間に炭素原子Cを固溶するとき、単位包の体心位置にのみ規則配置したE₂₁型となる(図2)。C固溶に伴う格子ひずみが等方的になることで弾性エネルギーを最小に抑制できるからである。L₁₂型の塑性変形は最密面(111)における転位のすべりであるため、強度と延性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

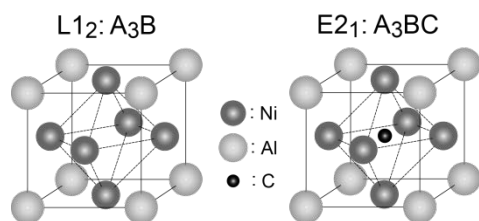


図2 L₁₂型およびE₂₁型の規則構造

2. 研究の目的

同一の規則結晶構造をベースとしながら空孔サイトあるいは侵入型元素の有無という違いで異なる相として区別される金属間化合物の組み合わせとして、ホイスラーとハーフホイスラー、L₁₂とE₂₁の二組に注目し、規則構造の類似と相違および相分離による相界面制御という観点から、劇的な物性の変化や新機能の発現に挑戦することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) ハーフホイスラー (HH) 相にホイスラー

(FH) 相を析出させる系では、ガスアトマイズ法により作製した微細なTiNi化合物粉末とSn素粉末を用いて、固相液相反応を応用した加圧焼結を行って試料を作製した。均質化熱処理を施した試料に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM)、高分解能および走査型の透過型電子顕微鏡 (HR-TEM および STEM) による組織観察と構造解析を行った。相同定には、STEM 搭載のエネルギー分散型分光 (EDS) による化学分析および X 線回折 (XRD) も併用した。

(2) L₁₂ 型 Ni₃Al に C を固溶させて E₂₁ 型 Ni₃AlC_{1-x} (x: C の欠損) とする系では、光学式浮遊帯域熔融法を用いた一方向凝固法 (OFZ-DS) により単結晶を作製した。Ni₃Al の化学量論組成となるように Ni:Al の組成比をできる限り 3:1 に固定して、C 濃度を 2.1 ~ 5.2 at% の範囲として 7 種類の単結晶を準備した。単結晶合金の定量化学分析には電子線プローブ微小領域アナライザ (EPMA) を用いた。室温および 1073 K における機械的性質を調べるため、初期ひずみ速度 $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で圧縮試験を行い、ひずみ速度急変試験を初期ひずみ速度を 10 倍あるいは 1/10 にすることで実施した。圧縮荷重軸としてシュミット因子の値から {111} と {001} すべりの両方が働く <-123> 方位近傍、{111} すべりだけ働く <001> 方位近傍を選び、X 線ラウエ法を用いて決定した。

4. 研究成果

(1) ハーフホイスラー型 TiNiSn におけるホイスラー型 TiNi₂Sn ナノ粒子の析出

3.(1) に記載の方法で作製した試料は、ハーフホイスラー TiNiSn (HH) のほぼ単相組織であるが、第 2 相としてホイスラー TiNi₂Sn (FH) が共存することが XRD のプロファイルと組織観察から分かった。直径が数 μm のディスク状に FH 相が HH 母相に析出している不均一な組織領域が SEM により観察される。HH 母相の部分を TEM により詳細に観察した明視野像を図 3 に示す。(a) の領域 A では HH 母相に nm サイズの極微細な FH 粒子が高密度に析出している。この領域を拡大した (b) では粒子の形態が球もしくは楕円体である

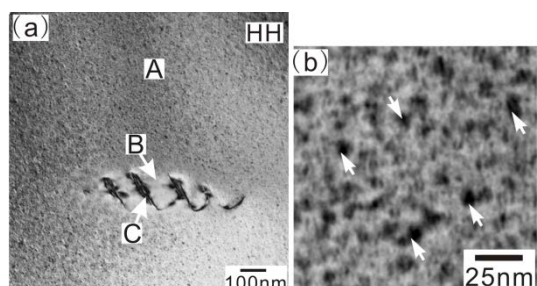


図3 (a)TEMにより観察したTiNiSn合金の明視野像、(b)領域Aの拡大。

(図中の矢印)。Cは100nm程度の直径のディスク状FH粒子であり、隣接している領域Bは無析出帯(PFZ)となっている。弾性応力場からの拘束が大きい析出初期ではFH粒子は球状に近い形をしているが、成長に伴ってディスク状に徐々に変化すると考えられる。HHとFHの相分離傾向に基づき、高密度にFHが析出すると考えられる。

図4にHR-TEMを用いて観察したHH母相に析出したFHナノ粒子(図中ではNi-rich particlesと表記)を示す。電子線の入射方向は[10-1]であり、ハーフホイスラーの(111)と(-11-1)面がedge-onになっている。図4(a)中の上部に示す四角で囲まれた領域を逆高速フーリエ変換した格子像を(b)に示している。HHとFHの格子ミスフィットは小さく、FHナノ粒子はHH母相に整合に析出する。

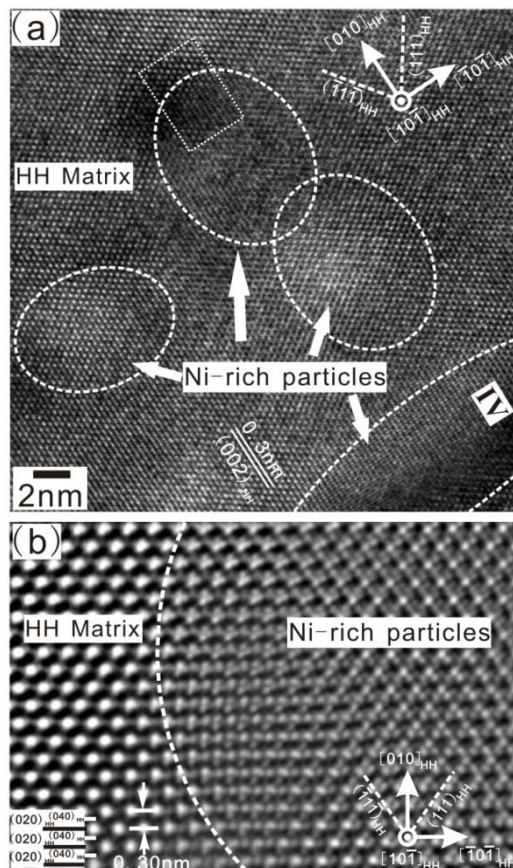


図4 ハーフホイスラー母相に析出したNi-rich ナノ粒子(ホイスラー相)の(a)HR-TEM格子像および(b)IFFTで求めた格子像。

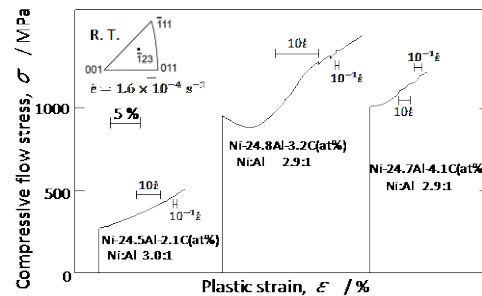
(2) Cを規則固溶したNi₃Alの塑性変形挙動

室温において圧縮試験を行ったNi₃Al_{1-x}単結晶の化学組成(Ni:Alの組成比を含む)と圧縮荷重軸方位を表1にまとめて掲載する。いずれの単結晶もNi:Al比は化学量論に近い組成を有しているが、Ni-rich組成においてCの固溶量が増える傾向にあるため、4.6および5.2 at% Cの高C濃度単結晶はNi:Al組成比

が若干Ni-richである。図5に圧縮試験で得られた典型的な応力-ひずみ曲線を圧縮荷重軸方位ごとのシュミット因子、R値、N値と合わせて示す。<-123>および<001>の両方位において、C濃度の増加に伴って固溶強化により降伏応力が增大する。興味深いことに3.2および3.6 at% Cの単結晶においてのみ、降伏直後にやや応力が低下してから加工硬化する、いわゆるGilman-Johnston型と同様の明瞭な降伏が観察される。

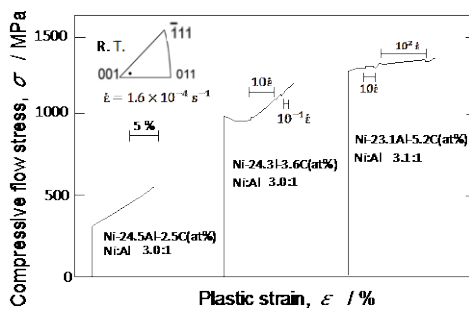
表1 Ni₃Al_{1-x}単結晶の化学組成

Alloys	Compressive axis	Chemical composition (at.%)			
		Ni	Al	C	Ni:Al
2.1C	[-123]	73.4	24.5	2.1	3.0:1
2.5C	[001]	73.0	24.5	2.5	3.0:1
3.2C	[-123]	72.0	24.8	3.2	2.9:1
3.6C	[001]	72.1	24.3	3.6	3.0:1
4.1C	[-123]	71.2	24.7	4.1	2.9:1
4.6C	[-123][001]	71.9	23.5	4.6	3.1:1
5.2C	[001]	71.7	23.1	5.2	3.1:1



Ni ₃ Al _{1-x} alloys	Orientation	So	Sc	Sr	N	R
	[-1, 1, 812, 3, 467]	0.479	0.423	0.351	0.734	0.883

So = Schmid factor for (111)[-101] slip
Sc = Schmid factor for (001)[1-10] slip
Sr = Schmid factor for (010)[-110] slip
R = Sc / So, N = Sr / So



Ni ₃ Al _{1-x} alloys	Orientation	So	Sc	Sr	N	R
	[0, 018, 0, 070, 1]	0.435	0.062	0.050	0.115	0.143

So = Schmid factor for (111)[-101] slip
Sc = Schmid factor for (001)[1-10] slip
Sr = Schmid factor for (010)[-110] slip
R = Sc / So, N = Sr / So

図5 Ni₃Al_{1-x}単結晶の圧縮試験により得られた応力-ひずみ曲線；(a)<-123>方位近傍、(b)<001>方位近傍。

降伏応力から換算した(111)[-101]すべり系への臨界分解せん断応力 (CRSS) のC濃度依存性を図 6 に示す。白丸○はNi₃Al単結晶のCRSSである。Cの固溶濃度の増加に伴ってNi₃Al~Ni₃AlC_{1-x}の降伏応力は上昇するが、約 3 at%付近においてCRSSの値がC濃度に対して不連続かつ急激に増大するギャップが存在することを見いだした。ひずみ速度急変試験を室温と高温で行い、図 7 に示すように転位のすべり運動に対する活性化体積を算出したところ、やはり約 3 at%Cにおいて急激に大きくなることが分かった。固溶C濃度がゼロのL1₂型Ni₃Alから約 3 at%未満のCを固溶したE2₁-Ni₃AlC_{1-x}では、(111)すべり面上を運動する 1 本の転位の弾性応力場は単独のC原子の弾性応力場からのみ影響を及ぼされるが、約 3 at%以上では複数のC原子の弾性応力場が重なり、これらと転位が相互作用するために塑性変形抵抗が急激に増大することが原因として示唆される。

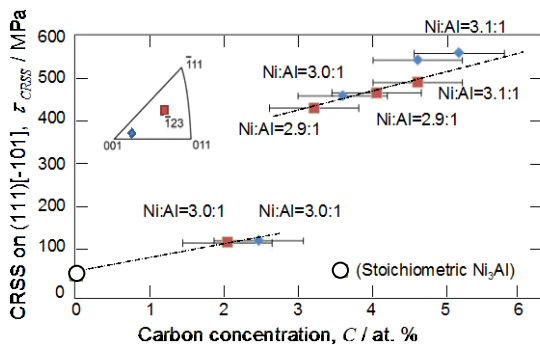


図 6 (111)[-101]すべり系への臨界分解せん断応力 (CRSS) の C 濃度依存性

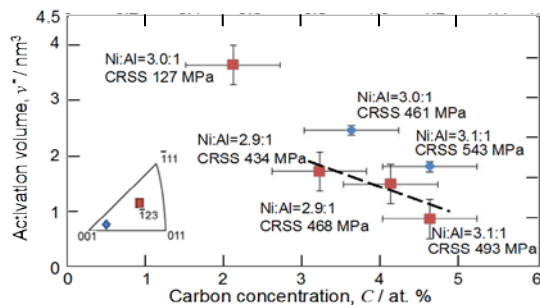


図 7 活性化体積の C 濃度依存性

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 Yoshisato Kimura, Masato Kawakita, Hiroyasu Yuyama and Yaw-Wang Chai, Effect of Interstitial Carbon Atoms on Phase Stability and Mechanical Properties of E2₁ (L1₂) Ni₃AlC_{1-x} Single Crystals, MRS Symp. Proc., 査読有, Mater. Res. Soc., Pittsburgh PA, (2013), in press.
- ② Yaw Wang Chai and Yoshisato Kimura, Nanosized precipitates in half-Heusler TiNiSn alloy, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 100, No.3, 2012, pp.033114-1-3.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Yoshisato Kimura, Masato Kawakita, Hiroyasu Yuyama and Yaw-Wang Chai, Effect of Interstitial Carbon Atoms on Phase Stability and Mechanical Properties of E2₁ (L1₂) Ni₃AlC_{1-x} Single Crystals, 2012 MRS Fall Meeting, Materials Research Society, 2012年11月27日, Boston MA, (USA).
- ② 川北将人、木村好里、Chai Yaw Wang、三島良直、E2₁型金属間化合物Ni₃AlC_{1-x}単結晶の機械的性質、日本金属学会、2012年3月30日、横浜国立大学(神奈川県).
- ③ 木村好里、加藤菜緒子、Chai Yaw Wang、三島良直、Half-HeuslerとHeuslerの相分離にともなう組織形成と熱電材料設計、日本金属学会、2011年11月9日、沖縄コンベンションセンター・カルチャーリゾートフェストーネ(沖縄県).

[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]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 好里 (Kimura Yoshisato)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：90262295