

# 金属間化合物を利用した高温構造材料の状態図に基づいた組織設計指導原理と結晶粒界の役割\*

竹山 雅夫\*\*

## 1. はじめに

材料の中で著者が「神様からの贈り物」と考えている素材が2つある。一つは「鉄」であり、もう一つは「Ni<sub>3</sub>Al」である。鉄は地球上に酸化鉄として豊富に存在し、鉄としての利用が終ればまた酸化鉄に戻る究極のエコ材料である。また、人類が鉄を手に入れてから現在に至るまでこれほど文明・文化の発展に深く関わっている材料は他にはない。特に産業革命以降、エネルギー、経済、社会インフラなど社会基盤の構築や科学と技術の発展に貢献している素材は唯一鉄のみといっても過言ではない。鉄がこれほど素材としての優位性を示すのは $\alpha$ -Fe/ $\gamma$ -Fe変態にある。ほんの少し熱処理を工夫すれば変幻自在に組織が変わり、様々な特性を発現させることができる。その道標が状態図であり、恒温変態(TTT, time-temperature-transformation)線図、連続冷却変態(CCT, continuous cooling transformation)線図である。世の中に非常に多くの鉄鋼材料が存在するのは、学問として材料設計の基礎となる状態図と相変態を深化させてきた先人達のお陰である。ここでいう「設計」とは材料の組織設計であり、したがって、優れた材料を開発するためには、まず平衡論に基づいた信頼性ある状態図の構築と理解が必要であり、次に速度論に基づいた相変態機構の理解とそれを利用する組織制御の知恵が必要となる。相変態を利用した組織制御という観点ではTiもそうである。本稿で述べるTiAl基合金もbcc/hcp変態を利用した組織制御により特性発現が可能な素材である。

さて、もう一つのNi<sub>3</sub>Alは金属間化合物の代表として象徴的に挙げたものであり、本稿で取り扱うものではない。敢えて言うならば、耐熱材料の王様であるNi基超合金は、ほとんどがこの「贈り物」を強化相として開発されており、いつまでもこれだけに頼っていると発想が陳腐化し頭打ちになろう。そろそろ別な金属間化合物を利用する新たな発想がでてきて良いのではないかと考えている。

著者はこれまで、鉄でどこまで高温化が図れるか<sup>(1)</sup>、という視点と、TiAlを中心とした金属間化合物の相変態と組織制御<sup>(2)(3)</sup>、という観点から、高温材料の組織設計と高強度化に関する研究に携わってきた。何れも金属間化合物相が深く関与している。本稿では、安心安全な社会インフラとして更なる高温化高強度化が期待され、今後も重要な材料であり続けるジェットエンジン部材としてのTiAl基合金および発電部材としてのオーステナイト系耐熱鋼を例に、今後計算材料科学の発展の基礎となり、かつ、日本発世界初の材料開発に資する組織設計指導原理について概説する。また、高温材料の高強度化にとって避けては通れない結晶粒界デザインとその役割について述べる。

## 2. 設計哲学と原理

高温材料の宿命は、使用中に時々刻々と組織が平衡状態に向かって変化することにある。このことは、すなわち、その合金の機械的性質(主にクリープ強度)が徐々に劣化する方向に進むことを意味する。したがって、高温材料の高強度化を計る組織設計の原則は、使用温度よりも可能な限り高温で組

\* 2021年3月17日、オンラインにおける日本金属学会第168回春期講演大会にて講演。

\*\* 東京工業大学物質理工学院材料系；教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1, S8-8)

Phase Diagram-based Microstructure Design Principle of High-temperature Structural Intermetallic/Metallic Materials and the Role of Grain Boundaries in Strengthening; Masao Takeyama (Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: *microstructure design, phase stability, free energy, lattice stability ratio, three-phase coexisting region, titanium aluminide, austenitic Laves steels, grain-boundary precipitation strengthening, grain-boundary area fraction, creep, grain size dependence on minimum creep rate*  
2021年1月28日受理[doi:10.2320/materia.60.281]

織を作り込み、使用温度での組織変化を抑制することにある。その組織設計の基礎となるのは状態図であることは言うまでもない。状態図とは、ある温度、ある組成において、その合金がどのような相から構成されるかを教えてくれるものであると、我々は教わる。しかし、状態図は、ある組成の合金の相変態経路も教えてくれる。したがって、状態図は、その見方、読み方、使い方のみならず作り方も知っておくと、相の存在情報のみならず、相変態およびそれを利用した組織制御の方法までも提供してくれる有用なツールとなる。

ではその状態図をどう作るか。高温材料の大半は多くの元素が添加された多元系であるが、その基本は主構成元素からなる3元系状態図にある。特に重要な点は、その3元系において互いに平衡する3相共存領域の特定であり、さらに重要な点は、その領域の温度に伴う変化である。この情報が正確でなければ組織設計はできない。既に状態図が存在し、それが信頼するに十分であれば、それを使えば良い。しかし、大半は信頼性に欠けるものが多く、存在すらしていないものも多々ある。著者も、報告されている状態図を信頼してこれまで何度も痛い目にあった。最近、計算材料科学が重要視されているが、計算だけでは信頼性ある状態図を得ることはできない。必ず実験による検証が必要である。図1に合金設計の基礎となる3元系状態図の作成方法を模式的に示す。ここで重要な点は、図の右のフローチャートの出口に示すように、使用温度( $T_{tgt}$ )における平衡状態図である。この温度における平衡状態図は、使用部材にもよるが、原子の拡散が比較的遅いため、実験的に決定するのは一般的には困難である。そこで、まず、拡散が速く平衡状態が得られ易い複数の高温( $T_1, \dots, T_n$ )域において、図1の左上に示すように、主構成相(例えば、母相を $\beta$ 相とし、2種類の析出相を $\alpha$ 相と $\gamma$ 相とする)が互いに共存する領域を示す等温断面図を実験的に決定する。次に、実験によって決定した複数の温

度における3相共存領域を以下の式を用いて熱力学計算によって再現させる(4)。

$$G^\beta = \sum_i x_i G_i^\beta + RT \sum_i x_i \ln x_i + EXG^\beta \quad (1)$$

$$EXG^\beta = EXG_{bin}^\beta + EXG_{ter}^\beta \quad (2)$$

ここで、式(1)の $G^\beta$ は正則溶体モデルによる $\beta$ 相の自由エネルギーであり、右辺第1項はエンタルピー項、第2項はエントロピー項、 $G_i^\beta$ は $\beta$ 相と同じ結晶構造を有する純粋な $i$ 元素の自由エネルギー、 $x_i$ は $\beta$ 相中の $i$ 元素(3元系であれば $M_1, M_2, M_3$ :  $M$ は遷移金属元素)の濃度、 $R$ はガス定数、 $T$ は絶対温度である。 $EXG^\beta$ は $\beta$ 相の過剰自由エネルギー項であり、3元系であれば、式(2)に示すように、 $\beta$ 相に含まれる2元素間( $EXG_{bin}^\beta$ )および3元素間( $EXG_{ter}^\beta$ )の相互作用パラメータの和となる。この相互作用パラメータには組成依存項と温度依存項があり、2次の組成依存項を無視すると、3元系では9個、4元系になれば24個のパラメータが存在する(4元素間のパラメータは考慮しない)。ここでは $\beta$ 相を固溶体相として正則溶体モデルを例に示したが、 $\alpha$ 相や $\gamma$ 相が金属間化合物相の場合は副格子モデルを用いて自由エネルギーを記述することになる。その自由エネルギーの詳細な計算方法は別報(5)に譲るとして、3相共存領域における頂点、すなわち3相が互いに平衡する組成は、図1の左下に示すように、各相の組成/自由エネルギー曲面における共通接面の解であり、平衡条件( $G^\alpha = G^\beta = G^\gamma$ )を用いれば解ける。

実験的に決定した複数の温度における等温断面図上の3相共存領域を熱力学計算によって再現するには、この相互作用パラメータを決定する必要がある。これが再現できれば、その相互作用パラメータの組成および温度依存項を用いて、実験が困難な温度域、すなわち使用温度での等温断面図を計算によって求めることが可能となる。このパラメータの決定は、計算結果を実験結果に合わせ込むように最適化するが、第一原理計算の利用が有用である。以上、新たな合金設計や

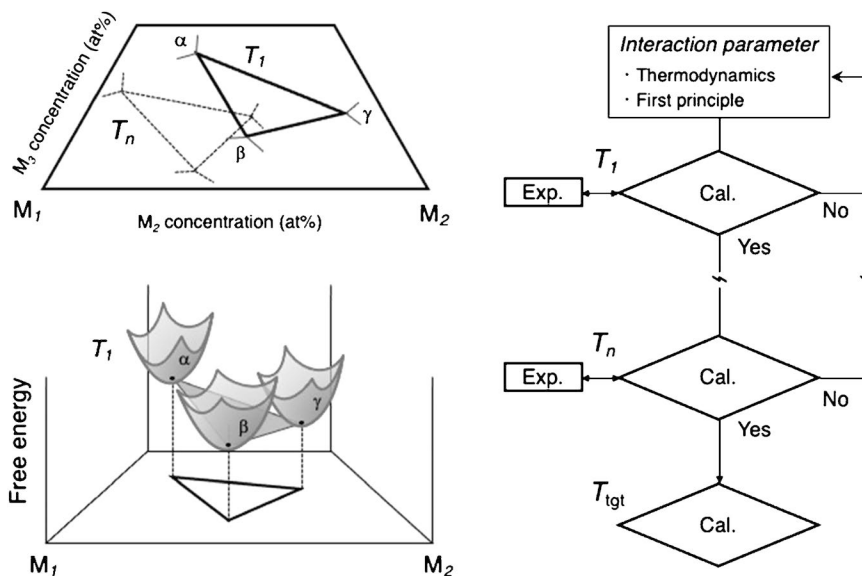


図1 耐熱合金の組織設計において最も重要となる $M_1$ - $M_2$ - $M_3$ 3元系における3相間( $\alpha, \beta, \gamma$ )の相平衡およびその相平衡の計算による再現法の手順。

組織設計をする上において、その系における実験状態図は言うまでもなく、それを計算によって再現する熱力学データベース(DB)の構築は非常に重要となる。次章では、著者らが行ってきたTi-Al-M 3元系およびFe-Ni-M 3元系をベースとした合金設計・組織設計の実例を示すが、研究を始めた当時はこれらの系の実験状態図すらまともなものも存在していなかった。ましてや、その系の熱力学的DBは、存在はしていたものの、全くもって信頼性に欠けるものであった。

### 3. TiAl 基合金の組織設計

Ti-Al 2元系の40~50 at%Al 近傍の状態図は、Fe-C 系状態図を鏡に映したようなものである。違いは、前者の共析反応( $\alpha$ -Ti $\rightarrow\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al+ $\gamma$ -TiAl)温度が後者の共析変態( $\gamma$ -Fe $\rightarrow\alpha$ -Fe+ $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C)温度より約400°C高いことである。したがって、TiAl 基合金はより高温において相変態を利用した組織制御ができるため、高温材料として非常に有利な材料である。

TiAl 基合金は、比重がNi 基合金の約半分であり、ジェットエンジン用Ni 基合金の代替材料となり得る軽量高比強度な耐熱材料として1980年代後半から実用化研究が精力的に行われ、約20年の開発期間を経て、2012年からB787型機のジェットエンジンGEnxの低圧タービン動翼(LPT)に適用された高温材料である。この材料の特徴は、高温の $\alpha$ -Ti (hcp)相領域からの冷却による $\alpha\rightarrow\gamma$ -TiAl(L1<sub>0</sub>)変態によって形成される $\alpha_2/\gamma$ ラメラ組織にある。開発された合金組成はTi-48Al-2Cr-2Nb(at%)であり、その組織は基本的にラメラ組織を呈するが、Cr, Nbなどの $\beta$ -Ti(bcc)安定化元素が添加されたために組織中に $\beta$ 相が認められるにも関わらずその存在は無視され、組織設計は2元系状態図に基づいて行われる、というおかしな議論がなされていた。我々は1990年代前半からTi-Al-M 3元系(M:  $\beta$ 安定化元素)状態図の系統的な研究を行い<sup>(2)(6)-(12)</sup>、 $\beta+\alpha+\gamma$  3相共存領域の存在とその温度に伴う変化から、 $\gamma$ 相は $\beta$ 相とも平衡することを明らかにし、当たり前のことであるが、多元系の組織形成は多元系状態図に基づいて議論すべきであることを指摘してきた。

図2にその一例としてTi-Al-Cr 3元系の実験的に決定した $\beta+\alpha+\gamma$  3相共存領域の温度に伴う変化を示す。3相共存領域は温度の低下に伴い低Al, 低Cr側に移動しながらその相領域を拡大する。この3相共存領域の温度に伴う変化は、純Tiが $\alpha/\beta$ 同素変態( $T=1155$  K)を有することから、 $\alpha$ -Fe(bcc)/ $\gamma$ -Fe(fcc)相間のMの添加に伴う相安定性の変化と同様、式(3)に示すように、純Tiと純Mの $\beta$ (bcc)/ $\alpha$ (hcp)相間の格子安定度の比 $A_{M/\beta}^{\alpha/\beta}$ および $\alpha$ (hcp)/ $\gamma$ (fcc)相間の比 $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}$ の温度依存性の違いに起因する<sup>(2)(8)</sup>：

$$A_{M/\beta}^{\alpha/\beta} = \Delta^\circ G_{M/\beta}^{\alpha/\beta} / \Delta^\circ G_{Ti}^{\alpha/\beta} \quad (3)$$

例えば、図3にTi-Al-M 3元系の $\alpha/\gamma$ 相間の相平衡を模式的に示す。この図において、両相の相境界線は便宜上両相の自由エネルギーが等しくなる交線の軌跡( $T_0$ 線)で示してあり、図中の $(x_{Ti}^t, x_{Al}^t)$ および $(x_{Ti}^b, x_{Al}^b)$ はそれぞれ2元系お

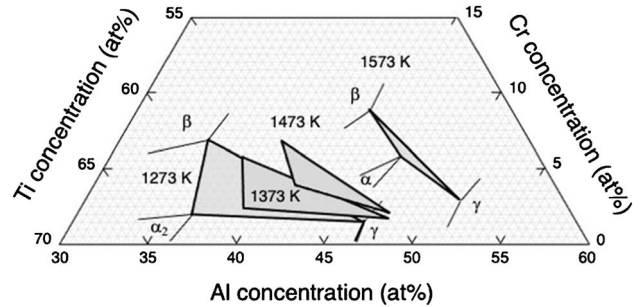


図2 Ti-Al-Cr 3元系における $\beta+\alpha(\alpha_2)+\gamma$  3相共存領域の温度に伴う変化。

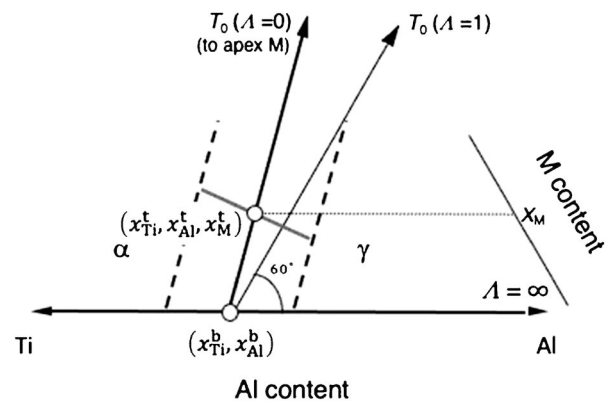


図3 Ti-Al-M 3元系における $\alpha/\gamma$ 相境界線と格子安定度比( $\Lambda$ )との関係を示す模式図(太実線： $\Lambda=0$ の場合の $T_0$ 線、細実線： $\Lambda=1$ の場合の $T_0$ 線、太点線：実際の $\alpha/\alpha+\gamma$ および $\alpha+\gamma/\gamma$ 相境界線、 $T_0$ 線： $\alpha$ 相と $\gamma$ 相の自由エネルギーが等しくなる組成の軌跡(仮想的な相境界線))。

および3元系における $\alpha/\gamma$ 相間の平衡組成である。相境界線の傾きは、過剰エネルギー項を考慮しない場合には、その平衡条件から、 $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}$ を用いて、以下の式で表すことができる。

$$\frac{\Delta X_{Ti}}{\Delta X_{Al}} = \frac{\frac{X_{Ti}^b}{X_{Al}^b} + \Lambda_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}}{1 - \Lambda_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}} \quad (4)$$

ここで、 $\Delta X_{Al} (=x_{Al}^t - x_{Al}^b)$  および  $\Delta X_{Ti} (=x_{Ti}^t - x_{Ti}^b)$  はそれぞれ2元系および3元系の平衡組成におけるAlおよびTi濃度の差である。相境界線は、 $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta} = 0$ の場合( $\Delta X_{Ti}/\Delta X_{Al} = (x_{Ti}^b)/(x_{Al}^b)$ )には2元系の平衡組成からM濃度100%を結ぶ線となり、 $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta} = 1$ の場合( $\Delta X_{Al} = 0$ )には等Al濃度線となる。すなわち、相境界線は $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}$ の値が大きい程高Al濃度側に傾くことになる。同様の図を $\beta/\alpha$ 相間においても描き、熱力学DBより純Tiと純Mのbcc, hcp, fcc( $\gamma$ 相の結晶構造をfccとみなす)構造の $\Delta^\circ G$ から $A_{M/\beta}^{\alpha/\beta}$ と $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}$ を計算すると、前者は後者に比べて約一桁大きく、かつ、温度の低下に伴って大きく増大するのに対し後者の値はほとんど変化しない。 $A_{M/\beta}^{\alpha/\beta}$ が強い温度依存性を示すのは、M元素がbcc安定化元素であり、純Ti同素変態温度に近づくにつれて式(3)の分母が0に近づくためであり、一方、 $A_{M/\gamma}^{\alpha/\beta}$ が温度依存性を示さないのは、hcpとfccが共に最密充填構造で

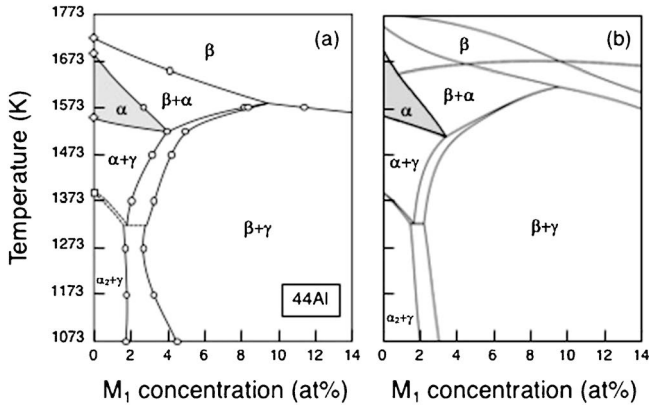


図4 Ti-Al-Cr 3元系の等Al濃度(44 at%Al)縦断面図：(a)実験, (b)計算。

あることにほかならない。3相共存領域は $\beta/\alpha$ 相境界線と $\alpha/\gamma$ 相境界線の交点の組成近傍に存在し、かつ、2元系におけるそれらの相境界の組成は温度の低下に伴って低Al側にシフトすることから、3相共存領域は温度の低下に伴って低Al低M濃度側に大きく移動するのである。

図4に、図2に示す3相共存領域の温度に伴う変化から実験的に求めた44 at%Alの縦断面図を、我々が構築した熱力学DBを用いて計算した結果と併せて示す。実験結果と計算結果は非常によい一致を示す。この縦断面図から特筆すべき点を2つ挙げる。一つ目は、Crの添加による $\alpha$ 相領域の低温側への拡大、二つ目は、2元系には存在しない3元系特有の反応経路の存在である。前者は、Crが $\alpha_2$ 相に対して $\alpha$ 相を安定化する効果を有する元素であり、3相共存領域の温度の低下に伴う変化( $\beta+\alpha+\gamma \rightarrow \beta+\alpha_2+\gamma$ )が $\alpha$ 相の規則化による2次の相変態( $\alpha \rightarrow \alpha_2$ )ではなく、温度不変反応( $\alpha \rightarrow \beta+\alpha_2+\gamma$ )を伴う1次の相変態によって生じることを意味する。後者は、2~4 at%Crの組成領域に以下の相変態経路が存在し、 $\beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha+\gamma \rightarrow \beta+\alpha+\gamma \rightarrow \beta+\alpha_2+\gamma$ 、 $\beta$ 相は高温および低温側では熱力学的に安定に存在するがその中間の温度域では存在しないことが分かる。

これらの相変態経路を利用すると、 $\beta$ 相を利用した様々な組織設計、プロセス設計が可能となる<sup>(3)-(10)(13)-(15)</sup>。例えば、高温側の $\beta$ 相を利用すれば容易に熱間鍛造でき、その後 $\beta+\alpha \rightarrow \alpha$ 変態を利用してその $\beta$ 相を取り除いた後に $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$ 変態を利用すれば組織をフルメラ化でき、また、さらに低温側の $\beta+\alpha_2+\gamma$ 3相共存領域で時効すると、そのラメラ界面に $\beta$ 相粒子を析出させた組織、また、セル状反応( $\alpha_2+\gamma \rightarrow \beta+\gamma$ )を利用すれば、図5に示すように、ラメラ粒界を $\beta/\gamma$ ラメラ組織で被覆する組織制御も可能となる<sup>(16)</sup>。この組織を有するTiAl基合金はラメラ組織を有する実用鋳造合金Ti-48Al-2Cr-2Nbよりも優れた破壊靱性、き裂進展特性を示すことを実証している<sup>(17)</sup>。

上述した状態図およびそれを利用した相変態に関する研究から、我々は世界で初めて高靱性鍛造TiAl基合金のプロセス設計を提案した。しかし、残念ながらこの研究成果にいち

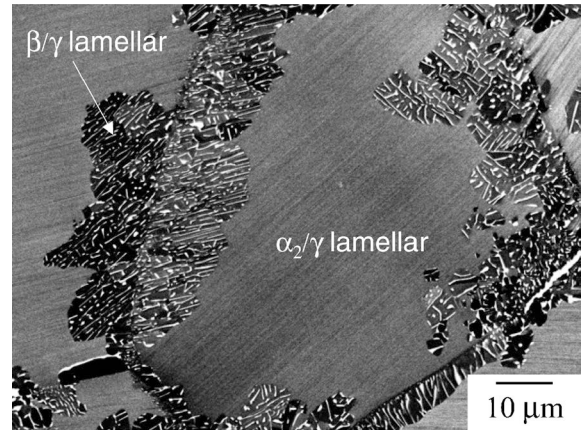


図5 3元系特有の相変態経路を利用した2段熱処理(第1段: 1553 K/48 h → W.Q., 第2段: 1273 K/6 min → W.Q.)により $\alpha_2/\gamma$ ラメラ粒界を $\beta/\gamma$ ラメラセルで被覆したTi-44Al-4Crの組織( $\beta$ 相,  $\alpha_2$ 相,  $\gamma$ 相はそれぞれ白色, 灰色, 黒色のコントラスト)。

早く着目したのは欧州の企業と大学であり、彼らは鍛造合金TNM(Ti-45Al-5Nb-1Mo-B(at%))の開発に成功し、2016年にA320neo型機のギアードターボファンエンジンPW1100GのLPTに使用され、商用飛行を始めた。我々も国家プロジェクトSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)<sup>(18)</sup>にてTNMよりも優れた鍛造TiAl合金を開発したが、商用化には至っていない。しかし、今後開発される新型エンジンには全てTiAl基合金の導入が予定されており、いずれ商用化されるものと期待している。

#### 4. オーステナイト系耐熱鋼の組織設計

「金属間化合物を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼の設計は可能か?」。著者が約20年前にこの研究を始めた動機は、電力の安定供給とCO<sub>2</sub>削減の両立を図るために蒸気温度を700°Cとする先進超々臨界圧(A-USC)発電プラントの実現に向けた新材料開発研究にある<sup>(19)</sup>。プラントの実現には700°C/10万時間クリープ破断強度100 MPa以上となる新材料が必要であり、開発の中心は金属間化合物 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Alを強化相とする改良型Ni基合金であった。炭化物を強化相とする既存のオーステナイト系耐熱鋼では強度目標は満たし得ない、というのがその理由である。これが冒頭の一文に繋がり、実現できればコスト面でも大きなメリットがあることは言うまでもない。そこで当初以下の4つ方法を提案した<sup>(20)(21)</sup>: (1)既存のオーステナイト系耐熱鋼の改良, (2)既存のNi基合金の改良, (3)マルエージ鋼の高温展開, (4)Kurnakov型金属間化合物(GCP, Geometrically Close-packed相)の利用。結論は「可能であり、実現した」である。しかし、その手法は上記の何れでもなく、図1に示した手法であり、強化相に有害相と見なされていたFe<sub>2</sub>Nb Laves相を用いるという全く新しい手法である<sup>(22)</sup>。

金属間化合物を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼が存

在しなかった最大の理由は  $\text{Fe}_2\text{M}$  Laves 相である。Laves (hP12, cF24) 相は、 $\sigma\text{-FeCr}$  (tP30) や  $\mu\text{-Fe}_7\text{W}_6$  (hR13) 相と同様、結晶構造が複雑であるが故にほとんど塑性変形能を示さない TCP (Topologically Close-Packed) 型の金属間化合物である。この TCP 相は機械的性質を劣化させる有害相と見なされ、通常その生成を避ける成分設計がなされてきた。それ故か、著者が調べた限り、 $\text{Fe}_2\text{M}$  Laves 相が  $\gamma$  (fcc) 母相にどのように核生成・成長し、機械的性質を劣化させるか、を系統的に調べた研究は一切なかった。実施しても結果が見えており、学術的な価値以外に工業的な利用への展開は期待できないと思われていたからに違いない。無いならやるしかない。そこで、まず Laves 相の析出を明らかにすべく  $\gamma/\text{Fe}_2\text{M}$  2 相領域の特定を目的に用いたのが Fe-Ni-M 3 元系である。M は  $\alpha\text{-Fe}$  安定化元素であるため、 $\gamma\text{-Fe}$  安定化元素の Ni を用いる必要があったが、当時はこの単純な 3 元系状態図すらなかった。

図 6 に、図 1 の方法にて決定した Fe-Ni-Nb 3 元系の 1373 K における実験等温断面図 (a) と 973 K の計算等温断面図 (b) を示す<sup>(23)</sup>。ここで強調すべき点は、1373 K において  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{Nb}$  (C14) 相および GCP 相の  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  ( $\text{D}_{0a}$ ) 相と平衡する  $\gamma$  相の組成 (Ni/Fe $\approx$ 1) が 973 K において著しく Fe-rich 側 (Ni/Fe $\approx$ 0.2) になることである。すなわち、 $\gamma+\epsilon+\delta$  3 相共存領域は温度の低下に伴い Fe-rich 側に大きく拡大する。これは、 $\delta$  相の  $\gamma$  相に対する相安定性が温度の低下により著しく向上する、すなわち、 $\gamma$  相と  $\delta$  相の自由エネルギーの差  $\Delta G^{\delta/\gamma} (=G^\gamma - G^\delta)$  が増大 ( $\geq 0$ ) するためである。なお、1373 K においてこの 3 相共存領域のほぼ中央に存在する hP24 型構造の GCP 相は約 1210 K にて 3 相に分解 ( $\text{hP24} \rightarrow \gamma + \epsilon + \delta$ ) する。この 3 相共存領域の温度に伴う変化は、973 K において  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{Nb}$  (TCP) と  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  (GCP) という 2 種類の金属間化合物相を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼の設計が可能であることを示唆するものである。そこで、この Fe-Ni-Nb 3 元系において構築した熱力学 DB と既報の Fe-Ni-Cr 3 元系の DB を連結して計算により設計した Fe-Ni-Cr-Nb 4 元系合金が世界初の金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼 Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at%) である<sup>(22) (24)</sup>。

図 7 および図 8 に、この鋼の TTP 図とその代表的な組織を示す。この鋼の組織的な特徴は、母相 fcc と結晶構造の大きく異なる  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{Nb}$  相と fcc の派生型である  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  相の核生成サイトと析出速度の違いを巧みに利用する点にある。すなわち、図 7 に示すように、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{Nb}$  Laves 相の析出のノーズ温度は約 1273 K にあり、この相はまず結晶粒界に優先析出し (図 8)、その後約 1 オーダー遅れて粒内に析出し始める。一方、 $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  相の析出のノーズ温度は約 973 K にあり、安定相である  $\delta$  相の析出に先立って準安定相である  $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$  ( $\text{D}_{022}$ ) 相が結晶粒内に微細分散析出する (図 8)。この鋼の GCP 相の上限温度は約 1023 K であるが、計算状態図から  $\gamma+\epsilon+\delta$  3 相共存領域を求めて Nb の過飽和度を適切に制御すれば、GCP 相の上限温度や両化合物相の析出のノーズ温度および時間を自在にコントロールすることが可能

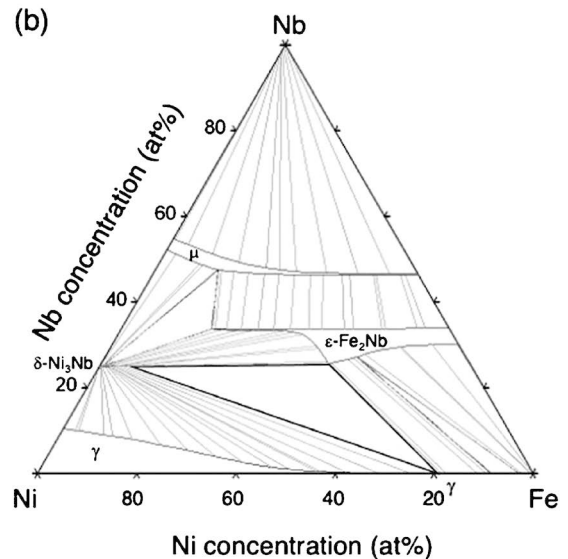
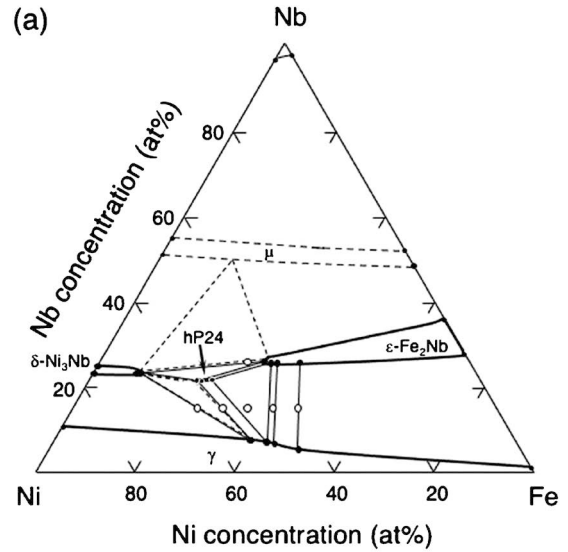


図 6 Fe-Ni-Nb 3 元系の等温断面図：  
(a) 実験, 1373 K, (b) 計算, 973 K.

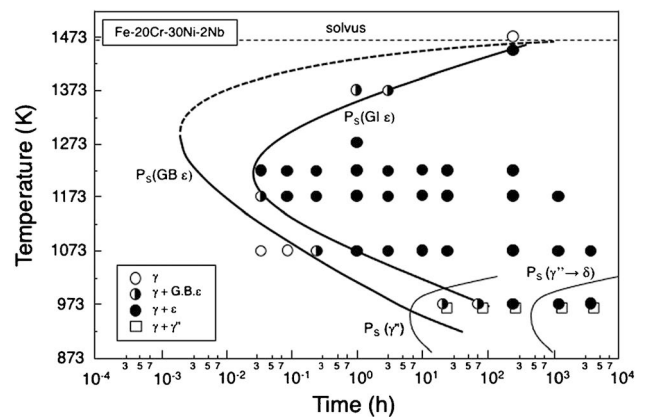


図 7 Fe-20Cr-30Ni-2Nb の  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{Nb}$  相および  $\gamma''$ -,  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  相の析出に対する TTP 図 ( $P_S(\text{GB } \epsilon)$ ,  $P_S(\text{GI } \epsilon)$ ,  $P_S(\gamma'')$ ,  $P_S(\gamma' \rightarrow \delta)$  はそれぞれ粒界  $\epsilon$  相, 粒内  $\epsilon$  相, 粒界  $\gamma''$  相の析出開始線,  $\gamma'' \rightarrow \delta$  変態開始線を表す)。

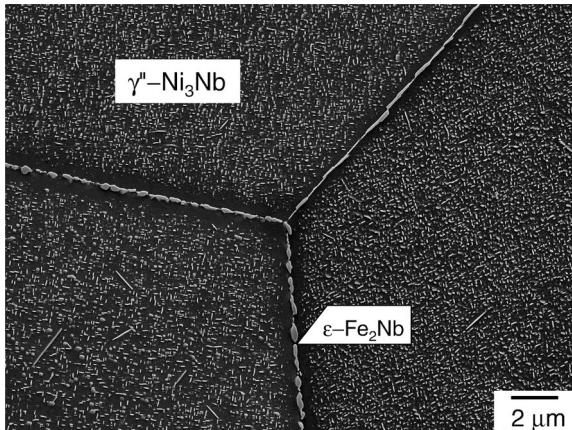


図8 改良型 Fe-20Cr-30Ni-2Nb の973 K/2000 h 時効後の組織.

である.

以上より、高温で弱化因子となる粒界の大半を TCP 相により被覆することによって粒界を強化する「粒界析出強化 (GBPS: Grain-boundary Precipitation Strengthening)」<sup>(25)-(30)</sup> と GCP 相による粒内析出強化を組み合わせるよう成分設計した鋼(我々はこの鋼を Laves 相強化型オーステナイト系超耐熱鋼(ALS: Austenitic Laves Steel)と命名した)は A-USC 用の材料に求められる強度条件を満たし、現在その耐用温度が約750°Cに達し、Ni 基候補合金に匹敵するクリープ強度が得られることを実証している<sup>(30)(31)</sup>.

## 5. 高温変形における粒界と粒界析出強化

前章までは、鍛造 TiAl 基合金および金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼を例に、世界初となる合金開発に資する組織設計指導原理を中心に述べてきたが、高温材料の高強度化にはその指導原理を用いた粒界の組織設計、すなわち、粒界を析出物で被覆する「粒界析出強化(GBPS)」が重要となる。そこで本章では高温変形における粒界と高強度化をもたらす GBPS について述べる。

粒界析出強化は、粒界を析出相で被覆すると下記の式にしたがってクリープ抵抗が向上する強化法である<sup>(25)-(30)</sup>.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0(1 - \bar{\rho}) \quad (5)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$  はクリープ速度、 $\dot{\epsilon}_0$  は粒界が全く被覆されていない場合のクリープ速度、 $\bar{\rho}$  は平均の粒界被覆率である。この粒界被覆はクリープ抵抗の増加に寄与するだけでなく、クリープ延性の向上にも大きく寄与する。その一例を図9および図10に示す。図9は、Fe-20Cr-30Ni-2Nbを $\gamma + \epsilon$  2相域となる1173 K(図7参照)で時効して $\bar{\rho} = 98\%$ に制御した試料(b)と、この鋼からNbを除去して $\gamma$ 単相とした試料(a)の組織である。両試料の結晶粒径は約300  $\mu\text{m}$ としてある。さてどちらが優れたクリープ延性を示すか。図10は、両鋼のクリープ速度がほぼ同じオーダーとなる応力条件を選んで1073 Kにて試験をしたクリープ速度/ひずみ曲線である。結果は一目瞭然、 $\gamma$ 単相材( $\bar{\rho} = 0\%$ )のは僅か7%であるの対

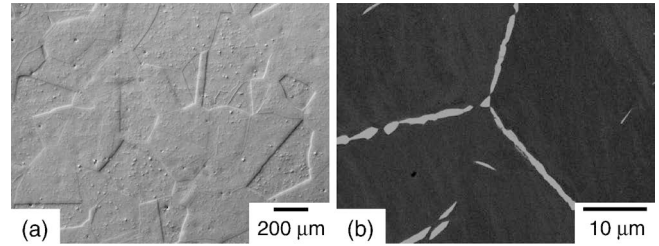


図9 (a) Fe-20Cr-30Niの $\gamma$ 単相組織( $\bar{\rho} = 0\%$ )および(b) Fe-20Cr-30Ni-2Nbを $\gamma + \epsilon$  2相域で熱処理し結晶粒界を $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>Nb Laves相で被覆した組織( $\bar{\rho} = 98\%$ ).

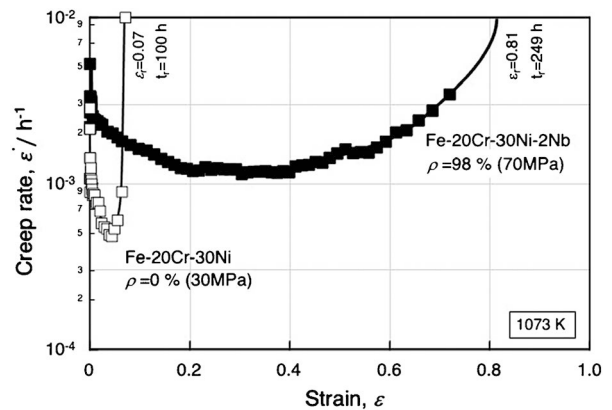


図10 図9に示す初期組織を有する鋼のクリープ速度/ひずみ曲線.

し、 $\bar{\rho} = 98\%$ 材は81%もの破断延性を示す。単相材と高被覆材( $\bar{\rho} = 80\%$ )のクリープマクロひずみ数%に相当する領域から得た電子線後方散乱回折(EBSD)によるGROD(Grain Reference Orientation Distribution: 結晶粒の中心付近の最も小さな方位差を基準として粒内の方位差求める方法)解析結果(図11)から、クリープ変形は、 $\bar{\rho}$ の大小に関わらず、粒界近傍で優先的に生じることは明らかである。しかし、単相材はほぼ最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ を示す時点において既に長さ数10  $\mu\text{m}$ のき裂が生じており、その近傍領域では大きなひずみ(青色領域)の蓄積が生じている(図11(a))。一方、高被覆材では、被覆されていない粒界近傍においてひずみの蓄積は認められるものの(図11(b))、ひずみが30%を越えるまでは粒界ポイドすら認められない。これらの結果は、粒界近傍で変形が優先的に生じる領域を mantle、それ以外の領域を core と考えれば、Laves相による粒界被覆が粒界での空洞の発生および消滅を抑制し、mantle領域を core領域に変える効果があると推察される。このことは、式(5)の被覆率を平均として記述しているが、実は結晶粒界毎の局所的な被覆率が重要であり、クリープ加速の原因は被覆されていない粒界近傍で生じる局所的な変形・回復領域の粒内への拡大によって生じることを示唆する。すなわち、 $\bar{\rho}$ が高ければ高い程加速の開始が抑制されて長い遷移域を示すことになる。事実、TiAl基合金のクリープにおいても、図5に示すように、ラメラ粒界をセルにより被覆する組織制御をした合金で

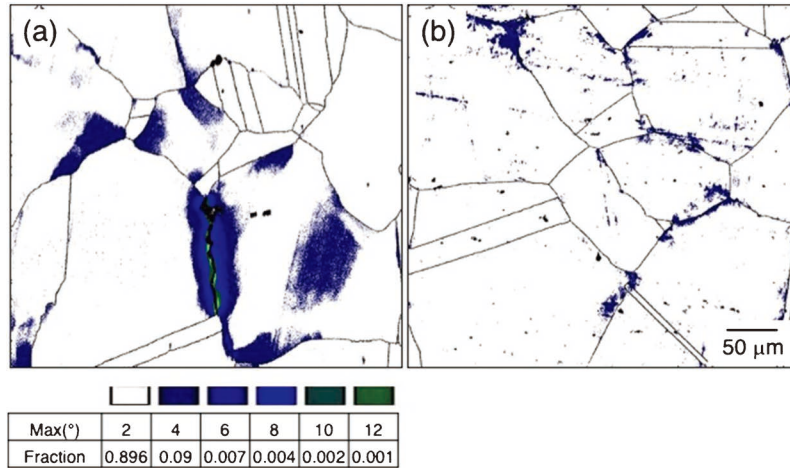


図11 (a) Fe-20Cr-30Ni ( $\bar{\rho}=0\%$ ) および (b) Fe-20Cr-30Ni-2Nb ( $\bar{\rho}=80\%$ ) のマクロクリープひずみ (a) 4%, (b) 6% の領域の EBSD による GROD 解析: (a) 1073 K/20 MPa, (b) 1073 K/70 MPa.

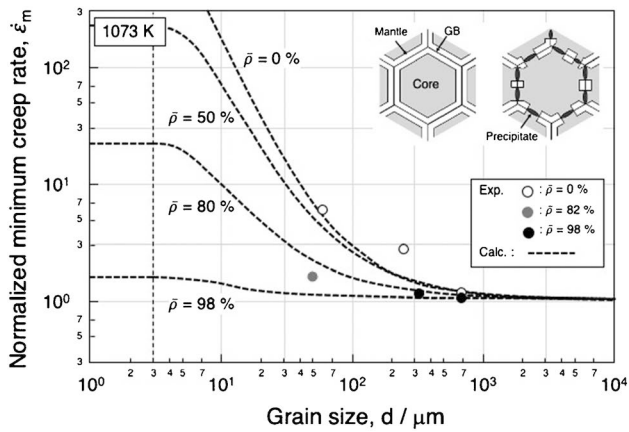


図12 粒界被覆率 ( $\bar{\rho}$ ) を種々に変化させた鋼の最小クリープ速度の結晶粒径依存性 (シンボル: 実験, 破線: core-mantle モデルを用いた計算).

は、著しく長い遷移域を示すと同時に大きなクリープ破断延性を示すことを確認している。

上述した粒界析出相のクリープ変形に及ぼす役割に対する考えが妥当であるならば、 $\bar{\rho}$  の高い試料における  $\dot{\epsilon}_m$  の結晶粒径依存性は抑制される筈である。そこで GBPS における  $\dot{\epsilon}_m$  の結晶粒径依存性を調べた。その結果を図12に示す。この図の縦軸は、粒径依存性を示さない粗大粒の  $\dot{\epsilon}_m$  で規格化してある。図中のシンボルは実験結果、破線は変形が mantle のみで生じると仮定して Core-mantle モデル<sup>(1)(32)(33)</sup> に基づいた以下の式から求めたクリープ速度である。

$$\dot{\epsilon}_m = C[\sigma_a - \sigma_i\{\bar{\rho} + (1 - 2\delta/d)^3(1 - \bar{\rho})\}]^n \quad (6)$$

ここで、 $\sigma_a$  は荷重応力、 $\sigma_i$  は内部応力、 $\delta$  は mantle 領域の粒界からの幅、 $d$  は結晶粒径、 $n$  はクリープの応力指数、 $C$  は材料固有の定数であり、 $n$  と  $\delta$  は実験からそれぞれ 4, 3  $\mu\text{m}$  とした。 $\bar{\rho}=0$  の単相材のクリープの粒径指数  $p=-1$  となり、強い粒径依存性を示すのに対し、 $\bar{\rho}=98\%$  材では粒径依存性をほとんど示さず、計算結果と非常によく一致を示す。

以上の結果から、粒界に存在する Laves (TCP) 相がき裂

発生の起点となりクリープ強度や延性を劣化させる、という従来の見解は誤りであり、GBPS により得られる優れたクリープ強度および延性は、粒界近傍で優先的に生じる変形の抑制に起因することは明らかである。粒界をしっかりと被覆することが強度のみならず延性の向上に有効であることをあらためて指摘しておく。

## 6. おわりに

本稿では、組織設計の基礎となる状態図およびそれを利用した相変態による組織制御の観点から、金属間化合物を利用した高温材料の開発に資する組織設計指導原理について、ジェットエンジン材料としての TiAl 基合金と発電材料としてのオーステナイト系耐熱鋼を中心に述べた。また、高温材料として最も重要であるクリープの高強度化の観点から粒界の役割と粒界析出強化の重要性について述べた。紙面の都合上カバーし切れなかった点は多々あるが、そこは参考文献を参照して頂ければと思う。

昨今、材料開発に対するコスト削減と開発期間の短縮に向けて計算材料科学を利用する動きが活発化している。欧米の MGI (Materials Genome Initiative) や ICME (Integrated Computational Materials Engineering)、また、我国の MI (Materials Informatics, Materials Integration) がそれである。特に我国では、企業側からの要求、すなわち、実用化に必要な特性を満足する材料開発を、それを製造するプロセス技術までも含めて計算科学で行う逆問題 MI 基盤の構築に関する研究が進められている<sup>(34)</sup>。しかし、既存の材料の中から材料選択をするならまだしも、新たな材料開発を計算科学で実現するには、順問題すなわち実験により信頼性ある DB を構築することは不可欠である。信頼性のある状態図の構築はまさにその代表である。

逆問題 MI 基盤の構築には、まず要求特性を満足するための組織因子が何かを特定する「特性予測モジュール」の構築が必要であり、そのためには個々の組織構成要素から機械的

