

# 特別講演

□西山賞受賞記念

## 有用な機能の発現は相安定性の低さから

—マルエージ鋼、金属間化合物、そして繊維強化複合材料—

鈴木朝夫

高知工科大学 教授(副学長)

Tomoo Suzuki

Low Phase Stability and Useful Properties in Materials

—Maraging Steels, Intermetallics and Fibre-reinforced Composites—

### 1 はじめに

筆者らのグループの研究の特徴は元素の周期表を常に念頭に置いてきたことにある。合金の添加元素や化合物の構成元素を周期表に従って置き換えることが研究の手法になっていることが多い。PaulingやHume-Rotheryの考え方である<sup>1,2)</sup>。そして、状態図集は常に机の上にある。研究を企画するときの常套手段は、周期表の順に従って状態図を連結し、多数の2元・3元状態図を重ねさせたBrewer型の複合状態図を構成して見ることである。周期表における元素から元素への性質の変化をアナログ的に利用していることになる。EngelやBrewerの考え方が大いに参考になっている<sup>1,2)</sup>。その結果として、複雑な自由エネルギー計算を行わなくても、相安定性の議論を行うことができたのである。半定量的な検討が必要となる場合にはMiedemaの包括的な生成熱の推定方法は有効である<sup>1,2)</sup>。

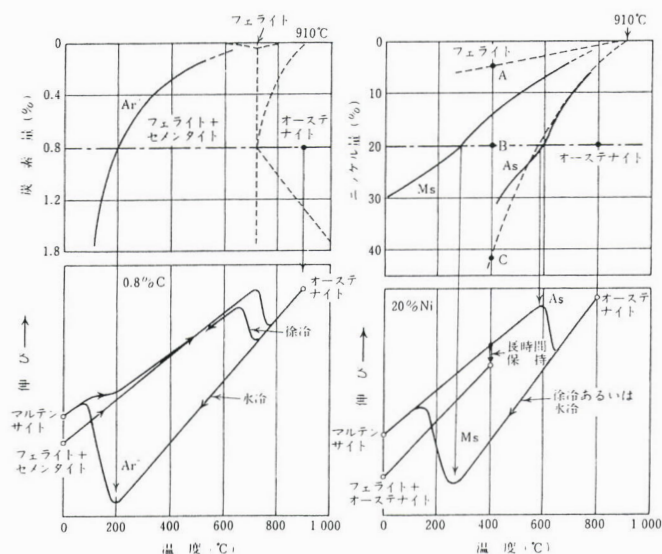


図1 Fe-C合金(炭素鋼)とFe-Ni合金(マルエージ鋼)の状態図と熱膨張曲線の比較<sup>3)</sup>

### 2 低炭素時効硬化型マルテンサイト鋼

高い強度と良好な靱性を兼ね備えた材料として、1960年代に注目されたのがマルエージ鋼である。当時は、添加元素の種類や添加量と鋼の諸性質、特に強靱性との関連を調べる研究が盛んに行われた。マルエージ鋼の代表的な組成は、18%Ni、7%Co、5%Moである<sup>3-5)</sup>。

炭素もニッケルも共にオーステナイト安定化元素であり、オーステナイト領域からの冷却によってマルテンサイト組織が得られる。この様子を0.8%炭素鋼と20%Ni合金の熱膨張曲線で比較したのが図1である<sup>3)</sup>。MoやCoを含むマルエージ鋼でもこの様相はほとんど変わらない。炭素鋼では水冷のような急冷をしなければマルテンサイト組織が得られないのに対して、Fe-Ni合金では徐冷してもオーステナイトは過冷されるので、マルテンサイト組織を得ることができる。

侵入型に固溶する炭素を含むマルテンサイトは著しく硬いに対して、置換型に固溶するニッケルを含むマルテンサイトは軟らかい。図2は、Moを添加したマルエージ鋼が500℃付近での時効処理によって著しく硬化することを示している<sup>3)</sup>。ここで、時効硬化性を有するマルテンサイト合金はすべてマルエージ鋼と定義して、共通する幾つの特徴を述べる。

マルテンサイト変態を起こさせるに必要な基質構成元素と時効析出相の母体となる硬化要因元素の2種類の元素が必要であり、少なくともFe-X-Y3元合金となることが第1の特徴である。基質構成元素XはNiを始めとして、Mn、Co、Ptなどのオーステナイト安定化作用を持つ元素であり、硬化要因元素Yとなり得る元素の多くは $\gamma$ ループを形成するフェライト安定化元素であり、Al、Be、Cr、Cu、Mo、Si、Ti、V、Wなどである。また、これらの元素の多くはFe-Y2元系のフェライト相( $\alpha$ 相)に溶解限があり、それ自体で時

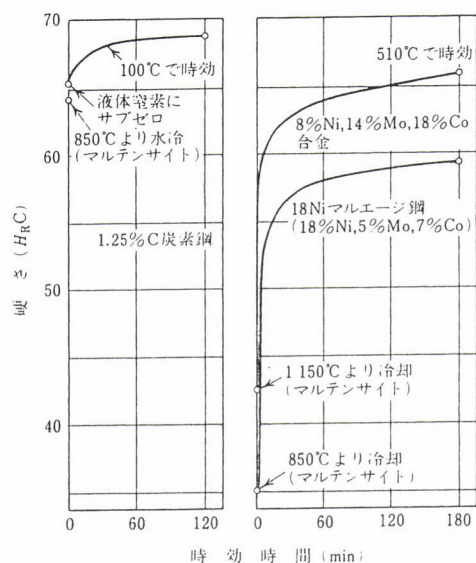


図2 炭素鋼とマルエージ鋼の焼入れや時効処理による硬さの変化<sup>3)</sup>

効硬化性を持つことがある。図2は、焼入れ硬化した炭素鋼を100℃で時効すれば硬さがさらに増すことを示している。炭素原子の凝集による時効硬化である。炭素鋼もマルエージ鋼の一種である。ここでは、炭素が基質構成元素と硬化要因元素の二役を演じていると見て良いであろう。時効温度が100℃と500℃と異なっているが、侵入型に固溶している炭素と置換型に固溶する元素との拡散速度の相違の現れである。

特徴の2番目は、溶体化処理を行う基質はfcc相、時効処理を行う基質はbccのマartenサイト相であり、結晶構造が異なっていることである。 $\gamma$ 相の固溶度は $\alpha$ 相(フェライト相)の固溶度より大きいことが一般的であり、フェライト系合金よりも低い温度での溶体化が可能である。その分だけ結晶粒を粗大化させずに充分な時効硬化性を付与できることが極めて有利な点になっている。

第3の特徴は、無拡散変態で形成されるマartenサイト組織は複雑な下部組織を持つ準安定相であり、溶質元素の拡散や析出サイトの分布に大きな影響を与えていることである。靱性の向上にとって好ましい微細析出組織が得られ易くなっている。最後は、基質構成元素Xによる $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ の大きなhysteresisのために、 $(\alpha + \gamma)$  2相共存の安定平衡状態へ移行しようとする変化が生ずる。マartenサイト相の時効においては過飽和に固溶した硬化要因元素による析出相形成の他に、基質構成元素の濃度の高いオーステナイト相も同時に形成される。それが中間析出相や平衡析出相の形成条件を左右することになり、熱処理の多様性を生み出している。

オーステナイト安定化元素のNiをMnに代える発想は誰

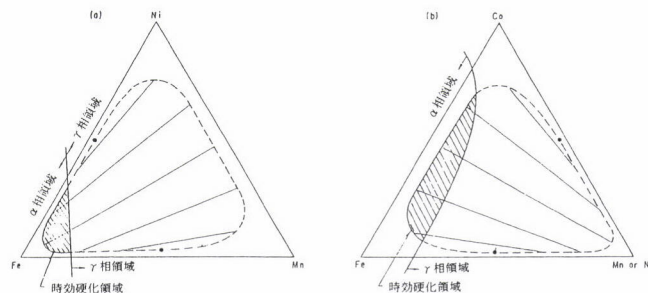


図3 Fe-Ni-Mn3元系やFe-Ni-Co3元系のbcc相領域内に形成される準安定な2相分離領域 (miscibility gap island) と時効硬化領域

にも出てくることであろう。Fe-Ni-Mn-Mo 4元合金の最適な組成を探る研究から出た結論はMnを添加しないことであった。しかし、MoのないFe-Ni-Mn 3元合金でも時効硬化性を示すことを発見し、この3元合金から始まって、Fe-Ni-Co、Fe-Mn-Co 3元合金の研究へ、さらにはFe-Pt-Mn 3元合金へと進んでいった。前述の定義によれば、これら3元合金はすべて基質構成元素の組み合わせから成っている。

図3には、これら3元合金のbcc相に形成される準安定なmiscibility gap islandを示した。Feコーナー寄りに形成されるbccマartenサイト領域で2相分離が起こることを示している。3元系内の2相分離傾向は以下に説明するような条件で形成される。A-B、A-Cの2元系に2相分離が存在しない場合でもBとCとの間に強い化合物形成傾向があれば、3元系内に島状の2相分離領域ができるのである。元素Aと化合物BCとの間の2相分離と考えると理解しやすい。これを人間関係に例えることができる。AはB、またはCとはそれぞれ友人である。しかし、AとBとCの3人が一緒になると、BとCとの仲が極端に良ければ、Aは疎外感を味わうことになる。ここで、NiMn、PtMn、FeCoなどはbccベースの化合物であり、強い結合力を持っている。

なお、第3の元素(成分)を添加することにより2相分離傾向が顕在化することが多い。「紙一重状態」を第3元素添加が助長すると言って良いであろう。その一例は、豆腐汁に苦汁(にがり)を添加して、水分の多い部分と少ない部分に分離させる操作であり、塩析と呼んでいる。硬磁性材料としてのAl-Ni-FeやCu-Ni-Fe 3元合金の組織制御はこの塩析に相当する操作である。

### 3 L<sub>12</sub>型金属間化合物の強さの正の温度依存性

Ni<sub>3</sub>AlのようなL<sub>12</sub>型結晶構造では、{111} 面上の超格子



転位は{100}面上への部分的な交差すべりが、温度の上昇とともに頻繁に生ずるようになる。この交差すべりをした不動化部分が多くなるにつれて{111}すべりの塑性変形抵抗は次第に大きくなる。これが金属間化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の強さの正の温度依存性の発現機構であり、Kear-Wilsdorf機構と呼ばれているものである。 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の{100}面では、同数のNi原子とAl原子が規則的に配列した面とNi原子だけで構成される面とが交互に積み重なっている。この面内ではどの様に原子面をずらしても、Al原子とAl原子の最近接原子対としての接触は起こらない。これが、{100}面のAPBエネルギー( $\text{APB}_{(100)}$ )が0であることに相当し、{100}面への交差すべりの駆動力となる。

この考え方に従えば、 $\text{L}_{12}$ 型の規則格子合金や金属間化合物はすべて強さの逆温度依存性を持たなければならないことになる。一連の研究を始めた動機はこれに対する疑問である。

可能な限りの $\text{L}_{12}$ 構造の金属間化合物や規則格子合金を選び出し、強さや硬さの温度依存性を調べることが研究の手始めである。さらに、周期表に従って、図4に示すように、例えば電子・原子比によってGCP相(最密充填相)の結晶構造の遷移状態を明らかにすれば、相安定性が評価できると考えた。例えば、 $\text{Co}_3\text{Ti}$ のCoをNi、Cuなどで置換したとき、結晶構造は敏感に変化することを図4は示している。強さの正の温度依存性を示す $\text{L}_{12}$ 相化合物の一つである $\text{Co}_3\text{Ti}$ は $\text{D}_{022}$ 相などのGCP相に対する相安定性が低いと判断することになる<sup>6)</sup>。

最近接原子間相互作用エネルギー $V_1 > 0$ のときに、化合物相が形成される。しかし、 $\text{L}_{12}$ 相と $\text{D}_{022}$ 相の区別は第2近接対相互作用エネルギー $V_2$ を定義したときに始めて可能となる。 $V_2 < 0$ であれば $\text{L}_{12}$ 構造が、 $V_2 > 0$ であれば $\text{D}_{022}$ 構造が安定となる。両隣に美女を置き、一つ置いた隣りは男性で良いとする状態と、更に美女を置きたいとする状態にそれぞれ対応する。 $V_2 = 0$ であれば、 $\text{L}_{12}$ 相の $\text{D}_{022}$ 相に対する相安定性が低いことになり、( $\text{APB}_{(100)} = 0$ )であり、前述のような{100}面への交差すべりが起こりやすく強さの正

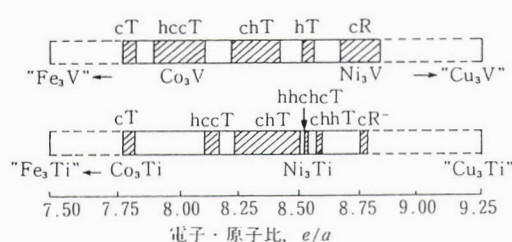


図4 電子・原子比によるGCP相の結晶構造の遷移の例  
例えば、「 $\text{Fe}_3\text{Ti}$ 」- $\text{Co}_3\text{Ti}$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -「 $\text{Cu}_3\text{Ti}$ 」の各擬2成分系を接続している図である<sup>6)</sup>。

の温度依存性が発現するようになる。「紙一重状態」が強さの正の温度依存性を生み出していることになる。 $V_2 \ll 0$ であれば、 $\text{L}_{12}$ 相は極めて安定となり、通常物質と同様に強さの負の温度依存性を示すことになる。

$\text{L}_{12}$ 結晶構造の塑性変形にとって重要なのは、図5に示すようにhcp規則相( $\text{D}_{019}$ )、fcc不規則相(A1)、およびfcc規則相( $\text{D}_{022}$ )の3つの相に対する相安定性であり、転位構造を大きく左右するものである。{111}面での転位によるズレは積層欠陥と逆位相境界を、{100}面への交差すべりはその面での逆位相境界を形成することになる。

このような理解を出発点にして、Niベースの化合物の第3元素の置換挙動とそれに伴う機械的性質の変化、各種組成の $\text{L}_{12}$ 相単結晶の強さの温度依存性だけではなく、組成依存性、方位依存性、歪み速度依存性などの幅広い研究に拡大させることができた<sup>7-10)</sup>。

## 4 溶融アルミニウムと炭素繊維との界面適合性

所属した講座の主要研究テーマの一つが繊維強化複合材料であった。力学的視点からの複合材料の研究はかなり進んでおり、新規参入するには力不足の感は否めなかったし、またこれと言った良いアイデアも浮かんで来なかった。化学的な視点、熱力学的な視点からの界面制御の研究ならば可能性が高いと感じていた。一方で、ちょうどこの頃は無重力下での材料実験を提案するように要請されていた。1970年代のことである。

役に立つ材料の開発をとの命題を受けて、議論を重ねた上でようやく到達した結論は「高剛性・超低密度アルミニウム/炭素繊維複合材料の製造実験」である。アンテナ支柱や太陽電池パネルのような無重力下の構造物では、材料の強度は必要とせず、材料としても、構造物としても剛性の高いことが要求されることに注目したのである。この場合、コンパクトに大量に宇宙空間に持ち上げて、そこで大

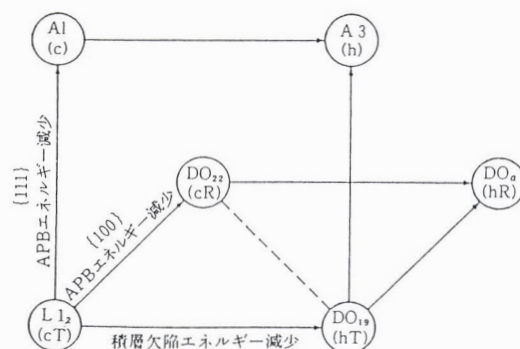


図5  $\text{L}_{12}$ 構造における相安定性と転位挙動との関連<sup>6)</sup>



きく膨らますようなプロセスが有利である。無重力下で使う材料の無重力下での製造実験と位置付けることができる提案である。材料は軽いアルミニウムと高い剛性を持つ炭素繊維を選んだ。石英カプセルにアルミニウムを蒸着した短い炭素繊維を詰めて、融点以上に加熱・冷却をするだけの実験であり、蒸着したアルミニウムは炭素繊維を結びつける接着剤の役割を担っているのである。実験担当者の熟練度をほとんど要求しない成功の確度の高い提案である。

しかし、解決しなければならない問題が残っていた。アルミニウムを蒸着した炭素繊維を真空中で融点以上に加熱・冷却すると、アルミニウムは液滴状になり炭素繊維上に留めて置くことが難しいのである。炭素に対する溶融アルミニウムの濡れ性は極めて悪いのである。微量の添加元素による濡れ性の改善の手がかりを求める実験が始まった。溶融アルミニウムの界面活性剤を探す研究である。手始めは周期表を頼りに手あたり次第に1at%の元素を添加することである。合金を蒸着した炭素繊維の加熱・冷却後の電子顕微鏡による観察という極めて定性的な評価法を採用した。「良い」と「悪い」だけである<sup>11)</sup>。

「良い」の判定はすべてB亜属元素である。Alと同属の元素はすべて程度の差はあるものの濡れ性を改善することが分かったのである。同属の元素はAlとの相性が悪いのである。液相状態であっても相互に溶解し難い傾向を持っている。換言すれば、2液相分離傾向を持つのである。Al-Gaでは相互に溶解するが、Al-Inでは900°C以上で、Al-Tlではさらに大きな2液相分離が存在し、1400°Cを超える温度で始めて相互に溶解するようになる。周期表での位置が離れるほどこの傾向は大きくなるのである。後になって見れば、得られた結果は当然のことであり、予め詳細な検討を行っていれば狙い打ちの実験ができたのかも知れない。

合金元素の添加により溶融金属の表面エネルギー $\gamma^u$ を下げることであれば界面の濡れ性を改善できることは、Young-Dupreの式を通して、Gibbsの吸着式によって示される。

$$d\gamma^u = -RT\Gamma^u d\ln a_B \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\Gamma^u$ は表面に吸着される過剰溶質原子濃度、 $a_B$ は溶質Bの活量である。この式より溶質元素が表面に吸着されるならば表面エネルギーが低下することになる。2液相分離傾向を持つ溶質元素は僅かな添加でも界面に偏析する傾向を持ち、濡れ性を改善することになる。バルクの状態では2相分離が生ずるにはほど遠い低濃度の溶質量であっても、表面・界面という特別な構造の領域では分離傾向が顕在化すると考えればよい。「紙一重の状態」である。

得られた成果は、微量元素の添加調整により、繊維とマトリックス間の界面の接着強度を自由に变化させることが

可能であることを示している。繊維強化複合材料の視点に立てば、クラック先端の界面剥離による応力緩和の状態を制御して、望みの破壊靱性値を持つ材料の設計ができることになる。残念ながら、直径8 $\mu\text{m}$ の曲面を持つ炭素繊維であることの制約から、単原子層の厚さ程度に偏析していると考えられる添加元素を実験的に確認することには成功していない。

1992年9月12日に毛利衛さんの搭乗したエンデバー号は予定通りに打ち上げられ、提案した実験は無事に終了した。その後に小指大の数個のサンプルを手に入れることができた。諸経費270億円を実験数と手に入れたサンプル数で割ると、1個あたり数億円になる。筆者の生涯で得た最も高価な試験片である<sup>12)</sup>。

## 5 おわりに

傾向の異なる3つの研究を有用な機能の発現は低い相安定性から生まれるという「紙一重の状態」の三題話として述べた。最初と最後が2相分離傾向の話であり、真ん中の話は化合物に関するものである。新しい研究テーマに取り組むとき、思い切って飛躍したと当時は考えていたが、今になってみると結局は自分の土俵に引き込んで相撲を取っていたことになる。最後に、これらの研究に参画し、協力を頂いた各位に感謝する。

### 参考文献

- 1) 鈴木朝夫：新材料開発と材料設計学，三島良績，岩田修一編著，ソフトサイエンス社，(1985)，46，(第2章状態図の予測とその利用)
- 2) 鈴木朝夫：第3版鉄鋼便覧I，基礎，日本鉄鋼協会編，丸善，(1981)，408，(7.2 3元鉄合金の平衡および非平衡組織)
- 3) 鈴木朝夫：熱処理，12(1972)，154，
- 4) 鈴木朝夫：鉄と鋼，59(1973)，132，
- 5) 鈴木朝夫：日本金属学会会報，11(1974)，649，
- 6) 鈴木朝夫：日本金属学会会報，21(1982)，19，
- 7) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura : ISIJ Int., 29 (1989)，1，
- 8) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura : Mat. Sci. Eng., A146(1991)，245，
- 9) 鈴木朝夫：まてりあ，34(1995)，568，
- 10) 鈴木朝夫：材料科学，35(1998)，17，
- 11) 篠田哲守，劉 華，三島良直，鈴木朝夫：日本金属学会会報，30(1991)，180，
- 12) 鈴木朝夫：現代化学，(1993) 4，32，

(2000年4月21日受付)