

# Ni<sub>3</sub>Al系化合物の粒界性格制御による強靱化のための 加工プロセスの開発

大阪大学 工学部 材料物性工学科 (現マテリアル科学専攻)

教授 馬越佑吉

(平成5年度研究開発助成 AF-93023)

## 1. 研究の目的と背景

Ni<sub>3</sub>Al系金属間化合物は優れた耐熱材料である超合金の主要な強化相として実用に供されている。高強度化と言う観点からすれば、Ni<sub>3</sub>Al100%の耐熱材料の開発が望ましい。このNi<sub>3</sub>Alは高温において、強度が上昇する通常の金属材料では考えられない異常強化現象と呼ばれる特異な特性を示し、そのため極めて魅力的な高温材料である。しかし、この化合物の結晶粒界は脆く、これが実用化に際しての最大の障害となっている<sup>(1)</sup>。この粒界脆化を抑制する一つの手段としてNi<sub>3</sub>Al系化合物への微量ボロン添加が試みられ、この添加は、室温における加工性改善をもたらし<sup>(2)</sup>、航空機、発電機用耐熱候補材料としての新たな局面を開いた。しかし、高温使用温度領域では依然として結晶粒界は脆く、この脆さの克服が実用化に向けての最重要課題となっている<sup>(3)</sup>。

本研究では、このNi<sub>3</sub>Al系化合物の粒界構造、とりわけ規則性を有する対応粒界、ランダム粒界といった粒界性格に注目し、この粒界性格を制御することにより、高温での粒界破壊を制御し、強靱化を図る。そのため、粒界性格ならびにその存在頻度、変形能への寄与を明らかにし、適正加工熱処理プロセス開発のための基礎的知見を得ることを目的とする。

## 2. 実験方法

粒界性格ならびに粒径制御の基礎となる粒界移動を調べる目的で、Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>、Ni<sub>76.76</sub>Al<sub>23</sub>B<sub>0.24</sub>合金をプラズマ・アーク炉にて溶製後、均一化焼鈍を行った後、各種温度にて所定の時間熱処理し、粒界移動量を測定した。また、各結晶粒の方位をSEM/ECP法にて測定後、隣接結晶粒間の傾角より粒界性格を決定した。この粒界性格の分別には対応粒界モデルによるΣ値を用いた。また、粒界移動に対する予歪の影響を調べるため、ある程度の変形能が期待できるボロン微量添加材について3%、6%および20%の室温での圧延を行い、予歪を与えた後、無歪材と同様の熱処理を行い粒界移動量を測定した。

また、粒界の変形能と粒界性格ならびに粒界性格分布に

対する加工度、熱処理条件との関係を調べた。比較的変形能が期待されるNi<sub>75</sub>Al<sub>23</sub>Pd<sub>2</sub>合金を溶製後圧下率15%、54.3%、81%で圧延を行った後、1173K、1373Kで各種時間焼鈍し、粒成長過程を観察した。この際の粒界性格はSEM/ECP法により決定した。この試料を室温にて引張試験を行い、粒界破壊感受性と粒界性格との関係を調べた。

B添加、Pd添加が変形能改善に有効であるが、適正加工プロセスを探索するためNi<sub>3</sub>Al二元系について粒界性格、加工方向と変形能との関係を調べた。そのためNi<sub>3</sub>Al合金をFZ法にて結晶成長速度20mm/hで一方性凝固材を作成した。この試料より結晶成長方向に垂直方向ならびに平行方向に板状試験片を切り出し、圧延後の硬度測定ならびに粒界破壊の有無を調べ、粒界性格と加工方向ならびに変形能との関係を明らかにした。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1. Ni<sub>75</sub>Al<sub>23</sub>Pd<sub>2</sub>合金の再結晶と粒界性格制御

再結晶挙動は他の金属材料と同様に、その加工度、加工温度ならびに焼鈍温度に強く依存する。高加工度になるほど他の合金と同様Ni<sub>75</sub>Al<sub>23</sub>Pd<sub>2</sub>合金においても再結晶核生成サイト数が増える。特に75.4%の圧延加工度の場合の平均結晶粒径は8μmでかなりの微細化が達成された。また、均一核生成と不均一核生成との境界条件を調べたところ約50%以上の加工度を施すと均一核生成が起こることが明らかとなった。また、室温加工と液体窒素温度すなわち低温加工との違いを調べたところ、低温加工ほど蓄積エネルギーはより効果的に結晶中に導入され、均一核生成への臨界加工度は減少した。次に結晶粒方位分布と粒界性格分布との関係を調べたが、方位分布に特定の偏りは認められなかった。図1に75.4%加工、1173K、6.3×10<sup>4</sup>s焼鈍した場合の、各種結晶粒界の粒界性格分布を示す。対応粒界の割合が35.9%であり、特に破壊に対して大きい抵抗となると考えられている小傾角粒界(Σ1)や整合性の良好なΣ3対応粒界の割合は、それぞれ11.3%ずつ存在した。このような各種粒界性格の存在頻度は加工度、焼鈍温度に強く依存し、54.3%冷間圧延後、1373Kで10<sup>5</sup>s焼鈍した場合には、対応

粒界の割合は40.9%、 $\Sigma 1$ は15.3%、 $\Sigma 3$ は18.2%と大幅に増加した。このような焼鈍材を引張変形し、破壊した場合の破断面近傍で粒界破壊挙動を調べた結果、粒界破壊は殆どのランダム粒界で認められた。これに対し、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ などの低エネルギー対応粒界は粒界破壊に対し、強い抵抗を示した。特に、粒界破壊が起こり易い粒界三重点において、ランダム粒界や高い $\Sigma$ 値を有する対応粒界において破壊が認められる場合であっても、 $\Sigma 1$ および $\Sigma 3$ 粒界においてはクラックの発生が認められず、これら低エネルギー粒界は粒界破壊に対し、強い抵抗を示すことが明らかとなった。従って、このような低エネルギーの対応粒界の頻度を増すことによって粒界脆化は抑制されることが明らかとなった。

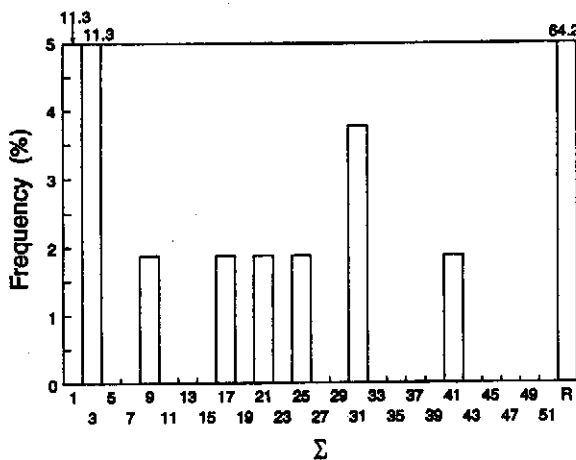


図1 75.4%圧延後、1173K、 $6.3 \times 10^4$ s焼鈍した $Ni_{75}Al_{23}Pd_2$ 合金の各種粒界性格の存在頻度

### 3-2. $Ni_3Al$ の粒界移動挙動

$Ni_3Al$ の力学特性の改善、とりわけ粒界破壊の抑制のためには、結晶粒微細化とともに、対応粒界頻度を増大させる、すなわち粒界性格制御が必要とされる。このような結晶粒方位分布ならびに粒界性格制御のためには、その結晶粒成長の基礎となる粒界移動挙動の解明とその制御が不可欠である。このような観点から $Ni_{77}Al_{23}$ 合金の各種粒界の移動挙動を調べた。特に粒界破壊に強い抵抗を示す $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 対応粒界と $\Sigma 5 \sim \Sigma 51$ の対応粒界ならびに粒界エネルギーが大きく、粒界破壊が起こり易いランダム粒界の4種に大別してその粒界移動挙動を調べた。

図2はランダム粒界に対する各種粒界の移動速度の比の温度依存性を示したものである。低温ではランダム粒界は対応粒界に対して移動度は大きい。しかし、高温側になると $\Sigma 5 \sim \Sigma 51$ 対応粒界の粒界移動速度は急速に増大し、ランダム粒界のそれを上回るようになる。一方、 $\Sigma 3$ 粒界は非常に安定であり、高温においても殆ど移動しない。このような各種粒界の粒界移動度の温度依存性を利用すれば、特定の結晶粒ならびに粒界の存在頻度の制御が可能となる。

さて、このような粒界移動度の制御手段の一つとして予歪の影響が考えられる。いま予歪の影響を調べるため、室温において多結晶での変形が可能なボロン添加した $Ni_3Al$ について各種予歪を与えた場合の粒界移動度を調べた。

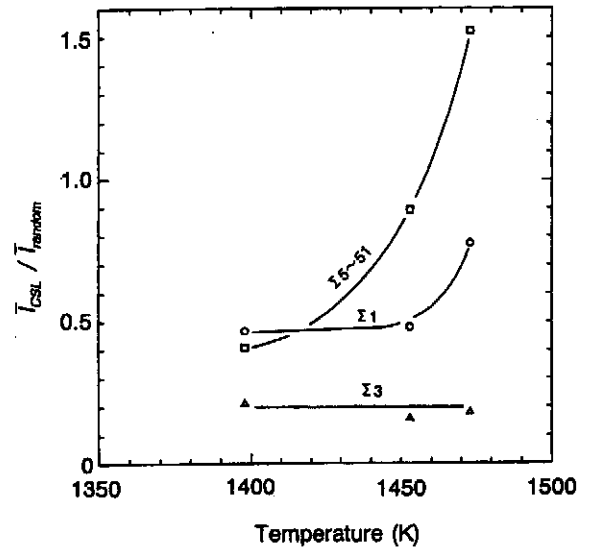


図2  $Ni_{77}Al_{23}$ 合金のランダム粒界に対する対応粒界の粒界移動度の温度依存性

図3は $Ni_{76.76}Al_{23}B_{0.24}$ 合金に各種予歪を与えた後、1473K、 $1 \times 10^4$ s焼鈍した場合の粒界移動量と予歪との関係を示したものである。変形により導入された転位を粒界移動の際に粒界に吸収する必要がある。そのため転位密度が増すほど粒界移動の際の運動抵抗として働き、粒界移動度は低下する。一方、このような変形により導入された格子欠陥は、蓄積エネルギーを増し、これは粒界移動の駆動力として働く。事実、高転位密度側は粒界移動により転位を吸収し、蓄積エネルギーが減少するため、粒界移動は容易になる。このような格子欠陥の粒界への吸収は粒界構造に強く依存する。

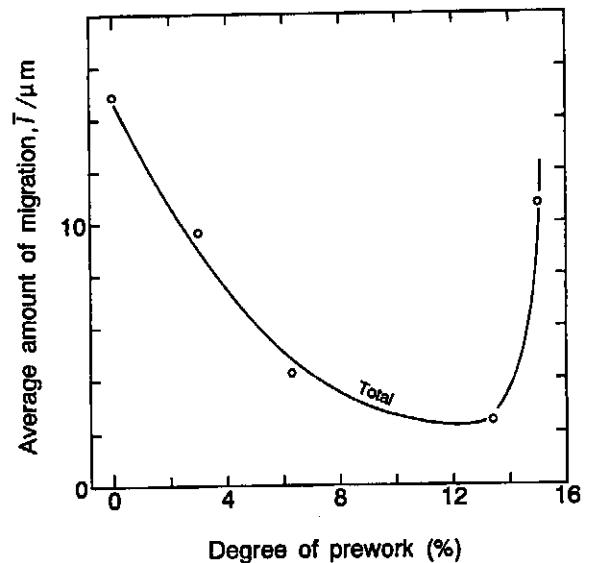


図3  $Ni_{76.76}Al_{23}B_{0.24}$ 合金を1473K、 $2 \times 10^3$ s焼鈍した際の全粒界の移動量に対する予歪みの影響

図4は各種粒界の移動量と予歪との関係を示したものである。Σ5~Σ51の対応粒界は予歪の増大によって粒界移動速度は急速に低下し、約6%の歪量においてランダム粒界よりも粒界は移動しなくなる。一方、低エネルギーのΣ3粒界は低い粒界移動度を示し、この値は予歪を与えても殆ど変化しない。このように粒界移動量の予歪量依存性はその粒界性格に大きく依存することが明らかとなった。また、このような粒界移動の際に、その粒界での整合性を良くするため粒回転も観察されており<sup>(4)</sup>この粒回転の粒界移動度に対する寄与も今後検討すべきである。

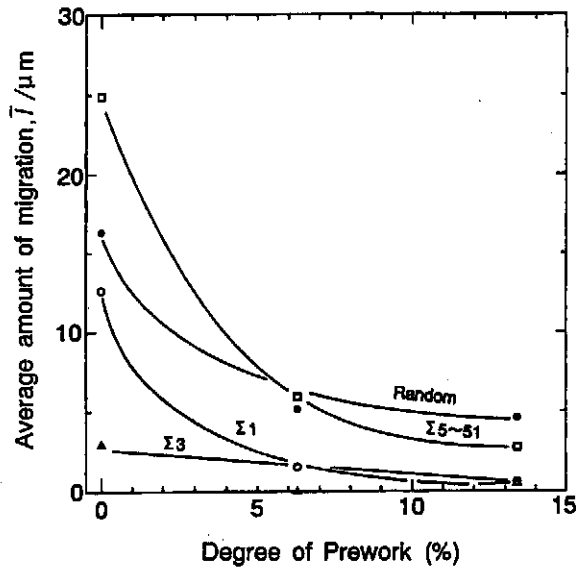


図4 Ni<sub>76.76</sub>Al<sub>23</sub>B<sub>0.24</sub>合金を1473K, 2×10<sup>3</sup>s焼鈍した際の各種粒界の移動量に対する予歪みの影響

### 3-3. 一方向凝固Ni<sub>3</sub>Alの粒界変形能の圧延方向依存性

3-1の結果によりΣ1、Σ3などの対応粒界は高い粒界破壊抵抗を示した。従って、ポロンならびにPb無添加の場合、このような対応粒界ならびにランダム粒界に対する変形能と加工方向との関係を調べる。FZ法により一方向性凝固したNi<sub>3</sub>Alの結晶成長方向に平行な切断面の模式図を示す。図中の数字はΣ値を示し、太線はΣ1小傾角粒界を示す。図に示すように殆どの粒界が対応粒界であり、しかもこれは結晶成長方向に伸びている。このような結晶を成長方向に垂直ならびに平行方向に切断して板状試験片を切り出し、圧延加工性を調べた。垂直方向に切断した試料は約5%圧延加工すると結晶粒界でクラックが発生し、その加工限界は約20%であった。一方、結晶成長方向に平行に圧延した場合、約10%の圧延加工においてランダム粒界において発生するが、低エネルギー粒界にはクラックの発生は認められていない。圧延に伴って、高度は増加し、粒内は著しく加工硬化が進行するが、粒界はその構造に応じて、ある程度の変形能を示す。

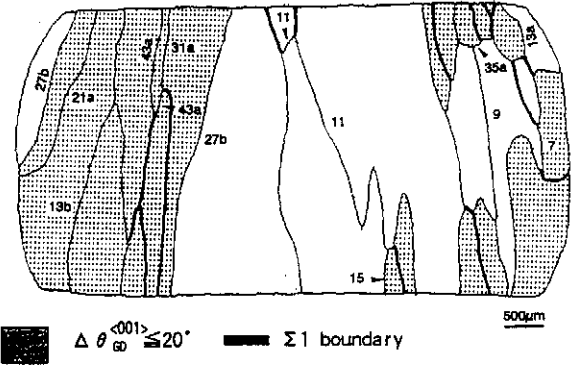


図5 一方向性凝固したNi<sub>3</sub>Al合金の粒界の模式図

このような圧延材の、加工量の増加に伴って、図6に示すようにランダム粒界におけるクラックは成長するが、対応粒界、特にΣ1粒界は安定であり、約45%の圧延加工においてもクラックの発生は認められなかった。このように対応粒界は変形に対して安定であり、特にこの粒界に平行方向のせん断変形に対して優れた変形能を示した。従って、粒界性格と共に、その加工方向を制御することにより、変形能の改善、その後の熱処理、再結晶による結晶粒制御が可能となる。

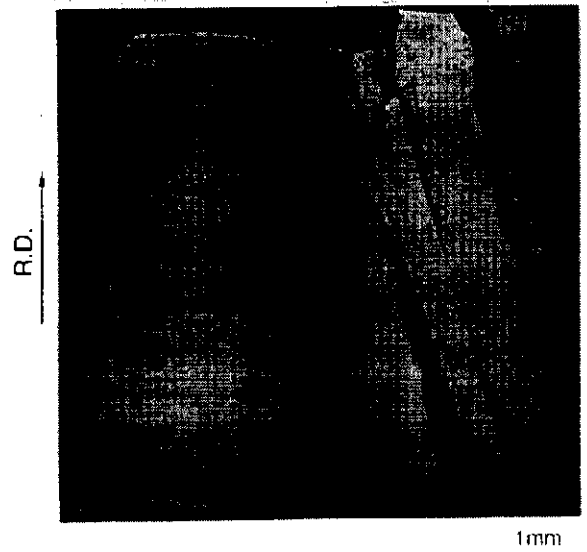


図6 一方向性凝固したNi<sub>3</sub>Al合金の31.2%冷間圧延後の粒界割れ

## 4. 結論

Ni<sub>3</sub>Al系金属間化合物の実用化の最大の障害となっている粒界脆化とその改善策について調べたような結論を得た。

- (1) 粒界脆化は強い粒界構造依存性を示し、ランダム粒界は著しく脆いが、対応粒界はかなりの粒界破壊抵抗を示す。特に低エネルギーのΣ1小傾角粒界ならびにΣ3対応粒界はかなりの変形能を示す。
- (2) 再結晶粒徑制御のための均一核生成は加工後、焼鈍温度依存性を示し、均一核生成のためには約50%以上の

加工度が必要とされる。

- (3) 粒界性格の存在頻度は焼鈍温度に依存し、高温における再結晶は対応粒界の増加に有効である。
- (4) 粒界移動度は粒界性格に強く依存し、ランダム粒界は対応粒界に対し、低温では高い移動度を示す。一方、高温になると対応粒界の移動が容易となる。
- (5) 粒界移動度は予歪量に強く依存し、予歪量の増大は粒界移動を抑制する。また予歪量の粒界移動度に対する寄与は粒界性格に強く依存する。これを利用して粒界性格の制御が可能である。
- (6) 対応粒界、特に $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 低エネルギー粒界は大きい変形能を示し、一方向性凝固によって作成したこれら粒界に平行に圧延すれば、ボロンおよびPd無添加であっても50%程度の圧延が可能である。

## 5. 謝 辞

本研究の遂行に当たり、研究助成を賜った天田金属加工機械技術振興財団に深く感謝致します。また、研究実施に際し、協力戴いた大阪大学接合科学研究所助教授柴柳敏哉、大阪大学大学院生、住本研一（現：三菱マテリアル（株））に感謝します。

## 6. 文 献

- (1) 山口正治、馬越佑吉：金属間化合物、日刊工業新聞社刊（1984）
- (2) 青木清、和泉修：日本金属学会誌、43（1979）、1190.
- (3) A. Chiba, S. Hanada, S. Watanabe：Acta Metall., 39（1991）、1799.
- (4) T. Shabayanagi, K. Sumimoto and Y. Umakoshi：Scripta Mater, 34（1996）、1491.