

金属間化合物の塑性加工性改善

東京大学 大学院工学系研究科 材料学専攻
教授 菅野 幹宏
(平成5年度研究開発助成 AF-93030)

キーワード：金属間化合物、塑性加工性、添加元素

1. 研究の目的と背景

金属間化合物は融点が高いものが多いことから、高温耐熱材料などとしての応用が期待されてきている。例えばNi基の超耐熱合金の主たる析出粒子であるNi₃Alそのものを耐熱材料として利用できないかということが考えられてきたが、極端に延性が低く脆性材料として半ば諦められてきた。しかし和泉、青木らのNi₃AlへのB添加の研究¹⁾に端を発し、金属間化合物の塑性加工性の改善が可能であるとして多くの研究がなされつつある。Zr添加効果に関しては相反する報告²⁻⁴⁾も見られるが、適切な処理を経て作成された合金では、Zr添加による延性改善が見られる^{5,6)}という。この場合、延性改善の機構はまだ一致を見ていない。例えば、GeorgeらはZrがB添加の場合のように粒界を強化して環境脆化を緩和する³⁾としている。一方千葉らはZr添加合金の破面にZrリッチ粒子を観察し、この粒子が不純物の硫黄を固定して粒界偏析量を減少させる^{5,6)}としている。またLinらはZrの粒界偏析をAESで示し、Zrが粒界凝集力を増加させる⁷⁾としている。

このような報告を踏まえて上で延性改善の機構を検討するわけであるが、これまで著者らは銅基合金の延性改善の研究を行い、微量不純物として含有される硫黄が黄銅の結晶粒界割れを伴う中間温度脆性の主因であることを明らかにしている⁸⁾。またAl-Mg合金の高温脆化現象の原因として、1ppm程度の微量不純物水素が粒界割れを伴う高温脆化現象の原因となることも明らかにしてきている。さらにppmあるいはそれ以下の極微量の水素が粒界破壊に関係する事を実証するために、試料を超高真空下破断して粒界破面から放出されるであろうガスを分析する装置⁹⁾を新たに開発した。上記のような実績を踏まえ、表記の課題について取り組むことにした。

2. 実験方法

表1に示すような計5種類の合金試料を、誘導溶解炉を用いてアルゴン雰囲気下で溶製し、鉄製の鑄型に鑄造した。試料1と試料2はNi地金の純度が異なるものを用いており、試料3および4はそれらにZrを約0.5%添加したものであり、試料5は試料1にZrとSを添加したものである。各鑄塊より8x14x27mmまたは10x18x27mmの試片を切り出し、1025℃、2h均質化処理を行い、さらに同温度で約70%の型鍛造または自由鍛造を施して9mm厚の板状とした。これより旋盤加工により直径4mmゲージ長さ10mmの丸棒試験片を作成した。

引張試験は初期至速度は 5×10^{-4} /sとし、大気中および 5×10^{-3} Paまたは 1×10^{-8} Paの各真空度で行った。後者の超高真空下での試験には、図1に示すような超高真空試

表1 本研究に使用した試料の化学組成

* GD-Mass分析装置(VG 9000)による。

** 硫黄分析装置(LECO IR232)による。

試料	Al (mol %)	Zr (mol %)	S (mol ppm)
試料 1	22.9	--	--
試料 2	22.5	--	0.6*
試料 3	22.7	0.49	--
試料 4	22.4	0.56	0.5*
試料 5	21.8	0.49	13**

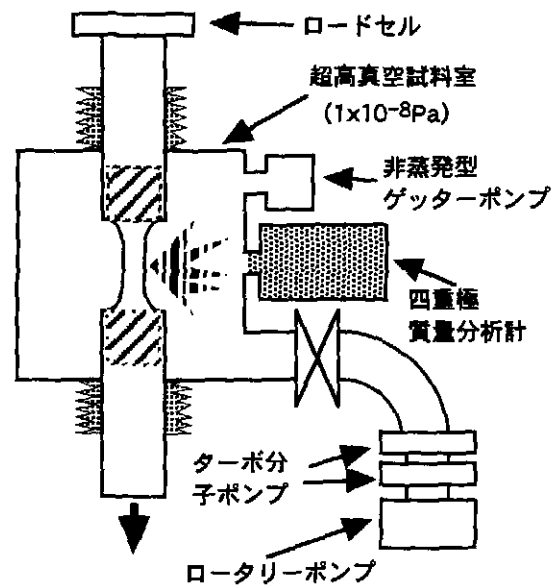


図1 質量分析計付き超高真空材料試験装置。

験室を備えた引張試験機を用いた。この装置は図にも示されるようにターボ分子ポンプ、ロータリーポンプおよびゲッターポンプなどの排気装置に加えて四重極質量分析計を備えており、試料の破断時に破面その他から放出される10種類の微量ガス的高速分析(10チャンネル/10ms)が可能となっている。

破面観察はエネルギー分散型X線分析装置(堀場、EMAX-1770)を付帯した走査型電子顕微鏡(日立、S-2500)を用いて行った。Zrの局所濃度分析には、オージェ電子分光装置(日本電子、JAMP7100E)および波長分散型X線分析装置(島津、EPMA8705)を用いて行った。

3. 実験結果および考察

試験雰囲気を変化させて得られた延性と試験雰囲気の関係を示した。Zr無添加の試料1と2の延性は、試験雰囲気の全圧が増加すると減少しているが、Zr添加試料では 10^{-2} Paまではほぼ一定で、大気圧では大きく減少している。試料3と試料4の 10^{-2} Paにおける大きな延性の相違は結晶粒径($84\mu\text{m}$ 、

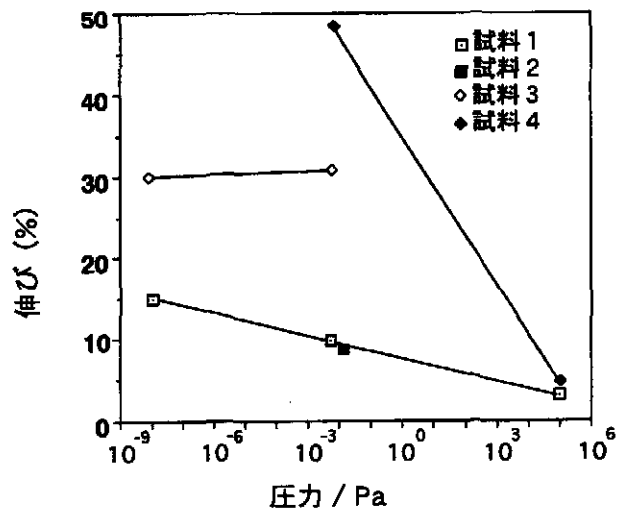


図2 試料1-4における伸びと試験雰囲気圧力との関係。

$34\mu\text{m}$) によるものであり、1ppm以下のSは延性に殆ど影響していないようである。Zr添加の効果は 10^{-2} Paより高いところで生じるという結果はGeorgeらのそれ⁴⁾と符合しており、Zr添加は環境脆化を緩和すると言える。

図3は試料1と試料3の高真空および超高真空下での破面写真を比較したものである。どちらの試料も粒内割れと粒界割れが混在しており、延性の相違に対応した顕著な差が見られていない。ただしZr添加合金やそして超高真空で試験したものでは、粒界破断した粒でも引張方向にやや延伸していた。したがって、幾つかの研究報告^{4,6,10)}に見られるように、Zr添加や超高真空で試験した場合でも完全に粒界破壊を抑制できるわけではなく、20%以上と高い延性を示しているB添加合金における結果とは異なっている。それ故、B添加合金との延性改善の機構の詳細な相違などについては今後検討の余地がある。

超高真空で破断した場合に、図4に示すように試料1では破断面以外の試料表面において結晶粒界に沿うと見られるクラックが観察されたが、Georgeらの超高真空引張試験¹¹⁾では報告されていない。このような割れは伸び値(図2参照)にも関係するので、実際の伸び値はこれより小さいことになる。これに対し、Zr添加の試料3ではそのようなクラックが側面では見られなかった。破断面を形成するクラックが形成される段階でも他の箇所(試料表面など)でクラックが観察されないことは、Zr添加が粒界強化を果たしていると言えるかもしれない。

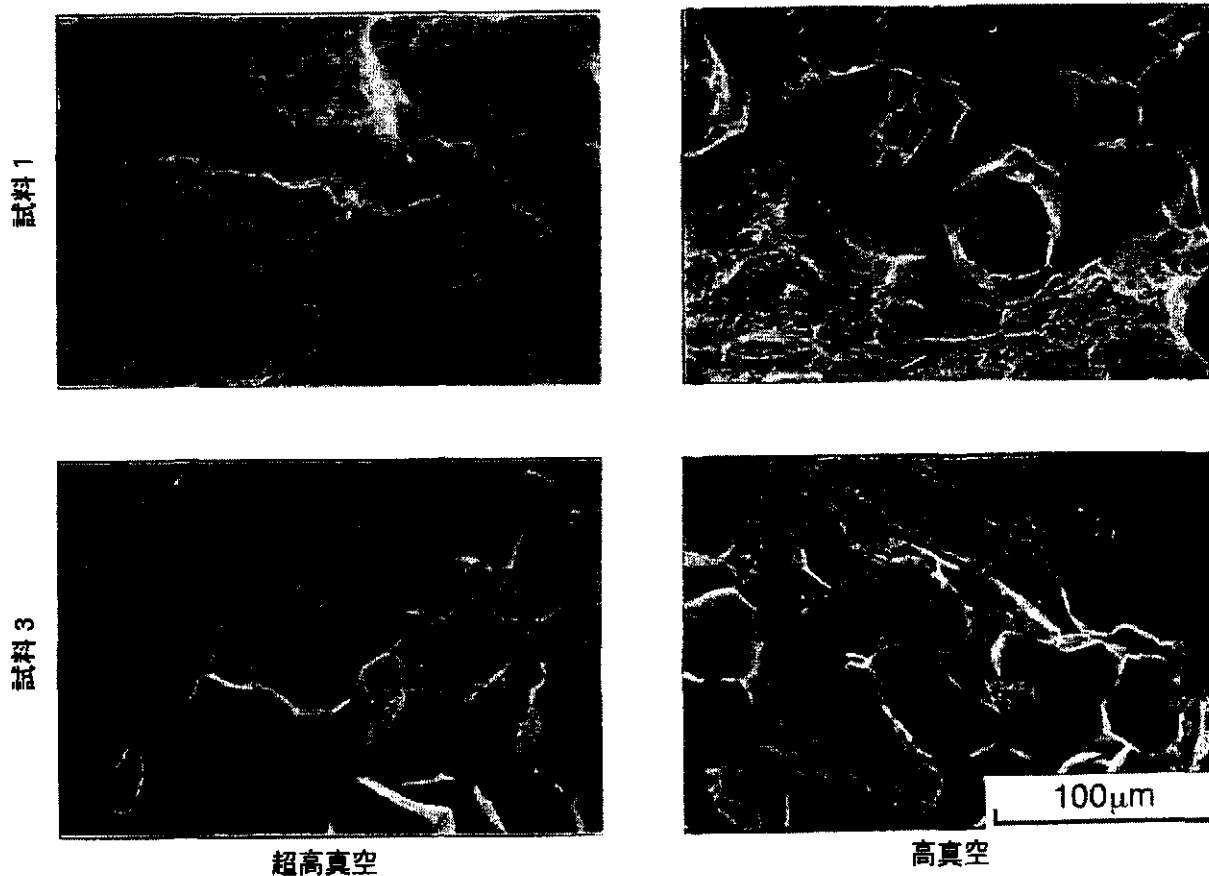


図3 超高真空および高真空下で試験した試料1および3の破面。

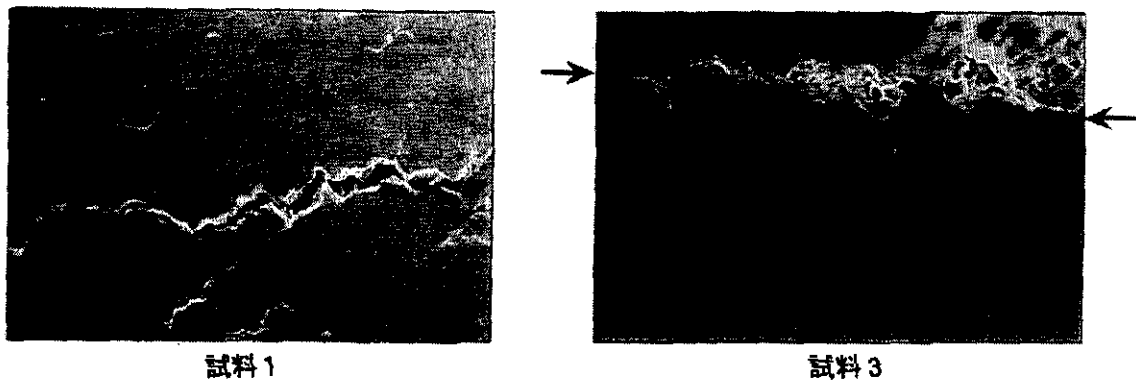


図4 超高真空中で破断した試料表面のSEMによる観察結果。矢印は試料3の破面を示している。

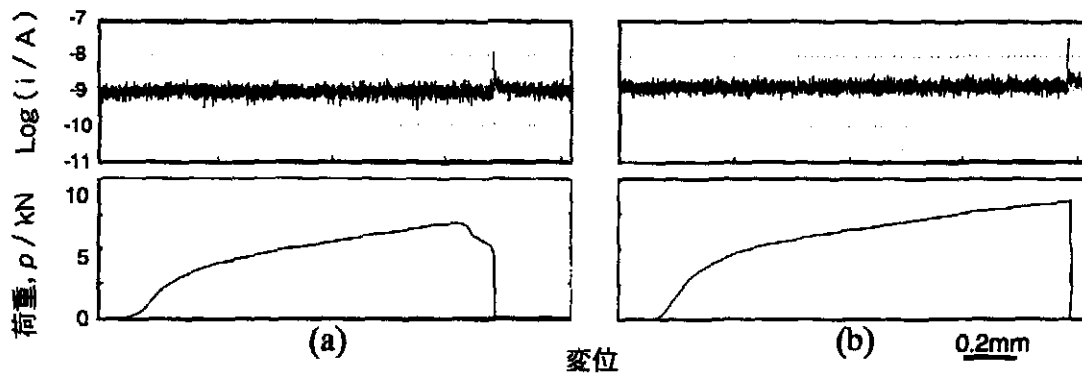


図5 試料1(a)と試料3(b)の荷重/変位曲線とそれに伴う水素放出挙動。

環境脆化は、環境中の水蒸気から試料表面に水素が導入されることによって生じることが知られている。これに関連して、最近の結果によれば通常の不純物水素であるいわば内部水素も延性低下をもたらすことが、Ni₃Alを含む2,3の金属間化合物で示されてきている¹²⁻¹⁴。そこで添加Zrが内部水素に挙動に影響を及ぼしているかどうかを調べるため、超高真空試験装置を用いて試料1および試料3を破断させて放出水素量を比較した。図5は荷重/変位曲線と比較して水素放出挙動を示している。分析限界以下(10ppm以下)の水素量であるのに破断時に水素が検出されたことは、運動転位によって水素が輸送され濃化されたことを意味するが、試料3のZr添加合金の方が無添加の試料1より水素放出量が多いことは興味深い。このことは添加Zrが内部水素の輸送を抑制しないこと、換言すればZrが内部水素をトラップできずに変形の進行に伴って広い範囲から水素が濃化したことを示している。

上記で紹介したような添加されたZrによる不純物硫黄の偏析防止が果たして生じているかどうかを次に検討した。まず試料2と試料について、10⁻²Paにおける引張試験の結果を表2に示した。Zr添加合金の延性はSの添加によりかなり減少するが、それでもZr無添加試料より高い値を示す。Zr+S添加試料5の破面を図6(a)に示し、破面上に現れた黒い粒子および母相のEDXS分析の結果を図6(b),(c)に示した。これより図6(a)に示された粒子はZrとSを含む粒子であることは明らかである。これを

表2 Zr添加合金の引張特性に及ぼす硫黄の影響。

試料	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
試料4	230	1143	58.1	33.1
試料5	280	866	19.8	19.8

みるとZrがSの粒界偏析を軽減することがありそうに見える。

しかし千葉らはZr添加試料においてSを含む化合物を検出せず、NiとZrの化合物しか検出していない^{5,6}。また本実験においても試料5における化合物は図7に示されるようなZrとNiを含むものが殆どであった。それ故図6(a)(b)の結果は、ZrによるSの粒界偏析抑制と結論できる結果ではない事になる。これに関連してEPMAで試料中のZrの分布を調べたところ凝固中のZr偏析に由来すると思われるZrの偏析が、図8に示すように特に結晶粒界、結晶粒内に限ることなく認められた。このことは均質化処理が不十分であったことを示唆し、したがってZrリッチ粒子はこのようなZr偏析領域で形成された可能性が高い。

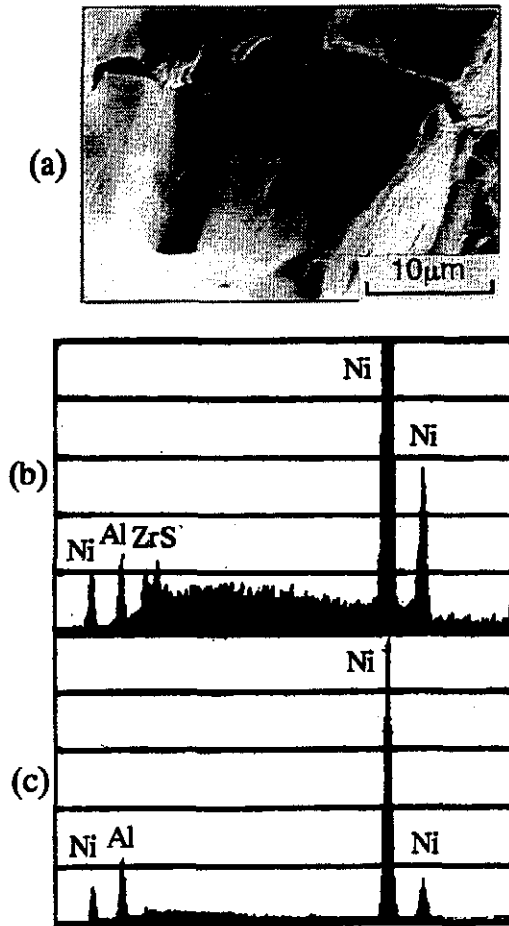


図6 ZrとSを添加した試料5の破面および化合物のEDXS分析結果。(a)破面、(b)黒い粒子の分析結果、(c)母相の分析結果。

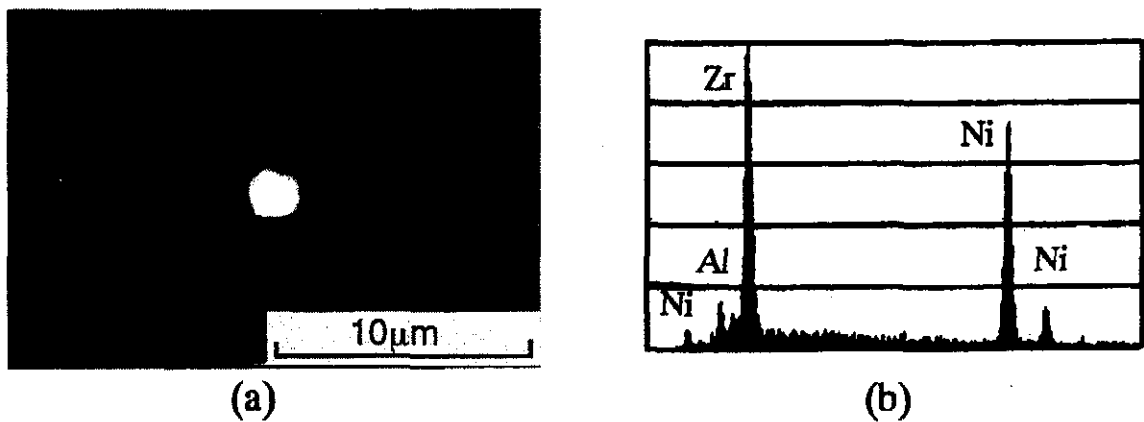


図7 ZrとSを添加した試料5の電解研磨仕上げした表面SEM写真(a)および白い粒子のEDXS分析結果(b)。

Zrの粒界偏析説に関連して、AESを用いて粒界でのZr濃度の分析を行ってみたいところLinらと同様の結果となり、Arスパッターを行ってZr、Alのピーク強度の変化を調べると粒内に向かってZrの強度は減少し、Alの強度は粒内に向かって増加した。しかしこれをもってZrの粒界偏析があるとするのには問題があろう。軽元素はスパッターされ易く、選択スパッターが生じるからである。この影響を調べるため、試料を研磨してAES装置内でArスパッターを行ったときの、ZrとAlのピーク強度の変化を調べた。この結果例を図9に示すが、結晶粒内で表面からスパッターを行った場合でもZrはスパッターと共に強度が減少し、Alは強度が増加した。したがってLinらの結果⁷⁾は粒界偏析ではなく選択スパッターの結果を見ていたに過ぎないと判断された。

4. 結言

本実験によりZr添加がNi₃Al金属間化合物の環境脆化を緩和することが確かめられた。Sレベルの高い試料においてZr添加試料ではZrとSを含む化合物が検出はされたが、そのことがZrによるSの粒界偏析抑制と結論できるには至っていない。むしろ均質化が不十分なためにZrの凝固偏析が残存し、これが影響した可能性が高い。またZrの粒界偏析の証拠も十分得られていない。したがって今後さらに詳細な検討が必要である。

金属間加工物の延性改善には本実験で対象とするような粒界強化だけでなく、合金系によっては第2相あるいは第3相などを含めた組織制御による延性改善の試みも必要となろう。さらに粒界強度が微量のBあるいはZr添加によって、どのように変化するかは計算機シミュレーションなどによる検討も今後行われるべきであろう。

5. 謝辞

本研究を実施するに当たり、研究助成を頂いた天田金属加工機械技術振興財団に深甚の謝意を表します。また試料作成にご尽力を頂いた三菱製鋼(株)の関係各位に感謝の意を表します。さらに分析にご協力いただいた住友金属鉱山(株)中央研究所および三菱金属マテリアル(株)中央研究所の関係各位にも感謝いたします。

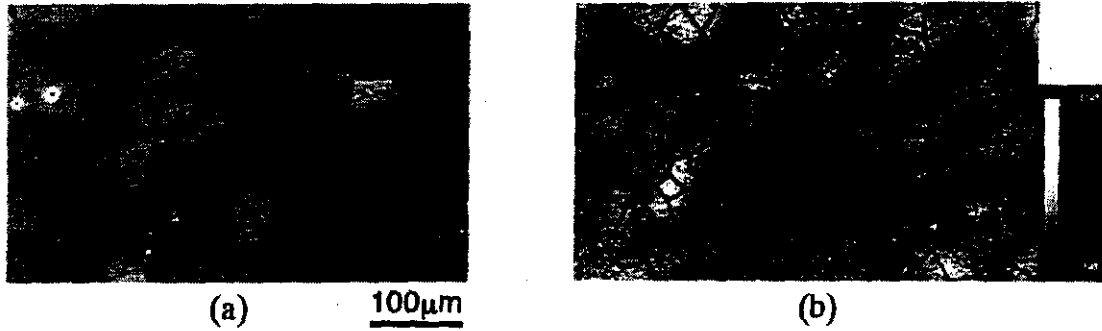


図8 試料3の光学顕微鏡写真(a)およびそれと対応する領域のZr濃度分布マップ(b).
濃度分布はEPMAにより測定し、(a)に見られる粒界を上書き足した。

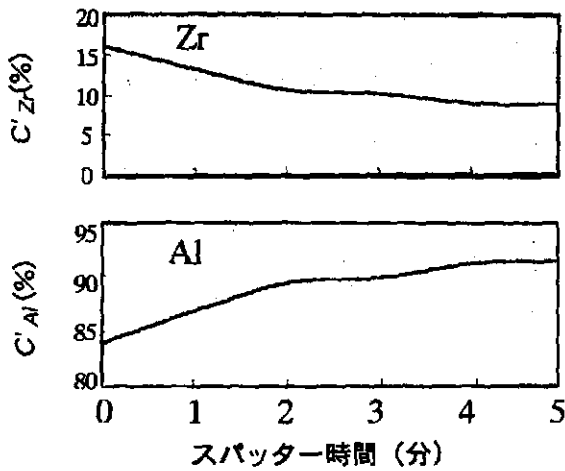


図9 図7の観察に用いられた試料におけるAlとZrの濃度のスパッター時間に伴う変化。
 $C'_{Zr} = 100 C_{Zr} / (C_{Zr} + C_{Al})$,
 $C'_{Al} = 100 C_{Al} / (C_{Zr} + C_{Al})$.

参考文献

- 1) 和泉、青木: 日本金属学会誌, 43(1979), 1190.
- 2) K. Aoki: Mat. Trans. JIM, 31(1990), 443.
- 3) S. Harada et al.: Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials, ed. by N.S. Stoloff et al, The Minerals, Metals and Materials Society, (1993), 227.
- 4) E.P. George et al: Structural Intermetallics, ed. by R. Darolia et al., The Minerals, Metals and Materials, (1993), 431.
- 5) A. Chiba et al: Mater. Trans. JIM, 35(1994), 286.
- 6) A. Chiba et al: Proceeding of the 3rd Japan International SAMPE Symposium, (1993), 1181.
- 7) D. Lin et al.: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 364, ed. by J.A. Horton et al. (1995), 885.
- 8) M. Kanno and N. Shimodaira: Scripta Mater. 21(1987), 1487.
- 9) 菅野、岡田、伊藤: 日本金属学会誌, 59(1997), 296.
- 10) X.J. Wan et al: Scripta Metall. et Mater., 31(1994), 677.
- 11) E.P. George et al.: Scripta Metall. et Mater., 30(1994), 37.
- 12) R. Chikaizumi et al.: High temperature Ordered Intermetallic Alloys II, (1995), 1153.
- 13) L.C. Ma et al.: Acta Mater., 44(1996), 1349.
- 14) T. Hino et al: Scripta Metall. et Mater., 29(1993), 1029.