

高融点金属間化合物の超塑性恒温鍛造による成形加工

東北大学金属材料研究所

教授 花田修治

(平成 10 年度研究開発助成 AF-98009)

キーワード: 高融点金属間化合物, 超塑性, 恒温鍛造

1. 研究の目的と背景

化石燃料を用いた発電用ガスタービンにおいては、資源の高効率利用および環境保全の立場から、現用の Ni 基超合金に代わる超高温材料の開発が求められている。その候補材料として、高融点金属間化合物あるいはセラミックスをベースとした複合材料が検討されている。これらの候補材料は 1100°C 以上の温度では Ni 基超合金をはるかに凌ぐ高温強度を示すことが確かめられているが、室温靱性が低く、成形加工性が劣るといふ共通の欠点を有している。少なくともこれら二つの欠点を克服しない限り、超高温材料としての実用化はあり得ない。高融点金属間化合物やセラミックスのように室温付近で極めて脆性的な材料の室温靱性を向上させる方法に、延性的な第二相を分散させることによる Ductile Phase Toughening の利用がある。例えば、MoSi₂ のようなシリサイドに高融点金属 Nb や Mo を分散させて複合化した材料は、分散させる高融点金属の量および形態に依存して、MoSi₂ 単体に比較して著しく靱性が向上する[1]。しかしながら、MoSi₂ と Nb (あるいは Mo) は三元状態図から明らかなように、熱平衡状態で共存することができない。従って、MoSi₂ に Nb (あるいは Mo) を分散させて作製した MoSi₂/Nb (Mo) ex-situ 複合材料では、高温保持中に界面で両相の反応が生じ、新たな金属間化合物が生成する。その結果、靱性が低下するばかりでなく、高温強度も低下することが多くの系で報告されている。この事実も、超高温用材料としては、ex-situ 複合材料は不適であり、高温熱平衡状態で二相が安定に存在する in-situ 複合材料がより高いポテンシャルをもっていることを示唆している。最近の著者らの研究によれば、高融点金属間化合物 Nb₃Al をベースとした Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料では、Nb₃Al 単体に比べ、室温靱性が著しく上昇すること[2]、Nb 固溶体を Mo で固溶強化することにより Nb 固溶体を Nb₃Al 中に分散させても Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料の高温強度の低下が抑えられること[3]が明らかになった。そこで、本研究では、このような Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料の成形加工性を改善することを目的として、超塑性が発現するかどうかについて検討することにした。

2. 実験方法

図1に示す Nb-Al 二元状態図から Nb₃Al/Nb 二相合金になるように、Nb-16at%Al 合金を Ar アーク溶解した。また、比較材としての Nb 固溶体単相合金の高温強度を調べるため、Nb-7at%Al、Nb-6at%Al、Nb-5at%Al 合金も Ar アーク溶解した。

アーク溶解したボタンは直径 40mm、高さ 8mm であり、合金組成の均一化のため、ボタンの表裏を引繰り返し 5 回溶解した。Nb-16at%Al 合金については Nb 固溶体単相領域である 1900°C で、真空中 ($< 8 \times 10^{-4}$ Pa) において 3h 均一化焼鈍を行った。その後、二相領域である 1300°C で 70% の厚さ減少まで恒温鍛造を行った。このときの初期ひずみ速度は 10^{-4} s^{-1} である。鍛造後の化学分析結果は Nb-15.8at%Al であることが分かったので、今後この合金を Nb-15.8Al と呼ぶことにする。鍛造材から 1.5 mm x 2 mm x 10.5 mm の引っ張り試験片を放電加工で作製した。Nb 固溶体単相合金については、1900°C で 3h 均一化焼鈍した後、4 mm x 4 mm x 5 mm の圧縮試験片を放電加工で作製した。

3. 実験結果と考察

図1の状態図が示すように、Nb-10~18%Al 合金を 1900°C まで加熱すると Nb 固溶体単相が得られる。これを二相領域まで冷却して相分解を起こさせると、針状の Nb₃Al が析出することが知られている。ところが、二相領域である 1300°C で恒温鍛造を行い、変形中に析出を生じさせると、Nb 固溶体と Nb₃Al がともに等軸になることが明らかになった。図2(a)(b)は恒温鍛

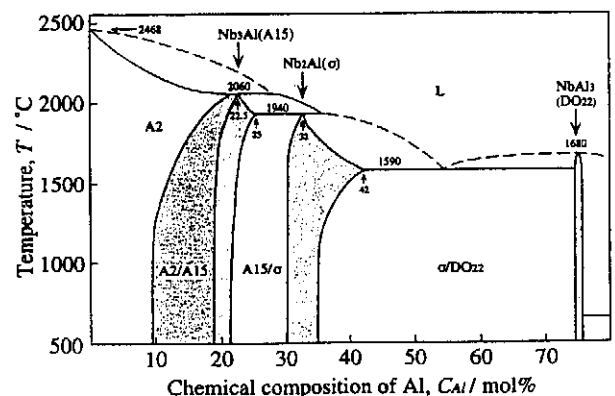


図1 Nb-Al 2元状態図

造後の SEM および TEM 写真で、両相はほぼ等軸であることが分かる。SEM 写真で Nb 固溶体相が等軸というより、やや伸長した粒であるように見えるが、TEM 写真では等軸であることから、SEM の伸長粒は数個の Nb 固溶体粒がクラスターを形

成しているものと推測される。図3は恒温鍛造後、1300°Cで60h焼鈍したときのSEM写真で、図2に比べて僅かに粒成長が見られるが、等軸粒の形態はほとんど変化していない。



図2 恒温鍛造した Nb-15.8Al の(a)SEM および TEM 写真

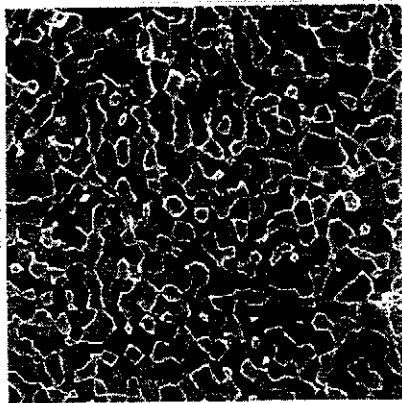


図3 鍛造後 1300°Cで 60h 焼鈍した Nb-15.8Al の TEM 写真

図3の等軸粒組織の粒径は両相ともに約 4 μ m であり、Nb 固溶体の体積率が約 35%であることから、微細粒超塑性を発現させるための組織条件を満足していると考えられる。そこで、この試料について引っ張り試験を行った結果、約 400%の伸びが得られた。Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料の超塑性については、これまでに粉末法によって調整した試料を用いて検討した結果が報告されている。それによれば、初期結晶粒は 1 μ m とさらに微細であるにもかかわらず、40%程度の最大伸びしか得られていない。微細粒超塑性は粒界構造あるいは粒界化学に

強く依存することから、この最大伸びのプロセス依存性については、粒界が関与している可能性がある。

組織観察で得られた重要な知見は、恒温鍛造後の熱処理で組織形態はほとんど変化しないにもかかわらず、二相の体積率が変化することである。すなわち、恒温鍛造後に 48%であった Nb 固溶体がその後の熱処理で 35%まで減少することである。この結果は、Nb 固溶体単相温度領域の 1900°C で均一化熱処理をした後、二相領域である 1300°C で恒温鍛造しても恒温鍛造中には完全には相分解が終了しないことを示す。最近の $\alpha + \beta$ チタン合金の超塑性に関する研究によれば、超塑性変形中に応力下で $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態が起こり、これが粒界すべりの緩和に有効に寄与するために超塑性変形が助長されると報告された[4]。このような変形中の相変態が超塑性を助長する効果が Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料にも存在するかどうかを確認するため、恒温鍛造のままの試料で引っ張り変形を行った。図4は 1300°Cでの真応力-真ひずみ曲線で、大きなひずみまで定常的な変形挙動を示す。定常的な変形挙動はひず

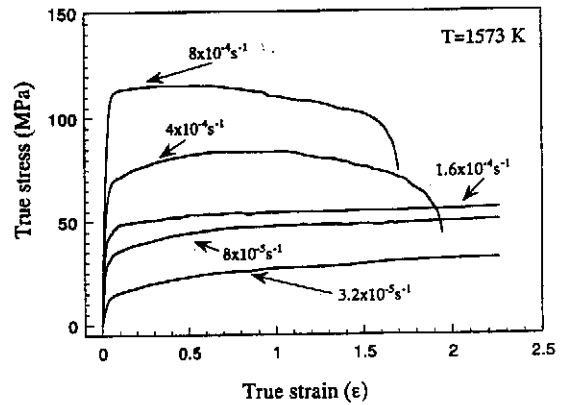


図4 1300°Cで恒温鍛造した Nb-15.8Al の応力-ひずみ曲線

み速度によって異なるため、ひずみ 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 における変形応力のひずみ速度依存性を整理したのが図5である。これから明らかなように、ひずみ速度感受性指数 m 値は、0.4-0.5 の範囲にあり、超塑性発現の必要条件を満足している。図6は超塑性変形後の試験片の外観を示す。a は変形前の試験片で、b-f は変形後の試験片であり、それぞれのひずみ速度は、b: $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c: $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, d: $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, e: $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, f: $3.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で、変形温度はいずれも 1300°C である。ひずみ速度の低い b, c, d の試験片は本実験に使用した引っ張り試験機のスローク限界(チャンバーと引っ張り治具とのスペースおよび加熱炉の均一帯から決まる)に達しても破断しなかったため、変形を中断した。そのときの伸びは 900% である。得られた超塑性伸びは図7にひずみ速度に対してプロットされた。低ひずみ速度側も含めて、すべてのひずみ速度で破断伸びを求め、超塑性伸びのひずみ速度依存性を明かにするために、ゲージ部長を短くした試験片を作製し、引っ張り試験を行った。試験片形状は図7中に示されている。最大超塑性伸びは初期ひずみ速度 $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で得られ、950%に達する。図8は破断後の試験片のゲージ部表面を機械的および電気化学的に

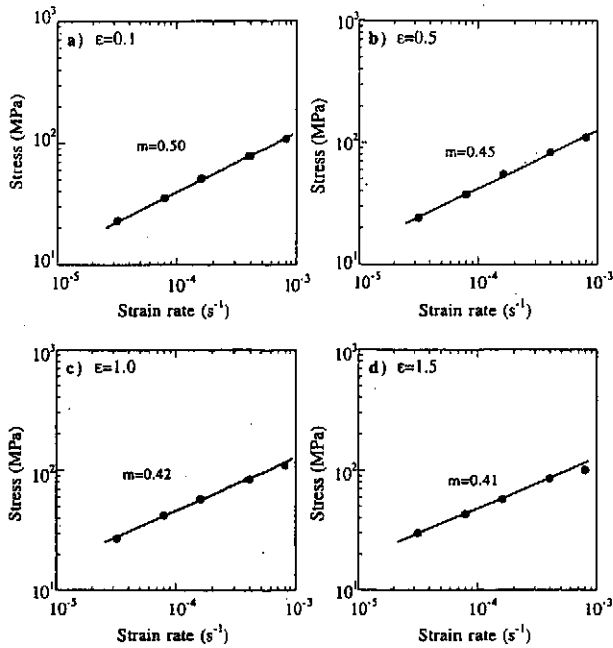


図5 恒温鍛造した Nb-15.8Al の 1300°C における変形応力のひずみ速度依存性

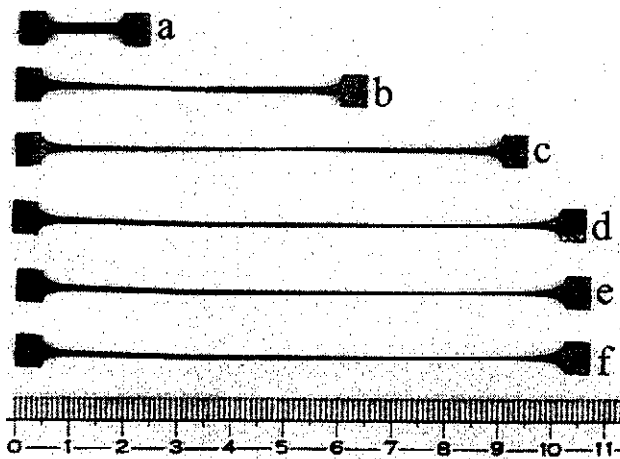


図6 超塑性変形後の試験片外観

研磨した後 SEM で観察した結果で、組織はひずみ速度に著しく依存している。ここで、引っ張り方向は上下であり、写真の左端はゲージ部の端(側面付近)である。3種類のひずみ速度の中で、ひずみ速度が最も高い a では、Nb 固溶体粒が僅かに引っ張り方向に伸長している。しかしながら、ひずみ速度の低い b, c では大変形後であるにもかかわらず等軸粒が保たれているように見える。前述したように、この合金では結晶粒のクラスター化が起こりやすいため、SEM 組織でかみならずも粒形状が議論できない。そこで、TEM による組織観察を試みたところ、やはり両相ともに等軸粒で構成されており、平均結晶粒径は 10 μ m 以下であった。このことは、この合金の超塑性機構として、粒界すべりが深く関与することを示唆する。また、b, c の試験片の端部に黒い粒子が観察される。EPMA で分析

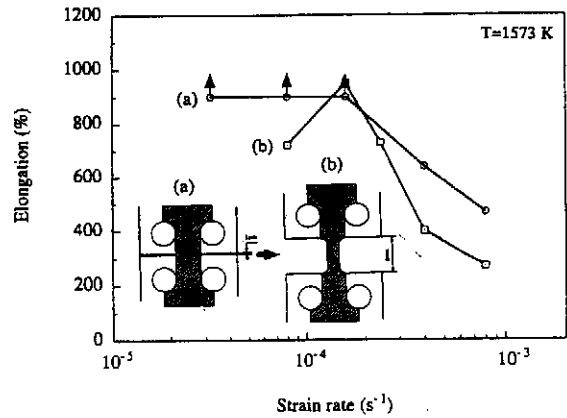


図7 破断伸びのひずみ速度依存性

したところ、Al₂O₃ 粒子であることが確認された。低ひずみ速度での超塑性変形では長時間高温に晒されるので、真空中であるにもかかわらず表面付近が酸化されたものと推測される。一方、c の試験片中央部に観察される黒点はボイドで、合体がかなり進んでいるのが分かる。このことは、超塑性変形の破断伸びを支配するのはボイドの生成と合体によることを示唆している。

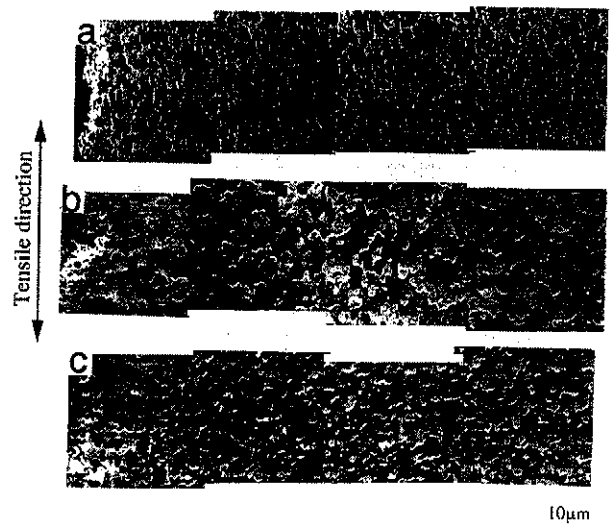


図8 破断後の試験片ゲージ部の SEM 写真 (ひずみ速度: a = 8 x 10⁻⁴s⁻¹, b = 1.6 x 10⁻⁴s⁻¹, c = 8 x 10⁻⁵s⁻¹)

1300°Cでの超塑性変形中の Nb 固溶体の体積率の変化を時間に対してプロットしたのが、図9である。引っ張り試験(あるいは中断)後の体積率を測定し、破断までに要した時間で整理した。図には無負荷で焼鈍したときの堆積率の時間変化もプロットした。この図から明かなように、変形中の体積率変化は無負荷焼鈍に比べて著しく早い。また、無負荷焼鈍では Nb 固溶体の体積率は約 30%で飽和するが、ひずみ速度 1.6 x 10⁻⁴ s⁻¹ で変形したときには Nb 固溶体の体積率は 30%まで急激に減少する。

EPMA 分析によれば、表1に示すようにゲージ部での Nb 固

溶体の Al 濃度は、変形前 11.7at%であるが、900%の超塑性変形後には 4.8at%に減少した。最近の Nb-Al 2 元系状態図の検討結果によれば、1300°Cにおいて Nb₃Al と平衡する Nb 固溶体の Al 濃度は、図1で予想されるよりも低 Al 濃度側にずれていることが示されている[5]。従って、過飽和な Nb 固溶体の相分解が変形によって加速されたことを意味する。変形中に Nb 固溶体中には多量の転位が導入されること(後述)を考慮すると、本実験で得られた Al 濃度の減少は妥当であると考えられる。

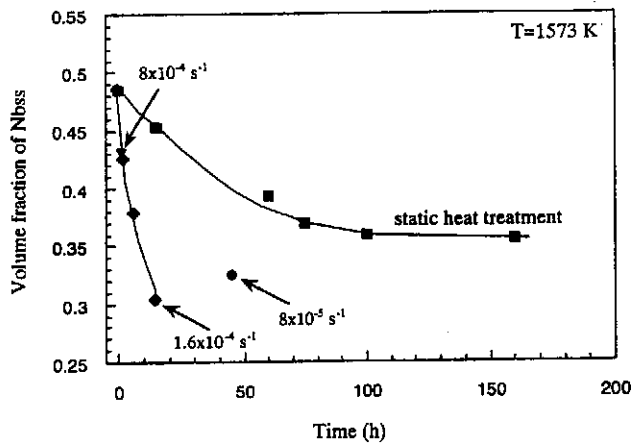


図9 超塑性変形中の Nb 固溶体の体積率の変化

前述したように、超塑性変形後も等軸結晶粒組織が保たれる。TEM 観察によると、Nb₃Al 粒中にはほとんど転位が観察されないが、Nb 固溶体粒中にはしばしば転位が観察される。特に、図10に示されているように、粒界近傍に高密度の転位が観察される。注目されるのは Nb 固溶体粒内には Nb₃Al の析出が全く観察されないことである。Nb 固溶体粒中に転位がどのようなメカニズムで導入されたのかについては不明である

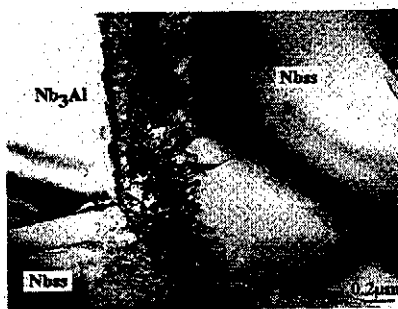


図10 Nb₃Al/Nb 固溶体界面付近の Nb 固溶体中に観察される高転位密度領域

が、変形中に Nb 固溶体粒の粒界近傍に高転位密度領域が生成していること、粒内には Nb₃Al の析出が全く観察されないこと、変形中に Nb 固溶体の体積率が減少すること、等軸粒の形態が保たれることを考慮すると、高転位密度領域で、Nb₃Al/Nb 固溶体の異相界面で Nb₃Al から Nb 固溶体へ向かって粒界移動が生じ、Nb₃Al の体積率が上昇し、Nb 固溶体の

体積率が減少したと考えられる。この粒界移動は Al の拡散を伴うが、転位密度が高いことからその領域での拡散が促進され、粒界移動を容易にしていると解釈される。このようなプロセスで超塑性変形が進行すると、変形とともに粒界すべりの応力緩和に寄与する Nb 固溶体の体積率が減少することから、次第に粒界すべりが起こりにくくなりそうである。ところが、Nb 固溶体の体積率の減少と同時に Al 濃度の減少が伴われることが明かにされている。従って、Al 濃度の低下が変形抵抗の減少をもたらせば、粒界すべりの緩和に必要な転位の運動が容易になり、Nb 固溶体の体積率が減少したとしても、超塑性変形を続けるのに必要な粒界すべりが継続するであろう。このことを実証するために、Nb 固溶体合金単相の高温強度の組成依存性を調査した。図11に 1500°Cの応力-ひずみ曲線まとめて示す。図から明かなように、Al 濃度の減少とともに変形応力は著しく減少することから、低 Al 濃度の Nb 固溶体では粒界すべりの緩和機構としての粒内すべりが容易であることが分かる。

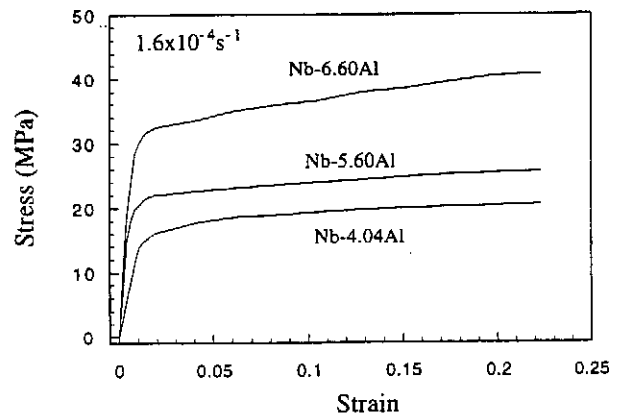


図11 Nb-Al 固溶体合金の 1500°Cにおける応力-ひずみ曲線

以上の結果から明らかなように、1900°Cでの均一化焼鈍後に行った 1300°Cでの恒温鍛造は、実は超塑性恒温鍛造を行っていたことになる。なぜなら、恒温鍛造後の引っ張り試験で超塑性が現れるが、超塑性変形の初期の変形組織は恒温鍛造組織と全く区別できないからである。本研究により、超塑性の発現条件が明らかになったので、変形温度、変形速度を制御することにより、超塑性恒温鍛造が可能である。

4. 結論

- (1) 900%を越える超塑性伸びが Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料 (Nb-15.8at%Al) で得られた。そのときの条件は、1300°C、 $3.2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、 m 値は 0.4-0.5 である。
- (2) 超塑性変形前後で粒成長が僅かに観察されるが、等軸粒組織は変化しない。
- (3) 超塑性変形中に相分解が起こり、Nb 固溶体の体積率が減少する。
- (4) 変形中の Nb 固溶体の体積率の減少はひずみ速度の増加で促進される。
- (5) 変形後の Nb₃Al にはほとんど転位が観察されないが、

Nb 固溶体の粒界付近には高密度の転位が観察される。

- (6) 変形中に起こる Nb 固溶体の体積率の減少は, Nb₃Al から Nb 固溶体へ向かって粒界移動による。
- (7) Nb-Al 固溶体単相合金の 1500℃における変形応力は Al 濃度の減少とともに著しく減少する。
- (8) 以上の結果に基づいて, Nb₃Al/Nb in-situ 複合材料の超塑性は, 粒界すべりと相変態を伴う粒界移動が重要な役割を演じていると結論される。

参考文献

1. W.O. Soboyejo et al., *Acta mater.*, 44 (1996), 2027.
2. R. Gnanamoorthy, S. Hanada and K. Kamata, *Scripta Materialia*, 34 (1996) 999-1003.
3. T. Tabaru and S. Hanada, *Intermetallics*, 6 (1998) 735-739.
4. J. Koike et al., *Acta mater.*, 48 (2000), 2059.
5. S. Semboshi et al., *Intermetallics*, 6 (1998), 61.