

金属間化合物における粒内変形支配の超塑性的挙動に関する研究

香川高等専門学校 機械工学科

准教授 伊藤 勉

(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014027)

キーワード：金属間化合物，粗大粒組織，高温変形

1. 緒言

多くの金属間化合物は、室温域において硬く、脆い性質を有するが、高温域では強度、および高温酸化特性に優れることから耐熱材料の一つとして期待されている¹⁾。ただし、耐熱材料のマイクロ組織は、高温強度を維持するため、一方向凝固や単結晶といった粗大組織から構成されるため、微細結晶粒超塑性²⁾のような熱間加工性を期待することもできない。

一方、我々の研究グループでは、Class I 型固溶体³⁾と呼ばれる金属固溶体において粒内変形支配の超塑性的挙動を発現することを見出した³⁾。ここで、Class I 型固溶体とは、溶質原子と溶媒原子の原子寸法差に比較的大きな食違い（ミスフィット）がある置換型固溶体の総称であり、その高温変形は、Cottrell と Jaswon⁴⁾により転位と溶質雰囲気との弾性的相互作用に由来する溶質雰囲気引きずり運動⁵⁾（Solute drag クリープ⁵⁾）に支配される。この solute drag クリープは、ひずみ速度が応力の 3 乗に比例する特徴を持ち、結晶塑性の担い手である転位が結晶粒内に一様に分布し、すべり面上を運動することで個々の結晶粒が比較的一様に変形し、結晶粒径に依存することなく粒内変形支配の超塑性的挙動が発現する。

他方、ある種の金属間化合物においてもひずみ速度が応力の 3 乗に比例する特徴⁶⁾を示すものが存在し、その一つが Ti_3Al である。そこで本稿では、粗大結晶粒から成る Ti_3Al 金属間化合物の高温力学特性を調査し、粒内変形支配の超塑性的挙動の発現可能性について検討した結果について報告する。

2. 方法

2.1 供試材

供試材として福田金属箔粉工業株式会社製の Ti_3Al 粉末を用いた。表 1 にこの粉末の化学組成を示す。この粉末粒径は $300\ \mu m$ 以下から構成されている。

2.2 放電プラズマ焼結

焼結には富士電波工機株式会社製の放電プラズマ焼結

（Spark Plasma Sintering: SPS）装置を用いた。内径 $20\ mm$ × 高さ $40\ mm$ のグラファイトダイに焼付き防止用のカーボンシートと原料粉末を封入した後、カーボンシートで覆ったグラファイトパンチを上下から挿入し、チャンバ内に試料をセットした。焼結条件は、温度 $T = 1088, 1203, 1323\ K$ 、応力 $\sigma = 16, 32, 48\ MPa$ 、焼結時間 $t = 10\ min$ で行った。

2.3 相対密度

焼結法は粉末から固化成形するため、焼結条件によってはバルク中に粉末間の結合が不十分な箇所が存在し、空洞欠陥として残存する可能性がある⁷⁾。そこで、本稿では相対密度を測定し作製したバルク体の緻密性を確認した。密度の測定には、島津製作所製の比重演算機能付き電子天秤を用いてアルキメデスの原理を利用し、見かけ密度を測定した。測定した Ti_3Al のバルク体の見かけ密度を理論密度 ($Ti_3Al = 3.9\ g/cm^3$) および、見かけ密度 ($Ti_3Al = 2.45\ g/cm^3$) で除し相対密度を算出した⁸⁾。さらに、バルク体の緻密性を評価するため、相対密度と焼結条件の関係について整理した。

2.4 組織観察

組織観察には、デジタルカメラ、卓上走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy: SEM）、電界放射型走査電子顕微鏡（Field Emission Type Scanning Electron Microscopy: FE-SEM）、電子線後方散乱（Electron Backscattering Diffraction: EBSD）解析を用いた。作製した Ti_3Al のバルク体の空孔率を測定するため、SEM 観察を行い、オリンパス製の画像解析ソフト（オリンパスストリーム）を用いて空孔率を測定した。高温圧縮前後の Ti_3Al バルク体の中心部を FE-SEM および EBSD 解析によりマイクロ組織観察を行った。観察面を耐水エメリー紙（#800～#4000）で粗研磨した後、 $3\ \mu m$ のダイヤモンドペーストでバフ研磨を行い、イオンミリング（ビーム照射角度: 70° 、照射時間: $60\ min$ 、試料回転速度: $1\ rpm$ ）により鏡面に仕上げた。EBSD 解析条件は、 $T = 1088\ K$ の試料は、加速電圧 $20\ kV$ 、測定範囲 $600\ \mu m \times 600\ \mu m$ 、ステップ間隔 $1\ \mu m$ 、 $T = 1203\ K$ の試料は、加速電圧 $20\ kV$ 、測定範囲 $1000\ \mu m \times 1000\ \mu m$ 、ステップ間隔 $1.5\ \mu m$ 、 $T = 1323\ K$ の試料は、加速電圧 $20\ kV$ 、測定範囲 $2500\ \mu m \times 2500\ \mu m$ 、ステップ間隔 $4\ \mu m$ である。

表 1 Ti_3Al 粉末の化学組成

Elements	Al	Ti
wt %	18.3	bal.
at %	28.4	bal.

2.5 ビッカース硬さ

各焼結条件で作製したバルク体の室温力学特性を評価するため、硬さ測定を行った。試料の上端面をエメリー紙 (#100~#160) でバリを取り、耐水エメリー紙 (#1000~#4000) で粗研磨し、3 μm のダイヤモンドペーストでバフ研磨後、株式会社マツザワ製のマイクロビッカース硬さ試験機で測定した。試験条件は、室温・大気中において試験荷重 19.640 N、荷重負荷時間 15 sec である。測定は上端面を直径線上に 5 mm 間隔で 5 箇所測定した。

2.6 高温圧縮試験

Ti₃Al 焼結体の高温力学特性を調査するため高温圧縮試験を実施した。高温圧縮試験には、相対密度が最も優れた焼結条件 ($T = 1323 \text{ K}$, $\sigma = 48 \text{ MPa}$) の焼結体を用いた。焼結体から $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ の角柱状の高温圧縮試験片をワイヤー放電加工機により切出した。高温圧縮試験条件は、大気中、温度 $T = 1173, 1223, 1273 \text{ K}$ 、初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-4}, 3 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。圧縮試験片を電気炉内にセットし、所定の試験温度まで昇温し、試験片温度を安定にするため 15 min 間保持したのち試験を開始した。高温圧縮試験は、真ひずみが約 0.15 に達したところで停止した。

3. 結果および考察

3.1 相対密度

図 1 に焼結体の相対密度と焼結応力の関係を示す。図は Ti₃Al の理論密度 (ρ_{th}) と見掛け密度 (ρ_{app}) の双方で相対密度を求めた結果を示している。図から分かるように、見掛け密度から算出した相対密度は全ての焼結条件において 100% を示すが、理論密度から算出した相対密度は、焼結応力にはあまり依存せず、焼結温度に依存し、焼結温度が高いほど相対密度が向上する傾向を示しているが、いずれの焼結温度でも相対密度は 65~70% である。

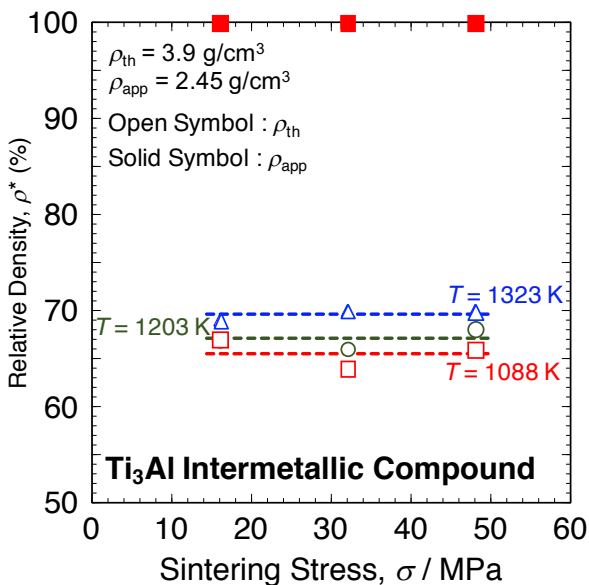


図 1 Ti₃Al 焼結体の相対密度と焼結応力の関係

3.2 空孔面積率

図 2 に焼結体の空孔面積率と焼結応力の関係を示す。焼結体の空孔面積率は、相対密度の結果を反映し、焼結応力にはあまり依存せず、焼結温度に依存している。空孔率は焼結温度が最も低い $T = 1088 \text{ K}$ では 8~10%、焼結温度 $T = 1203$ と 1323 K では 2% 以下である。3.1 節で述べたように、本研究において、見掛け密度から算出した相対密度は全ての焼結条件に対しほぼ 100% であるのに対し、理論密度から算出した相対密度は 65~70% である。特に、理論密度から算出した相対密度を考えれば、この空孔面積率は少ないように考えられる。これは、用いた粉末径が約 300 μm と粗大であるため、粉末同士の接触面積が少ないこと、および焼結時の温度分布から焼結体外表面に多くの空孔が存在したのではないかと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

3.3 室温力学特性

図 3 にビッカース硬さと焼結応力の関係を示す。図より、ビッカース硬さも相対密度を反映し、焼結応力に依存するよりも、焼結温度が高い条件でビッカース硬さが向上する傾向を示す。

一般に、結晶性材料の室温力学特性は、式 (1) で表される Hall-Petch の関係^{9,10)}にしたがい、結晶粒径が微細なほど強度が優れることが知られている。

$$H_v = H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

ここで、 H_v はビッカース硬さ、 H_0 は結晶粒内における摩擦応力、 k はホール・ペッチ係数、 d は結晶粒径である。

本稿では各焼結条件に対するマイクロ組織は割愛するが、図 4 にビッカース硬さと結晶粒径の関係を示す。横軸の結晶粒径の平方根の逆数から、焼結温度が高いほど結晶粒径が粗大である。ビッカース硬さと結晶粒径の関係は、ホー

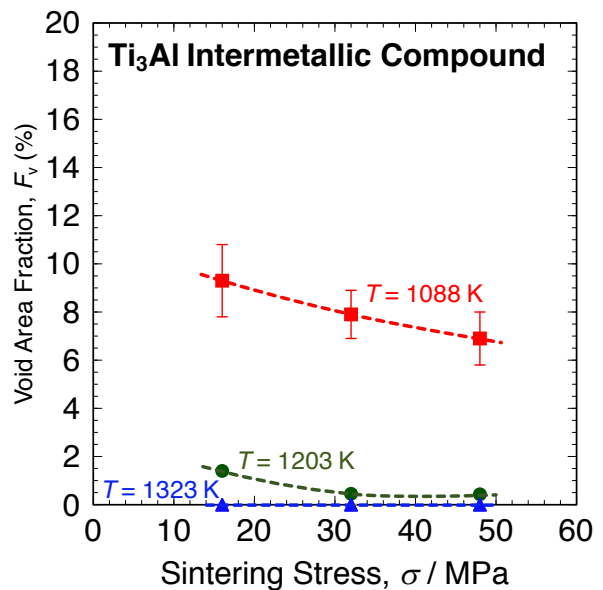


図 2 Ti₃Al 焼結体の空孔面積率と焼結応力の関係

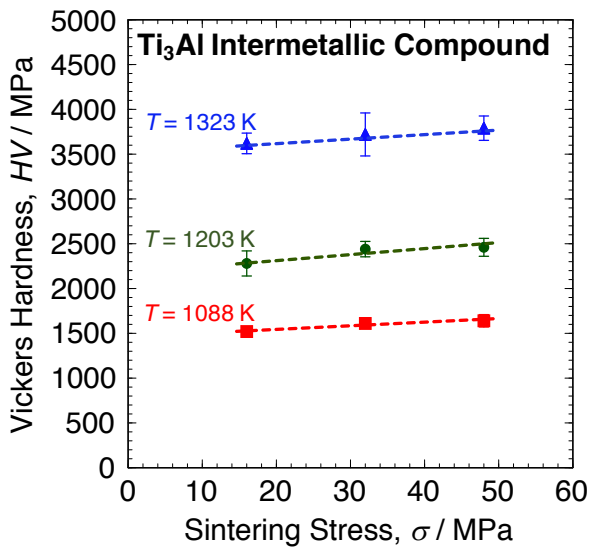


図3 Ti₃Al 焼結体の室温におけるビッカース硬さと焼結応力の関係

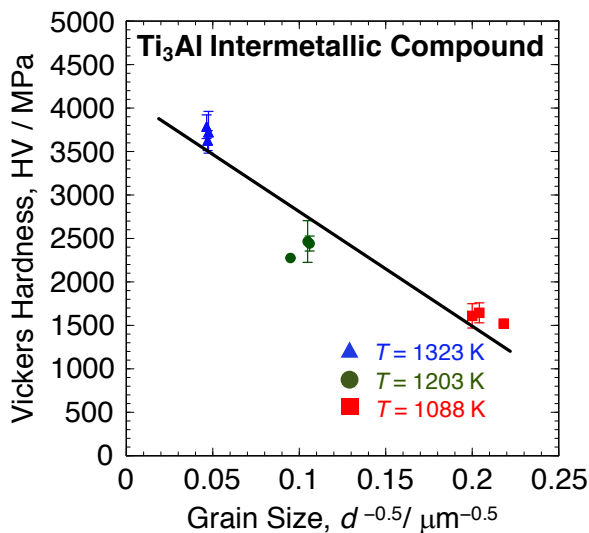


図4 Ti₃Al 焼結体のビッカース硬さと結晶粒径の関係

ル・ペッチの関係から本来は右上がりの直線で示されるはずであるが、本研究の Ti₃Al 焼結体では逆ホール・ペッチの関係が成立している。これを考察するために、図5にビッカース硬さと相対密度の関係を示す。この図から分かるように、本稿の Ti₃Al 金属間化合物焼結体のビッカース硬さは、相対密度が大きいほど硬さが向上している。これは、ビッカース硬さを測定する際に、試料表面を研磨したが、3.2 節で述べたように、本研究での空孔形成は焼結体外表面に多く存在したことが予想され、その空孔欠陥を研磨では完全に除去できなかったため、ビッカース硬さが結晶粒径に依存するよりも空孔面積率に依存してしまった可能性があり、今後、再検討する必要がある。

3.4 高温圧縮試験に用いた焼結体の初期マイクロ組織

図6に高温圧縮試験に用いた Ti₃Al 焼結体の初期マイクロ組織を示す。焼結条件は、焼結温度 $T = 1323$ K、焼結応力 $\sigma = 48$ MPa である。この焼結体の平均結晶粒径 (d) は、 465 ± 102 μm のほぼ等軸な粗大組織から構成されている。したがって、本研究に用いた粉末径は 300 μm 以下（ただし、粉末内の結晶粒径は未計測であるが、粉末径よりは微細と考えられる。）の粗大な粉末を用いたが、SPSにより結晶粒成長が生じているものと考えられる。したがって、

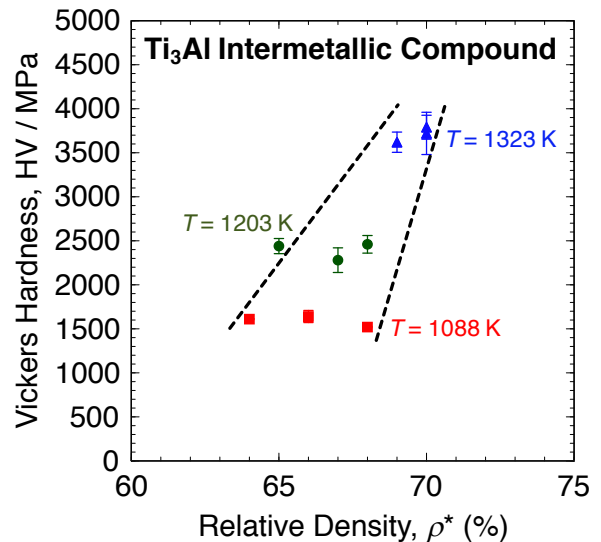


図5 Ti₃Al 焼結体のビッカース硬さと相対密度の関係



図6 高温圧縮試験に用いた Ti₃Al 焼結体の初期組織

本供試材の初期組織は、粒界すべりが発現しやすい粒径 (10 μm 以下) よりも極めて粗大である。

3.5 高温圧縮試験

図7にTi₃Al焼結体の変形曲線を示す。図より、本研究に用いたTi₃Al焼結体においても、高温変形に特有の高温、

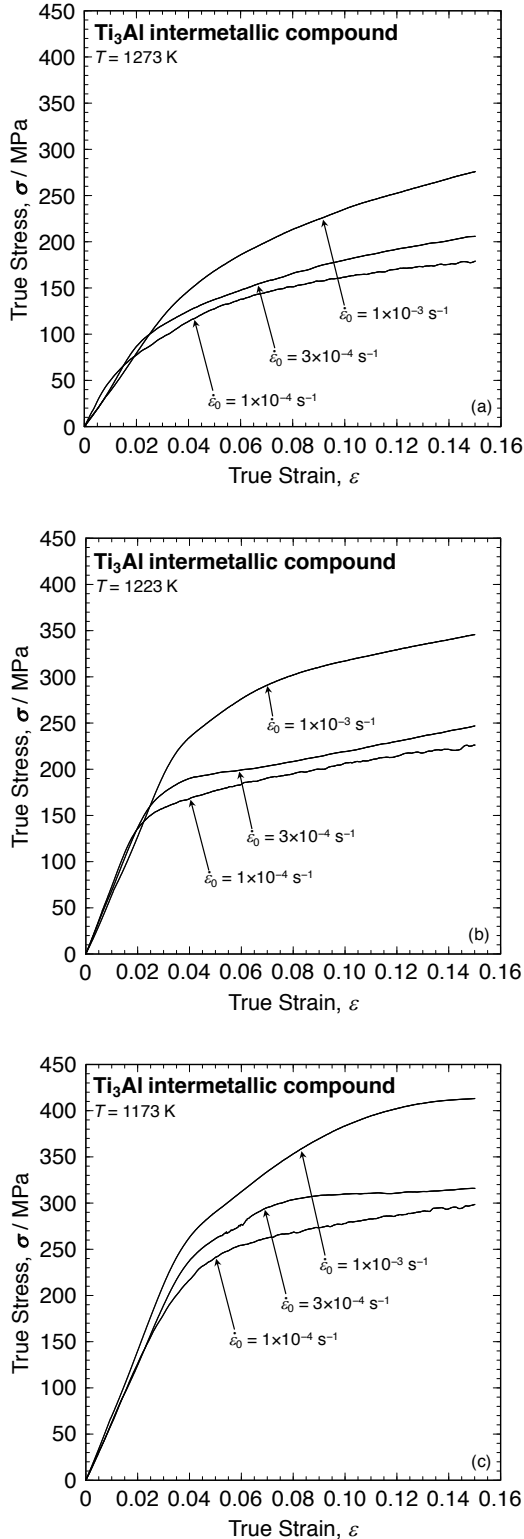


図7 Ti₃Al焼結体の高温圧縮試験における真応力-真ひずみ曲線

低ひずみ速度ほど変形応力が低下する傾向が観察できる。

3.6 高温変形機構

結晶性材料の高温変形の議論には、式(2)で表されるDorn型の速度式¹¹⁾が用いられる。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は材料定数、 σ は応力、 n は応力指数 (n 値)、 Q は変形の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

式(2)の応力指数 n 、および変形の活性化エネルギー Q を決定することで高温変形機構が同定できる。ここで、Ti₃Alの n 値を決定するため、ひずみ速度と応力の両対数関係を図8に示す。図中の各温度に対する直線の勾配が変形の応力指数を表す。図より本研究で用いたTi₃Alの n 値は、どの圧縮試験温度においてもおよそ6を示す。この値は、転位の上昇運動に由来する転位クリープの n 値 ($n=4 \sim 7$) と良く一致する。

さらにTi₃Alの高温変形機構を議論するため、変形の活性化エネルギーを算出する。式(2)は、式(3)のように書換えることができる。

$$Q = nR \frac{\partial(\ln\sigma)}{\partial(1/T)} \quad (3)$$

ここで、図9に本研究のTi₃Alの変形の活性化エネルギーを算出するためのアーレニウスプロットを示す。図は、各温度とも応力指数がおおよそ6となる範囲内の初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ においてクロスカットした場合の結果である。式(3)より、図中の直線の勾配に応力指数と気体定数を乗じることで、変形の活性化エネルギーが算出できる。その結果、本研究のTi₃Alの見かけの変形の活性化エネルギーは、333 kJ/molとなる。この値は、Ti₃Al金属間

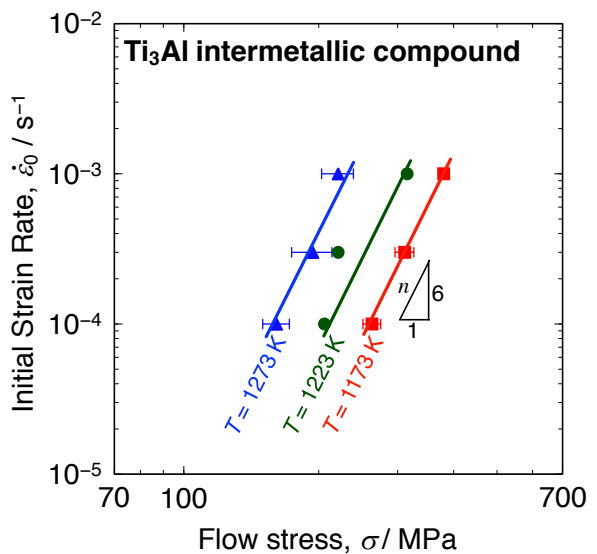


図8 Ti₃Al金属間化合物における初期ひずみ速度と変形応力の関係

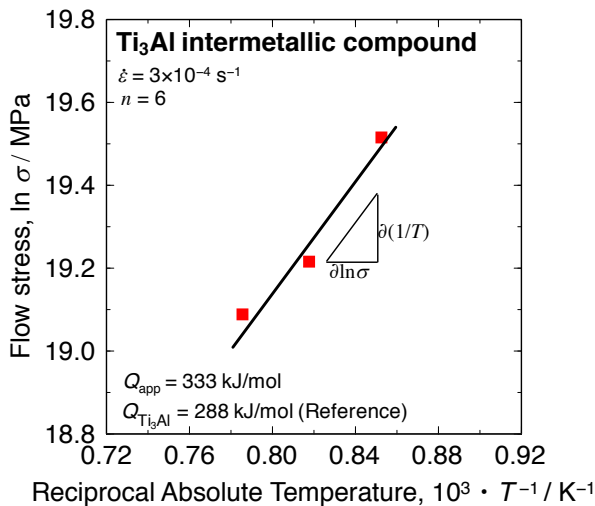


図9 Ti₃Al 金属間化合物の変形の活性化エネルギー算出のためのアーレニウスプロット

化合物中の Ti の格子自己拡散の活性化エネルギーの文献値¹²⁾288 kJ/mol に最も近いことから、本研究で用いた Ti₃Al の高温変形機構は、Ti₃Al 中の Ti の格子自己拡散に律速された転位クリープであると考えられる。

以上のことから、Class I 型固溶体のように、本研究では solute drag クリープ（応力指数がおおよそ 3、かつ変形の活性化エネルギーが相互拡散の活性化エネルギーに律速される）に酷似する特徴は見出だせなかった。ただし、Wolfenstine の Ti₃Al 金属間化合物のクリープに関する報告⁹⁾では温度 1023 と 1173 K、ひずみ速度 $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 以下において応力指数が 3 となることが報告されている。そこで本研究では、Wolfenstine の報告⁹⁾を参考に、より高温域で試験を実施することで高ひずみ速度域での solute drag クリープの発現を試みたが、結果としてより低ひずみ速度域での実験が必要であることが分かった。

4. 結言

Ti₃Al 金属間化合物における粒内変形支配の超塑性的挙動の発現を確認するため、高温変形機構を調査し、以下の結果を得た。

- [1] 放電プラズマ焼結により作製した Ti₃Al 金属間化合物は、見掛け密度から算出した相対密度は全ての焼結条件に対しほぼ 100%であるのに対し、理論密度から算出した相対密度は 65~70%である。
- [2] 放電プラズマ焼結により作製した Ti₃Al 金属間化合物の空孔率は、焼結温度が最も低い $T = 1088 \text{ K}$ では 8~10%、焼結温度 $T = 1203$ と 1323 K では 2% 以下である。
- [3] 放電プラズマ焼結により作製した Ti₃Al 金属間化合物の平均結晶粒径は、焼結温度が高いほど結晶粒径が粗大である。

- [4] 放電プラズマ焼結により作製した Ti₃Al 金属間化合物の室温力学特性をビッカース硬さで評価したところ、逆ホール・ペッチの関係が認められる。これは、焼結体外表面に多く存在したと考えられる空孔の影響を反映していると考えられる。
- [5] 高温圧縮試験に用いた Ti₃Al 焼結体の平均結晶粒径は $465 \pm 102 \mu\text{m}$ のほぼ等軸な粗大組織から構成されている。したがって、本供試材の初期組織は、粒界すべりが発現しやすい粒径 ($10 \mu\text{m}$ 以下) よりも極めて粗大である。
- [6] 本研究に用いた Ti₃Al 金属間化合物の主たる高温変形機構は、Ti₃Al 中の Ti の格子自己拡散に律速された転位クリープによるものと考えられる。
- [7] 本研究では、Class I 型固溶体のような solute drag クリープ（応力指数がおおよそ 3、かつ変形の活性化エネルギーが相互拡散の活性化エネルギーに律速される）に酷似する特徴は見出だせなかったが、Wolfenstine の Ti₃Al 金属間化合物のクリープに関する報告では温度 1023 と 1173 K、ひずみ速度 $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 以下において応力指数が 3 となることが報告されていることから、より低ひずみ速度域での実験が必要であることが分かった。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 26 年度一般研究開発助成（平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014027）の助成を受けたものです。ここに感謝の意を表します。また、本研究を進めるにあたり、実験に協力頂いた、独立行政法人 国立高等専門学校機構 香川高等専門学校 専攻科 機械工学コース 福井貴大君に甚大なる感謝の意を表します。さらに、本研究の一部は、特定国立研究開発法人 物質・材料研究機構 NIMS 連携拠点推進制度（受入担当：構造材料研究拠点 副拠点長・エネルギー構造材料分野 耐熱材料設計グループ グループリーダー 御手洗容子博士）により実施しました。ご協力・ご助言を賜りました御手洗容子博士に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 山口正治・乾 晴行・伊藤和博：金属間化合物入門，(2004)，内田老鶴圃。
- 2) T. G. Nieh, J. Wadsworth, and O. D. Sherby: Superplasticity in Metals and Ceramics, (1997), Cambridge University Press.
- 3) 伊藤勉：軽金属，62-9 (2012)，344。
- 4) A. H. Cottrell, and M. A. Jaswon: Phil. Trans. Roy. Soc. A, 199 (1949)，104。
- 5) J. Weertman: Trans. Metal. Soc. AIME, 218 (1960)，207。
- 6) J. Wolfenstine: J. Mater. Sci. Lett., 9 (1990)，1091。
- 7) 鵜田正雄：粉体工学会誌，30-11 (1993)，790。

- 8) T. I. Bratanich, V. V. Skorokhod, L. I. Kotko, and V. Y. Olikar: *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 36 (2011), 1330.
- 9) E. O. Hall: *Proc. Phys. Soc. Lond. B*, 64 (1951), 747.
- 10) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953), 25.
- 11) A. K. Mukherjee, J. E. Bird and J. E. Dorn: *Trans. ASM*, 62 (1969), 155.
- 12) Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino, and H. Nakajima: *Phil. Mag.*, 88-24 (2008), 2991.