

高温規則化金属間化合物、第6回(国際)シンポジウム

宮城工業高等専門学校 材料工学科

助教授 吉田光彦

(平成6年度国際会議等参加助成 AF-94044)

1. 開催日時; 1994年11月28日~12月2日

2. 開催場所; アメリカ合衆国、ボストン

3. 国際会議報告

3.1 緒言

ラーベス相金属間化合物 Cr_2Nb は1870Kの温度で稠密六方晶構造C14(MgZn₂型)から面心立方晶構造C15(MgCu₂型)へと相変態することが知られている。 Cr_2Nb 合金は高融点(~2000K)⁽¹⁾、低密度(~7.3g/cm³)および優れた耐酸化性、耐腐食⁽²⁾を有しているため高温構造材として大いに期待されている。近年、 Cr_2Nb 金属間化合物の加工変形挙動に関する研究は、多量のCr固溶体⁽³⁾あるいはNb固溶体⁽²⁾を含む合金に限られ、C15ラーベス相単相合金の加工変形挙動、それに伴う微細組織変化に関する研究は、ラーベス相単相が極めて脆いためほとんど見当たらない。これら合金の基本的な変形挙動を調べ、理解することは工業材料としての Cr_2Nb 合金を開発する上で重要な知見をもたらすと思われる。

従って、本研究ではラーベス相単相 Cr_2Nb 金属間化合物の高温加工変形挙動および微細組織変化を圧縮試験および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて調べ、活動転位の同定、転位の分解様式および積層欠陥エネルギー等の評価を行った。

3.2 実験方法

C15ラーベス相単相合金 Cr_2Nb はアルゴン雰囲気中、二種類の組成を持つ合金がアーク溶製された。それらの合金組成は、それぞれ $\text{Cr}_{66.0}\text{Nb}_{34.0}$ および $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ である。直径30mmのボタン状インゴットは数回再溶解され、組成の均質化が図られた。凝固したままのインゴットは真空中1623Kの温度で15時間焼鈍され、2K/min.の冷却速度で室温まで徐冷された。これらのインゴットから、2.5x2.5x5.0mmの形状の圧縮試験片が精密カッターを用いて切り出され、試料表面はエミリーペーパーにて磨かれた。圧縮試験はインストロン型試験機を用い、1273K以上の温度、初期歪速度 1.4×10^{-4} /s、真空度 3×10^{-3} Paの下で行われた。加熱源はタングステンメッシュヒーターを用いた。

変形微細組織観察は変形量3~25%(真ひずみ)の試験片に関して透過電子顕微鏡(電顕)を用いて行われた。電顕観察用試片は圧縮軸から30度傾けて切り出され、厚さ約

0.1mmになるまで機械的に研磨され、双ジェット法にて電解研磨された。用いた研磨液は5vol% HClO_4 + 95vol% CH_3OH 溶液である。電顕観察はJEM-2000EXを用い、加速電圧200kVのもとで行われた。活動転位のバーガスベクトルの決定には、転位像の消失条件 $g \cdot b = 0$ を用いた。ウィークビーム法は転位の分解様式の観察に用いられ、観察条件は $g(3g)$ を用いた。なお、本研究では転位のノードの曲率半径 R を測定することで、積層欠陥エネルギーの測定も試みた。

3.3 実験結果

3-3-1 変形前の微細組織

本研究で用いられた2種類の Cr_2Nb 合金には微小な第2相粒子が存在していた⁽⁴⁾。TEM-EDX解析の結果 $\text{Cr}_{66.0}\text{Nb}_{34.0}$ 合金にはNbの固溶体、 $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ 合金ではCr固溶体がそれぞれ存在していた。最近報告されたCr-Nb状態図⁽¹⁾によれば、1273Kの温度ではC15相は66.0と67.0at%の間にあり、単一相領域は非常に狭いことが知られている。本研究結果はこれらの報告に合致するものである。また高温安定相C14または中間相C36から安定相C15へと相変態する際導入されたと思われる双晶も観察された⁽⁴⁾。

3-3-2 加工変形挙動

図1には変形温度の変化に伴う Cr_2Nb 合金の0.2%降伏応力の変化を示した。見かけの塑性変形は1473K以上の温度で起きている。この温度以下では非常に脆く、みかけの

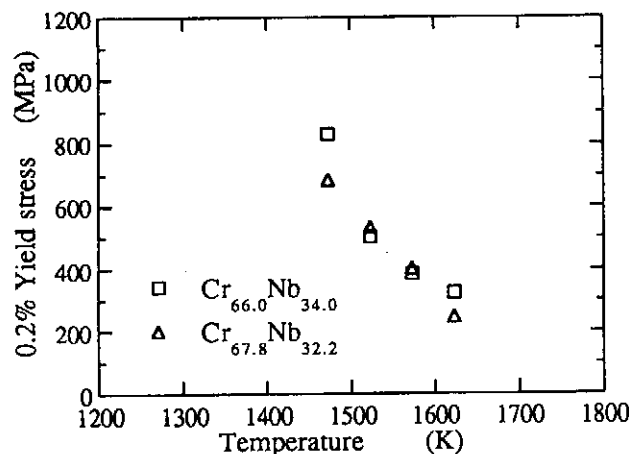


図1 温度変化に伴う $\text{Cr}_{66.0}\text{Nb}_{34.0}$ および $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ 合金の0.2%降伏応力

変形は起こらなかった。また、変形温度の上昇に伴い0.2%降伏応力は急激に減少した。ここでは0.2%降伏応力は、基本的には合金組成に依存しないことがわかる。変形温度が上昇すると、見かけの応力ピークおよび流動応力は減少し、定常変形が観察された。この定常変形は高温においては、降伏後、応力ピークを示すことなく直ちに現われ、試験温度の上昇に伴い定常流動応力は急激に減少した。このような特徴は両合金組成のものに共通に現われた。

3-3-3 変形微細組織

図2、図3および図4は1473K、1523K および1623Kの温度で変形させられた $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ 合金の電子顕微鏡明視野像である。脆性-延性遷移温度(BDTT)以上の温度では図2、3、4に示すような転位が観察された。

1473Kおよび1523Kでは、活動転位は、ほぼ均一に分布し、特定の結晶学的方向に沿って配列する傾向が見られた。これらの結果は、転位がすべり運動を起こしていたことを

示唆する。電顕ウークビーム観察では活動転位の特徴的な形態が観察された。これらの観察によると、転位は二本に分解し、間に積層欠陥をはさんで存在していた。転位のバーガスベクトルおよび転位の分解様式は観察条件を種々に変えることで決定した。得られた結果を図5に示す。これらのTEM像において転位Aは2本のセグメント、BおよびCに分解していることが判る。回折条件、 $g = \bar{1}1\bar{1}$ ではセグメントA、BおよびCは観察されるが、 $g = 1\bar{1}\bar{1}$ の条件では、Aは消失し、BとCだけが観察される。一方、 $g = \bar{2}20$ ではセグメントCのみが消失している。これらの結果からA転位のバーガスベクトルは $1/2 \langle 110 \rangle$ であり、それが一部 $1/6 \langle 112 \rangle$ のショックレイの部分転位に分解し積層欠陥をはさんで存在していることが判明した。これらの結果は、他のC15型金属間化合物において観察された結果と一致していた^(5, 6)。1473Kおよび1523Kの温度で変形した試料には幅広く拡張した積層欠陥および転位

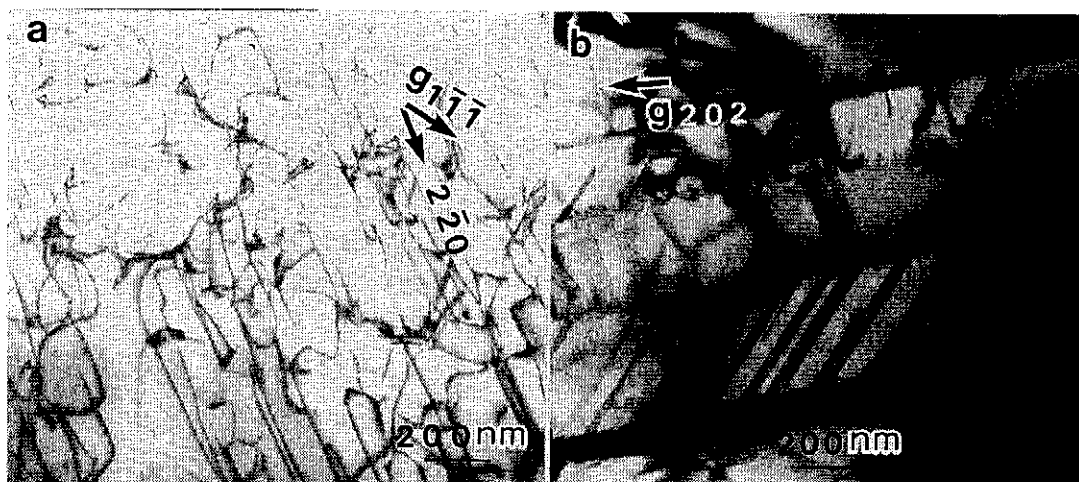


図2 1473Kの温度で変形された $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ 合金内の変形転位組織像



図3 1523Kの温度で変形された $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ 合金内の変形転位組織像

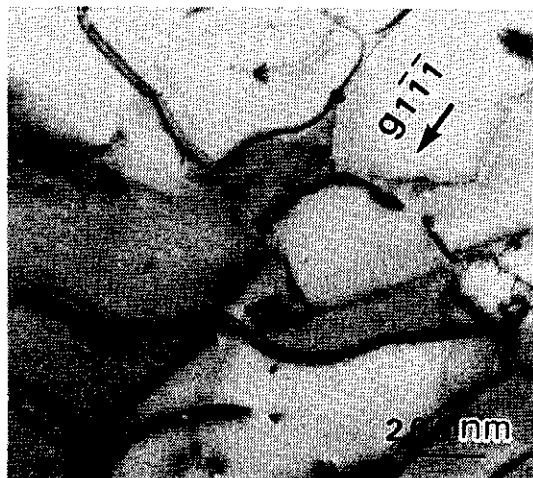


図4 1623Kの温度で変形された $\text{Cr}_{67.8}\text{Nb}_{32.2}$ 合金内の変形転位組織像

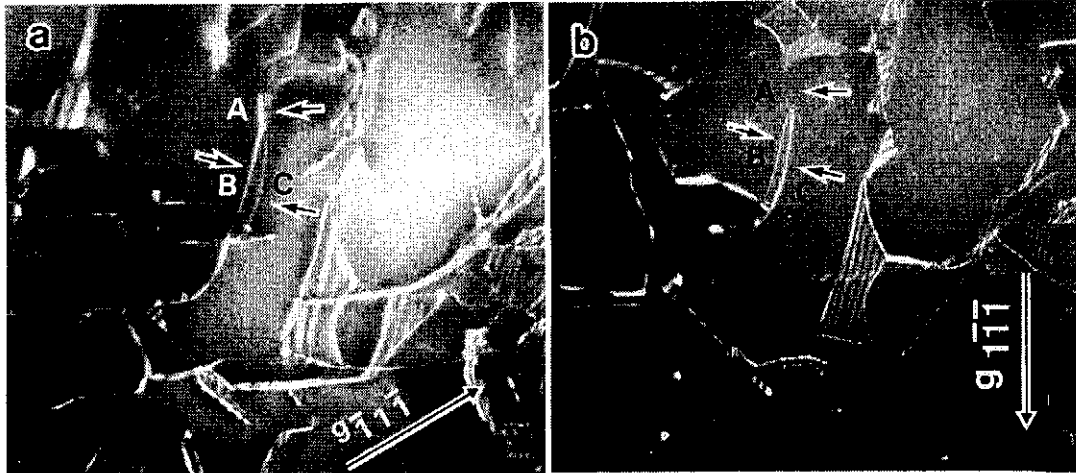


図5 1473Kの温度で変形されたCr_{67.8}Nb_{32.2}合金内の変形転位組織像 観察条件はそれぞれ (a), $g = \bar{1}1\bar{1}$ (b), $g = 1\bar{1}\bar{1}$ (c), $g = \bar{2}20$ である。

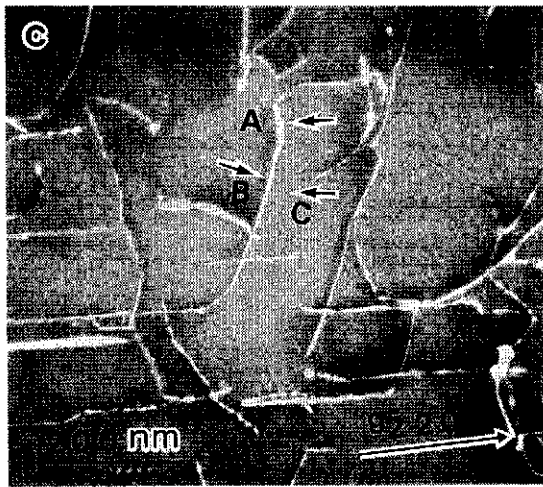


図6 1623Kの温度で変形されたCr_{67.8}Nb_{32.2}合金の変形転位組織 転位のノードを示す。

を含む双晶帯が観察された(図2 (b))。これらの双晶帯は、変形前に多くの焼鈍双晶が観測されていたことは前述したが、この場合は変形によって導入されたものと思われる。しかしながら、これらの双晶が変形双晶であるかどうかは不明である。ただ、双晶界面に多くの転位の網目状組織が観察されることから、これらの双晶はひずみによって導入

された再結晶による焼鈍双晶、すなわち動的再結晶双晶であると思われる。

1623Kでの微細組織では多くの転位のノードが観察され、それぞれの転位は $1/6 \langle 112 \rangle$ のショックレイの部分転位に分解していた。これらの温度範囲では転位の上昇運動が活発に行われていることが示唆される。なお、この温度では前述の双晶はほとんど観察されなかった。

Cr₂Nb合金の積層欠陥エネルギー; γSF は1623Kで変形された試料に観察された転位ノード(図6)の曲率半径Rを測定することで求められた。用いた関係式は

$$\gamma SF = Gb^2 \ln(R/b) / 4\pi KR^{(7)} \dots\dots\dots (1)$$

である。ここでGは剛性率、bは部分転位のバーガスベクトル、Rは転位ノードの曲率半径、そしてK (= 1) は係数である。Cr₂Nbの剛性率Gは現在のところ知られていないので構成元素CrおよびNbのGを用い濃度比に基づく混合則による値 $7.58 \times 10^{10} \text{Pa}$ を用いた。b = $a/6 \langle 112 \rangle$ (a = 0.699nm)、R = 120nmを式に代入すると、 $\gamma SF = 12 \text{mJ/m}^2$ の値が得られた。この値は銀や金の積層欠陥と同じくらい低い値を示した。

3. 4 考察

Cr₂Nb金属間化合物の塑性変形は融点の約2/3以上の温度範囲で生じた。この結果はすでに報告されている多くのラーベス相金属間化合物の実験結果⁽⁵⁾と一致した。さらに高温での変形機構に $1/2 \langle 110 \rangle$ の転位が関与することも他のラーベス相合金と同じ様な結果であった⁽⁵⁾。しかしながら、Cr₂Nb合金は1473K以下の温度では変形しない。この結果は室温で塑性変形し、主な変形機構が $\{111\} \langle 112 \rangle$ 変形双晶によるところのC15V₂Hf基金属間化合物とは異なっていた。

動的再結晶粒が双晶方位をなすという結果はすでに観察した結果⁽⁴⁾と一致している。DBTT温度以上の比較的低い温度(1473Kおよび1523K)で観察された応力ピークの消失と降伏応力の低下が観察された。この応力の低下は動的再結晶によるものと思われる。この現象は、一般に、規則化金属間化合物あるいは積層欠陥エネルギーの低い合金は動的再結晶を起こし易いことが知られていることと一致する。

3.5 結論

C15ラーベス相構造を有する金属間化合物 Cr_2Nb は圧縮試験によって変形され、それに伴う変形微細組織は電子顕微鏡によって観察された。

- (1) Cr_2Nb 金属間化合物は1473K以上の温度範囲において変形可能であった。
- (2) DBTT以上の温度で活動する転位のバーガスベクトルは $1/2\langle 110 \rangle$ であり、それらの転位は広く拡張した積層欠陥を伴い、 $1/6\langle 112 \rangle$ ショックレイの部分転位に分解していた。
- (3) DBTT以上の比較的低い温度で変形した試料中には、動的再結晶で生じたと思われる双晶が観察された。
- (4) 1623Kで変形された Cr_2Nb 合金から積層欠陥エネルギーが評価され、約 $24\text{mJ}/\text{m}^2$ の値が得られた。

4. 謝辞

本研究を発表するにあたり、発表の機会を与えていただいた財団法人天田金属加工機械技術振興財団に対し、記して深甚の謝意を表す。

5. 文献

- (1) Thomas, D. J. and Perepezko, J. H., Mater. Sci. Eng. A156 (1992), 97
- (2) Takasugi, T., Hanada, S., and Yoshida, M., J. Mater. Res., 8 (1993), 3039
- (3) Takeyama, M. and Liu, C. T., Mater. Sci. Eng., A132 (1991), 61
- (4) Takasugi, T., Yoshida, M., and Hanada, S., to appear in Mater. Sci. Eng., A
- (5) Livingston, J. D., High - Temperature Silicides and Refractory Alloys, 322 (1994), 395, MRS Symp. Proc. Publication.
- (6) Pope, D. P. and Chu, F., Phil. Mag. A., 69 (1994), 409
- (7) Howie, A. and Swann, P. R., Phil. Mag., 6 (1961), 1215
- (8) Livingston, J. D. and Hall, E. L., J. Mater. Res., 5 (1990), 5
- (9) Chu, F. and Pope, D. P., Mater. Sci. and Eng., A170 (1993), 39