

変動環境を利用した金属基複合材料の 内部応力超塑性加工法

佐藤 英一*

1. はじめに

超塑性とは、材料がある条件下で非常に大きな引張伸びを示す現象であり、難加工性の先端材料に対しても塑性加工が適用可能となつて、貴重な材料資源や加工コストの節約が図られている。たとえば、宇宙研（宇宙科学研究開発機構・宇宙科学研究本部、前宇宙科学研究所）では、1990年以來科学衛星のすべてのRCSシステムに、超塑性ブロー成形したTi-6Al-4V合金製燃料タンクを搭載している（図1）。

この超塑性には、現在主流を占めている微細粒超塑性の他に、内部応力超塑性という現象が存在する¹⁾。これはかつて変態超塑性とも呼ばれていたものであり、相変態をもつ金属や金属基複合材料に熱サイクルを附加すると、変態ひずみや熱ひずみにより材料内部に大きな内部応力が発生し、巨大な引張伸びの得られる超塑性変形が出現するという現象である。内部応力超塑性は、原理的に材料の結晶粒径に依存しないため、微細粒超塑性では不可能な粗大粒あるいは単結晶材料に対しても、超塑性加工の可能性を秘めている。

内部応力超塑性は30年ほど前に変態超塑性として注目を集めたが、実用化の例は未だ見られていない。その大きな原因は、これまでの内部応力超塑性は熱サイクルに起因する変態ひずみや熱ひずみを内部応力の起源としており、大型部品に急速な熱サイクルを附加することは技術的にもコスト的にも非常に不利で、これが内部応力超塑性の実用化にあたっての大きな障害となってきたのである。温度によらない内部応力の起源が考えられれば、内部応力超塑性にとって大きな進歩となる。

我々は内部応力超塑性の理論解析を行うと共に、その実用化をめざした研究を行ってきた。本レビューでは、まず簡単に理論的解析[1]を示した後に、上述の実用化への障害を克服するための温度によらない内部応力超塑性の試み[2]を示す。また、内部応力超塑性の利点を用いた応用例として、先進単結晶耐熱合金(SupeAlloy)の超塑性加工の試み[3]を紹介する。

2. 内部応力超塑性の理論的解析

内部応力超塑性は、熱サイクルによって材料内部に誘起された不均一な内部応力が、外力による巨視的な変形を促進させる現象であり、現在までに以下の3タイプが確認されている。

- 1) 変態超塑性：FeやTiなど
- 2) 異方性CTE mismatches超塑性：Znなど
- 3) 複合材CTE mismatches超塑性：金属基複合材料
(ここでCTEとは熱膨張係数を指す。)

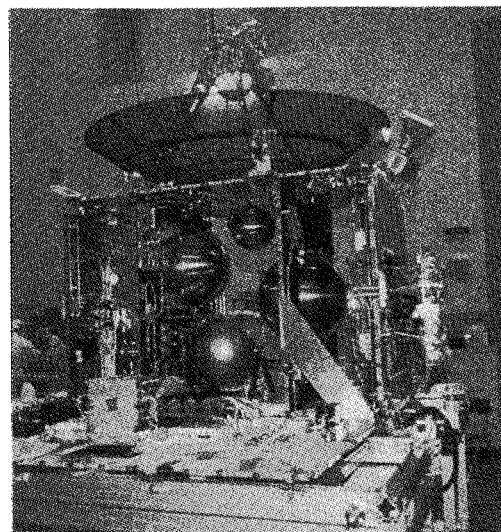


図1 小惑星探査機「はやぶさ」内部の燃料タンク群
上中下段の計3個が超塑性ブロー成形による
Ti-6Al-4V合金製球形タンク（提供 ISAS/JAXA）

これらすべてにおいて、低負荷応力では平均ひずみ速度と負荷応力の関係が線形クリープ式（応力指数が1）で記述されることが特徴である。微細粒超塑性では一般に応力指数は1.5~3の値を取る。

この内部応力超塑性の変形機構は、以下のように定量的なモデルで考えることができる。まず、材料に熱サイクルを付加することにより材料内部にCTE mismatchesひずみが生じるが、これは材料自体のべき乗則クリープによりその場で緩和されるものとする。このとき、必要になる応力が空間的に不均一な内部応力として材料内部に準定常的に発生する。

材料の半分は外力による変形が促進される方向の内部応力を持ち、半数は逆方向の内部応力をもつとすると、材料全体で体積平均した変形（ひずみ速度）は、

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} K \exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) \left\{ \left[\sigma^0 + \sigma_i \right]^n + \left[\frac{\sigma^0 - \sigma_i}{(\sigma^0 - \sigma_i)} \right]^n \left[\sigma^0 - \sigma_i \right]^n \right\}$$

と表すことができ、内部応力が外力より十分大きい場合には、平均ひずみ速度は

$$\bar{\epsilon} = nK \exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) \sigma_i^{n-1} \sigma^0$$

で与えられる。さらに、内部応力はCTE mismatchesひずみをその場で緩和する応力であるということから、材料の巨視的な変形の構成方程式として、

$$\bar{\epsilon} = K^{1/n} (\epsilon_{CTE})^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \sigma^0 n$$

が得られる。この式から、内部応力超塑性の特徴として、応力指数が1であることに加え、見かけの活性化エネルギーがべき乗則クリープの1/nであることが分かる。

2. 変動磁場による内部応力超塑性

内部応力超塑性において、熱サイクルに起因する変態ひずみや熱ひずみでないミスフィットひずみとして、磁歪 (Magnetostriction) に注目した。まず、磁歪粒子強化複合材料を作製し、この材料における変動磁場による内部応力超塑性の出現を目指した。

2-1. 材料系の選択

Tafenol-D ($Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.91}$) は、Laves 相の一種で超磁歪材料として知られ、室温で 0.175%、450K でも 0.095% という大きな飽和磁歪 (飽和磁場 10kOe (真空中 1T) 弱) を示す。3kOe 程度までは磁場と磁歪はほぼ比例し、3kOe で 0.11% (室温)、0.08% (450K) の磁歪を生じる。この磁歪は磁場方向には伸び、垂直方向には縮み、体積変化はない。

Pb をマトリクスとし TD を体積分率 1~5% 含む複合材料に対し、0~3kOe、周期 20s の三角波状の変動磁場を附加すると、マトリクスと介在物間に生じるミスフィットひずみは、ひずみ振幅 0.08%、ひずみ速度 $\pm 4 \times 10^{-5} s^{-1}$ となる。我々が熱ひずみによる内部応力超塑性のモデル材料として研究してきた Be 粒子分散 Al 合金の場合には、粒子の体積分率は 1.2%、典型的な条件として温度振幅 100K、周期 40s の熱サイクルを付加した場合、ミスフィットひずみ振幅 0.13%、ひずみ速度 $\pm 6 \times 10^{-5} s^{-1}$ である。したがって、Pb-TD 複合材の磁場サイクルによるミスフィットひずみは、Al-Be 複合材の熱サイクルによる比ミスフィットひずみと同程度となることが予想され、変動磁場誘起内部応力超塑性が期待される。

ただし、Pb-TD 複合材のミスフィットひずみは体積成分がないのに対し、Al-Be 複合材のミスフィットひずみには体積成分が存在する。一方、熱サイクルによる内部応力超塑性の別のタイプとして、熱膨張率に異方性のある多結晶体 (Zn 等) においても内部応力超塑性が観察されており、この場合のミスフィットひずみも体積成分がない。

2-2. 材料作製

Pb-TD 複合材料は、ETREMA 社製 Tafenol-D ($Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.91}$) 粉末をアルゴン雰囲気中で乳鉢で粉碎し、 $32 \mu m$ 以下の粉末にふるい分けした、 $75 \mu m$ 以下の Pb 粉末と共に、アルゴン雰囲気中で乾式ボールミルで 2h 混合した。TD の体積分率は 5% と 10% とした。

混合粉末を室温、950MPa で移築プレスして得られたグリーン体を、室温、押出比 8.4 で押し出し、 $\phi 9mm$ の丸棒材を得た。この材料に、ソルトバスにて 423K、24h のアニールを加えた後、機械加工により、ゲージ部直径 3mm、長さ 6mm のクリープ試験片とした。

SEM 観察によれば、TD 粒子は凝集することなくマトリクス中に分散し、界面にも特に目立つき裂等は見られない。X線回折を行ったところ、Pb 相と TD 相のみ観

察され、TD 相が酸化されていないことが確認できた。

2-3. 磁場サイクルクリープ

図 3 に示すように、水冷常伝導磁石に、中空鉄心を装着し、 $30mm \phi \times 80mm L$ にわたって 3kOe の磁界が得られるようにした。平行部に高温用ストレインゲージを 2 枚貼りつけた試験片を真鍮製のジグでつるし、おもりをぶら下げて、引張クリープ試験を行った。塑性ひずみ 3% 以下まではストレインゲージで細かい挙動まで計測し、全体の変形挙動はおもり付近の変位をレーザー変位計で計測した。

室温での試験の結果、高温で試験を行う必要があることが判明したので、鉄心間にマイクロヒーターで加熱炉をセットし、500K 程度までの加熱が行えるようにした。ストレインゲージは高温用のものを使用し、温度は試験片平行部に溶接した R 熱電対で測定した。

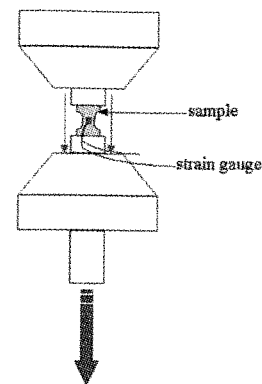


図 3 磁場サイクルクリープ試験の模式図

変動磁場を付加すると、熱電対やストレインゲージには誘導電流が生じるが、ストレインゲージのひずみの計測にはほとんど影響しないことは純 Al の試験片で確認した。一方、熱電対による温度計測には多大な影響が出るので、本研究では温度のフィードバック制御は行わず、炉の一定の電流を流して得られる定常温度状態で、クリープ試験を行った。

2-4 磁場サイクルクリープ挙動

図 4 に、Pb-10vol%TD 複合材の室温での定常クリープ速度と負荷応力の両対数プロットを示す。同様の手法で作製した Pb 単体のクリープ挙動も同時に示す。この図の傾きが応力指数を表す。ストレインゲージによる測定のため、 $10^{-8} s^{-1}$ 台のひずみ速度が測定されている。

磁場を付加しない場合、Pb と Pb-TD どちらも、応力指数 9 程度のべき乗則が観察される。高応力になると、応力指数はそれよりも大きくなっているようである。ひずみ速度そのものは、TD-Pb は Pb の 1/4 程度の小さなものである。Pb のクリープは、応力指数 5 程度の通常の純金属と同様のものであると報告されている。また、測定された活性化エネルギーを用いて予測した 300K のク

リープ速度は、本則低結果より2~3桁大きなものである。これは本研究の供試材が粉末法で作製したため、マトリクス中に微細な酸化物等が分散しており、その分散強化が生じているからであると考えられる。

代表的な変動磁場の実験結果として、Pb-TD複合材に、振幅0~3kOe、周期20sの変動磁場を付加したときのクリープ速度も、図7に黒三角でプロットした。磁場を付加しない場合とほとんど重なっており、内部応力超塑性が生じたならば起きるはずのひずみ速度の増加、応力指数の低下が全く観察されていない。すなわち、内部応力超塑性の出現は確認できなかったと言わざるを得ない。

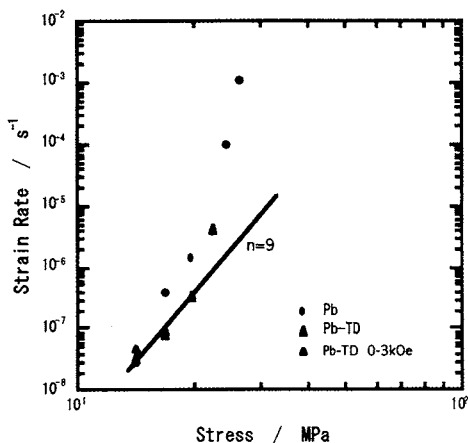


図4 Pb-10vol%TD複合材の室温におけるひずみ速度と応力の関係

2-6 考察

内部応力超塑性を比較する。熱サイクル超塑性は、複合材CTE（熱膨張率）ミスマッチ超塑性と、異方性CTEミスマッチ超塑性とに分けられ、同様に磁場サイクル超塑性は複合材磁歪超塑性と呼ぶことができよう。それぞれの代表的な例を表1にまとめる。

表1 各種内部応力超塑性の比較

内部応力超塑性	複合材CTEミスマッチ (Al-Be共晶合金)	複合材磁歪 (Pb-TD)	異方性CTEミスマッチ (多結晶Zn)
体積分率	1.2%	5%	100%
実験温度	0.62T ^m ~0.73T ^m	0.50T ^m , 0.58T ^m	0.75T ^m ~0.90T ^m
ミスマッチひずみ	0.13% (100K)	0.11% (0.3T)	0.36% (100K)
ミスマッチひずみの形態	体積変化	形状変化	形状変化
予測ひずみ速度	2.1×10 ⁻⁶ s ⁻¹ (at 1MPa)	2.6×10 ⁻⁶ s ⁻¹ (at 1MPa)	1.4×10 ⁻⁵ s ⁻¹ (at 1MPa)
実測ひずみ速度	1.2×10 ⁻⁶ s ⁻¹ (at 1MPa)		5.1×10 ⁻⁶ s ⁻¹ (at 1MPa)

複合材磁歪超塑性は、eigenひずみを生じる相の体積分率は複合材CTEミスマッチ超塑性に、ミスマッチひずみの形態は異方性CTEミスマッチ超塑性に類似していることが分かる。ミスマッチひずみの大きさも、両者と

似たものである。したがって、複合材磁歪超塑性はまさに従来の2つの内部応力超塑性の中間のカテゴリーに入るものであろうと考えられる。

しかし残念ながら、内部応力超塑性の特徴であるクリープ速度の上昇と線形クリープ挙動は明確には観察されなかった。内部応力超塑性の出現には、そもそも介在物の（熱膨張なり磁歪なりによる）eigenひずみの発生が、マトリクスの空間的に不均一なクリープひずみで緩和されることが前提となる。そこで、内部応力超塑性不出現の原因究明のため、磁歪粒子強化複合材料における磁歪の緩和プロセスの直接観察を行った[2]。

実験材料は、Pb基より焼結性のよかったSn基とし、磁歪による複合材のひずみを大きくするためTDの体積分率は20%とした。装置は、同じ電磁石の中により温度安定性を高めたオイルバスを設置した。そして、変動磁場の代わりに定常磁場を付加し、長時間の緩和プロセス中の巨視的ひずみ変化を精度良く測定した。

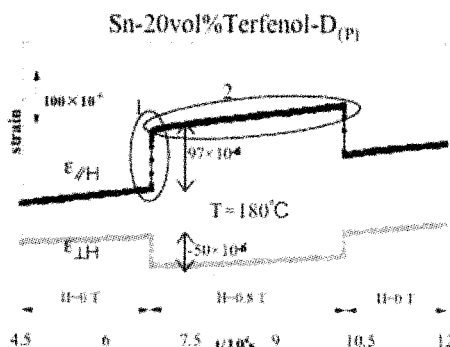


図5 Sn-20vol%TD複合材の180°Cでの緩和曲線

図5に、緩和曲線の一例を示す。0.8Tの磁場付加により、磁歪による巨視的ひずみ（磁場方向に97μεの伸び、磁場垂直方向に50μεの縮みが観察されている。この巨視的ひずみはその後の180°C保持10時間によってもほとんど変化していない。図のひずみの傾きはストレーンゲージのドリフトによる。この温度での緩和時間は11.3時間と計算される。したがって、粒子の体積変化なしのeigenひずみ（磁歪）は簡単には界面での拡散で緩和されないようである。

通常、拡散緩和では結晶粒界や異相界面が原子空孔の自由な生成消滅サイトとなっていると考えている。生成消滅サイトでは界面転位が運動して原子空孔を放出/吸収していると考えられている。磁歪による小さなeigenひずみでは、界面転位の運動が起こりえず、界面が原子空孔の生成消滅サイトとして働いていないのではないかと推察される。したがって、粒子の体積変化なしのeigenひずみ（磁歪）では、「誘起された内部応力をべき乗則クリープによりその場で緩和する」という内部応力超塑性の条件が満たされないため、内部応力超塑性の発現がみられないのではないかと考えられた。テ

3. 単結晶超塑性

内部応力超塑性の工業的応用として、微細粒超塑性プロセスを適用できないNi基単結晶超合金 (Superalloy) の塑性加工を試みた。本合金は、ジェットエンジンのガスタービン動翼などに使用される耐熱材料であり、粒界すべりによるクリープ強度の低下を防ぐために普通鑄造、一方向凝固、単結晶凝固と製造プロセスが発展してきた。本合金は、合金元素の組み合わせにより多数の種類が存在するが、その基本的な組織は、延性のある γ マトリックス中にL12構造の γ' 相が析出強化した複合材料となっている。したがって原理的に複合材 CTE ミスマッチ超塑性プロセスにより超塑性加工可能なはずである。

3-1. 試料

使用した試験片は、すでに実用化されている Ni 基超合金 Mar-M247 の $\langle 100 \rangle$ 方向一方向凝固 (DC) 材と単結晶 (SC) 材である。どちらも、Ar 中 1503K で 2h の溶体化、真空中 1089K で 24h の時効熱処理を行い、 γ 相マトリックス中に体積分率約 70% の 1 辺 0.5mm の立方体 γ' 相が整合析出している組織を得た。

3-2. 結果及び考察

DS 材の等温 (1473K)、熱サイクル (1373~1473K, 10K/s) 圧縮クリープ曲線を図 6 (a) に示す。横軸が時間、縦軸が真ひずみである。熱サイクルクリープ曲線は、熱サイクルの最低温度における真ひずみの値を結んだものである。等温クリープ試験では試験開始後直ちにひずみ速度が大きく増加したのに対して、熱サイクルクリープ試験では試験開始からひずみ速度の変化はほとんど見られなかった。表面にクラックが認められた時点で等温クリープ試験を停止し、これと同じ真ひずみ ($e=0.73$) に達した時点で熱サイクルクリープ試験を停止した。

図 6 (b)-(d) は、試験前、等温クリープ試験後、熱サイクルクリープ試験後における試験片の外観写真である。同じひずみ ($e=0.73$) であるにもかかわらず等温クリープ試験片には表面に大きなクラックが生じているのに対し、熱サイクルクリープ試験片にはクラックがほとんど見られなかった。図 6 (e), (f) はそれぞれ等温、熱サイクルクリープ試験後の縦断面の光学顕微鏡写真である。(e) では多くのキャビティが観察できるのに対し、(f) では全くキャビティが見られなかった。これらの結果は、DS 材が等温条件下では典型的な 3 次クリープ領域でのクリープ破壊を示したのに対し、熱サイクル条件下では内部応力超塑性的な均一変形をしたことを示唆している。

SC 材について 1343~1443K, 10K/s で熱サイクル引張りクリープ試験を行った結果を図 8 に示す。試験前 10mm だったゲージ部 [図 7 (a)] が 20mm に変化しており [図 7 (b)], 破断なしに 100% の伸びが得られた。このような巨大延性を得るために重要となるのは、試験温度による γ' 相の形態変化である。図 7 (c), (d) に試

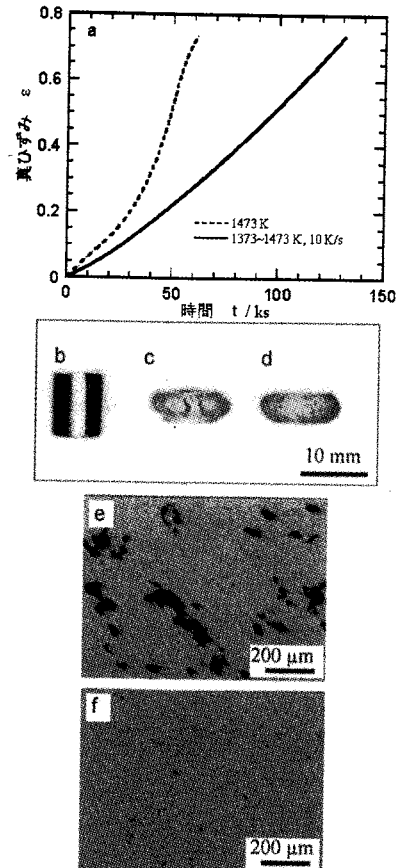


図6 Ni基超合金 Mar-M247(DC材)の試験結果
(a) 熱サイクルおよび等温クリープ曲線
(b) 試験前、(c) 等温変形後、(d) 熱サイクル変形後の試験片
(e) 等温変形後、(f) 熱サイクル変形後の顕微鏡写真

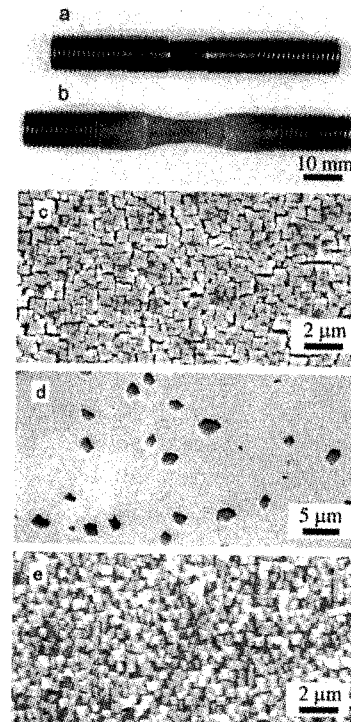


図7 Ni基超合金 Mar-M247(SC材)の試験結果
(a) 試験前、(b) 試験後の試験片
(c) 試験前、(d) 試験中、(e) 再熱処理後の微視組織

試験前と試験後の走査型電子顕微鏡 (SEM) によるゲージ部の組織観察結果を示す。このように体積分率の大きな γ' 相がマトリックス中に大部分固溶し、体積分率 10%未満の球状の γ' 相が分散した組織になるように試験温度を設定しなければならない。このとき γ' 相が完全固溶してしまえば意味がない。本実験では、図 7 (d) のような組織を保った温度条件で熱サイクルを付加したために、複合材 CTE ミスマッチ超塑性が誘起され、変形が促進されたのである。

100%の伸びが得られた試験片について、試験前と同様の溶体化、時効熱処理を行った結果、試験前と同等の組織が得られた [図 8(e)]。これは、変形中も単結晶が維持されていたためであり、熱処理により変形前と同等のクリープ強度が得られることを意味する。

4. おわりに

本レビューでは、内部応力超塑性とは、熱サイクルを付加することにより誘起された内部応力をべき乗則クリープによりその場で緩和するような条件で外力による変形が促進される現象であることを述べ、その巨視的変形の構成方程式が、

$$\dot{\epsilon} = K^{1/n} (\epsilon_{CTE})^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \sigma^n$$

で与えられることを示した。

その応用として、熱ひずみによらない新しい内部応力超塑性の出現を目指して、磁歪粒子強化複合材料を作製し、この材料における変動磁場下の変形挙動を測定した。しかし残念ながら、内部応力超塑性の特徴であるクリープ速度の上昇と線形クリープ挙動は明確には観察されな

かった。この原因として、その後の研究により、粒子の体積変化なしの eigen ひずみ (磁歪) は簡単には界面での拡散でも転移クリープでも緩和されないようであること、したがって、誘起された内部応力をべき乗則クリープによりその場で緩和するという内部応力超塑性の条件が満たされなかったためではないかと考えられた。

内部応力超塑性の工業的応用を検討するため、従来、塑性加工が困難とされていた Ni 基単結晶超合金を内部応力超塑性プロセスにより塑性加工することを実験的に試み、Mar-M247 の一方向凝固材、単結晶材が、熱サイクル条件下で巨大延性を呈することを示した。

以上本レビューでは、内部応力超塑性の変形機構の本質を明らかとし、内部応力超塑性プロセスを応用の可能性を示した。同手法は多くの実用材料に適用できる手法であり、特殊な材料に対する超塑性成形の切り札として今後の展開を期待したい。

参考文献

- [1] 北園幸一, 佐藤英一, まてりあ, 38 (1999), 429.
- [2] E. Sato, A. Yamaguchi, K. Kitazono, and K. Kuribayashi, Mater. Sci. Eng., A387-389 (2004), 900.
- [3] K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi, Scripta Mater., 41 (1999), 263.
- [4] K. Kitazono, E. Sato, and K. Kuribayashi: *Materials Science Forum*, 447-448 (2004), 541.