

鉄を添加した $\beta + \gamma'$ 合金の高温変形特性

High Temperature Deformation Properties of $\beta + \gamma'$ Alloy with Iron

落合鍾一 Shouichi Ochiai

帝京科学大学 409-01 山梨県北都留郡上野原町2525
Teikyo University of Science and Technology, Uenohara-cho, Yamanashi, 409-01, JAPAN

Fax: 81-554-63-4431

大内千秋 Chiaki Ouchi

NKK(株) 210 川崎市南渡田町1番1号
NKK Corporation, Minami-watarida-cho, Kawasaki-shi, 210, JAPAN

Fax: 81-44-322-6518

Abstract Iron, which is the representative substitutional element for Ni sites in NiAl(β) and Ni₃Al(γ'), was added to $\beta - \gamma'$ two phase alloy in order to investigate microstructures and mechanical properties at high temperatures. Alloys were arc-melted and subjected to heat refining treatment which was composed of oil quenching from 1573K and tempering at 1073K. Very fine lamellar structure was observed for the base alloy. Iron added alloys with 2 and 4 mol%Fe showed coarser two phase structures with increasing iron content. The result of compression tests demonstrated that while the strain rate sensitivity exponent of flow stress, m value, of the base alloy was about 0.4 at 1073K, iron added alloys exhibited smaller m value. It was found that although the elongation-to-failure value of more than 150% was confirmed for the base alloy, it was decreased with increasing iron content. These facts suggest that the iron addition suppressed the superplastic deformation.

1 緒言

Ni-34mol%Alの組成を有するNiリッチサイドのニッケルアルミナイドを高温(例えば1573K)のNiAl(β)単相領域から水中などへ急冷するとマルテンサイト変態を生じる。得られたマルテンサイト単相を1073Kのような中温度に加熱すると β とNi₃Al(γ')の2相に分解することが確認されており、この焼き戻し処理によって極めて微細なラメラ構造が得られる¹⁾。1073Kでの圧縮試験の結果、低い応力で変形し、試験中割れが見られず、且つ歪み速度感受性指数(m 値)も0.4を超えていることから超塑性現象により変形したことが推察された。その後、ボロンを微量添加した同合金において、上述の焼き入れ・焼き戻し処理を施し、引張試験を行った結果、1073Kで200%を超える大きな破断伸びが観察され、超塑性変形であることがさらに裏付けられた。また、ボロン無添加の合金では引張試験の際、ほとんど伸びが生じなかったことから、旧 β 粒界へフィルム状に析出した γ' 相が『のり付け』作用をはたし、旧 β 粒界での脆性的破壊を抑制したと考えられる²⁾。

以上のように $\beta - \gamma'$ 2相金属間化合物において超塑性の発現が確認できたことから、同金属間化合物の高温での加工特性を飛躍的に改善するプロ

セスが見いだされたと言える。一方、実用化のためにはさらなる高温強度の向上を目指した合金開発が望まれる。そこで本研究では遷移金属元素である鉄を合金元素として添加し、組織、高温での機械的特性および酸化特性に及ぼす影響について調べることを目的としている。

2 実験方法

試料の組成はNi-33.9mol%Al-0.5mol%B-Xmol%Fe($X=0, 2, 4, 8$)の計4種類である。電解ニッケル(純度99.9%)、高純度アルミニウム(純度99.99%)および電解鉄(純度99.9%)を原料として、これら合金をアルゴン雰囲気のもとアーク溶解法により作成した。得られたボタンインゴットを高周波溶解炉にて再溶解し、遠心鑄造法により円柱状の鑄塊とした。これより直径2.8mm、高さ6mmの圧縮試験片、並びにゲージ長さ10mm、直径3mmの引張試験片を得た。また、直径10mm、厚さ0.5mmの円盤状試験片を酸化試験用に切り出した。

続いて、組織微細化のため焼き入れ・焼き戻し処理を施した。すなわち、1573Kで7.2ks保持し β 単相とした後、363Kの油浴中に急冷し、マルテンサイト変態させた。さらに $\beta + \gamma'$ 2相領域である1073Kで焼き戻し処理を施し、両相を同時に析

出させた。この微細化処理を施した試料について光学顕微鏡による組織観察およびX線回折試験による相同定を行った。また、機械的性質の評価はサーメックマスタによる圧縮試験およびインストロン試験機による引張試験により行った。なお、高温では酸化防止のためアルゴンガス雰囲気中で試験を実施した。酸化試験は1373Kの大気中で行い、24hr毎に炉中より取り出し、冷却後重量を測定し、再び炉中に戻す操作を7回行うサイクル酸化試験とした。

3 実験結果および考察

3.1 組織

1573Kから363Kの油浴中へ焼き入れた合金の組織をFig.1に、また1073Kで焼き戻したものの組織をFig.2に示す。2%Fe合金では焼き入れることで組織に双晶の生成に伴う凹凸が見られ、マルテンサイト単相組織となっていることがわかる。得られたマルテンサイト相は3R構造を有し、形状記憶効果を示すことから、この変態は熱弾性型マルテンサイト変態であることが知られている。しかし、4%Feおよび8%Fe合金ではすでに微細な γ' 相が β 相中に析出した組織となっており、双晶による凹凸も観察されない。このことよりマルテンサイト化が不十分であることが推測される。一方、焼き戻した2%Fe試料では粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の極めて微細な γ' 相が全面に析出しているのが観察できる。4%Fe合金では粒径 $8\mu\text{m}$ 程度のやや粗大な γ' 相が析出しているが、その体積率は2%Fe合金に比べ減少している。このことは γ' と β の体積率が等しくなる組成を示すタイラインから β リッチ側へ外れてきていることを示唆している。実際、8%Fe合金では γ' 相は明確には観察されず、旧 β 組織がそのまま維持されている。また、Fe無添加合金から4%Fe合金までの組成では、旧 β 粒界へフィルム状 γ' 相の析出が明らかに認められる。

3.2 機械的特性

サーメックマスタを用いた圧縮試験により得られた真応力-真歪曲線の代表例をFig.3に示す。試験温度は1023K、1073Kおよび1123Kの3種類で行っている。各温度一定の条件で、試験途中、歪み速度を $7.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から順次、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ へと変化させている。いずれの合金においても変形初期に最大応力を示した後、次第に応力が減少するいわゆる高温降伏現象が観察されている。

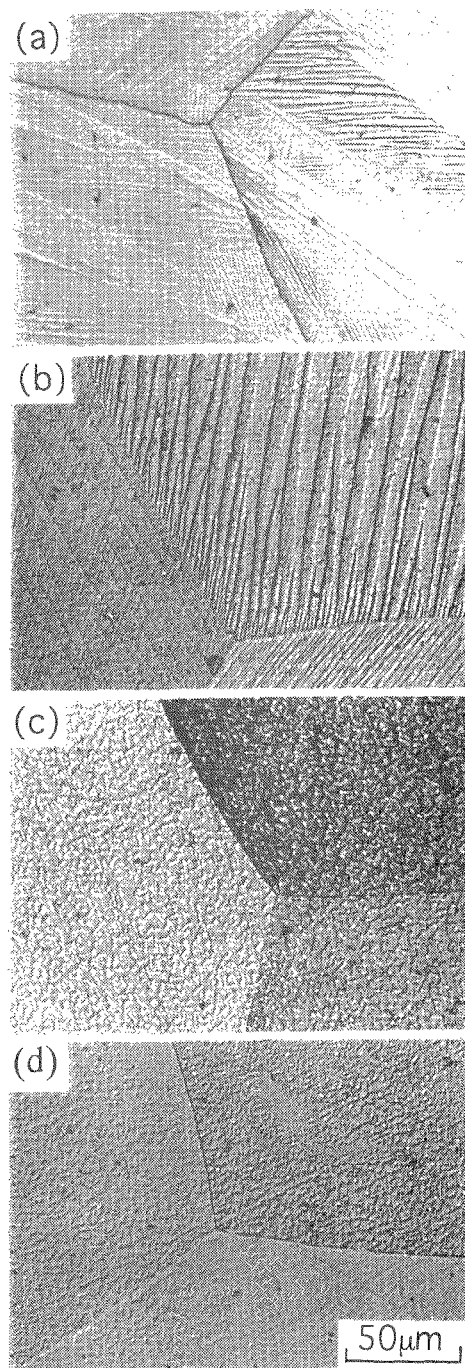


Fig.1 Optical microstructures of Nickel aluminides containing iron quenched from 1573K.

(a) 0%Fe, (b) 2%Fe, (c) 4%Fe, (d) 8%Fe.

真応力-真歪曲線をもとに、1073Kでの0.2%流動応力、最大応力および歪みが20%と45%の時の変形応力を求め、添加元素濃度の影響を示したのがFig.4である。変形初期における0.2%流動応力および最大応力はFe濃度の増大と共に減少する傾向がある。これは変形初期においては増殖した転位

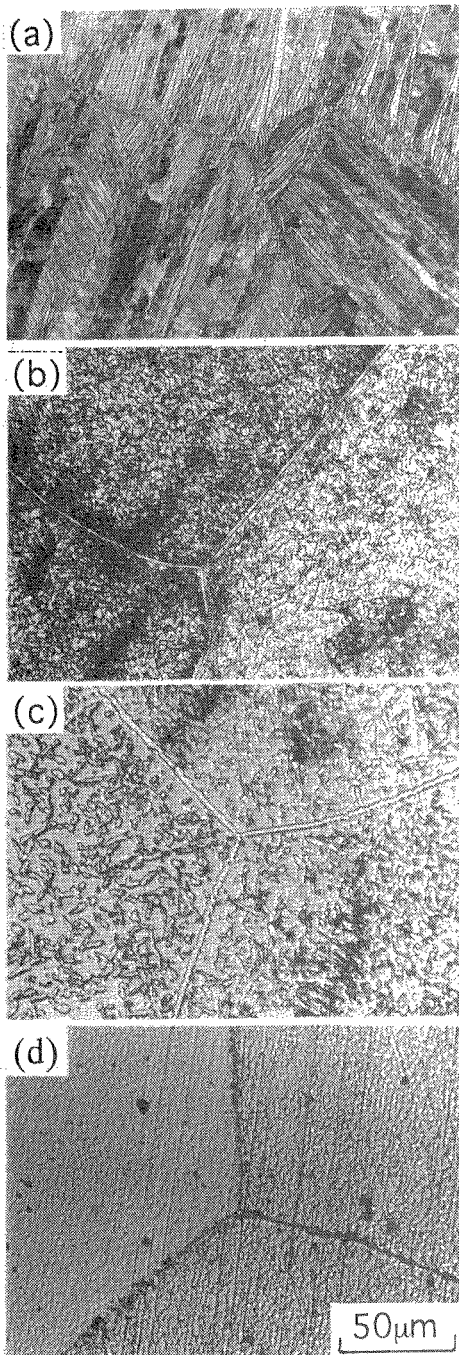


Fig.2 Optical microstructures of Nickel aluminides containing iron tempered at 1073K.

(a) 0%Fe, (b) 2%Fe, (c) 4%Fe, (d) 8%Fe.

の運動が γ'/β 界面で阻害されるため、より微細な構造をもつ Fe 濃度の少ない合金で変形応力が高くなったものと考えられる。しかし、変形が進行すると組織の等軸化が進行するため界面での変形抵抗よりむしろ粒内でのすべり変形が支配的となることが推測できる。したがって、Fe 添加による固溶強化の寄与が現れることで、Fe 濃度が高い

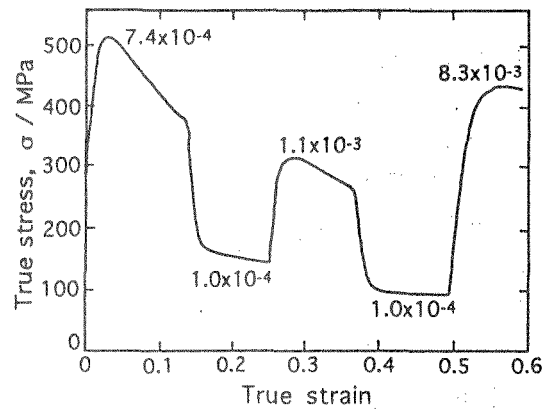


Fig.3 Representative true stress-strain curve for the Nickel aluminide without iron obtained at 1023K.

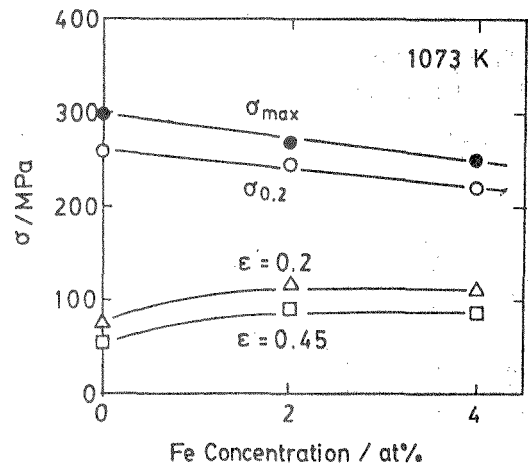


Fig.4 Effect of iron content on the deformation stresses at 1073K.

ほど変形応力が増大したものと思われる。

最大応力の温度依存性を Fig.5 に示す。温度の上昇と共に強度は顕著に減少している。すなわち、1023K から 100K 高い 1123K に温度が上昇することで、最大応力は Fe 添加合金で約 350MPa から約 150MPa へおよそ 200MPa 減少している。また、温度によらず Fe を添加することで最大応力は減少する傾向にあるが、その変化量は 10MPa/mol% 程度で、固溶軟化現象は顕著とは言えない。

高温での変形に関する状態方程式としてよく用いられる次式に基づいて、解析を試みた³⁾。

$$\dot{\epsilon} = B \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで n は応力指数であり、歪速度感受性指数 m 値の逆数である。B は比例定数、Q は見かけの活性化エネルギー、R はガス定数である。流動応力のアレニウスプロットを Fig.6 に示す。ほぼ直線関係が成立しており、勾配から活性化エネルギーを求めると、Fe 無添加合金で 224kJ/mol、2%Fe 合金

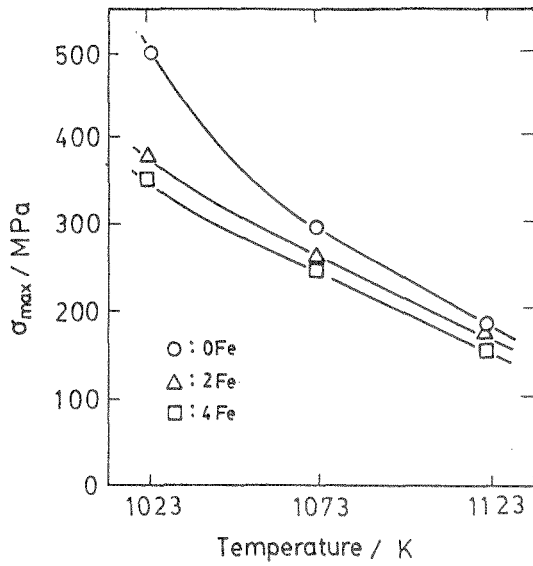


Fig.5 Temperature dependence of maximum stress.

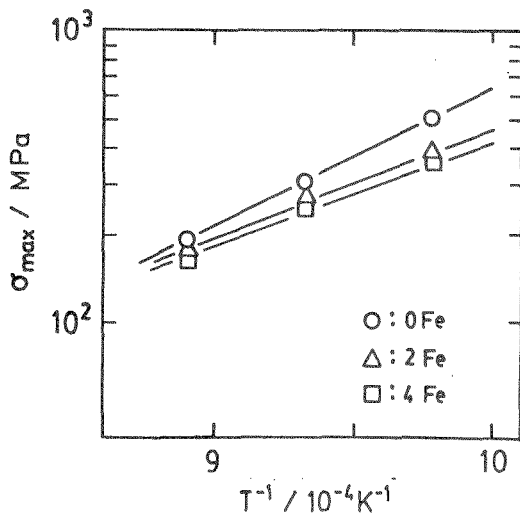


Fig.6 Logarithmic plots of the maximum stress vs. reciprocal temperature.

で251kJ/mol, 4%Fe合金で262kJ/molが得られた。これらのことから、Feの添加は活性化エネルギーを増大させることがわかる。γ'の高温変形に対する活性化エネルギーとして、これまで315±30 kJ/mol⁴⁾, 326±9kJ/mol⁵⁾, また自己拡散のそれとして303 kJ/mol⁶⁾が報告されている。一方、β相の高温変形に対して310 kJ/mol⁷⁾, 326 kJ/mol⁸⁾, また自己拡散のそれとして310 kJ/mol⁹⁾が報告されている。本合金ではこれらの値より小さく、原子の格子拡散が律速しているとは考えにくい。むしろ2相界面における原子の拡散に対する活性化エネルギーが小さいことが推測でき、界面での変形が初期変形を支配しているものと考えられる。このことは変形が進行するにつれて組

織がラメラ構造から等軸構造へ変化していることから裏付けられる。

Fe無添加合金から4%Fe合金まではγ'とβからなる微細な2相構造合金であり、高温では定常変形が生じていること、かつ割れが試験範囲内では観察されないことなどから、超塑性的変形が発現している可能性がある。Backofenはネッキング発生を抑制する要因として変形応力に対する歪み速度感受性指数m値を導入し、m値が0.3より大きい場合を超塑性変形の目安としている¹⁰⁾。変形の進行に伴うm値の変化を各合金についてFig.7からFig.9に示す。いずれの合金においても多少バラツキがあるものの、歪みのm値への影響は小さくほぼ一定である。しかし、Fe濃度の影響は大きく、Fe無添加合金でほぼm=0.4であるのに対

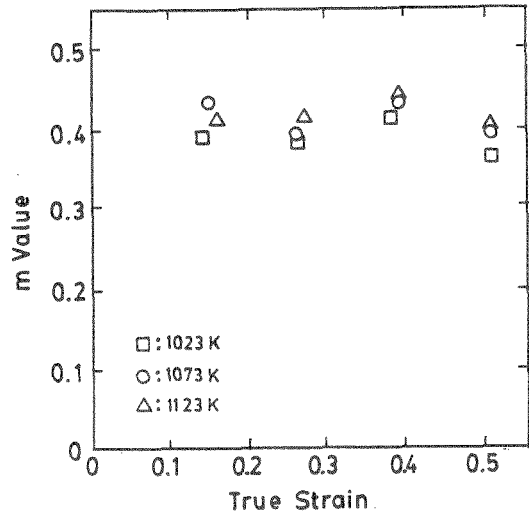


Fig.7 Relation between m value and strain in the base alloy without iron.

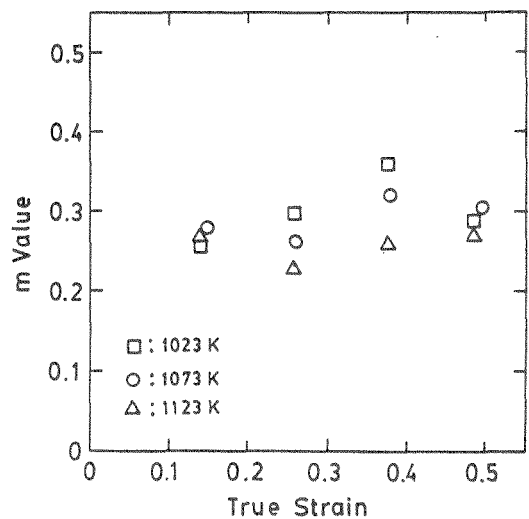


Fig.8 Relation between m value and strain in the Nickel aluminide with 2% iron.

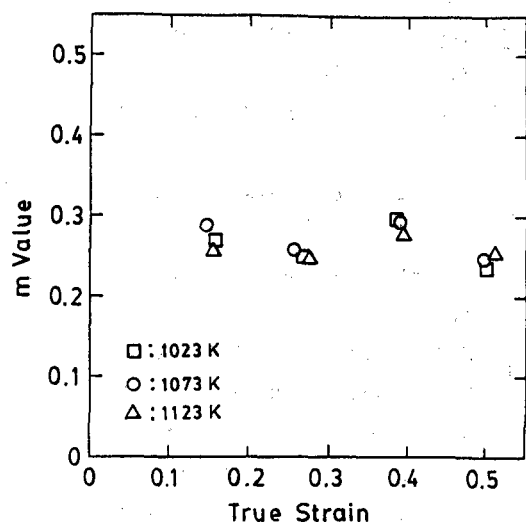


Fig.9 Relation between m value and strain in the Nickel aluminide with 4%iron.

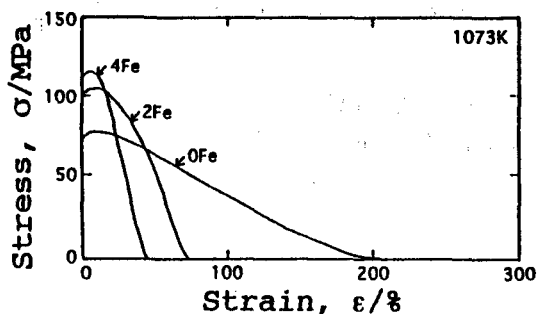


Fig.10 Engineering stress-strain curves obtained by tensile test for Nickel aluminides with and without iron at 1073K.

して、Fe添加合金では2%Feと4%Feいずれも $m =$ 約0.28の低い値を示した。このことはFeを添加することで超塑性変形が抑制されることを示唆しており、この傾向は組織がより粗大になっていることによって説明できよう。

1073Kにおいて初期歪み速度 $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った結果をFig.10に示す。Fe無添加合金では公称歪みが約200%の破断伸びを示すのに対して、2%Fe合金で70%、4%Fe合金で50%以下の伸びが認められた。また、Fe無添加合金では破断部が針状にまでくびれていたのに対して、2%Fe合金と4%Fe合金では変形の途中で脆性的に破断した。したがって、Fe濃度が高くなるほど伸びが顕著に減少しており、これらの傾向は圧縮試験で得られたFe濃度と m 値との関係と良く対応している。

3.3 酸化試験

1373Kの大気中において酸化試験により得た酸化増量曲線をFig.11に示す。7days後の酸化増量は約 31 g/m^2 であり、同条件で試験した γ' 合金で

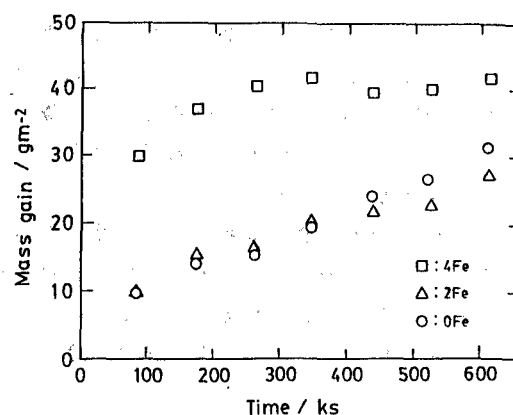


Fig.11 Mass change per unit area during cyclic oxidation of Nickel aluminides with and without iron.

得られた酸化増量 約 52 g/m^2 よりかなり小さいことが見いだされた¹¹⁾。これは本合金のAl濃度が γ' 合金に比べて高いことが原因と考えられる。2%Fe合金ではベース合金とほぼ同じ挙動を示すが、4%Fe合金では酸化増量が大きく7days後で約 40 g/m^2 であった。4%Fe合金では酸化スケールの剥離が顕著であった。

4 結 言

Ni-33.9mol%Al-0.5mol%B-Xmol%Fe (X=0, 2, 4, 8) 合金について、組織微細化を目的として焼入れ・焼戻し処理を施し、組織並びに機械的性質への熱処理の影響を調べた。また酸化特性についても検討を行った。結果の概要を以下に示す。

- (1) Fe無添加のベース合金の組織は、焼入れ・焼戻し処理により微細なラメラ構造を呈したのに対して、2%Fe合金では比較的粗い ($\beta + \gamma'$) 2相組織となり、4%Fe合金ではむしろ β 相が支配的な組織が得られた。
- (2) ベース合金およびFe添加合金共に高温降伏後、高温定常変形へ移行する高温降伏現象を示した。
- (3) 変形初期の変形応力はFeを添加することで減少する固溶軟化を示したが、高温定常変形域ではFe添加による固溶強化が認められた。
- (4) 高温変形に対するみかけの活性化エネルギーとしてベース合金で 224 kJ/mol 、2%Fe合金で 251 kJ/mol および4%Fe合金で 262 kJ/mol が得られた。これらのことからFe添加は変形に対する活性化エネルギーを増大させることが明らかとなった。
- (5) ベース合金での変形応力の歪み速度感受性指数 m 値が約0.4であるのに対して、Fe添加合金では2%Feと4%Fe合金共に $m =$ 約0.28に低下した。

(6) ベース合金では公称歪みが約200%の破断伸びを示すのに対して, 2%Fe合金で70%, 4%Fe合金で50%以下の伸びが得られ, Fe添加と共に著しく減少した. このことはFe添加が超塑性変形を抑制することを示唆している.

(7) ベース合金の酸化増量は γ' 合金にくらべ小さく, 2%Feを添加してもほとんど変化が見られなかった. しかし, 4%Fe合金ではスケールの剥離が生ずるようになり, 酸化増量の増大が認められた.

文 献

- 1) 落合鍾一, 山田郁朗, 小島 陽 : 日本金属学会誌, 54(1990), 301.
- 2) 落合鍾一, 土肥義治, 山田郁朗, 小島 陽 : 日本金属学会誌, 57(1993), 214.
- 3) たとえば, 岡出元宏, 時実正治, O.D.Sherby : 鉄と鋼, 67(1981), 2710.
- 4) J.R.Nicholls and R.D.Rawlings : J. Mater. Sci., 12(1977), 2456.
- 5) P.A.Flinn : Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), 145.
- 6) G.F.Hancock : Phys. Status. Solidi., A7(1971), 535.
- 7) J.D.Whittenberger : J. Mater. Sci., 22 (1987), 394.
- 8) R.R.Vandervoort, A.K.Mukherjee and J.E.Dorn : Trans. ASM, 59(1966), 930.
- 9) G.F.Hancock and B. R. McDonnell : Phys. Status. Solidi. (a), 4(1971), 143.
- 10) W.A.Backofen, I.R.Turner and D.H.Avery : Trans. ASM, 57(1964), 980.
- 11) 落合鍾一, 鈴木俊夫, 小島 陽, 小林 勝, 鳥阪 泰憲 : 日本金属学会誌, 53(1989), 585.

Received April 13, 1997

Accepted April 21, 1997