Cr と B を添加した Cu-14Al-3Ni 形状記憶合金の超塑性挙動

三 木 雅 道* 荻 野 喜 清*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 9 (1987), pp. 824-829

Superplastic Behavior of Cu-14 Al- 3 Ni Shape Memory Alloys Containing Cr and B

Masamichi Miki* and Yoshikiyo Ogino*

Effects of Cr and B additions on the ductility of a Cu-14 mass% Al-3 mass% Ni shape memory alloys at 973 K in a ($\beta + \gamma_2$) two-phase region were investigated by tensile-testing and optical microscopy.

Tensile-specimens were prepared from the alloy sheets hot-rolled at 973 K. The grain size and volume fraction of β and γ_2 phases in the specimens were controlled by the hot-rolling and additions of Cr and B. The additions of these elements promoted the grain refinement of β and γ_2 phases and the equalizing of the volume fraction of these phases. The minimum γ_2 grain size, 6 μm , and the maximum γ_2 volume fraction, 0.45, were obtained in the case of 0.05%B and 0.1%Cr additions.

As the result, on tensile-testing at 973 K, the specimens containing Cr and B were deformed superplastically without necking, while the non-added specimen was fractured by necking. The maximum elongation values obtained were 73% for the non-added alloy, 132% for the 0.5%Cr alloy, and 173% for the 0.05%B and 0.1%Cr alloy. The maximum values of the strain rate sensitivity index (m) were 0.2 for the non-added alloy, 0.35 for the 0.5%Cr alloy, and 0.4 for the 0.05%B and 0.1%Cr alloys.

(Received July 29, 1986)

Keywords: superplasticity, shape memory alloy, copper-aluminum-nickel alloy, grain refinement, ($\beta + \gamma_2$) two phase alloy, addition of boron, addition of chromium

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において、Cu-14% Al-3% Ni 形状記憶合金に Cr および B を添加すると、鑄造材の結晶粒を微細化できるばかりでなく等軸晶化できること、および β 相結晶粒径も微細化でき、延性および強度が改善されることを報告した。

しかしながら、室温での加工は依然として困難であり、本合金を実際に使用する場合は高温で加工成型する必要がある。その場合、 β 相領域で加工する方法と ($\beta + \gamma_2$) 2 相領域で加工する方法が考えられる。前報において示したように β 相領域 (1073 K) で引張試験を行なった場合はたかだか 50% の伸びしか得られなかった。そこで筆者らは、($\beta + \gamma_2$) 2 相領域で圧延し、しかも 2 相の粒径および分布状態 (体積比) を圧延温度および添加元素によって制御すれば、その後の引張りあるいは加工において超塑性⁽²⁾⁻⁽⁵⁾をひきおこすことが可能ではないかと考え、延性改善の基礎的資料を得るため本研究を行なった。

($\alpha + \beta$) 2 相領域での超塑性に関しては Cu-Zn 合金⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Cu-Al 合金⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾において報告されているが、冷間加工性の非常に悪い ($\beta + \gamma_2$) 2 相組織をもつ合金の超塑性現象に関する報告は見当たらない。

II. 試料と実験方法

前報⁽¹⁾で示した Cu-Al-Ni 3 元系状態図⁽¹²⁾には、($\beta + \gamma_2$)/ γ_2 の相境界が示されておらず、 β 相と γ_2 相の存在割合を推定するのに不便であるので、便宜的に Cu-Al 2 元系状態図⁽¹³⁾を用いて圧延温度を選定した。Fig. 1 にその 2 元系状態図の高温部を示す。微細粒超塑性では 2 相の粒径が出来るだけ微細で、しかも 2 相の量比が等量に近い程すぐれた超塑性を示すことが経験的に知られている⁽²⁾⁽³⁾。その観点からすると、この状態図からわかるように、1023 K で熱間圧延するよりも 973 K で圧延を行う方が β 相と γ_2 相の量比を等量に近づけることができ、超塑性が起こりやすくなると考えられる。さらに、973 K よりも 923 K で圧延する方がより好ましいと考えられるが、実際に 923 K で圧延を行なったところ、耳割れがひどく圧延が困難

* 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

† 本論文においては、断らない限り組成を mass% にて示す。

Fig.1 Phase diagram of Cu-Al binary system⁽¹³⁾.

であったので、まず圧延温度として 973 K と 1023 K の 2 種を選び、圧延後の組織を比較した。またその組織におよぼす添加元素の影響も調べた。

Cu-14% Al-3% Ni 合金を基本組成合金として用い、微量元素添加試料として、前報において β 相の結晶粒微細化に最も効果のあった 0.05% B と 0.1% Cr の複合添加、および β 相結晶粒の微細化と延性改善効果の大きかった 0.5% Cr 単独添加の 2 種類を用いた。

溶製した各鋳塊より約 4 mm 厚の板材を切り出し、1123 K にて 7.2 ks 均一化焼鈍後焼入れし、その後 973 K あるいは 1023 K にて約 10 パスの熱間圧延をほどこして最終厚さ 0.5 mm の板材とした。この板材より 10 mm × 15 mm の試片を切り出し、組織観察を行なった。その結果、後述するように 1123 K よりも 973 K で圧延した場合の方が β 相と γ_2 相が微細化するとともに、両相の体積比が 0.5 に近かったので、引張り試験は 973 K で圧延した板材から試験片を切り出し、973 K で行なった。そしてその延性におよぼす Cr 単独添加、および B と Cr の複合添加の影響を調べた。

なお引張り試験片の形状は、平行部の幅 4 mm、長さ 20 mm、厚さ 0.5 mm である。引張り試験はインストロン型の引張り試験機を用い、歪み速度を変えて試験を行ない、伸びおよび歪み速度感受性指数(m)⁽⁴⁾⁽⁵⁾におよぼす歪み速度依存性を調べた。 m 値の測定は歪み速度急変法⁽⁴⁾にて行なった。なお、引張り試験は大気中で行なった。

光学顕微鏡観察用試料の腐食には、塩化第 2 鉄 - 塩酸溶液を用いた。また γ_2 相と β 相の量比は光学顕微鏡写真により面積分率で求めた。 γ_2 相と β 相の粒径も光学顕微鏡写真により測定したが、 β 相粒界の腐食は困難であり写真上で β 相粒径を正確に測定し難い場合は直接顕微鏡により入念な観察を行なうことにより測定した。

Ⅲ. 実験結果と考察

1. 熱間圧延組織におよぼす圧延温度および添加元素の影響

Fig.2 に 1023 K と 973 K における熱間圧延後の光学顕

微鏡組織を示す。右端は 973 K 熱延組織の高倍率写真である。両温度での熱延後の組織は $(\beta + \gamma_2)$ の 2 相からなっている。その β 相、 γ_2 相の粒径および体積率は圧延温度により変化し、973 K 圧延の方が β 相、 γ_2 相とともに粒径が微細であり、 γ_2 相の体積率も増大していることがわかる。また Cr 単独添加、および B と Cr の複合添加により、さらに γ_2 相の量は増えている。なお、室温では β 相は γ' 相マルテンサイトとして観察される。

このような写真から β 相と γ_2 相の粒径と体積率を圧延温度に対してプロットした結果を Fig.3, 4 に示す。Fig.3 に示すように、いずれの試料においても 973 K での粒径は 1023 K での粒径の 1/3-1/2 に微細化している。ここで B と Cr を複合添加すると 973 K での β 相、 γ_2 相の粒径がほぼ等しく 6 μm 程度にまで微細化される。また Fig.4 に示すように、いずれの試料においても圧延温度が 1023 K から 973 K に低下すると γ_2 相の体積率は増加し、B や Cr の添加によってさらに増加している。ただし基本組成合金の場合、Fig.1 の平衡状態図から推定される γ_2 相の体積率とくらべやや、小さい値を示した。この原因として基本組成合金は Ni を 3% 含む 3 元系であり、状態図の形状が 2 元系の場合と異なっているためであるとも考えられる。しかし、そうであっても、少量の B や Cr の添加で状態図の形状が大きく変るとは考え難く、B や Cr の添加による γ_2 相の体積率の増加を平衡状態図的に説明することは困難である。

そこで次のように解釈した。前報で報告したように、0.5% Cr を単独添加した場合、および 0.05% B と 0.1% Cr を複合添加した場合は、それぞれ Cr リッチ相および CrB_2 相の微細粒子による粒界移動抑制作用で β 相が微細化されたが、本研究の 973 K での $(\beta + \gamma_2)$ 領域における圧延時にもこれらの粒子が有効に働いて、Fig.3 に示すように基本組成合金に比べ β 相が微細化されたものと思われる。ところで、Fig.2 から判断されるように、 γ_2 相は β 相の結晶粒界で核形成・成長している。そこで β 相粒径が小さくなればそれだけ γ_2 相の核形成位置も増える。本研究の場合、熱延は短時間に終了し、また熱延中に試料の温度はかなり低下する。このため γ_2 相の析出速度が熱延後の γ_2 相の体積率に大きく影響すると考えられる。 γ_2 相の体積率は、核形成位置の数と、析出相の成長速度に依存する。成長速度はあまり大きくないと考えられるので、核生成位置の数が重要となる。それ故、基本組成合金のように γ_2 相の核形成位置の少ない場合は、体積率は小さく熱延終了までに γ_2 相の平衡体積率まで析出が完了せず、Fig.1 から推定される値より小さくなる。ところが Cr や B を添加した場合のように γ_2 相の核形成位置の多い場合は体積率が増大し、熱延終了までに平衡状態に近づいたものと思われる。

2 相が微細でかつ等量に近い程、微細粒超塑性がおこりやすいと考えられる⁽⁶⁾ので、本研究においては以後 973 K

Fig.2 Optical microstructures of Cu-14%Al-3%Ni-X alloys rolled at 1023 K and 973 K. (c), (f) and (i) are enlarged photographs of (b), (e) and (h), respectively.

Fig.3 Changes in β and γ_2 grain size with rolling temperature for Cu-14%Al-3%Ni-X alloys.

での熱間圧延材を用いて引張り試験を行なった。

2. 973 K での引張り試験結果

973 K で 0.5 mm まで圧延を施した各合金の板材から試験片を切り出し、973 K、初期歪み速度 $\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張り試験を行なった場合の引張り試験前後の代表的な試験片の形状を Fig.5 に示す。基本組成合金の場合は、

Fig.4 Changes in volume fraction of β and γ_2 phases with rolling temperature for Cu-14%Al-3%Ni-X alloys.

破断部近傍で著しいネッキングをおこしているが、Cr 単独添加材および B と Cr の複合添加材の場合はチャック部から破断部にわたり断面が徐々に収縮し破断にいたっており、超塑性の変形挙動に似かよっている。この写真に示した試験片の場合、基本組成合金(a)で 73%，Cr 単独添加

Fig.5 Typical appearance of test pieces pulled at 973 K ((a),(b),(c)) and an undeformed one (d). (a) Cu-14%Al-3%Ni ($E = 73\%$), (b) -0.5%Cr ($E = 132\%$), (c) -0.05%B-0.1%Cr ($E = 173\%$).

材(b)では132%, BとCrの複合添加材(c)では173%の伸びを示した。なお、引張り試験前の試験片の形状を(d)に示した。

Fig.6 に、973 K、初期歪み速度 $\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で引張り試験を行なった場合の各合金の代表的な応力-歪み曲線を示す。基本組成合金は約 9 MPa の最大応力を示した後、急激に応力が低下して破断にいたるが、Cr 単独添加、および B と Cr の複合添加の場合はそれぞれ 7 MPa、5 MPa と低い最大応力を示し、その後応力は徐々に低下しながら破断にいたっている。

Fig.7 には、伸びにおよぼす歪み速度の影響を各合金について測定した結果を示す。いずれの合金試料においても

Fig.6 Typical engineering stress-strain curves of Cu-14%Al-3%Ni-X alloys obtained by tensile-testing at 973 K for an initial strain rate of $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Fig.7 Dependence of elongation on strain rate of Cu-14%Al-3%Ni-X alloys for tensile-testing at 973 K.

伸びの最高値は歪み速度($\dot{\epsilon}$)が $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の時に得られ、その時の伸びは基本組成合金では約 70% であるが、Cr 単独添加材では約 130%, B と Cr の複合添加では約 170% に達している。

Fig.8 は m 値の歪み速度依存性を調べたものであるが、各合金の m 値も伸びの場合と同じく、やはり $\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の時最高値を示している。そして、その最高の m 値は基本組成合金では約 0.2 であるが、Cr 単独添加材では約 0.35 に上昇し、B と Cr の複合添加材では約 0.4 を示した。一般に超塑性を示す材料は m 値が高く、一応 0.3 以上の材料を超塑性材料と呼んでいる⁽⁵⁾。このようなことから Cr 単独添加材、および B と Cr の複合添加材は微細粒超塑性を示しているものといえる。

Fig.9 に 973 K での引張り試験後の各合金試片について、その破断部および破断部より 5 mm 離れた箇所、およびチャック部での光学顕微鏡組織を示す。基本組成合金の場合は、破断部から約 5 mm 離れた位置での組織はチャック部とほとんど変わらず γ_2 相も等軸粒であるが、破断部近傍で急激に β 相および γ_2 相が細長く伸ばされている。一方、Cr 単独添加材および Cr と B の複合添加材はチャック部から破断部まで β 相と γ_2 相の形状および分布が徐々に変化してやや粗大化するとともにわずかに変形している。特に B と Cr の複合添加材では、 β 相と γ_2 相の変形の程度は小さく、等軸晶を保っている。このようなことから、後述するように基本組成合金と Cr 単独添加、あるいは B と Cr の複合添加材とでは、その破断挙動が異なっている。つまり、基本組成合金の場合は変形は著しいネッキングによるものであり、一方、Cr 単独添加および B と Cr の複合添加材では著しいネッキングをおこさず、主として γ_2 相と β 相粒の粒界すべりにより超塑性的に伸びて破断にいたっている⁽²⁾⁽³⁾。

Fig.10, Fig.11 に各合金試料を 973 K にて引張り試験を行なった場合の破断伸びと、試験前の β 相と γ_2 相の粒

Fig.8 Dependence of strain rate sensitivity index m on strain rate of Cu-14%Al-3%Ni-X alloys for tensile-testing at 973 K.

Fig.9 Optical microstructures of Cu-14%Al-3%Ni-X alloys tensiled at 973 K. (a)(d)(g) show the microstructures at the end of test pieces, (b)(e)(h) show those at the points 5 mm apart from the fracture tops, and (c)(f)(i) show those at the fracture tops.

Fig.10 Relation between elongation for 973 K tensile-testing and β and γ_2 grain size for Cu-14%Al-3%Ni-X alloys.

Fig.11 Relation between elongation for 973 K tensile-testing and volume fraction of β and γ_2 phases of Cu-14%Al-3%Ni-X alloys.

径および体積率との関係を示す。 β 相と γ_2 相の粒径が小さい程、かつ両相の体積率が 0.5 に近づくほど伸びが急激に増大している。これらの結果は、これまでの各種微細粒超塑性合金に関する結果⁽²⁾⁽³⁾⁽⁶⁾とよく対応している。

今後、添加元素の種類、添加量、圧延加工度等を工夫し、 γ_2 相と β 相をさらに微細化し、両相の等量化を図れば、さらに延性を改善できる可能性がある†。

IV. 結 言

Cu-14%Al-3%Ni 形状記憶合金を (β + γ_2)2 相領域で熱間圧延し、 β 相および γ_2 相を微細化した後、973 K で引張り試験を行ない、その延性におよぼす熱間圧延温度および添加元素(0.5%Cr 単独添加、および 0.05%B と 0.1%Cr の複合添加)の影響を調べ、次のことがわかった。

(1) 1023 K で圧延するよりは 973 K で圧延する方が γ_2 相と β 相を微細化、等量化できる。また Cr 単独添加および Cr と B の複合添加は、 γ_2 相および β 相の微細化、等量化を促進し、複合添加の場合は γ_2 相、 β 相の粒径は約 6 μm 、 γ_2 相の体積率は 0.45 となった。

(2) このような 2 相組織を持つ合金の 973 K での引張り試験の結果、基本組成合金では約 70% の伸びであったが、Cr 単独添加材、および Cr と B の複合添加材では、それぞれ約 130% および約 170% の伸びが得られた。

(3) これらの合金の伸びと組織の間には密接な関係があり、 γ_2 相と β 相の粒径が微細でかつ 2 相の体積が等量に近づくほど延性が改善される傾向にあった。

(4) 973 K での引張り試験における歪み速度感受性指数 m には歪み速度依存性が観察され、いずれの試料も $\dot{\epsilon} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の時最大値を示し、基本組成合金の場合は $m = 0.2$ であったのに対し、Cr 単独添加および Cr と B

の複合添加の場合はそれぞれ $m = 0.35$, $m = 0.4$ の値が得られた。

(5) 引張り試験後の試験片の外形および組織を観察したところ、基本組成合金では著しいネッキングをおこして破断にいたり、破断部近傍の γ_2 相はかなり変形していたが、Cr 単独添加材、および Cr と B の複合添加材は著しいネッキングはおこさず、また γ_2 相の変形もわずかで等軸粒を保っていた。以上のことから添加材は微細粒超塑性挙動を示しているものと結論した。

本研究を遂行するに当たり、熱心に協力された卒研学生、柳井邦夫氏(現：光洋精工(株))に深甚の謝意を表します。

文 献

- (1) 三木雅道, 荻野喜清: 日本金属学会誌, 51(1987), 815.
- (2) 超塑性研究会編: 超塑性と金属加工技術, 日刊工業新聞社, (1980).
- (3) 堀 茂徳, 古城紀雄: 日本金属学会会報, 14(1975), 673.
- (4) W.A.Backofen, I.R.Turner and D.H.Avery: Trans. ASM, 57(1964), 980.
- (5) D.H.Avery and W.A.Backofen: Trans. ASM, 58(1965), 551.
- (6) S.Sagat, P.Blenkinsop and D.M.R.Taplin: J. Inst. Metals, 100(1972), 268.
- (7) 湯浅栄二, 河村忠治, 師岡利政: 伸銅技術研究会誌, 14(1975), 184.
- (8) 東 健司, 大西忠一, 中谷義三: 伸銅技術研究会誌, 22(1983), 141.
- (9) 中谷義三, 大西忠一, 東 健司: 日本金属学会誌, 48(1984), 113.
- (10) P.Ducheyne and P.D.Meester: J. Mat. Sci., 9(1974), 109.
- (11) G.L.Dunlop and D.M.R.Taplin: J. Mat. Sci., 7(1972), 84.
- (12) D.P.Dunne and N.F.Kennon: Metals Forum, 4(1981), 176.
- (13) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), 84.

† 事実、本論文の校正時点において、B 単独添加材で 500%, Cr 単独添加材で 700% の最高伸びが得られている。これらの結果については、別に報告する予定である。