受賞記念講演

脆い金属間化合物の延性化に関する研究

花田 修治

東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

Studies on Ductility Improvement of Brittle Intermetallics

Shuji Hanada

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

Received January 21, 1994

Several kinds of brittle intermetallics have been reported to be ductilized on the basis of fundamental studies on mechanical properties in relation to chemistry of a grain boundary, composition dependence of phase stability, environmental embrittlement, etc. Most of those intermetallics possess fcc-, bcc- or hcp-derivative ordered crystal structure and their Peierls stress is relatively low at ambient temperatures. However, many intermetallics having superior properties possess more complicated crystal structure and consequently high Peierls stress. It seems difficult to ductilize these monolithic intermetallics by alloying with a small amount of elements or suppression of environmental embrittlement. A promising process is 'toughening' by distribution of a ductile phase. Refractory intermetallic Nb_3Al is shown to have very high strength at elevated temperatures because of high flow stress of an $a\langle 100 \rangle$ dislocation consisting of two $a/2\langle 100 \rangle$ partial dislocations and a complex stacking fault. Finely distributed Nb solid solution particles in Nb_3Al lead to ductility improvement.

$\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Sn})$ superconducting thin wires with a high critical current density (J_c) can be fabricated by heavy deformation and diffusion annealing of Nb/Sn-Al composites prepared by the infiltration process. It is suggested that the interface between Nb_3Al and Nb_2Al acts as an effective pinning site, thereby increasing J_c .

1 緒 言

脆い金属間化合物の延性化・韌性化に関する研究は、これまで主に Ingot Metallurgy (I/M) の分野において発展してきた。例えば、 Ni_3Al 合金で微量の $\text{B}^{1)}$, $\text{Pd}^{2)}$, $\text{Cu}^{3)}$, $\text{Co}^{4)}$, $\text{Zr}^{5)}$, $\text{Hf}^{6)}$ などの添加により著しい延性が得られたのを始め、 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{V}$ 合金では価電子数の原子数に対する比 e/a を制御

し、対称性の高い結晶構造を得ることによって延性が改善された⁹⁾。また、 $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{Al})$ 合金^{7,8)}では変形温度、変形速度、応力状態の制御により、MnAl 合金では合金組成の検討により⁹⁾、TiAl 合金¹⁰⁾と Ti_3Al ¹¹⁾ 合金では第2相の分散により延性化が図られた。さらに、 Fe_3Al や FeAl 合金においては環境脆化を抑制することで延性化することが見出された¹²⁾。これ

らの金属間化合物はいずれもfcc, bccまたはhcpを基本とする比較的単純な規則構造をしているにもかかわらず、不規則合金と異なり、規則構造特有の粒界構造やすべり挙動を示し、これが延性化にとって最大の妨げとなっていた。従って、結晶構造がさらに複雑な金属間化合物では、I/Mの技術で延性化したり、塑性加工によって組織を制御することは容易ではない。複雑な結晶構造をもつ金属間化合物に優れた諸特性をもつものが多いことを考えると今後ますますPowder Metallurgy(P/M)による金属間化合物のプロセッシングが重要になると思われる。すでに、いくつかの金属間化合物の成形加工にP/M法が適用されているが、ここでは複雑な結晶構造をもつ金属間化合物の代表的な例として Nb_3Al を取り上げP/M法によるプロセッシングとその特性について紹介する。

2 超高温材料としての Nb_3Al

A15型構造をもつ Nb_3Al は融点(2333K)が高く、低密度(7.26Mg/m³)であるため、Ni基超合金の耐熱温度以上で使用できるような超高温材料として期待されている。しかし、高温の力学的特性に関してはあまり調べられていない。 Nb_3Al 合金の超高温用構造材料への適用を検討する上で組織と力学的性質との関係についての基礎的情報は不可欠である。I/M法は、金属材料の力学的性質を測定するための試料調整法として現在最も広く用いられているが、 Nb_3Al では凝固後の冷却中に熱応力によるクラックが入りやすく、また不均一な凝固組織が発達しやすいため、 Nb_3Al に対しては適切とは言い難い。通常インゴットの不均一な凝固組織はできるだけ高温での加工と熱処理により除去されるが、超高温材料としての Nb_3Al 合金にはこの方法も工具その他の点で適用されにくい。従って、溶解法による組織制御は困難で均一な組織調整は他のプロセスに頼らざるを得ない。

合金粉末を焼結する方法を用いることにより比較的簡単に均一組織をもった Nb_3Al 合金を作製することができ¹³⁾。アーク溶解した Nb_3Al 合金インゴットを機械的に粉砕して合金粉末とし、室温でプレス成形した後1873K、147MPaでHIP処理した。HIP処理後の試料は平均結晶粒径約10 μm の Nb_3Al 等軸粒から成る。粉末の合金組成に依存して約21mol%Al以下の低Al濃度側ではbccのNb固溶体が、約23mol%Al以上の高Al濃度側では Nb_2Al が現れる。またすべての試料にはインゴット中に初晶として存在したNb固溶体の一部およびプロセス中に導入された微細な(1 μm 以下) Al_2O_3 粒子が僅かではあるが分散している¹⁴⁾。HIP温度

が1873Kと高いにもかかわらず Nb_3Al の結晶粒が微細であるのはこれらの粒子の分散によるものと解釈される。このように作製された Nb_3Al 合金はマイクロクラックやボイドを含まない均一微細組織をしているので、 Nb_3Al 合金の本質的な力学的特性を示すものと考えられる。Fig.1は1473~1773Kの温度範囲における Nb_3Al 2元合金の圧縮降伏応力のAl濃度依存性を示す¹⁵⁾。最近のNb-Al 2元状態

Fig.1 Composition dependence of yield stress for Nb_3Al alloys fabricated by HIPing of prealloyed powder. ○as-HIPed. ●annealed at 1873K for 173ks after HIPing.

図によればA15 Nb_3Al 相は1873Kで約21~23mol%Alの組成範囲に存在する¹⁶⁾。本実験の組織観察結果でもこの組成範囲に Nb_3Al 単相領域が存在することが確かめられたので、降伏応力はこの組成域でプロットしてある。○印はHIP処理のままの試料であり、●印はHIP処理後1873Kで焼鈍した試料である(HIP処理後の焼鈍は残留Nb固溶体を Nb_3Al 中に固溶させる目的で行った。この焼鈍により平均結晶粒径は約18 μm に成長した)。いずれの試料でも1473Kで800MPaあるいはそれ以上の強度を示し、Ni超合金と比べ著しく高温強度が高い。これは変形に与する転位の高いパイエルス応力に起因している。Photo.1は変形組織の一例であり、高密度の面欠陥が見られる。種々のgベクトルで面欠陥を詳細に観察し(Photo.2)、さらに高分解能像で面欠陥を観察した(Photo.3)結果、これらの面欠陥はcomplex

stacking fault (CSF)であり、著しく拡張した2本の $a/2\langle 100 \rangle$ 部分転位で囲まれていることが明かにされた¹⁷⁾。CSFの拡張巾はAl濃度が増加するにつれて広がるので、これが1473Kにおける降伏応力のAl濃度依存性と関係していると推察される。最近の研究によれば、WやTaなどを Nb_3Al に

Photo.1 Transmission electron micrograph of Nb_3Al deformed at 1473K and $1.67 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Photo.2 Weak-beam(g-3g) electron micrographs. The same area is imaged using several reflections.

添加することにより高温強度はさらに上昇することが示されている。このように、高温強度に関しては Nb_3Al 合金が構造材料として高いポテンシャルをもつことが明かであるが、低温では極めて脆い。活動すべり系がvon Misesの条件を満足しない $a\langle 100 \rangle\{001\}$ であり、パイエルス応力が大きな温度依存性をもつからである。従って、構造材料と

Photo.3 High resolution image of a planar fault in deformed Nb_3Al .

して Nb_3Al 合金の延性改善を図るためには Nb_3Al 相と延性的第2相との複合化が最も期待できる方法である。この場合、複合材料の超高温材料への応用を考えると界面安定性の点からin-situ複合材料が候補となる。すなわち Nb_3Al 相と高温で安定に存在するNb固溶体との複合材料である。 Nb_3Al/Nb 固溶体複合材料は反応焼結法、合金粉末焼結法などで作製できるが、ここでは液体浸透法による作製法について紹介する。水素化-脱水素化処理したNb粉末をCIP処理して丸棒とし、真空中2523Kで焼結する。このNb焼結体ブリフォームを溶融Al(約973K)中に侵漬し、Arガス加圧することによりブリフォーム中にAlを浸透させ、Nb/Al複合体を作製する。CIP圧力を変化させることによってブリフォーム中の空隙密度が変化するのでそれによってNb/Alの体積率を調整することができる。浸透および加圧時間を短縮することによりNbとAlの界面反応を抑制すると、この複合体は極めて延性的であるため強加工することができる。強加工によりNb相とAl相の相間隔を小さくした後熱処理すると Nb_3Al/Nb 固溶体複合材料が得られる。Fig.2はこの複合材料の圧縮強度の温度依存性を種々のNb固溶体量に対してプロットした結果である。図には参考のため Nb_3Al 単相の結果も示されている。単相 Nb_3Al の高温強度は、合金粉末焼結法で得られた値(Fig.1)とよく一致しており、極めて高いことが分かる(この強度レベルはFig.3においてNi合金や Ni_3Al などと比較されている)。1673K以上では単相 Nb_3Al は著しく延性的であり、応力ひずみ曲線には定常変形が現れる。高いひずみまでの塑性変形が可能

で、動的再結晶粒が初期結晶粒界近傍に生成することにより、粒界クラックまたはへき開クラックの発生が抑え

溶硬化および分散強化を図りながら、強度と靱性とをバランスさせる合金設計が必要である。

3 超伝導材料としてのNb₃Al

Nb₃Alは、同じA15型構造をもち、すでに実用化されているNb₃Snに比べ臨界電流密度、臨界磁場が高く、耐ひずみ特性にも優れていることから、次世代超伝導材料として期待され、多くの線材化プロセスが開発されつつある。前節で説明したようにNb₃Alは約1300K以下ではほとんど塑性変形能をもたないので、TiNbなどのような合金系超伝導体に対して開発された、塑性加工を利用した線材化プロセスは適用できない。すでに実用化されているNb₃Snについてはブロンズ法と呼ばれる方法で線材が製造されている。Cu-Sn合金とNbとの複合体を強加工して線材化した後、熱処理してNb₃Snを生成させる方法である。しかし、この方法はCu-Nb-SnとCu-Nb-Alの3元状態図の本質的な違いから、Nb₃Alには適用できない。そのためNbおよびAl単体の優れた塑性変形能を利用して複合体を強加工した後、拡散熱処理してNb₃Alを生成させる。Nb粉末を出発原料とする方法に粉末混合法と液体浸透法があり、前者ではNbとAlの粉末の複合体を強加工してNbマトリックス中にAl繊維を分散させ、これを熱処理してNb₃Al繊維を含む線材を作製するのに対し、後者では前章で説明したようにNb粉末の焼結体中の空隙に熔融Alを加圧浸透させてNb/Alの複合体とし、これを強加工後熱処理して、Nb₃Alを生成させる。実用Nb₃Sn線材の超伝導特性は第3元素の微量添加により著しく改善されてきたのでNb₃Alについても今後合金組成の最適化に関する検討が不可欠である。液体浸透法では熔融Alに添加元素を加えることにより容易にNb₃Alの超伝導特性に対する添加元素の効果を調べることができる。そこで、ここではNb₃AlにSnを添加したときの臨界電流密度J_cの改善について紹介する。Nb₃(Sn_{1-x}Al_x)(x=0~1)の広い組成範囲についてJ_cを測定し、Nb₃AlあるいはNb₃(Al,Sn) 3元系化合物が現用のNb₃Snより優れた特性をもつかどうかについて検討した結果である。前節と同じ方法でNb焼結体プリフォームを作製し、これを熔融Sn-Al合金中に侵漬し、Arガスにより加圧してSn-Al合金をプリフォーム中に浸透させた。この複合体を強加工して線材化した後、種々の条件で熱処理してJ_c特性を測定した。

Nb₃AlのJ_cが熱処理条件に著しく依存することから、著者らは最近熱処理に伴う微細組織変化とJ_cとの関係を詳しく調べた。実験に使用されたのはクラッドチップ押し法¹⁸⁾によって強加工されたNb/Al複合体を拡散熱処理して

Fig.2 Temperature dependence of yield stress for Nb₃Al alloys fabricated by the infiltration process.

Fig.3 Temperature dependence of yield stress for Nb₃Al, Ni₃Al, Nimonic 115, (Nb, Ti) Al₃ and NbAl₃.

られる。前述したように変形によって導入されるCSFの間隔はAl濃度に敏感であることから動的再結晶の起こりやすさもAl濃度に著しく依存する。すなわち、Al濃度が高いほどCSFの間隔は広くなり、動的再結晶が起こりやすい。これが応力-ひずみ曲線にも反映される。Fig.2の各合金の降伏応力の温度依存性を示す曲線で最も低温側のプロットは圧縮塑性変形の限界温度に対応し、この温度以下では試料は降伏前に弾性変形域で破壊する。図から明かなように圧縮変形における延性-脆性遷移は単相Nb₃Alでは1300K付近にあるのに対し、Nb固溶体を31vol%含む2相合金では1000K付近まで低下する。Nb固溶体を約50vol%含む複合材料では室温でも圧縮変形が可能となる。しかしながらFig.2からも明かなようにNb固溶体の体積率を増加させると高温強度が急激に低下するので、これをできるだけ抑えるためにNb₃Al相とNb固溶体相それぞれについて固

作製した Nb_3Al 線材であるが熱処理条件の最適化に参考となる。その研究によれば高温短時間の1段階熱処理(例えば $1273\text{K} \times 120\text{s}$)により Nb_3Al 相は生成されるが、 Nb_3Al 中のAl濃度が低く、超伝導臨界温度 T_c も低い。しかし、引き続いて低温で長時間熱処理(例えば $1023\text{K} \times 345\text{ks}$)することにより Nb_3Al の粒成長を抑えながら Nb_3Al 中のAl濃度を上昇させることができる。熱処理条件を最適化し、 $4.2\text{K} 14\text{T}$ で最も高い J_c の得られた線材の微細組織をPhoto.4に示す。

Photo.4 Microstructure of a thin wire heat-treated at 1273K for 120s and then at 1023K for 345ks .

ここで注目されるのは Nb_3Al の体積率は約60%であり、 Nb_2Al が層状に存在していることである。合金組成および熱処理条件を調整することにより Nb_3Al 相を90%の体積率まで上昇させることができるが、このときの J_c は必ずしも高くない。このことは、高磁場での磁束のピンニングサイトとして Nb_3Al の結晶粒界よりも異相界面が効果的であることを示唆している。従って、高磁場では Nb_3Al の体積率を高めるような熱処理よりも $\text{Nb}_3\text{Al}/\text{Nb}_2\text{Al}$ の界面密度を上昇させ、しかも Nb_3Al 中のAl濃度を高めるような熱処理が有効である。

このような結果に基づいて最適化熱処理を行ったときの $4.2\text{K} 14.4\text{T}$ における J_c 特性を組成に対してプロットしたのがFig.4である¹⁹⁾。著しい組成依存性を示しており、 $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.12}\text{Sn}_{0.88})$ および $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})$ でピークをもつ。 J_c の値はNbチューブでシースされているため、overallの J_c であること、加工工程においてさらに強加工することが可能であることを考えると J_c 値はさらに高くなると期待される。

Fig.4 Composition dependence of critical current density J_c in $\text{Nb}_3(\text{Sn}_x, \text{Al}_{1-x})$.

4 まとめ

脆い金属間化合物の延性化はfcc, bcc, hcpを基本とする単純な規則構造をもつ金属間化合物において、合金化の手法によってI/Mの分野で達成されてきた。その結果は塑性を利用した成形加工を容易にし、最終製品の高品質化を可能にした。しかし、複雑な規則構造をもつ金属間化合物では活動するすべり系の数の不足、高いパイエルズ応力、低いへき開破壊応力などのために合金化による延性化は困難である。そこで、合金設計によりその結晶構造を対称性の高い構造に変化させて延性化を図ろうとする試みもある。しかし、金属間化合物の優れた特性は結晶構造そのものに由来する本質的性質である場合が多く、さらにその機能特性は組成に敏感であるので、決められた合金組成、決められた結晶構造での延性化が求められる。このような場合にはP/Mによるプロセッシング技術の開発が不可欠である。ここでは結晶構造の複雑な金属間化合物の代表的な例として Nb_3Al を取り上げ、構造材料および超伝導材料としてのプロセッシング技術に関する著者らの最近の研究を紹介した。構造材料としての Nb_3Al 合金は高温で著しい高強度を示し、延性的第2相の分散により延性化することを明かにした。延性の向上は高温強度の低下を招くので、強度と延性・靱性をどのようにバランスさせるかが今後の課題である。Ni基超合金では得られない 1400K 以上での高強度とセラミックスでは期待できない 1700K 付近での高延性は、 Nb_3Al 合金が新しいタイプの超高温構造材料として高いポテンシャルをもつことを示すものである。

一方、Nb₃Al超伝導線材のようにNb₃Alからの加工では線材化が困難な場合には加工性のよい異種の純金属（または合金）／純金属（または合金）の複合体をP/M法により作製し、これを強加工して線材化した後熱処理して金属間化合物を生成させることができる。このプロセスでは第3元素の添加が容易であるうえ、熱処理条件の制御によりNb₃Al相以外にNb₂AlやNb固溶体相を残留させることができるので、それらによって臨界電流密度やひずみ特性を改善することが可能である。

これらの例に見られるようにP/M法による金属間化合物のプロセッシングは最終製品の形状に合わせて多くの自由度をもつため、構造材料および機能材料としての金属間化合物の実用化にとって鍵となる技術であることは間違いない。この分野の一層の発展を期待したい。

謝 辞

ここで紹介した研究に協力された村山洋之介助手、斎藤 栄助手、小原和夫技官及び修士学生児玉 健君（現ソニー）楠 卓君（現三菱電機）に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, 41 (1977) 170.
- 2) A.Chiba, S.Hanada and S.Watanabe: Acta metall. mater., 39 (1991) 1799.
- 3) A.Chiba, S.Hanada and S.Watanabe: Scripta Metall. Mater., 25 (1991) 303.
- 4) A.Chiba, S.Hanada and S.Watanabe: Mater. Sci. Eng., A152 (1992) 108.
- 5) S.Hanada, A.Chiba, H.Z.Guo and S.Watanabe: Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials, ed. N.S.Stoloff, D.J.Duquette and A.F.Giamei, TMS, (1993) 227.
- 6) C.T.Liu: Inter. Met. Rev., 29 (1984) 168.
- 7) 花田修治, 渡辺貞夫, 佐藤 敬, 和泉 修: 日本金属学会誌, 45 (1981) 1285, 1293.
- 8) 太田口稔, 信木 稔, 海江田義也, 小口 醇: 塑性と加工, 23 (1982) 892.
- 9) Y.Sakamoto, A.Ibata and S.Kojima: MRS Int'l. Met. on Adv. Mats. 11 (1989) 139.
- 10) Y.W.Kim: JOM, 41 (1989) 24.
- 11) C.H.Ward: Inter. Mater. Rev., 38 (1993) 79.
- 12) C.G.McKamey, J.H.Devan, P.F.Tortorelli and V.K.Sikka: J. Mater. Res., 6 (1991) 1779.
- 13) Y.Murayama, T.Kumagai and S.Hanada: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys V, ed. I. Baker, R.Darolia, J.D.Whittenberger and M.H.Yoo, MRS, 288 (1993) 95.
- 14) Y.Murayama, S.Hanada and K.Obara: Mater. Trans., JIM 34 (1993) 325.
- 15) Y.Murayama and S.Hanada: Proc. 3rd Japan Inter. SAMPE Symposium, 1993, p.1399.
- 16) R.Suyama and K.Hashimoto: Proc.High-Performance Materials for Severe Environments, 1992, p.141.
- 17) Y.Murayama, S.Hanada, K.Obara and K.Hiraga: Phil. Mag., 67 (1993) 251.
- 18) S.Saito, T.Kodama and S.Hanada: Mater. Trans. JIM, 34 (1993) 261.
- 19) T.Kusunoki, S.Saito and S.Hanada: To be published.