

外95-18

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

L1₂型金属間化合物(Co,Fe)₃V
およびNi₃Alの環境脆化

申請者

西 村 譲

Chikashi Nishimura

1995年10月

第1章 序論

L₁₂型金属間化合物は温度の上昇とともに降伏強度が増大するという特異な性質を示し、さらに他の構造の化合物よりもすべり変形が容易であることから、次世代の高温構造材料として期待され活発に研究されてきた。このL₁₂型金属間化合物を高温構造材料として実用化しようとする際に必要とされる、最も基本的で重要な特性は、(1)高温強度、(2)高温での耐環境性、(3)常温での加工性の3点である。本論文で扱うのは、(3)の常温での加工性を損なう問題として近年関心が払われている環境脆化についてである。

近年L₁₂型を含む多くの金属間化合物において、大気中での引張延性が真空中で得られた値よりも顕著に低くなるという現象が見出され、環境脆化と呼ばれて問題となっている。この環境脆化は、その最初の発見からまだ日が浅くデータの蓄積が不足しており、機構の解明も進んでいない。本研究の目的はL₁₂型金属間化合物の常温における環境脆化の機構を明らかにし、抑止策を探ることである。研究対称は(Co,Fe)₃VおよびNi₃Alとした。第2章で(Co,Fe)₃V中の水素の拡散と固溶挙動を検討した結果を述べる。第3章では(Co,Fe)₃Vの環境脆化挙動を詳細に検討した結果を述べる。第4章では帯域溶融一方向凝固法で(Co,Fe)₃Vの単結晶化を図り、またNi₃Alの粒界性格を制御し環境脆化の抑止を試みた結果を述べる。第5章において(Co,Fe)₃Vの環境脆化機構および粒界制御によるNi₃Alの環境脆化抑止機構について考察する。第6章で全体を総括する。

第2章 (Co,Fe)₃V中の水素の挙動

環境脆化が水素脆化の一種であることは従来の研究でほぼ明らかになっている。しかし従来の研究では対象とする金属間化合物における水素の拡散・固溶のデータがないために、それらに基づいた検討は行われていない。本章では(Co,Fe)₃Vの環境脆化の機構を定量的に議論する上で必要不可欠な、水素の拡散・固溶挙動に関するデータを水素ガス透過法およびジーベルツ法により取得した。

得られた拡散係数のアレニウス・プロットは測定温度範囲(598~773K)において直線関係を示し、前指数項は $1.28 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、拡散の活性化エネルギーは55.3 kJ·mol⁻¹であった。これらから(Co,Fe)₃Vの室温での水素の拡散係数は $2.59 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と外挿される。この値はFeにおける水素の拡散係数の約3000万分の1という小さな値である。水素の固溶は吸熱的に生じ、測定温度域での水素圧1気圧における固溶量は数ppm程度であった。室温で水素圧1気圧での固溶量は約0.4ppmと外挿され、これはNiと同程度であり室温大気中で水素化物が生成する可能性はない。

第3章 (Co,Fe)₃Vの環境脆化

本章では(Co,Fe)₃Vの環境脆化挙動を詳細に検討するため、試験環境、歪速度、

組成、粒径、および規則／不規則の違いが引張試験特性と破壊挙動に与える影響を調べた。用いた合金はCo_{58.5}Fe_{16.5}V₂₅(A合金)、Co_{63.8}Fe_{11.2}V₂₅(B合金)、Co₆₀Fe_{16.5}V_{23.5}(C合金)、Co_{58.5}Fe₁₈V_{23.5}(D合金)の4種類である。金属組織は組成および規則／不規則の違いによらずほぼ同一であった。透過電顕観察により、規則化した試料がすべてL₁₂相単相であることを確認した。

等軸多結晶のL₁₂型規則合金(Co,Fe)₃Vが室温大気中での引張試験中に、大気中の水分に起因する粒界割れを起こし延性(および最大応力)が低下する、環境脆化を示すことが明らかとなった。用いた4種類の合金は本質的に同じ環境脆化を示した。延性は乾燥酸素中 > 真空中(4×10^{-4} Pa) > 大気中 > 蒸留水中の順に低下し、環境の影響下では歪速度の低下とともに減少した。合金組成によって脆化の程度には差があり、耐環境脆性の強さの序列はD合金 > A合金 = C合金 > B合金であった。粒径微細化が大気中での耐環境脆性向上に有効であった。環境の影響による粒界割れは試験片表面の引張軸にほぼ垂直な粒界で生じ、発生は歪速度(変形時間)にはよらず、歪量に支配された。粒界割れの起点付近では粒界ファセット上にすべりの痕跡および内圧によるボイドは認められず、粒界ファセットは平滑であった。破断して二つに分離した粒界面の両側はよく一致しており、これは水素の影響で粒界が分離(decohesion)したことを示唆する。不規則状態の(Co,Fe)₃V全く環境脆化せず、規則状態での粒界の構造およびその構造に基づく、粒界での水素の挙動が環境脆化に決定的な影響を与えることが示唆された。

第4章 帯域溶融一方向凝固による環境脆化の抑止

組成制御により耐環境脆性を向上することは可能であるが、圧延・再結晶法に基づいた環境脆化の抑制法には限界がある。そこで本章では帯域溶融一方向凝固法を用いた液相からの結晶成長により、(Co,Fe)₃Vを単結晶化させ、またNi₃Alの粒界性格を制御し環境脆化の抑止を図った。(Co,Fe)₃Vは容易に単結晶化し、成長方位は<100>であった。Ni₃Alは凝固方向に伸びた柱状組織を呈し、柱状品の径は130mm、アスペクト比は10~20であり、優先成長方位は<100>であった。

(Co,Fe)₃V単結晶は引張試験を行った全ての環境条件および歪速度において60~70%の延性を示し、環境脆化は認められなかった。破断面は延性なディンプル破壊を呈し、巨視的にはすべり面に沿っていた。従来単結晶を用いた研究例がある(Co,Ni)₃Ti、Ni₃(Si,Ti)、Ni₃(Al,Ti)では、単結晶でも室温大気中でへき開による環境脆化が報告されている。今回の結果はこれらと対照的である。帯域溶融一方向凝固させた柱状晶のNi₃Alは試験環境および歪速度、さらに引張方向(凝固方向およびそれと垂直)によらず良好な延性を示し、環境脆化を示さなかった。環境の影響下で柱状晶の短軸方向に引張試験を行い優れた延性(50~70%)を示すことは、単に粒の形状を考慮するだけでは説明できず、延性と耐環境性を考える上で粒界の性格・構造が重要であることを示唆している。

第5章 総合考察

L₁₂型規則合金(Co,Fe)₃Vの環境脆化の原因となるのは室温大気中の水蒸気が合金中のVによって解離して生成する水素である。粒界割れの機構は、水素による粒界結合力の低下(decohesion)であり水素化物、内圧、粒界近傍の延性破壊等ではない。脆化が生じる時間のスケール(10¹~10⁴s)では金属表面での水蒸気の解離反応が十分に生じると考えられ、また得られた拡散係数が非常に小さいことから、律速過程は水素の移動律速であると考えられる。合金表面からの水素の侵入深さを水素の格子拡散から見積もると歪速度に応じて0.1~2μm程度となり、運動転位による輸送として見積もると歪速度によらず50μm程度となる。転位が転位心に水素をトラップしながら輸送できる臨界歪速度を求めた結果は、(Co,Fe)₃Vにおける環境脆化の歪速度依存性のデータとよく合致する。さらに試験片表面での粒界クラックの発生が歪量に支配され、歪速度(変形時間)に無関係であることから、粒界クラック発生までの水素の輸送はすべり転位によると考えられる。クラックの伝播過程では水素の格子拡散および転位輸送では説明が困難であり、粒界に沿う高速拡散の可能性が示唆された。合金組成の影響は、規則化エネルギーの違いに基づく粒界構造の違いによると考えられる。(Co,Fe)₃VがL₁₂規則状態で顕著な環境脆化を示し、不規則状態で全く環境脆化しないという結果は、両状態における表面反応、水素の移動速度、転位の挙動の違い、あるいは規則状態における逆位相境界(APB)の存在を考慮しても説明し難い。規則状態における粒界構造およびそれに基づく粒界での水素の挙動が脆化に決定的な影響を与えると示唆される。

帯域溶融一方向凝固したNi₃Alの優れた耐環境特性は、本方法によるNi₃Alに非常に高い割合で含まれる小傾角粒界では、圧延・最結晶法による通常の多結晶体に含まれるランダム粒界と比較して、水素偏析の原因となるトラップサイトの密度が低く(10分の1以下)、水素の影響を受けづらいためと考えられる。

第6章 総括

L₁₂型規則合金(Co,Fe)₃Vが室温大気中で粒界割れにより顕著に環境脆化することを示した。同規則合金における水素の拡散・固溶挙動と環境脆化挙動を検討し、環境感受性は規則状態のランダム粒界に本質的な問題であることを示した。環境脆化は大気中の水蒸気に起因する水素によって粒界が分離して起こり、表面からのクラック発生過程では転位輸送によって水素が粒界に輸送されると考察し、クラック伝播過程では粒界に沿う高速拡散の可能性を示唆した。帯域溶融一方向凝固法により、(Co,Fe)₃Vは単結晶化され環境脆化を抑止できることを示した。Ni₃Alは同法によって粒界性格を制御することが可能であり、水素のトラップサイトの少ない小傾角粒界にすることにより、環境脆化を抑止できることを示した。