

酸化物分散強化合金の諸性質*

今井 勇之進**

Properties of Oxide Strengthening Alloys

Yunoshin IMAI

はじめに

今回今井研究室の研究業績、鋼の熱処理、加工の研究に対し名誉ある西山賞を授与せられたことは、今井およびその協同研究者一同の深い感謝と光栄である。われわれは、鋼の熱処理関係およびこれに関連しての合金元素の組織学的研究結果などを多く国内で発表してきた。しかし、加工工学に属する分野の分散強化合金の研究はその主要な二三の論文を国際会議報告^{1)~3)}としてきたため、多くの会員の方々に必ずしも報告していない。したがって受賞記念講演としては、酸化物分散強化合金の物理的ならびに機械的諸性質を主に、われわれの研究室のデータを用いて紹介する次第である。図中 Al_2O_3 などの酸化物添加量が 10v/o を越えるものがあるが、現在の進歩した製造法によればこれらは 5v/o 以下で十分と考えられている。

従来展望

近年超強力材または超耐熱合金としてその開発が注目されている複合材料の先駆をなした酸化物分散強化材、 $Al+Al_2O_3$ 材は 1947 年 R. IRMANN により偶然の実験から発見され、その慎重なる検討後、1952 年⁴⁾その驚嘆すべき高温強度が公表されて以来おもに粉末冶金学者の注目するところとなり、その後 $Zn-Al_2O_3$ 、 $Ni-Al_2O_3$ 、 $Ni-ThO_2$ 、 $Fe-Al_2O_3$ 、 $Hg-Fe$ など多くの系についてこの事実が確かめられた。

お互によく濡れる 2 相で——望ましいことはこの両相が相互固溶度を持たず熱膨脹係数の差が大きいことであるが——その第 2 相（多くは酸化物）の微粒子（径は μ 以下、望ましいのは 0.1μ 以下）を第 1 相たる基質金属中に均一分散させると、きわめて高い高温強度が得られることが 1957 年くらいまでに確認せられ、またこの問題が物理冶金系の粉末冶金学者の注目するところとなつていたため、特にその機構について多くの研究がなされた。一方、第 2 次世界大戦の後期から戦後にかけて、Ni または Co 基超耐熱合金の次にくる革命的耐熱材料として囑望せられた cermet が、20 年近くにわたる膨大な研究努力にもかかわらず、ついに航空機用 jet engine 部品としての使用に不安を持つとの結論がこの頃なされ

た。このために cermet の研究が急速に slow down するにつれて、分散強化合金は耐熱材料として強い脚光を浴びてきた。しかし上述のごとく、きわめて微細な粒子を均一分散させるという製造上にむずかしさがあつて、1960 年の粉末冶金国際会議⁵⁾にはすでに分散強化分科会があつたにもかかわらず、耐熱材料としての高温クリープについて論じたものは数篇にすぎない。

したがって、この種の研究論文の発表は 1960 年代に入つて爆発的に増したものと考えてよい。

酸化物分散強化合金についての強化機構、製造および高温強度に関する諸問題、強化材の接合などについては、1966 年 6 月米国において開催せられた討論会報告⁶⁾がよき展望書と思われる。この報告書からも容易に推察できるように、現在この種の報告は膨大でデータの選択取捨が容易でない。本講の図表がほとんどわれわれ自身のものによつた理由の一つはここにある。

物理的性質

分散強化材がきわめて強い“加工状態”にあることは X 線回折線の broadening 状態⁷⁾ (図 1) からよく知られる。しかも、これが再結晶温度に加熱せられてもほとんど再結晶軟化が起こらず (図 2)、さらに高温への加熱によつても再結晶はきわめて少なく、高い微視的内部応力を残すことが本材料の特徴である。ここで注目すべきことは、鉄の場合その変態時においても上記の応力が除去せられず⁸⁾、そのために図 3⁷⁾ に示すごとく純鉄においても変態温度域を有し、また $900^\circ C$ における高温硬さもピッカース硬さ約 90 であり、室温での純鉄の硬さに等しく、さらに変態後のオーステナイト自身になお微視的内部応力が存在し、そのためにその熱膨脹率も減少し、また変態により生起する容積収縮量も少ないという現象を呈する。1960 年⁹⁾にはじめてこの事実を発表したときは大きい注目を浴び、再検討を望まれたほどであつた。この変態点における挙動は分散強化鋼の特異点といえる。さらに後述するごとく、銀基の $Ag-Al_2O_3$

* 昭和 45 年 4 月第 79 回講演大会特別講演会における渡辺義介賞記念講演

昭和 45 年 4 月 24 日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

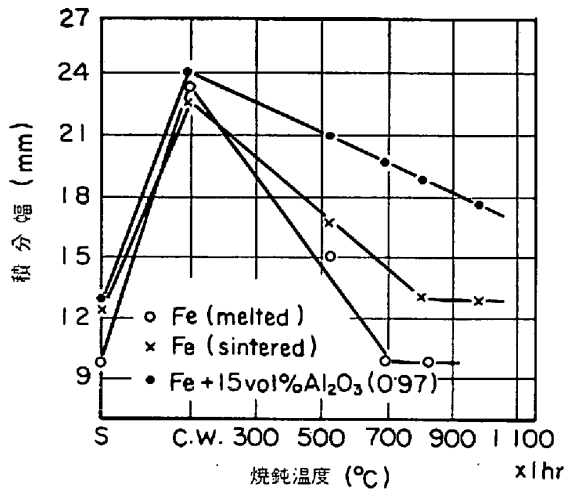


図1 分散強化した鉄における {220} 回折線積分幅の焼鈍による変化

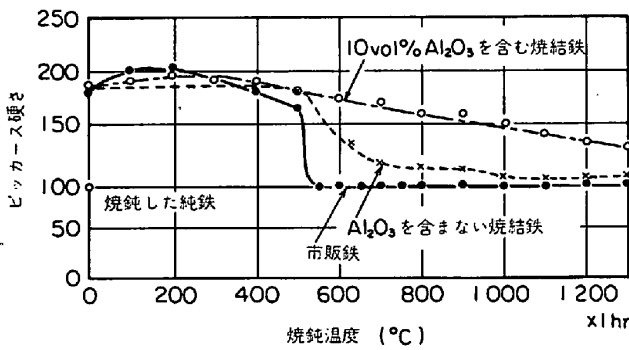


図2 冷間加工した分散強化鉄の硬さの焼鈍による変化

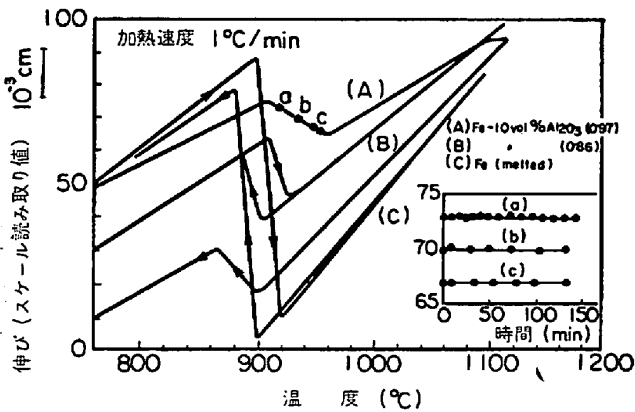


図3 分散強化鉄および純鉄の A₃ 変態点付近における伸びの変化

表1 Ag および Ag-Al₂O₃ 中における Ag¹¹⁹ の自己拡散係数

温度 (°C)	自己拡散係数, $D \times 10^{10}$ (cm ² /sec)	
	Ag	Ag-Al ₂ O ₃
750	4.19	7.30
800	9.31	19.5
850	30.5	50.8
900	65.0	120

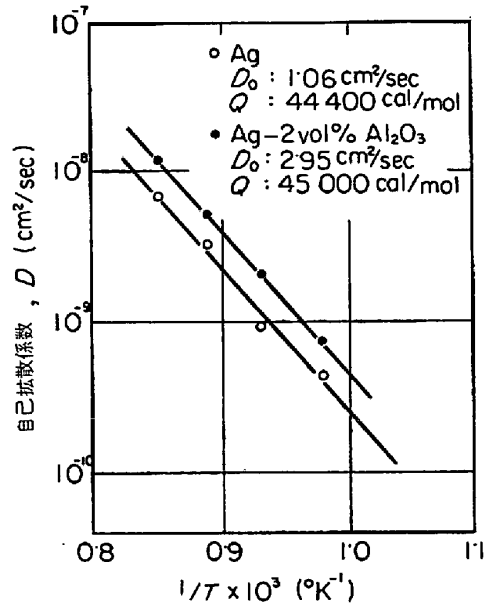
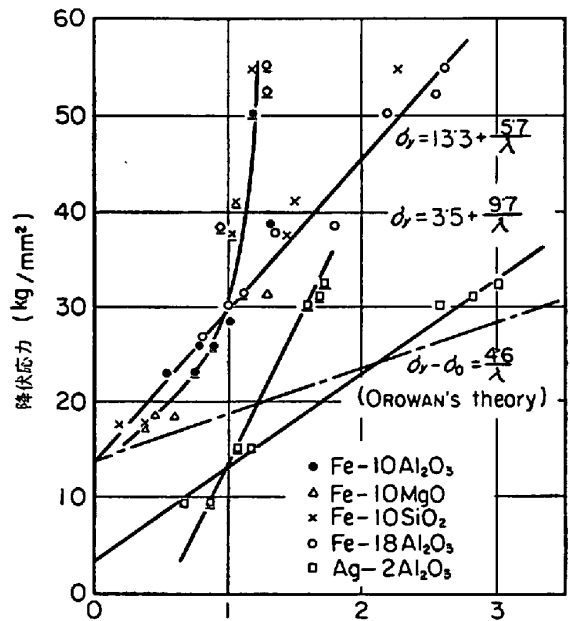


図4 Ag および Ag-Al₂O₃ 中における Ag¹¹⁰ の自己拡散係数の温度依存性



OROWAN'S theory ($\sigma_y - \sigma_0 = maGb/\lambda$; $m=2, a=1, G=0.8 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2, b=2.87 \text{ \AA}$)
 $1/\lambda$ or $1/\sqrt{\lambda}$ (μ^{-1} or $\mu^{-1/2}$)

図5 分散強化した鉄および銀における Al₂O₃ 粒子の平均端間距離(λ)と降伏応力(0.1%耐力)との関係

合金では高い内部応力状態の単結晶が得られるので、粒界の影響のない高い内部応力状態における拡散を測定し得る。すなわち、自己拡散係数 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ の D については、表面鍍金した isotope Ag¹¹⁰ を用いて表 1³⁾ に示すごとき値が得られたが、拡散のための活性化エネルギー Q は図 4⁵⁾ に示すごとき焼鈍純鉄において 44 000cal/mol であるが、高い微視的内部応力状態の Ag-Al₂O₃ 合金においても 45 000cal/mol と

いう同様の値が得られた。これは応力下の自己拡散活性化エネルギーの変化という問題につき、結晶粒度の影響を無視するという点で信頼度の高い基礎データを与える。

よく知られるごとく、析出物粒子間距離 λ と下降伏点 σ_y との関係については OROWAN⁹⁾ の $\sigma_y \propto \lambda^{-1}$ と ANSELL, LENEL¹⁰⁾ の $\sigma_y \propto \lambda^{-1/2}$ との2つの理論がある。この検討には析出粒子均一分布下で λ を変化させるという試料作製技術上のむずかしさ、および結晶粒の影響の混入というむずかしさがある。これらを考慮しつつ、各種分散強化材を用いて図 5²⁾の結果を得た。従来 Al-Al₂O₃ 系は ANSELL, LENEL の理論によくしたがうものとして知られている。しかし図 5 においては、Ag-Al₂O₃ などはこれにもしたがうとも見られるが、Fe-Al₂O₃ 系 Fe-SiO₂ および Fe-MgO 系は明らかにしたがわかない。したがって図 5 の全系がしたがえるのは OROWAN の理論と見られ、それぞれ

$$\begin{aligned} \text{Fe で } \sigma_y &= 13.3 + \frac{15.7}{\lambda(\mu)} \\ \text{Ag で } \sigma_y &= 3.5 + \frac{9.7}{\lambda(\mu)} \end{aligned} \text{ が得られた。}$$

ただし、図に見るごとく OROWAN 式に比して λ の影響が大ききくのは、本分散系においては粒子周辺が高い微視的応力に包蔵されているためと考えられる。

機械的性質

分散強化せられた純鉄の常温および 500°C における応力ひずみ曲線を図 6¹¹⁾に示す。参考に極軟鋼の常温における値を併記した。さらに図 7¹¹⁾にこれらの高温降伏応力を示した。強力 13Cr 系耐熱鋼として知られる 13

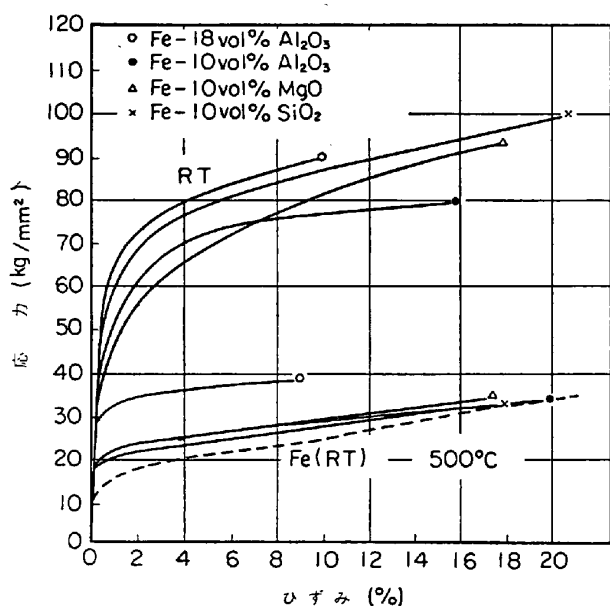


図 6 分散強化した鉄の室温および 500°C における応力-ひずみ曲線

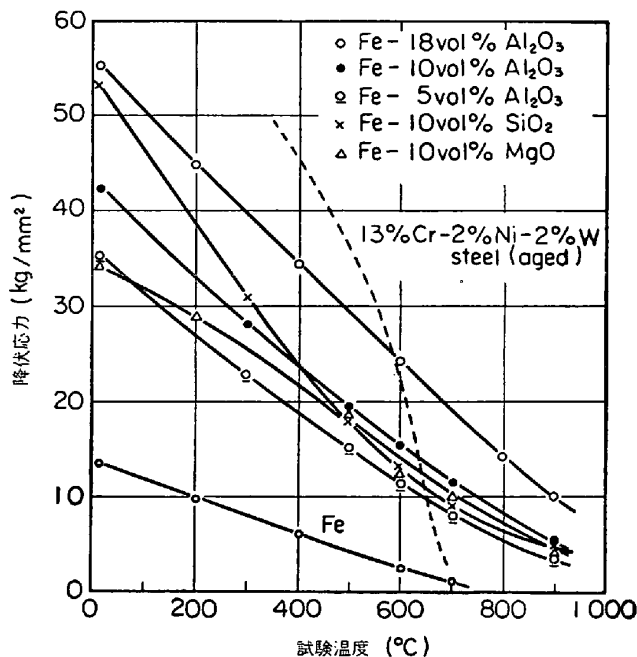


図 7 分散強化した鉄における降伏応力 (0.1% 耐力) の温度依存性

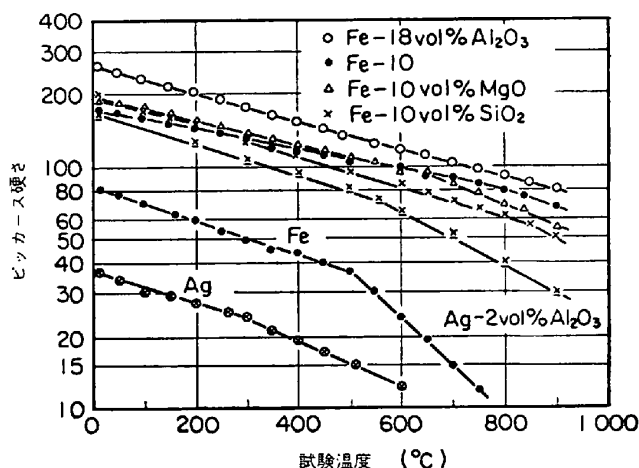


図 8 分散強化した鉄および銀における硬さの温度依存性

Cr-2Ni-2W 鋼の値も比較のために併記した。

図 8¹¹⁾に Fe 基および Ag 基の高温硬さを示す。GRIFFITH, O'NEIL および WESTBROOK¹³⁾らによれば、純金属では約 $1/2T_m$ (T_m は絶対温度で示した融点) において対数硬さ温度直線に折点がある。これは金属の変形機構が大略 $1/2T_m$ 以上では迂り変形と同時に回復および再結晶を生ずることによる軟化過程が進行するためと考えられている。事実 Fe や Ag の折点は図に見るごとく 500°C および 300°C で $1/2T_m$ に近い。しかし、これらを分散強化して微視的的内部応力を与えると、折点は大きく高温側に移行し、Ag では 560°C まで、Fe でも高温に移行し、よく分散強化せられたものは A₃ 変態点に至るまで軟化過程の進行が阻まれている。これは図 2

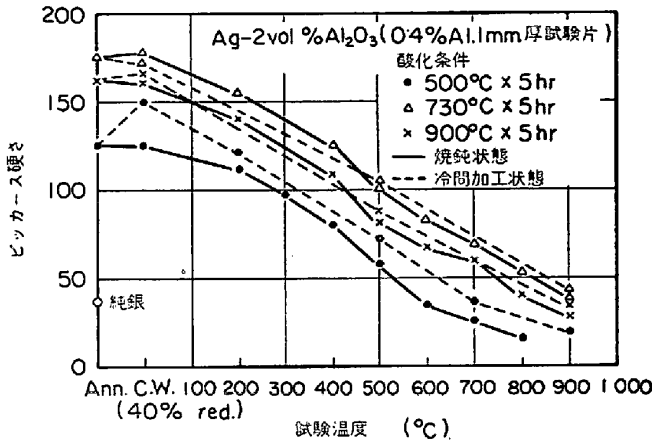


図 9 Ag-2vol% Al₂O₃ 合金の硬さに対する酸化条件の影響

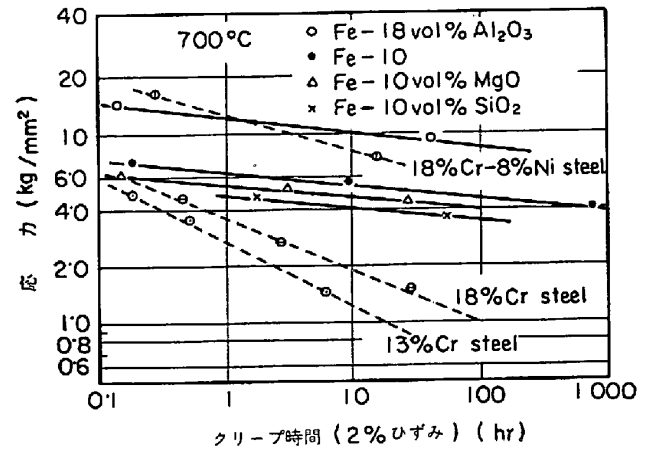


図 11 分散強化した鉄の 700°C における 2% ひずみクリープ時間と応力との関係

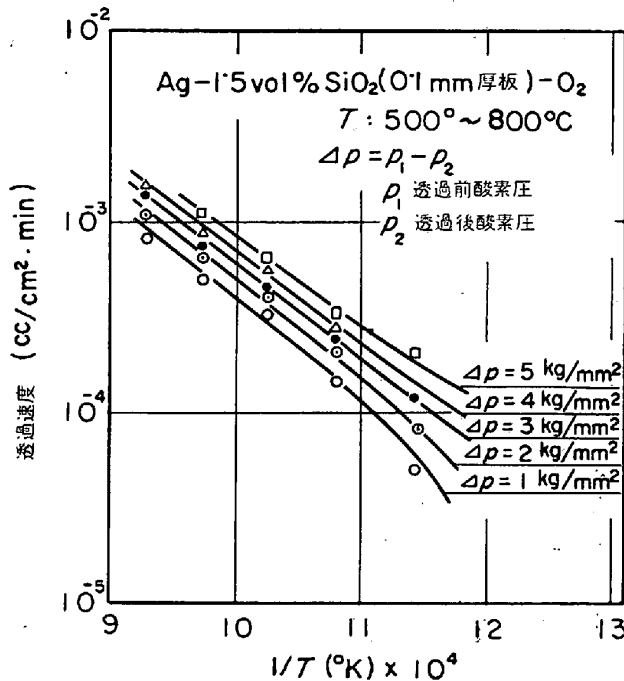


図 10 Ag-1.5vol% SiO₂ 合金中の酸素透過速度と 1/T との関係

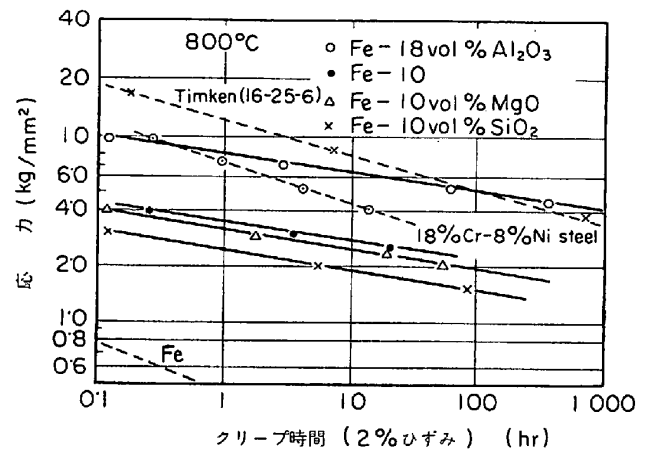


図 12 分散強化した鉄の 800°C における 2% ひずみクリープ時間と応力との関係

と対応するものである。

図 4, 図 5 および 図 8 など で言及したごとく, Ag は空气中で加熱しても自身はほとんど酸化物を生成せず酸素を透過するので, あらかじめ酸化物形成元素を合金せしめて空气中加熱すると, 容易に酸化物粒子の大きさや分散度の均一性の良好な分散強化合金が得られるので, 信頼度の高いデータが得られる. 図 9¹⁴⁾ は Ag が酸素を透過させるこの性質を利用して, Ag-0.4% Al 合金の薄板を加熱条件を変えて空气中加熱し, 形成される Al₂O₃ 粒子の量を 2vol% と一定せしめたものの常温ならびに高温硬さを示したものである. これらの試片では 500°C 加熱の場合粒子分布が不均一であつたが, 730°C および 900°C 加熱では均一分布で, 730°C のほうが 900°C の

場合より粒子は微細であり, したがつて粒子間距離も短かつた. ビッカース硬さ 36 という軟質の Ag に Al₂O₃ を分散しただけで, ビッカース硬さ 160~170 という驚異的な値を示し, これを 40% 圧下しても硬さは上昇しない. しかも, 融点 (960.5°C) に近い 900°C においてもなお常温の Ag 以上の硬さを示す. また一度加熱したものでも冷却するとともにの高硬度に戻る.

この高温強度を利用して, 高温高圧下における酸素透過速度の一例を示したものが図 10¹⁵⁾ であり, これは高純度酸素の製造に利用せられる. 図に見られるごとく酸素の透過量は ΔP の 1/2 乗に比例し, このときの活性化エネルギーは 22 900 cal/g·atom であり, Ag 中での酸素原子拡散の活性化エネルギーに一致する.

次に図 6, 図 7 から理解されるように, 分散強化合金は高温強度において優れているが, この合金の最大の特徴は高温における分散粒子の成長が少なく, したがつていわゆる劣化が従来の超耐熱材料に比して極度に小さいことであり, 高温クリープ特性が従来の材料に比して格段の優秀性を示すことである. 図 11¹¹⁾, 図 12¹¹⁾ は,

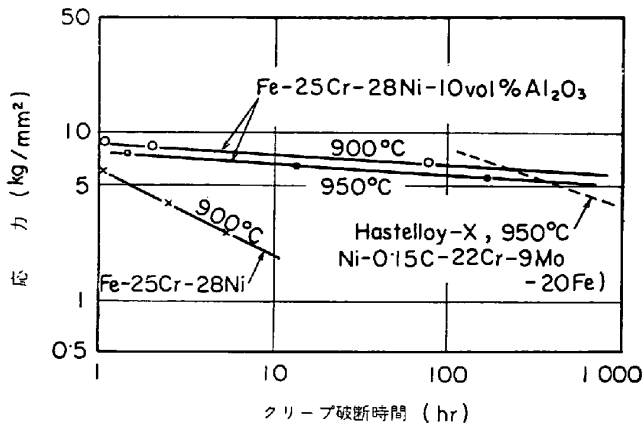


図 13 25-28 ステンレス鋼および Hastelloy-X の 900°C および 950°C におけるクリープ破断時間と応力との関係

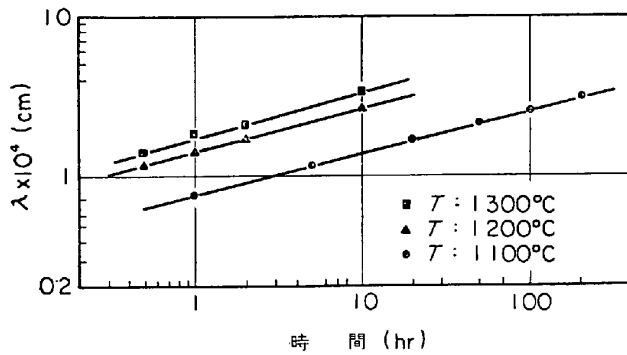


図 14 TiO₂ 粒子平均端間距離 (λ) の加熱時間による変化

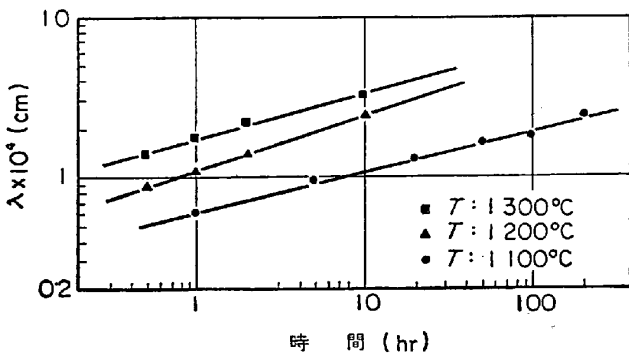


図 15 Al₂O₃ 粒子平均端間距離 (λ) の加熱時間による変化

それぞれ 700°C および 800°C における分散強化された Fe のクリープ強度を、耐熱材料として知られる 13Cr 鋼, 18Cr 鋼, 18-8 ステンレス鋼および Timken 鋼 (16 Cr-25Ni-6Mo) のそれと比較して示したものであり、

図 13¹⁶⁾は 25Cr-28Ni 鋼およびそれを分散強化したものと Hastelloy-X の高温クリープ値を示したものである。これらから長時間荷重において、これら分散強化合金がきわめて優秀な高温クリープ強度を示し、タービンブレードやノズル材として画期的なものであることがよく肯定される。

ここで問題となるのは、これらの酸化物粒子も 1000°C 以上の高温域で成長を免がれないことである。図 14¹³⁾ および図 15¹⁴⁾ はそれぞれ Fe 中の TiO₂ と Al₂O₃ の粒成長を示すもので、粒子の成長を粒間の平均距離で示した。分散強化合金の用途の本命は耐熱合金であるが、その価値を左右するものはより高温まで粒子成長を起こさない分散粒子の発見にかかっている。分散強化合金の製造法およびその強化機構については、時間の関係上本講ではふれない。

文 献

- 1) Y. IMAI and H. HIRATANI : Powder Metallurgy (1960), New York, p. 359
- 2) Y. IMAI and T. MIYAZAKI: Supplement Trans. JIM, 9 (1968), p. 569
- 3) Y. IMAI, T. MIYAZAKI, and H. KUBOTA: Proceed Inst. Conf. Kharagpur, (1969)
- 4) R. IRMANN : Metallurgia, (1952), p. 125
- 5) Oxide Dispersion Strengthening, (1966), New York
- 6) Y. IMAI and T. MIYAZAKI : Sci. Rep. RITU, 15 (1963), p. 282
- 7) Y. IMAI and T. MIYAZAKI: Sci. Rep. RITU, 14 (1962), p. 146
- 8) Y. IMAI and F. MIYAZAKI : Sci. Rep. RITU, 18 (1966), p. 59
- 9) E. OROWAN : Dislocation in Metals, (1954), p. 128
- 10) F. V. LENEL and G. S. ANSELL : Powder Metallurgy Inter. Sci. Rubl., N.Y. (1967), p. 306
- 11) 今井, 宮崎: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 642
- 12) V. GRIFFITH and H. O'NEILL : J. Inst. Metals, 85 (1956), p. 105
- 13) J. H. WESTBROOK : Trans. ASM, 45 (1953), p. 221
- 14) 今井, 宮崎: 日本金属学会秋期講演 (1963), p. 120
- 15) 今井, 山本, 磯谷: 日本金属学会春期講演 (1965), p. 120
- 16) 今井, 賀川: 日本金属学会秋期講演 (1961), p. 36