超耐熱材料としての焼結金属間化合物 NiAl の研究 (第 2 報)*

今 井 勇 之 進** 熊 沢 増 治**

Yūnosshin Imai and Masuji Kumazawa: Sintered Intermetallic Compound NiAl as High Temperature Material (2nd Report).

Previously, our study on the sintering process of refractory hard metallic compound NiAl has been reported on. Now, in order to determine the physical and mechanical properties of sintered NiAl, oxidation resistance, axial rupture by compression, transverse rupture by bending and absorption energy by Charpy test were examined. The following experimental results were obtained: The oxidation resistance of sintered NiAl was stronger than N-155, 25-20 and sintered CoAl, and NiAl cold-pressed at 5 t/cm², sintered at 1400° for 5hr, was fractured by Compression of about 15 ton/cm². The value of absorption energy was generally increased when the testing temperatures rose over 600°.

(Received January 29, 1958)

I. 緒 言

金属間化合物 NiAl の焼結過程は前回で報告したが、今回はこの焼結体につき機械的物理的試験を行い超耐熱材料としての諸性質を検討した。現在までこの種の金属間化合物からなる焼結材の機械的物理的実験を行った結果についての報告は極めて少ない。Glaser⁽¹⁾によるとこの NiAl の stress rupture は 1000° で 1260 kg/cm², 同温度 1000 hr 後で 351 kg/cm² を示し, Cermets TiC, ZrB, CrB などに比較して強度は若干低下するが, thermal shock に対して優れた性質を持つと報告している。

今回の実験は主に超耐熱材料としての一般的性質、およびその有用性について検討するため NiAl 焼結体の熱膨脹、圧縮破壊強度、酸化抵抗、高温曲げ試験、高温衝撃性について実験を行ったものであり、今後さらに高温 creep test を行う予定である。同一条件で焼結された試料でもある程度測定値のバラツキのあるのは免れない。この原因については次のようにいろいろ考えられる。すなわち熔解時における成分量のずれ、加圧成形の不均一性、酸化物と不純物の混入の割合、粉末の分布状態などがそれぞれ影響すると考えられる。

一般に cermet は常温で brittle であるが高温で靱性と強さが増加する特殊な性質を示すものが多いが、NiAl は

とくにこの性質が顕著であり thermal shock にも強い。

II. 実 験 方 法

熱膨脹は dilatometer を使用し 2×4×40 mm の試料について測定した。高温曲げ試験には自作曲げ試験機を使用し 4×10×50 mm の試料について常温から 750° まで測定を行った。その測定機の一部は Fig. 1 に示すごとく支点間距離は 30 mm であり、荷重は滑車にかけた受箱に小鉛球を流し入れる。また高温衝撃試験は容量 0.14 kg-m の Charpy 試験機によって un-notch 10×10×50 mm の試料について加熱測定を行い吸収 energy を計算した。酸化抵抗測定用試料は 10φ×20 mm のものを用い、空气中で 1000° における酸化増加量を秤量した。

III. 実 験 結 果

Fig. 2 は dilatometer による測定結果で、試料の加熱冷却中変態の存在は認められず、加熱温度範囲内で熱膨脹係数は一定である。すなわち試料を構成する物質は単一相から成立っていることを示す。また図において明らかごとく、成形加圧 6 t/cm² による No. 1 の試料の 1000° における収縮量は、3 t/cm² による No. 2 の試料のものに比較して少いのは後者は加圧不足のためで、試料に対する成形加圧は焼結体の熱膨脹に影響することを意味している。また試料 No. 3 は No. 2 を 1000°×2 hr から水焼入したものであるがその効果によって収縮量は幾分減少している。またこれら NiAl 焼結体の熱膨脹係数を計算した結

** 東北大学金属材料研究所

* 1957 年 4 月本会東京大会に発表

(1) F. W. Glaser: Met. Progr., 67 (1955), 77.

Fig. 1 Bending testor for the measurment of transverse-rupture.

Fig. 2 Effect of temperature on thermal expansion of sintered metallic compound NiAl.

果 $7 \sim 9 \times 10^{-6} \text{ cm}/^\circ\text{C}$ の値を示したが, $\text{Ni}(12.3 \times 10^{-6} \text{ cm}/^\circ\text{C})$, $\text{Al}(22.9 \times 10^{-6} \text{ cm}/^\circ\text{C})$ に比べその値は低い.

Fig. 3 は LCN 155, 25-20, CoAl 焼結体と NiAl 焼結体の酸化抵抗を比較した結果を示す. この場合, 試料は $10 \phi \times 20 \text{ mm}$ の一定表面積をもつものについて温度 1000° の空气中で加熱された. LCN 155, 25~20 は長時間加熱後表面から酸化被膜が剥脱するので試料は磁性ポートに入

Fig. 3 Oxidation performance of sintered metallic compound NiAl and other specimens heating at 1000°.

れられた。図に示されるごとく NiAl, CoAl 焼結体は LCN 155, 25-20 に比べ、その酸化抵抗は優れており、とくに 40 hr 以後では NiAl 焼結体は最も優れている。いずれも最初酸化量の増加は多いが長時間後で少ない。NiAl, CoAl 焼結体加熱中に試料の表面に Al_2O_3 と考えられる白色の薄い酸化被膜が形成された。

Fig. 4 は試料の圧縮破壊試験の結果を示したものである。この実験で使用される試料の大きさは $10 \phi \times 20 \text{ mm}$ のもので、常温 (16°) で実験が行われた。No. 2, 3 の試料は cold press 5 t/cm^2 , $1300^\circ \times 2 \text{ hr}$, $1300^\circ \times 5 \text{ hr}$ の焼結によるものであるが、収縮量、破壊荷重ともに値が低いのは完全に焼結が進行していないため、No. 1 の cold press 5 t/cm^2 ,

Fig. 4 Load-reduction diagram of sintered NiAl, at room temperature: $10\phi \times 20$ mm.

1400°×2hr のものは収縮量，破壊強度ともに増加している。この場合圧縮加重 6t/cm² 以上で直線的に収縮し，破壊強度は 13t/cm² におよんでいる，また No. 4 の試料は cold press 5t/cm²，1400°×5hr の焼結体であるが，収縮量，破壊強度ともに最高の値を示す。収縮量は最高破壊強度 15t/cm² のとき 60×10⁻²mm に達する。No. 1, 4 ともに焼結が十分進行している状態で焼結条件によって焼結体の性質が著しく左右される。以上の結果から焼結温度は 1300° では不足であることが判るが，あまり高温では結晶粒の過度の成長と試料の変形を生ずるので注意しなければならない。

Fig. 5 は高温曲げ試験の結果を示す。この実験に使用された試料は 1400° で 3, 3.5, 4 hr の条件で焼結されたもので、そのときの成形加圧は 5 t/cm² である。これは Fig. 1 に示す自作曲げ試験機によって加熱測定されたものである。この場合 0.2 mm 径の Ni-Cr 線を試料に捲いて均熱に注意しながら加熱した。測定は常温、400°, 600°, 750° で行われた。常温で測定したものは、撓み量、破壊強度ともに低い値を示す。試料の大きさ 4×10×50 mm で支点間距離 30 mm である。この時、撓み量は読み取り顕

Fig. 5 Load-flexure diagram of sintered NiAl.

微鏡によって 10^{-2} mm まで測定された。また破壊強度は単位断面積あたりの値であり、実験の結果常温において 175 kg/cm^2 , 400° で 212 kg/cm^2 , 600° で 225 kg/cm^2 , 750° で 230 kg/cm^2 の値をそれぞれ示した。すなわち温度が上昇するにしたがって破壊強度と撓み量が増加する傾向を示す。一般に NiAl 焼結体は常温で脆いが、高温において靱性を増加する性質を示す。なお 1000° 以上の温度の測定は興味のある問題と考えられるが、今後実験を行う予定である。

Fig. 6 は Charpy test の結果である。測定値のバラツキがあるので数回の測定によって測定値の範囲を決定し

Fig. 6 Absorption energy for sintered NiAl measured by the Charpy testing machine.

た。この実験に使用した試料の大きさは $10 \times 10 \times 50 \text{ mm}$ の unnotch のものでこのときの支点距離は 30 mm である。測定温度は常温から 1200° の間であるが加熱試料はす早く炉中から取り出されて測定された。これによると曲げ試験の結果と同様に高温側で吸収エネルギーが増加する。このときの試料の焼結条件は $1400^\circ \times 5 \text{ hr}$, cold press 5 t/cm^2 で一定条件下で焼結されたものである。加熱温度 600° まで吸収エネルギーは $32 \times 3.95 \text{ dyne cm/cm}^2$ でやや一定値を示すが、これ以上の温度で徐々に強度は増加しその値は 1000° で $42 \times 3.95 \text{ dyne cm/cm}^2$ を示す。このような高温強度の増加を示すものは耐熱材料として重要な意義をもつと考えられる。

IV. 総 括

以上諸種の機械的、物理的実験を行った結果次のような結論に達した。

(1) 熱膨脹の変化は単一相からなる金属間化合物 NiAl 焼結体の場合、温度上昇とともに直線的に膨脹する。したがって熱膨脹係数は一定で $7 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ cm/}^\circ\text{C}$ の範囲内で焼結条件によって変化する。

(2) 1000° 空气中加熱による酸化抵抗は著しく良好で、LCN 155, 25-20 に比べ格段の相違がある。

(3) 圧縮による破壊強度は 1300° 焼結のものは 1400° 焼結のものに比べ値は低く、 $1400^\circ \times 5 \text{ hr}$ のものは 15 t/cm^2 の破壊強度を示す。

(4) 高温曲げ試験の結果、高温側で破壊強度および撓み量ともに増加し、その値は 750° で 230 kg/cm^2 である。

(5) Charpy test の結果、曲げ試験の結果と同様、高温側において試料破壊時の吸収エネルギーの増加が認められた。

以上の結果から、この種の材料は一般に高温側において強度が増加する傾向を示すことがわかる。これは超耐熱材料として重要な意義があるものと考えられる。