金属間化合物 Ni_3Al の延性について

青 木 清* 和 泉 修**

Kiyoshi Aoki and Osamu Izumi: On the Ductility of the Intermetallic Compound Ni_3Al . Compressive and tensile tests were performed by using both single and polycrystal specimens of an intermetallic compound Ni_3Al which had usually been believed to be brittle, and especially the ductility was examined by comparing the elongation of specimens through the observation of fracture surfaces. Main results obtained are summarized as follows.

(1) Polycrystal specimens homogenized after casting do not show any elongation by tension at every temperature, and the fractured surfaces exhibit an intergranular fracture mode. On the other hand, compressive plastic deformation is possible to some extent, though intergranular fractures are also accompanied.

(2) Single crystal specimens show about 100 per cent elongation at and below room temperature. At higher temperature, the elongations markedly decrease with increasing temperature and attain minimum values at the peak temperature of yield stress. Fracture modes are all ductile ones, showing dimple patterns observable at a large magnification.

(3) Polycrystal specimens, which were obtained by recrystallization annealing of the cold rolled single crystals, show about 15 per cent elongation even at room temperature. Fractography observation shows the transgranular fracture as well as the intergranular one. Thus, the lack of ductility in Ni_3Al polycrystals seems to be caused mainly by a segregation of impurity atoms to the grain boundary.

(Received June 24, 1976)

I. 緒 言

金属間化合物は一般に高温用構造材料として望ましいすぐれた性質を数多く有しているが⁽¹⁾, 室温以下で極端に脆いという欠点のため, 現在のところそれ単独では構造用材料として実用に供せられていない。もし十分に延性を有する金属間化合物が見出されれば, その高温強度特性などを活かして実用化することも可能である。それゆえ金属間化合物の延性に関する研究が実用上の観点から極めて重要な課題となっている。最近, 金属間化合物の機械的性質に多大の関心が集まっているが, 従来の研究の大部分はすべり系や降伏応力の温度依存性に集中し, 延性に関する研究は乏しく, 現在ほとんど不明である。

金属間化合物の中で高温強度が比較的高く, しかも低温でも延性が期待される可能性が最も大きいものは面心立方型の規則合金と結晶構造が同型の L1_2 型金属間化合物であろうと思われる。

Ni_3Al は Ni 基超合金などの主要な強化相である γ' 相の基本をなす代表的な L1_2 型金属間化合物であり, 降伏応力が広範囲にわたり顕著な正の温度依存性を示すことが知られている^{(2)~(6)}。 Ni_3Al の結晶構造は規則化した Cu_3Au と同じであるから, 研究が広く行なわれている Cu_3Au の塑性変形挙動から類推すれば, Ni_3Al 多結晶は室温でも多少

の伸びを示すものと予想される。しかしながら従来の報告によれば, 実際には Ni_3Al 多結晶は低温のみならず高温(約 $0.9 T_m$)でも脆く, ほとんど伸びを示さないといわれる⁽⁵⁾⁽⁷⁾。金属間化合物は室温でたとえ脆くとも高温(約 $0.7 T_m$ 以上)になれば著しく延性に富むようになるのが普通である⁽¹⁾⁽⁷⁾。したがってこの経験則に反するから Ni_3Al は一見きわめて脆い金属間化合物と受取られている。しかし結晶構造から考えて, Ni_3Al 結晶そのものが本質的に脆いとは思われず, 外的要因つまり結晶粒界への不純物の偏析などが脆性の原因の 1 つであろうと推測される。以上の観点から本研究は金属間化合物 Ni_3Al 合金の延性を模索する目的で行われた。先ず単結晶について引張り試験を行ない Ni_3Al が十分な延性を有することを明らかにし, 次いで凝固後均質化焼純した Ni_3Al 多結晶は脆いが, 一方再結晶によって得られたそれは相当の延性を有することを示し, 以上の事実より結晶粒界への不純物の偏析が Ni_3Al 多結晶の脆さの一因であることを破面観察と比較しながら検討した。

II. 実験方法

電解 Ni(99.9%)と高純度 Al(99.99%)を原料とし, アルゴンガス雰囲気中でアルミナをつばを用い高周波溶解により Ni_3Al 合金を溶製した。多結晶試料のほかに Bridgman

* 東北大学大学院, 現在: 日本学術振興会奨励研究員 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Now, Post Doctoral Fellowship, Japan Society for the Promotion of Science)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

法によって作製した単結晶試料も引張り試験に供した。試料軸方位はX線背面反射ラウエ法によって決定した。さらに単結晶を冷間圧延後、高温で 1×10^{-5} Torr の減圧下で焼鈍し再結晶させて得られた多結晶試料についても引張り試験を行った。用いた試料の化学組成は多結晶試料が Al 24.9%, 単結晶試料が Al 22.4 at% である。単結晶の組成が低 Al 側にずれているが、これは単結晶作製の難易さという技術上の問題によったものである⁽⁸⁾⁽¹³⁾。平面研摩盤を用いて約 $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ の圧縮試験片、放電加工機を用いてゲージ部が約 $2 \times 2 \times 30 \text{ mm}^3$ の引張り試験片をそれぞれ作製し、 1×10^{-5} Torr の減圧下で所要の温度および時間の熱処理を行った。試料の表面層を電解研摩(10% H_2SO_4 , 90% CH_3COOH)により除去した後、インストロン型試験機により各温度で圧縮(初期ひずみ速度 $1.4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$)および引張り(初期ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$)試験を行った。

III. 実験結果

Fig.1 は 1050°C で 50 hr 均質化焼鈍した後、徐冷し、単一相であることを確認した化学量論組成 Ni_3Al 多結晶の室温における圧縮および引張り応力-ひずみ曲線である。↑印は更に変形が進行することを、×印は破断することをそれぞれ示す。図に見られるように圧縮試験では数%以上の塑性変形が可能であるが、一方引張り試験では明瞭に伸びを検出できないうちに破壊した。この傾向は高温においても、また非化学量論組成 Ni_3Al 多結晶でも同様である⁽⁶⁾。

Photo.1(a)は10%圧縮変形した上記試料表面の光学顕微鏡写真である。圧縮塑性変形に対応して規則合金に特有な直線的で粗いすべり帯⁽⁹⁾が観察され、粒界に沿ってクラックが入っていることが分る。Photo.1(b)は上記試料を機械的に切断した後、電解研摩して観察したもので粒界に沿うクラックが試料の内部でも明瞭に観察される。

Fig.1 Compressive and tensile stress-strain curve of homogenized stoichiometric Ni_3Al polycrystal at room temperature.

Photo.2(a), (b)は Ni_3Al 多結晶の引張り破面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。写真に見られるように全て粒界破壊し、延性の欠如は明らかに粒界破壊と対応している。このように Ni_3Al 多結晶は粒界破壊することが分ったので、次に粒内それ自身がどの程度延性を有するか知る

Photo.1 (a) Surface slip markings of homogenized Ni_3Al polycrystal compressed 10 per cent at room temperature. (b) Intergranular cracks observed at inside of specimen.

Photo.2 Scanning electron micrographs showing intergranular cracks deformed in tension at room temperature.

ために粒界のない試料, つまり単結晶試料について引張り試験を行なった。

Fig. 2 は試料軸方位がステレオ標準三角形の中央付近にある非化学量論組成 Ni_3Al 単結晶の室温における引張り変形によるせん断応力-せん断ひずみ曲線の一例である。図に見られるように Ni_3Al 単結晶は室温で 100% 以上の伸びを示し, 十分に延性に富んでいることが注目される。せん断応力-せん断ひずみ曲線の方位, 温度およびひずみ速度依存性は別報で報告する予定である⁽¹⁰⁾。

上すべり系が優先する非化学量論組成 Ni_3Al 単結晶の引張変形による流動応力(**Fig. 3**), 破壊応力(**Fig. 4**)および破断伸び(**Fig. 5**)の温度依存性をそれぞれ示す。降伏応力(0.2%耐力)については既に知られているように室温以

Fig. 2 Typical tensile shear stress-shear strain curve of Ni_3Al single crystal at room temperature.

Fig. 3 Temperature dependence of flow stress of Ni_3Al single crystal. Closed circle shows yield stress(0.2% proof stress).

Fig. 4 Temperature dependence of fracture stress of Ni_3Al single crystal.

Fig. 5 Temperature dependence of total elongation of Ni_3Al single crystal.

下から約 800°C までの温度範囲で正の温度依存性が認められる。降伏応力が異常な正の温度依存性を示すのに対し, 破壊応力(最大引張り応力にはほぼ等しい)は -196°C から約 800°C まで温度の上昇につれてゆるやかに下降し, 800°C つまり降伏応力のピーク(T_p)以上で急激に低下する。これに対して室温以下では Ni_3Al 単結晶は約 100% の伸びを示すが, 温度が上昇するにつれて通常とは逆に減少し, T_p で最低となり数%の伸びを示すにとどまる。Fig. 3 と Fig. 5 を比較すれば分るように, 破断伸びと降伏応力はほぼ正反対の温度依存性を示す。

Photo. 3(a), (b) と **Photo. 4**(a), (b) は室温および単結晶の伸びが最小となる 800°C における破面の SEM 写真である。いずれも延性的な破面を示し, 高倍率にすればディンプルパターンが観察される。

Ni_3Al 単結晶は室温で大幅な延性を示すことが明らかに

Photo. 3 Scanning electron micrographs of the fracture surface of Ni_3Al single crystal deformed in tension at room temperature.

Photo.4 Scanning electron micrographs of the fracture surface of Ni_3Al single crystal deformed in tension at 800°C .

なり、ゆえに多結晶の脆性は結晶粒界にその原因があることが分った。脆性が不純物の粒界への偏析によって生じるものかどうか明らかにするために別の方法つまり再結晶によって得られた多結晶試料の延性を検討した。すなわち、 Ni_3Al 単結晶が室温で大幅な延性を有することに着目し、それを冷間圧延し、次いで高温で焼鈍し再結晶させて得られた多結晶試料について引張り試験を行った。

Photo.5 は単結晶を室温で 50% 圧延し、 1000°C で 1 hr 焼鈍して得られた再結晶試料の光学顕微鏡写真である。図に見られるように平均結晶粒径約 $10\ \mu\text{m}$ の多結晶になっていることが分る。

Fig.6 は上記の再結晶法によって得られた非化学量論組成 Ni_3Al 多結晶の室温における引張り応力-ひずみ曲線である。ここで F.C. は炉冷、W.Q. は 0°C の水中へ焼き

Photo.5 Optical micrograph showing recrystallized microstructure of Ni_3Al .

Fig.6 Tensile stress-strain curve of recrystallized Ni_3Al polycrystal at room temperature.

入れたことを示す。図に見られるようにこの多結晶は 10 数%の破断伸びを示すことが注目される。種々の方位の単結晶を圧延し、それを再結晶させた試料も同様に伸びを示した。また焼鈍条件を変えて結晶粒径を変化させた場合も同様であった。これから再結晶材の伸びは特定の優先方位、あるいは結晶粒径によるものではないと考えられる。したがって、従来考えられていたように Ni_3Al は必ずしも本質的に脆いのではなく多結晶でさえ室温である程度伸

Photo.6 Scanning electron micrographs showing both transgranular and intergranular cracks in recrystallized Ni_3Al polycrystal deformed in tension at room temperature.

びを示すことが本研究の結果から明らかになった。

Photo. 6 (a), (b) は延性を示した上記多結晶試料の破面の SEM 写真である。写真に見られるように一部、粒界破壊のほか粒内破壊が共存しており、Photo. 2 (a), (b) とは明らかに異なった破面を示す。

IV. 考 察

金属間化合物は一般に低温で脆いといわれているが、同じ金属間化合物でも単結晶と多結晶試料を比較すれば、延性-脆性の遷移温度は前者の方が低く、より低い温度でも延性を示す⁽¹⁾。低温で脆い金属間化合物も単結晶、多結晶を問わず、高温では一般に延性に富むようになる。ところが本研究で明らかになったように Ni_3Al 単結晶は調べた全温度範囲で延性を示し、一方均質化焼鈍した多結晶試料は全温度範囲で延性を示さなかった。この事実は Ni_3Al の延性が普通の金属間化合物とは著しく異なっていることを物語っていると思われる。 Ni_3Al は規則化した面心立方合金と結晶構造が同型であるから、単純に考えればある程度延性があっても良いように思われる。しかし実際には単結晶は伸びを示しても凝固後均質化焼鈍した多結晶は伸びを示さなかった。多結晶試料が延性を示さない原因について考察する。

金属間化合物多結晶が脆性的である原因として次に示す 3 つの事由が一般に考えられる。

- (i) ひずみ適合性条件
- (ii) 粒界構造
- (iii) 粒界への不純物の偏析

一般に、多結晶体の全ての結晶粒が一定体積のもとで任意の形状変化をするためには各結晶粒で 5 個の独立なすべり系が活動しなければならない⁽¹¹⁾。von Mises の条件として知られているこの条件が満たされなければ多結晶体は粒界に空隙あるいは重なりが生じ、続けて塑性変形することができない。金属間化合物のうち NiAl 多結晶がこの条件を満たさず、その結果脆性的になるといわれている⁽¹²⁾。 Ni_3Al の室温におけるすべり系は $\{111\} \langle 110 \rangle$ であるから⁽¹³⁾、von Mises の条件は十分に満たされる。したがって (i) は Ni_3Al では脆性の原因にならないと考えられる。

合金は規則化すると一般に延性が著しく低下することが知られている。たとえば Fe_3Al ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、 FeAl ⁽¹⁶⁾、 FeCo ⁽¹⁷⁾、 Ni_3Mn ⁽¹⁸⁾ および CuZn ⁽¹⁹⁾ などでは規則化すると脆化し、これに対応する破壊様式はいずれも粒界破壊である。規則化による脆化は結晶粒界を横切る原子層が不規則化しているという規則合金の粒界構造の特異性に基づく理論によって解釈されている⁽²⁰⁾。すなわち粒内と違って粒界は幾何学的な関係から常に不規則状態にあり、それゆえ、より高く規則化している粒内に比べてこの界面を横切ってクラックが伝播するエネルギーは低いので粒界破壊しやすく脆いと唱えられている。再結晶によって得られた多結晶試

料は粒界偏析が少ないと考えられるが、単結晶試料が 100% 程度の伸びを示すにもかかわらず、10 数% の伸びしか示さなかった。したがってこれは明らかに粒界偏析のほか規則化の効果が Ni_3Al の延性の低下に寄与しているものと考えられ、粒界構造と延性の欠如は密接な関係があると思われる。

一方、規則化していることにより一般に規則格子転位が交差すべりにくくなり、粒界に大きな応力集中が生じ、粒界破壊しやすくなり脆化するという説も提唱されている⁽²¹⁾。規則化していることにより延性が低下する機構の詳細については今後の検討が必要であるが、いずれにしろ規則化していることによる金属間化合物多結晶の延性の低下が Ni_3Al の場合にも見られると思われる。

金属間化合物に限らず粒界上に偏析する微量不純物によって粒界が硬化し、その結果脆化することは広く認められたところである。金属間化合物ではその効果が特に顕著であるといわれる。Westbrook らは微小ビッカース硬度を測定することにより AgMg ⁽²²⁾、 NiAl ⁽²²⁾ や NiGa ⁽²³⁾ などの粒界近傍の硬度が粒内に比べて著しく高くなり脆化することを見出した。彼らは粒界の硬化は酸素の偏析によると唱えた。溶解鋳造後、均質化焼鈍して得られた Ni_3Al 多結晶が伸びを示さないのに対し、単結晶を再結晶することによって得られたそれが伸びを示したことは明らかに粒界上の不純物の偏析を単結晶作製時に少なくしたことによると考えられる。 Ni_3Al にどのような元素がどの程度偏析し、どうすればそれを除去できるかを明らかにすることが今後の課題である。

以上本研究から結論されることは Ni_3Al そのものは本質的に延性に富む金属間化合物である。そして粒界が存在するとそれが多結晶の脆性の根源になって延性を示さなくなる。 Ni_3Al 多結晶の脆性に対して果す粒界の役割の第一は不純物の偏析であり、これは技術的に解決し得る問題である。第二は規則合金に特有な粒界の構造および転位の交差すべりの困難さなどに由来するものである。

V. 結 言

従来、脆いと考えられていた金属間化合物 Ni_3Al について多結晶ならびに単結晶試料を用い、圧縮および引張り試験を行い主として延性について破面と比較しながら調べた。得られた主要な結果は以下のように要約される。

(1) 鋳造後、均質化焼鈍した多結晶材は各温度で全く伸びを示さずに粒界破壊する。また圧縮変形はある程度可能であるが、この場合も粒界破壊する。

(2) 単結晶は室温以下で 100% 以上の伸びを示すが、温度上昇につれて伸びは減少し、降伏応力のピークの温度で最低となる。いずれの場合も延性破壊しディンプルパターンが観察される。

(3) 単結晶を冷間圧延後、再結晶させて得られた多結晶

試料は室温でも 10 数%の伸びを示し、粒界破壊のほか粒内破壊も観察される。

Ni₃Al 多結晶が延性に乏しい主要な原因は結晶粒界への不純物の偏析であり、また規則合金としての粒界の性質も無視できないと思われる。

文 献

- (1) A. Lawley : *Intermetallic Compounds*, Ed. by J. H. Westbrook, John Wiley & Sons, (1967), 464.
- (2) R. W. Guard and J. H. Westbrook : *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1959), 807.
- (3) P. A. Flinn : *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 145.
- (4) R. G. Davies and N. S. Stoloff : *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), 714.
- (5) R. H. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston : *Met. Trans.*, **1** (1970), 207.
- (6) 青木 清, 和泉 修 : 金属学会誌, **39** (1975), 1282.
- (7) J. H. Westbrook : *Mechanical Properties of Inter-metallic Compounds*, Ed. by J. H. Westbrook, John Wiley & Sons, (1960), 1.
- (8) B. R. McDonnell, R. T. Pascoe, G. F. Hancock and C. W. A. Newley : *J. Mat. Sci.*, **2** (1967), 365.
- (9) N. S. Stoloff and R. G. Davies : *Prog. Mat. Sci.*, Ed. by B. Chalmers, **13** (1966), 3.
- (10) K. Aoki and O. Izumi : to be published.
- (11) L. Von Mises and Z. Angew : *Math. Mech.*, **8** (1928), 161.
- (12) A. Ball and R. E. Smallman : *Acta Met.*, **14** (1966), 1516.
- (13) 青木 清 : 東北大学学位論文.
- (14) W. Justusson, V. E. Zackay and E. R. Morgan : *Trans. ASM*, **49** (1957), 905.
- (15) H. J. Leamy and F. X. Kayser : *Phys. Stat. Sol.*, **34** (1969), 765.
- (16) J. H. Westbrook : *J. Electrochem. Soc.*, **103** (1956), 54.
- (17) M. J. Marcinkowski and H. Chessin : *Phil. Mag.*, **10** (1964), 837.
- (18) M. J. Marcinkowski and D. S. Miller : *Phil. Mag.*, **6** (1961), 837.
- (19) E. C. W. Perryman : *J. Inst. Metals*, **83** (1954-55), 369.
- (20) M. J. Marcinkowski : *Phil. Mag.*, **17** (1968), 159.
- (21) N. S. Stoloff and I. L. Dillamore : *Ordered Alloys*, Ed. by Kear et al., (1970), 525.
- (22) J. H. Westbrook and D. L. Wood : *J. Inst. Metals*, **91** (1963), 174.
- (23) A. U. Seybolt and J. H. Westbrook : *Acta Met.*, **12** (1964), 449.

Cr₃C₂ 基焼結材料の耐キャビテーション・エロージョン特性

鈴木 一雄* 藤原 鉄雄* 三戸 暁**

Kazuo Suzuki, Tetuo Fujiwara and Satoru Mito : Cavitation Erosion Resistance of Chromium Carbide Base Sintered Alloys. Erosion resistance to cavitation of chromium carbide base sintered alloys, i. e. Cr₃C₂ + 15% Ni (conventional) and Cr₃C₂ + 40% WC + 15% Ni (newly developed), are evaluated by means of the magnetostrictive accelerated cavitation machine under the following experimental conditions ; 6500 Hz frequency, 100 micron-m amplitude, pure, water testing liquid at 25°C and 180 min overall testing time. Erosion weight losses of specimens are measured with high accuracy at 30 min intervals. STELLITE[®] alloys are also used and evaluated under the same conditions.

Erosion surface morphologies on the test faces after the cavitation test are examined by means of optical and scanning electron microscopy. The erosion process of those sintered alloys is discussed with respect to the fatigue strength of pure nickel. Results obtained are summarized as follows :

(1) Erosion resistance of chromium carbide sintered alloys is 2 to 4 times superior to those of STELLITE alloys, which previously had the best erosion resistance.

(2) Erosion by cavitation starts at the carbide/nickel interfaces and selective attack of the nickel phase occurred.

(3) Calculations of the stresses required to cause fatigue fracture of the nickel phase during the cavitation test are in good agreement with the observed erosion morphologies.

(Received June 26, 1976)

* 東京芝浦電気株式会社総合研究所 (Toshiba R/D Centre, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

** 東北大学工学部機械第2学科 (Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)