焼結 NiAl 合金におけるマルテンサイト変態と組織

落合 鍾一* 野口 修** 上野 学*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 7 (1987), pp. 686-693

Martensitic Transformation and Microstructures in Sintered NiAl Alloys

Shōichi Ochiai*, Osamu Noguchi** and Manabu Ueno*

Using pure nickel and aluminum powders, NiAl alloys (36~38 at% Al) were manufactured by the vacuum hot pressed powder metallurgy method. Characteristics of martensitic transformation and microstructures in the sintered NiAl alloys were investigated. The results obtained are as follows:

(1) By presintering technique (973 K-7.2 ks) followed by hot pressing (64 MPa, 1523 K-0.3 ks) in a vacuum, NiAl sintered alloys having a relative density higher than 99% of the theoretical values were obtained.

(2) Observation of microstructures in the sintered NiAl specimens which were quenched from 1573 K into ice brine reveals a complete martensitic structure.

(3) The increase in density (about 1%) and the decrease in hardness (about 5%) were observed in the quenched specimens compared with those before quenching. Both can be explained qualitatively in terms of crystal structure change.

(4) All sintered NiAl alloys exhibit a good shape memory effect. Reverse transformation temperature (A_r) was estimated from the temperature for shape recovery and it was found that A_r reduces intensely with the increase of Al content having a slope, about -160 K/at% Al. The tendency of a remarkable composition dependence of transformation temperatures is discussed in terms of the stability of the NiAl parent phase with respect to the martensite phase.

(5) When the NiAl sintered specimens having martensite structure are bent with large deformation at room temperature, they tend to fail in the manner of cleavage fracture.

(Received February 23, 1987)

Keywords: intermetallic compound, NiAl, shape memory effect, sintered alloy, martensitic transformation, microstructure, density

I. 緒 言

NiAl 合金は Ni-Al 2 元系状態図上において広い組成幅 (31~58 at% Al) を持つ Berthollide 型金属間化合物であり⁽¹⁾, Ni 過剰側の (Ni₃Al+NiAl)/NiAl 境界近傍の組成を有する NiAl 合金を高温から焼入れた場合, マルテンサイト変態およびそれに付随して形状記憶効果が発現することは良く知られている⁽²⁾. NiAl マルテンサイトについては学問的見地から結晶構造⁽³⁾⁽⁴⁾, 内部欠陥⁽⁴⁾, 変形挙動⁽⁵⁾, 前駆現象⁽⁶⁾ など詳細に調べられているが, NiAl 系形状記憶合金の開発を目指した実用的な観点からの研究は少ない. これは NiTi など優れた形状記憶合金が存在することの外部的理由の他, 克服しなければならない材料的障害が内在するためであり, 特に加工性において NiAl 多結

晶合金の脆性破壊⁽⁷⁾, 応力誘起マルテンサイトが生ずる際の粒界破壊傾向⁽⁸⁾ が重要な問題となる.

しかし, 最近 Cu 系合金の粒界破壊を抑制するため, 合金元素の添加, 急冷凝固法, 粉末冶金法など種々の方法によって組織の微細化が図られており, そのなかで粉末焼結法による細粒化の試みは疲労寿命の改善に大きな効果を挙げている⁽⁹⁾. このような背景を鑑みると, NiAl 合金の製造に粉末冶金を応用することはこの種形状記憶合金の開発にとって不可欠な課題の一つになると思われるが, 殆ど研究されていないのが現状である.

本研究では形状記憶効果を示すことが期待される組成範囲の NiAl 合金を粉末冶金法によって製造し, 焼結合金におけるマルテンサイト変態に係わる組織, 機械的性質および形状記憶特性について調べると共に, これら諸性質と組成との関係についても検討を行なった.

* 長岡技術科学大学 (The Technological University of Nagaoka, Nagaoka)

** 長岡技術科学大学大学院生 (Graduate Student, The Technological University of Nagaoka, Nagaoka)

II. 実験方法

マルテンサイト変態の発現が報告されている 36~38 at%Al の範囲で 0.5 at%Al おきの組成を有する焼結 NiAl 合金の製造を行なった。用いた原料粉末はカーボニル法による市販の Ni 粉末(純度 99.8%, 粒径 4~7 μm)および Al アトマイズ粉末(純度 99.5%, 粒径 150 μm 以下)である。

焼結 NiAl 合金の製造プロセスの概略を Fig.1 に示す。すなわち、所定の組成となるように秤量した Ni および Al 粉末をボール・ミルにより十分混合後、約 250 MPa で成形し圧粉体とした。得られた圧粉体について真空中で予備焼結(973 K-7.2 ks)およびホットプレス(約 64 MPa, 1523 K で 0.3 ks 保持)に供し、更に均質化熱処理(1273 K-86.4 ks)を施した後水冷した。

NiAl 合金焼結体についてマルテンサイト組織とするためアルゴンガス雰囲気中で 1573 K に加熱し 2 時間保持後、氷塩水中に焼き入れた。

1573 K からの焼入前後の各試料について光学顕微鏡による組織観察、硬度、X 線回折試験および密度測定を行なった。更に、マルテンサイト化した試料について形状記憶効果を調べると共に、形状回復完了温度より A_f 変態温度を求めた。また、マルテンサイト相における破壊様式を明らかにするため走査電子顕微鏡による破面観察を行なった。

Fig.1 Specimen preparation.

III. 実験結果および考察

1. 予備焼結について

Fig.2 は 38 at% Al の組成を有する (Ni+Al) 混合粉の

Fig.2 Effect of per-sintering on the density of sintered 38 at%Al alloy. Theoretical density-Al content curve is also shown.

圧粉体をホットプレスにより加圧焼結する際、その前処理である予備焼結の効果を密度変化により示したものである。実線は理論密度の組成依存性を表わしており、Bradley と Taylor による NiAl 合金溶解材のデータ⁽¹⁰⁾ も併せて示してある。予備焼結を行わずにホットプレスに供すると、理論密度の約 97% の密度を持つ焼結合金が得られるが、Al の融解温度(933 K)よりやや高い温度(973 または 1073 K)で予備焼結を行なうことにより理論密度の 99% 以上の密度に致達することがわかる。しかし、予備焼結温度が高すぎると(1273 K)ちゅう密化が幾分抑制されることから適当な予備焼結温度が存在すると思われる。

密度を向上させるためには Al 融液の粒子間隙に対する十分な浸透が必要であり、この過程は予備焼結で実現される。しかし、固体-融液界面での拡散反応が活発な高温ではむしろ Al 融液の浸透が阻害されるおそれがあり、その結果直接ホットプレスに供した場合に密度が低くなったものと考えられる。以上のことより予備焼結は焼結体のちゅう密化に有効であることが明らかであり、本実験に供したすべての NiAl 焼結体の製造に対しホットプレスの前処理として 973 K-7.2 ks の予備焼結を施すこととした。

2. 焼結体の組織

1273 K で均質化熱処理後、水中に焼き入れた NiAl 合金焼結体の光学顕微鏡組織を Fig.3 に示す。いずれの組成の試料も 2 つの相およびボイド(黒色の部分)から構成されている。X 線回折試験の結果は NiAl 相が支配的であること、および僅かな Ni_3Al 相の存在を示しており、従って粒内は B2 型の結晶構造を持つ NiAl 相、粒界上の析出相は Ll_2 型の Ni_3Al 相であると考えられる。1273 K からの焼入れでは粒内に表面起伏状の模様が現れておらずマル

Fig.3 Microstructures of NiAl sintered alloys containing various content of Al quenched from 1273 K.

(a)36.0% Al, (b)36.5% Al, (c)37.0% Al, (d)37.5% Al, (e)38.0% Al.

Fig.4 The phase diagram of the Ni-Al binary system⁽¹⁾.

テンサイト変態が生じていないことがわかる。

一方、粒界相の体積率は Al 濃度が増すほど減少する傾向が認められ、Fig.4 に示す Ni-Al 2 元系平衡状態図⁽¹⁾

からの予想と一致する。しかし、1273 K から急冷した 36 ~ 38 at% Al の全試料において Ni_3Al 相が析出していることは説明できない。すなわち Fig.4 によれば 1273 K では 37 at% Al 付近が NiAl 単相領域と (NiAl + Ni_3Al) 2 相領域の境界となっており、37 at% Al より少ない Al 濃度の試料にのみ Ni_3Al 相が現れることになる。これに対して本実験結果は NiAl の単相領域が少なくとも 38 at% Al より Al-rich な範囲で存在する可能性があることを示唆している。この相違は、本研究では粉末冶金法により試料を製造しているため平衡組成に達していないのではないかとこの疑問を想起させるが、X 線回折法による NiAl 相の格子定数は組成に依存せずほぼ一定であることから 2 相共存領域として殆ど平衡状態にあると判断できる。また、試料の平均粒径が約 50 μm であり Ni 粉末の平均粒径の約 10 倍に成長していることは拡散が十分に生じたことを示している。従って、Ni-Al 系平衡状態図⁽¹⁾上での Ni 過剰側における NiAl 単相領域の厳密な境界線については今後実験の確定を要するであろう。

Fig.5 Relation between Al content and sintering density. The theoretical density-Al content curve is also shown.

なお、粒成長を抑制するためにはホットプレス温度を 1523 K より低くすることが有効と思われる。

焼結体中のボイドは、疲労、耐衝撃性など機械的性質に悪影響を与えるので、密度の測定値から空隙率を評価する必要がある。均質化処理後の試料の密度を組成に対して示

したのが Fig.5 であり、(NiAl+Ni₃Al) 2 相共存を考慮して計算を行なった密度曲線を比較のため描いてある。密度の測定値は Al 濃度の増大とともに減少し、ほぼ理論密度-組成曲線にそって変化している。従って、各試料とも空隙率は約 0.5% 以下となることから、焼結度の高い良好な NiAl 合金が得られたと言える。一方、マルテンサイト変態を示す組成ではないが、今井ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾は粉末冶金法による超耐熱 NiAl 合金の製造とその機械的性質等について報告している。彼らは溶製 NiAl 合金を粉碎して得た合金粉末を真空雰囲気にて無加圧で焼結し、空隙率が最低約 1% の焼結体を得ている。本研究の空隙率が優位であることはホットプレスの使用が NiAl 合金のちゅう密化に有効であることを示唆するものである。

1573 K より氷塩水中に焼入れた NiAl 焼結試料の光学顕微鏡写真を Fig.6 に示す。36~38 at% Al の組成を有するいずれの試料においても、粒内に表面起伏状の微細構造が認められると共に、粒界上の析出相は殆ど観察できない。これらのことはマルテンサイト単相であることを示してお

Fig.6 Microstructures of NiAl sintered alloys quenched from 1573 K containing various content of Al. (a)36.0% Al, (b)36.5% Al, (c)37.0% Al, (d)37.5% Al, (e)38.0% Al. Only a martensite phase is observed.

り, X 線回折試験によっても確認を行なっている. 36~38 at% Al の組成範囲において, 1573 K では Ni_3Al 相が完全に固溶し NiAl 単相領域となっていることは明白である. なお, 平均粒径は約 $50\text{ }\mu\text{m}$ でマルテンサイト変態処理前後ではほとんど変化していないことがわかる.

1573 K から焼き入れたマルテンサイト単相からなる 36~38 at% Al の全試料を 1273 K に再加熱し水中に焼き入れた組織は, NiAl と Ni_3Al からなる 2 相組織であることが判明した. このことは Fig. 3 に示した組織が平衡組織であることを実験的に裏付けるものである.

3. マルテンサイト変態における密度の変化

焼結体についてマルテンサイト変態後の密度と組成との関係を変態前のデータと共に Fig. 7 に示す. 変態後の密度は変態前に比べて約 1% 増加しており, このことは変態に伴い体積が減少することを意味する. この現象は母相とマルテンサイト相の結晶構造すなわち各单位胞の大きさと密接に関連しているものと考えられる.

NiAl のマルテンサイトは Fig. 8 に示すように L1_0 構造であることが明らかにされているので⁽⁴⁾, 母相とマルテンサイト相の密度をそれぞれ D_p と D_m で表わすと近似的に次式が成り立つ.

$$D_m/D_p = 2a_p^3/a_m^2c_m \quad (1)$$

ここで a_p は母相の格子定数, a_m と c_m はマルテンサイト単位胞(面心正方晶)の a 軸および c 軸の長さである. 本研究において X 線回折法より測定した 36 at% Al のマルテン

Fig. 7 Effect of martensitic transformation on the density of NiAl sintered alloys.

Fig. 8 Unit cells of parent and martensite NiAl phases.

サイトの格子定数 $a_m = 0.375\text{ nm}$ ならびに $c_m = 0.328\text{ nm}$ ($c_m/a_m = 0.87$), および Bradley と Taylor⁽¹⁰⁾ により求められた NiAl の格子定数と組成との関係から外挿により推定した母相の格子定数 $a_p = 0.286\text{ nm}$ を式(1)に代入すると約 1% の密度の増加が期待できることになり, Fig. 7 の結果と良く対応する. 一方, Enami ら⁽⁴⁾ は電子線の回折パターンから 36.8 at% Al の NiAl のマルテンサイトに対する格子定数を測定し, $a_m = 0.373\text{ nm}$ ならびに $c_m = 0.322\text{ nm}$ ($c_m/a_m = 0.86$) を得ている. この場合式(1)から密度は約 4% 上昇することになり, 変態に伴う密度の増加傾向を説明することができる. しかし, Litvinov ら⁽¹³⁾ は 36 at% Al の NiAl 溶解材について熱膨張測定を行ない, 383 K でマルテンサイト変態する際, 体積膨張が生ずることを報告しており, この傾向は本研究のそれと矛盾する.

これまで報告されているマルテンサイトの格子定数から等価格子定数 $a_e = (a_m^2 c_m / 2)^{1/3}$ を求め, 組成との関係を示したのが Fig. 9 である. ここで波線は Bradley ら⁽¹⁰⁾ の得た高 Al 濃度側のデータから外挿した a_p -組成曲線であり, 式(1)より $a_e < a_p$ の場合に $D_m > D_p$ となる. Litvinov らの結果はこの図より十分に上記の条件を満たしているにも拘らずマルテンサイト変態により体積が膨張($D_m < D_p$)するのは, 彼らが測定した母相の格子定数 $a_p = 0.282\text{ nm}$ が波線から予想される格子定数約 0.285 nm より著しく小さいため実質的に $a_e > a_p$ となるからである. 波線で示される a_p が化学的平衡状態にある NiAl 母相の格子定数を代表しているとする, Litvinov らの結果が大ききずれたことは試料が組成的に非平衡状態にあることを示すものと推測できるが詳細は不明である.

34 at% Al のような低 Al 濃度の試料では状態図上で

Fig. 9 Comparison of equivalent lattice parameter a_e with those evaluated from other investigators' data. The interrupted line shows the lattice parameter change in the NiAl parent alloy.

† 厳密には $(\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al})$ 2 相領域での理論密度と D_m を比較すべきであるが, Fig. 2 に示したように前者は NiAl 単相領域の理論密度-組成曲線のほぼ延長として考えられるので D_p に置き換えてもその差は無視できる.

NiAl 単相領域と (NiAl + Ni₃Al) 2 相領域の境界に極めて近接しているため 1573 K から氷塩水中に焼き入れても微細な Ni₃Al 相が析出する可能性を否定できず、その場合には、NiAl の Al 濃度が高くなる結果、 α_0 が大きくなることが予想される。Rosen ら⁽³⁾ の α_0 値が他の研究者のそれに比較して大きな値となっているのは、このような原因によると思われる。

また、 $c_m/a_m = 0.707$ の $L1_0$ 型結晶格子は B2 型結晶格子に一致することから、この格子定数比を有する B2 型母相から変態した仮想的 $L1_0$ 型マルテンサイトは構造的に最も密度が低い状態にあると言える。したがって、ちゅう密化が進むにつれて c_m/a_m 値は 0.707 より増大すると考えられる。本研究の結果およびこれまでの報告⁽³⁾⁻⁽⁵⁾⁽¹³⁾ によれば NiAl マルテンサイトの c_m/a_m 値は 0.85~0.87 であり、B2 型結晶格子より密度の高い構造となっていることは明らかである。以上のことから $D_m > D_p$ は一般的傾向と考えられ、焼入れにより NiAl は母相の bcc を基調とした B2 型から、よりちゅう密構造である fcc を基調とした $L1_0$ 型の結晶構造への変態により体積が減少し、その結果、密度の上昇が生じたものと結論できる。

4. マルテンサイト変態に伴う硬さ変化

変態により結晶構造が変化するに伴い機械的性質も変化するはずであり、本研究ではその代表例として硬度変化を調べた。Fig.10 は母相とマルテンサイト相における室温での硬度 (Hv) と組成との関係を示したものであり、マルテンサイト相の強度のほうが母相のそれより小さいことが認められる。

NiAl マルテンサイトの変形挙動については Enami ら⁽⁵⁾ が単結晶を使って詳細に調べており、引張軸を $\langle 001 \rangle$ とした時、約 25 MPa の一定応力で回復可能な塑性歪が約 13% に達することを示すと共に、 $\{111\}L1_0$ 内部双晶の detwinning 機構が変形を支配していることを明らかにしている。しかし、硬さ試験の場合の塑性変形量は著しく、回復可能な塑性歪領域以上の、一般に単結晶での第 2(直線

硬化)あるいは第 3 段階と呼ばれる歪領域での変形とみなせることから、双晶変形あるいは兄弟晶界面の移動に要する応力ではなく転位のすべり運動の容易さによって強度レベルが決まると思われる。

B2 型の母相では通常の bcc 金属と同様 $\{110\}$ 面すべりが主に支配しており、低温において急激な強度の上昇が認められるため、いわゆるパイエルス機構により支配されていると考えられている⁽¹⁴⁾。NiAl マルテンサイト相のすべり系が Cu や Al などの fcc 金属と同様 $\{111\}\langle 110 \rangle$ であるとする、変形応力の低温での温度依存性は小さく且つちゅう密な面でのすべりのため、パイエルス応力の高い母相に比べて十分降伏強度が小さくなることが予想できる。しかし、 $L1_0$ 型結晶構造では $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$ 方向へのすべりのうち $[\bar{1}10]$ 方向へのすべりが単位転位の移動で生ずるのに対して、他のすべり方向では転位の運動に際し A.P.B. が形成されるため⁽¹⁵⁾ fcc 金属に比べて相対的にすべりにくい状況となること、NiAl のマルテンサイト格子の c_m/a_m 値が 0.87 で 1 からかなりはずれた面心正方晶であることなどすべりが起きにくくなる要因があり、硬度低下がわずかに 5% 程度であるのはこれらの理由によるものと推察できる。

5. 形状記憶効果と変態温度の組成依存性

NiAl 溶解材において形状記憶効果が認められることは Enami ら⁽²⁾ を始めとして、多くの研究者により報告されている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。溶解材と同様、1573 K より焼き入れることによってマルテンサイト単相となった NiAl 焼結体の全試料に対し形状記憶効果が認められた。すなわち直線状の板状試験片に室温で曲げによる変形を加えた後、加熱すると形状が元の直線状に戻り、室温に冷却してもその形状が保たれたままであった。この操作を多数繰り返しても同様な挙動が観察できることから、粉末冶金法により製造した NiAl 系形状記憶合金の繰り返し特性は良好である。

加熱により形状回復が完了する温度と組成との関係を

Fig.10 Effect of martensitic transformation on the Vickers hardness for sintered NiAl alloys.

Fig.11 Influence of Al content on the temperature for shape recovery.

Fig. 11 に示す．形状回復温度は Al 濃度が増加するに伴いはほぼ直線的に減少し，その勾配は約 $-160 \text{ K/at}\% \text{ Al}$ である．同図には Enami ら⁽²⁾による 36.8 at% Al の溶解材のデータも示してあり，ほぼ本研究の結果と一致していることがわかる．このことは，一般に粉末冶金法で問題となるホットプレス用ダイスからの炭素の侵入や酸素の混入など汚染の影響⁽¹⁸⁾が本研究の NiAl 合金では小さいことを示唆しており，原料粉末の清浄度が高いことや炭化物形成が生じていないことと関連していると思われる．

Enami らは形状が回復しても表面組織は依然としてマルテンサイト的であることから形状回復現象は母相への逆変態によるものではないと考察している⁽²⁾．しかし，その後 Au と Wayman ら⁽¹⁶⁾は加熱時に変態温度を通過する際，格子変態の特徴の一つである表面起伏が消滅することから，逆変態により形状回復が生ずることを明らかにし，更に同じ結論が Smialek と Hehemann ら⁽¹⁷⁾によっても得られた．後者の場合には形状回復が終了する温度は A_f 温度に対応することになる．

そこで Fig. 11 に 38 at% Al の合金において電気抵抗法により求めた Smialek らの A_f 温度のプロットも行なった．この A_f 温度は本研究の結果より約 30 K 低いが，その顕著な組成依存性から考えてほぼ妥当な値となっている．一方，Litvinov ら⁽¹³⁾の熱膨張測定および温度に対する電気抵抗変化のデータから求めた 36 at% Al の A_f 温度は本研究の結果に比較して約 200 K 低い値となっている．これは 3 節で述べたように NiAl 母相の格子定数が組成平衡状態の場合からずれている可能性があることから変態温度においても異常な挙動を示したものと推測できる．以上のことより本研究で得た形状回復完了温度は A_f 温度であると考えて差支えないであろう．

Ball⁽¹⁹⁾は NiAl 合金における変態温度の組成依存性について以下の 2 つの要因を指摘している．すなわち，(1) NiAl 合金は化学量論組成で価電子濃度 (e/a) が $3/2$ のとき出現する電子化合物であることから，Al 濃度が減少するに伴い e/a が小さくなると NiAl 母相の相安定度が低下する結果，変態温度が上昇する．(2) 化学量論組成から Al 濃度が減少するにつれて Al サイトに Ni 原子が占める構造欠陥が増大するため Ni-Al 原子間の規則化力が弱まり，その結果マルテンサイト変態に必要な shearing に対する抵抗が小さくなることから変態温度が上昇する．前者については B2 型 NiAl のマルテンサイトが $L1_0$ 型構造であることから bcc 構造の fcc 構造に対する相安定性に関する Jones の理論⁽²⁰⁾が定性的には適合するものと考えられる．また後者については実際，36.8 at% Al の NiAl において， $\{110\} \langle 110 \rangle$ Shear 抵抗に相当する $(C_{11} - C_{12})/2$ の値が高温よりマルテンサイト変態開始温度 (M_s 温度) に近づくにつれて減少するいわゆる lattice softening が生ずることが Enami らにより明らかにされている⁽²¹⁾．しかし，現在のところ lattice softening あるいは弾性異方性と組

成との関係については不明である．いずれにしても NiAl の急激な変態温度の組成依存性に対して定量的な理解を与えるものではなく，むしろ母相とマルテンサイト相における化学的自由エネルギーが一致する温度すなわち T_0 の組成依存性によって説明できる可能性もあり，詳細な熱力学的検討が必要である．

形状記憶合金として実用化されている NiTi は変態温度が約 -100 K/Ti の濃度依存性を有するため⁽²²⁾組成の制御が工業上の重要な課題となっている．NiAl は更に組成に敏感 ($-160 \text{ K/at}\% \text{ Al}$) であることから溶解法より粉末冶金法による製造の方が組成の調整の観点からは望ましいと言えよう．

6. 破面について

変形量が多い場合には脆性的に破断することが認められた．緒言で述べたように，脆性であることは形状記憶合金にとって克服しなければならない重大な欠陥であり，NiAl 合金における破壊について以下に検討を行なう．

Fig. 12 は 37 at% Al の NiAl 焼結体を焼入れてマルテンサイトにした後，室温にて 3 点曲げにより破断させた試料の SEM による破面観察例である．これより一部粒界破壊が認められるものの主に粒内へき開破壊が生じていることがわかる．B2 型 NiAl が von Mises の条件を満足しないため連続的な塑性変形が困難となり粒界破壊しやすいことから⁽⁷⁾，変態により B2 から $L1_0$ へ結晶構造が変化するとともに破壊機構が粒界破壊からへき開破壊へ遷移する傾向があるものと推察できる．NiAl マルテンサイトと同じ $L1_0$ 型構造をもつ金属間化合物の代表例である TiAl が，試験温度が特に高温でない場合にへき開破壊することは⁽²³⁾，この傾向に対する一つの傍証と考えられ破壊機構と結晶構造との関連において興味深い．

Au と Wayman⁽¹⁶⁾は 36.9 at% Al の NiAl について M_s 温度より高くなる室温ではほとんど延性を示さないが，完全にマルテンサイト相となる 253 K では比較的延性があり，3~4% 曲げられることを報告している．これは母

Fig. 12 Scanning electron micrograph of fracture surface for sintered 37 at% Al alloy fractured at room temperature.

相では粒界破壊するのに対してマルテンサイト相では少なくとも粒内で破壊することと関係していると思われる。一方、Sakamoto ら⁽⁸⁾は応力誘起マルテンサイトが生ずる際、変態せん断歪により粒界上に cavity が形成され、それが粒界破壊の原因になるとするモデルを提唱し、回復可能な最大歪の方位依存性が他の種々の形状記憶合金に比べて著しい NiAl 合金では粒界破壊しやすいことを指摘している。

このように NiAl 金属間化合物は母相とマルテンサイト相のいずれの相の変形においても、また母相からマルテンサイトが形成する場合にも脆性破壊する傾向が強い。本研究で脆性改善に対する粉末冶金法による効果が殆ど現れなかった直接の原因として、2.節で既に述べたように平均結晶粒径が約 50 μm と比較的大きいことが考えられ、今後、更に組織の微細化を図る必要があらう。

IV. 結 言

NiAl 焼結体 (36~38 at% Al) をホットプレス法により製造し、その組織およびマルテンサイト変態について調べた結果、下記の知見を得た。

(1) 真空雰囲気ですば焼結 (973 K-7.2 ks) 後ホットプレス (約 94 MPa, 1523 K-0.3 ks) を行なうことにより、理論密度の 99% 以上の密度を有する NiAl 焼結合金を得ることができた。

(2) 1573 K で保持後水塩水中に焼き入れた 36~38 at% Al の組成を有する全試料について、マルテンサイト組織であることが判明した。

(3) マルテンサイト変態後、密度は約 1% 上昇し、また硬さは約 5% 低下する。いずれも母相とマルテンサイトの結晶構造の観点から定性的に説明できる。

(4) 全試料について形状記憶効果が認められた。また、加熱時に形状が完全に回復する温度から得た A_f 変態温度は、Al 濃度の増加と共に直線的に低下し、その勾配は 1 at% Al あたり約 -160 K である。

(5) 3 点曲げ試験により破断した試料の破面観察の結果、NiAl マルテンサイト相は主にへき開破壊により破断する。

最後に、本研究に関し種々御助言をいただいた東京工

業大学精密工学研究所 鈴木朝夫教授に深く感謝の意を表するとともに、実験に協力いただいた学生 高橋 奈保人、陸 寛光の各氏に心から感謝する。

文 献

- (1) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, (1958), 118.
- (2) K.Enami and S.Nenno: *Metall. Trans.*, 2 (1971), 1487.
- (3) S.Rosen and J.A.Goebel: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242(1968), 722.
- (4) K.Enami, S.Nenno and K.Shimizu: *Trans. JIM*, 14(1973), 161.
- (5) K.Enami, V. V. Martynov, T. Tomie, L. G. Khandros and S.Nenno: *Trans. JIM*, 22(1981), 357.
- (6) I.M.Robertson and C.M.Wayman: *Metall. Trans.*, 15A(1984), 1353.
- (7) A.Ball and R.E.Smallman: *Acta Metall.*, 14 (1966), 1349.
- (8) H.Sakamoto, Y.Kijima and K.Shimizu: *Trans. JIM*, 23(1982), 585.
- (9) J.Janssen, F.Willems, B.Verelst, J.Maertens and L.Delaey: *Proc., ICOMAT-82, Belgium*, (1982), p.C4-809.
- (10) A.J.Bradley and A.Taylor: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A159(1937), 56.
- (11) 今井 勇之進, 熊沢増治: *日本金属学会誌*, 22(1958), 244.
- (12) 今井 勇之進, 熊沢増治: *日本金属学会誌*, 22(1958), 248.
- (13) V.S.Litvinov, L.P.Zelenin and R.H.Shklyar: *Fiz. Metal. Metalloved.*, 31(1971), 137.
- (14) R.T.Pascoe and C.W.Newey: *Metal Science J.*, 12(1968), 138.
- (15) 辻本得蔵: *軽金属*, 36(1986), 162.
- (16) Y.K.Au and C.M.Wayman: *Scripta Met.*, 6 (1972), 1209.
- (17) J.L.Smialek and R.F.Hehemann: *Metall. Trans.*, 4(1973), 1571.
- (18) 船見国男, 関口行雄, 舟久保 熙康: *日本金属学会誌*, 48(1984), 1113.
- (19) A.Ball: *Met. Sci. J.*, 1(1967), 47.
- (20) H.Jones: *Proc. Phys. Soc.*, 49(1937), 250.
- (21) K.Enami, J.Hasunuma, A.Nagasawa and S.Nenno: *Scripta Met.*, 10(1976), 879.
- (22) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: *東北大学選研彙報*, 38, No.1(1982), 11.
- (23) 川畑 武: *先端金属材料・加工技術調査報告書(VI) 金属間化合物部会報告総合鑄物センター*, 昭和 58 年 9 月, p.173.