(NiAl+Ni₃Al) 2 相合金の熱調質処理による 高強度化と超塑性の発現

落合 鍾一* 山田 郁朗* 小島 陽*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 3 (1990), pp. 301-306

Development of High Strength and Superplasticity in the Heat-refined (NiAl+Ni₃Al) Two-Phase Alloy

Shouichi Ochiai*, Ikuo Yamada* and Yo Kojima*

Effect of heat treatment on the microstructures and mechanical properties of (NiAl+Ni₃Al) two-phase alloys was investigated. A martensitic transformation was observed when the Ni-Al alloys were quenched from 1573 K. The martensite resulted in a fine two-phase structure consisting of NiAl and Ni₃Al by tempering at 1073 K. Very fine lamellar structures having an equal volume fraction of the two aluminides were obtained at 34.0 mol% Al. The two-phase alloy showed high compressive strength at low temperatures. On the other hand, the flow stress of the alloy was lower than that of each constituent phase and showed an almost constant value during the plastic deformation at high temperatures such as 1073 K. The strain rate sensitivity exponent of the alloy was found to be about 0.4, which suggests that the superplastic flow occurred in the high temperature deformation of this fine two-phase alloy.

(Received August 26, 1989)

Keywords: superplasticity, intermetallic compound, nickel aluminide, Ni₃Al, NiAl, fine structure, strain rate sensitivity exponent

I. 緒 言

(NiAl+Ni₃Al) 2 相合金の構成相の一つである B2 型 NiAl (β) は、高融点(最高 1911 K)を有し融点近傍まで安定な化合物であること、および優れた耐酸化性を具備していることから超耐熱合金のコーティング材料として用いられている。一方、代表的な L1₂ 型金属間化合物である Ni₃Al (γ') 相は温度の上昇と共に強度が増大するいわゆる強さの正の温度依存性が顕著であり、且つ良好な耐クリープ性と耐疲労性を備えているため、単相のまま高温用構造材料としての使用が期待されるものである。したがって両者を組合せた (β + γ') 2 相合金は、潜在的に耐熱材料として高い可能性を固有している素材であると言える。

これまで (β + γ') 2 相合金の組織および機械的性質に関する研究は、各構成相におけるほどにはあまりなされていない。しかし 2 相組織の微細化のため Russell と Edington⁽¹⁾ および Moskovic⁽²⁾ は β 相の過飽和固溶体を 2 相が平衡する温度で時効する方法を、また Inoue 等⁽³⁾ はメルトスピニング法を採用し、微細化しないものに比べて延性が改善できることを報告している。

ところで Ni-Al 2 元系平衡状態図において (β + γ')/ β 境界すなわち β トランザス近傍の組成を有する β 相は、高

温の単相領域から焼入れると熱弾性型のマルテンサイト (M) 変態を生じ、それに付随して形状記憶効果を示すことが知られている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。著者らはこの M 相を β と γ' 相が共存する温度で焼戻すことによって従来法とは異なる微細な混合組織が得られることを見出した。そこで本研究では焼入れ・焼戻し処理すなわち熱調質処理を施した (β + γ') 2 相合金における組織および機械的性質について検討を行なった。

II. 実 験 方 法

電解 Ni (99.9%) と高純度 Al (99.99%) を原料とし、30~40 mol% Al の範囲で 2 mol% おきの組成を有する Ni-Al 2 元合金をアルゴン雰囲気のもとアーク溶解炉にて溶製した。Fig. 1 は Ni-Al 系平衡状態図の一部であり試料の組成を黒丸で示してある。これらの組成のボタン鋳塊を高周波炉にて再溶解し、遠心鋳造法により直径 5 mm 長さ 60 mm の円柱状鋳塊とした。得られた鋳塊に対し 1573 K で 7.2 ks 保持後、焼割れを防ぐため 363 K の油中へ焼入れし、続いて 1173 K で焼戻しを施した。熱処理した試料について光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察、X 線回折試験による相同定、ならびに硬度測定を行なった。また熱調質処理により最も組織が微細化し

* 長岡技術科学大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka)

Fig. 1 Phase diagram of the Ni-Al binary system.

た Ni-34 mol%Al 合金については、直径 5 mm 長さ 10 mm の円柱状の試料を用いてインストロン型試験機により圧縮試験し機械的性質を評価した。圧縮試験はアルゴンガス雰囲気のもと室温から最高 1123 K に至る種々の温度で初期歪速度 $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ にて行なった。また歪速度変換法により歪速度感受性指数 (m 値) も 1023~1123 K の温度範囲で測定した。

III. 実験結果および考察

1. 熱調質材の組織と硬さの組成依存性

1573 K で 7.2 ks 保持した試料を油中に焼入れた後、1073 K で 36 ks 焼戻したものの組織を Fig. 2 に示す。30 mol%Al 合金においては 1573 K での平衡相である塊状の γ' 相が粒界に認められ、また粒内には多量の γ' 相 (白色部分) が析出している。この合金の粒内組織が比較的に粗い理由として以下のことが考えられる。この組成では Fig. 1 からわかるように、 γ' 相の体積率は例えば 1073 K で約 85 vol% にもなり、析出に対する駆動力が非常に高いことが予測できる。したがって加熱した油中への焼入れという相対的に冷却速度が小さい条件では析出の抑制が不十分となり、焼入れ時において粗大な γ' 相が多量に析出することになる。またその後の焼戻しによる γ' 相の成長の寄与も挙げることができる。

一方、32, 34 および 36 mol%Al 合金では塊状の γ' 相がほとんど観察されず、 γ' と β 相からなる均一で微細な 2 相混合組織となっている。焼入れ組織としてほぼ M 単相が得られたのは、30 mol%Al 合金より Al 濃度が高い分だけ γ' 相析出の駆動力が小さいためである。M 相では双晶界面など多くの結晶欠陥が存在するので、焼戻し時にこれらの欠陥が析出サイトとして作用したことにより微細かつ均一に γ' 相が析出したと考えられる。38 mol%Al 合金では僅かに粒界上のフィルム状 γ' 相が観察されるものの、40 mol%Al 合金と同様粒内は β 単相であった。38 mol%Al での M_s 温度が約 280 K であることから⁽³⁾、363 K に加

Fig. 2 Microstructures of Ni-Al binary alloys with various Al contents tempered for 36 ks at 1073 K. (a) 30%Al, (b) 32%Al, (c) 34%Al, (d) 36%Al, (e) 38%Al, (f) 40%Al.

熱した油中への焼入れでは M 変態しなかったことが推察できる。

特徴的なことは 34 mol%Al 合金において極めて微細な構造を形成していることである。Fig. 3 は SEM 観察結果であり、試料全体にわたってラメラ構造を呈しているのが観察できる。この微細構造は約 0.2 μm のほぼ同じ幅を有する β と γ' 相が互に積層した構造であることから、1073 K で γ' と β 相の体積率がほぼ等しいことに起因してこの異常な微細組織が生成されたものと推察できる。また同一の旧 β 粒内においてラメラが多数のコロニーを形成しており、これらのコロニー領域はマルテンサイトのバリエーションに関係していると思われる。

Russell と Edington⁽¹⁾ は Ni-36 mol% 合金について、また Moskovic⁽²⁾ は Ni-30.3 mol%Al-6.6 mol%Cr 合金について β 相の過飽和固溶体(マルテンサイト相でないことに注意)を 2 相が平衡する温度で直接時効する方法により 2 相合金の微細組織を得ている。この方法では β マトリックス中に長さ約 20 μm 、太さ約 1 μm の棒状 γ' 相が析出した形態を有しており、本研究の熱調質法に比べてかなり粗い組織となっている。一方 Inoue ら⁽³⁾ は Ni-20 mol%Al-30 mol%Fe 合金についてメルトスピニング法により 3 mm $\times$ 100 μm のリボン状試料を作成し、約 0.2 μm の粒径からなる等軸組織を得ている。Fig. 3 に示す Ni-34 mol%Al のラメラ組織の各幅が約 0.2 μm であることから、熱調質法はメルトスピニング法に匹敵する微細化法であると言える。

Fig. 4 にこれら焼戻し組織からなる試料の硬さと組成との関係を示す。34 mol%Al において硬さが尖塔的なピークを示しており、組織が最も微細となる組成で強度が最大を示すことが明らかである。そこで異常な微細組織を有する 34 mol%Al 合金に注目して、以下にこの合金の機械的特性を検討する。

Fig. 3 SEM micrograph of 34 mol%Al alloy tempered for 36 ks at 1073 K.

2. 圧縮特性

熱調質した 34 mol%Al 合金について圧縮試験により得

られた公称応力-公称歪曲線を Fig. 5 に示す。300 K $\sim$ 673 K の比較的低い温度範囲でさえも降伏後ある程度の塑性変形を経て破壊した。圧壊応力は 673 K まではほとんど温度に依存せず約 2100 MPa であった。原子拡散が作用する 0.5 T_m (T_m : 融点) より幾分高い 973 K 以上の高温域では、降伏後はほぼ一定の応力下で変形する定常変形状態となる。降伏後強度が極大を示す 873 K での変形はこれら両変形機構の遷移段階に相当すると考えられる。

($\beta+\gamma'$) 2 相合金について 0.2% 流動応力の温度依存性

Fig. 4 Relation between Al content and Vickers hardness for quenched and tempered Ni-Al alloys shown in Fig. 1.

Fig. 5 Compressive stress-strain curves of the 34 mol%Al alloy at various test temperatures.

を示したのが Fig. 6 である. 同図には構成相である β ⁽⁷⁾ および γ' 相⁽⁸⁾ のデータも比較のため示した. 2 相合金の 0.2% 流動応力は温度の上昇に伴い室温での値である約 1300 MPa から次第に減ずるが, 873 K を越えると急激に減少する. 室温から 873 K にかけて 2 相合金の強度が各構成相の値を用いた単純な複合則より遥かに高い値となることは, 非整合な β/γ' 界面の存在, 構成相の変形機構の相違など変形を抑制する因子の寄与が支配的であることを示している. しかし原子の拡散が容易となる高温(例えば 1073 K)では, 2 相合金の強度は各構成相のそれと同程度もしくはより低い値となり, β/γ' 界面が存在することによってむしろ変形を促進する機構が作用していると思われる.

圧壊塑性歪の温度依存性を示したのが Fig. 7 である. 室温では約 10% の塑性歪を有し, 温度の上昇につれて増大する傾向がある. 673 K を越えると圧壊歪は著しく増加して約 30% にも達し, 更に高温では割れがほとんど観察されなかった. 構成相の一つである β 相の延性-脆性遷移温度は通常が多結晶状態でおよそ 673~873 K 付近にある⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾. しかし, 押出し再結晶法で微細結晶粒組織(粒径 < 10 μm) とすると 673 K で 35% 以上伸びることが Schulson らにより報告されており⁽¹²⁾, この場合遷移温度は 673 K より十分低く室温に近い温度であると推測できる. このように結晶粒の微細化は遷移温度の低下に有効であり, 本 2 相合金において室温で約 10% もの圧壊歪が得られたことは同様な効果が作用したことを示している.

Russell と Edington⁽¹⁾ は微細化した 2 相合金の圧壊歪が 8% に達し, また衝撃試験での吸収エネルギーが単相のもの

Fig. 7 The temperature dependence of the fracture strain for the 34 mol% Al alloy.

のに比べて著しく大きいことを示した. 更に延性の改善はクラックの発生および伝播がマトリックスに析出した γ' 相によって妨げられることに起因すると考察し, 併せて 2 相合金の延性は組織の微細化と共にクラック伝播に対する γ'/β 界面の役割も重要であることを指摘している. 一方, Inoue ら⁽³⁾ はメルトスピニング法により製造した Ni-20 mol% Al-30 mol% Fe の 2 相合金が約 16.4% もの伸びを生ずることを報告している. この場合には, 延性改善の原因として上述の効果に加えて第 3 元素である Fe の添加の寄与も挙げなければならない.

3. 歪速度感受性指数 (m 値) と変形組織

本合金はほぼ等体積の β と γ' 相からなる微細な 2 相合金であること, 高温では一定応力で変形が進行し, かつ変形割れが試験範囲では観察されないことなどから超塑性的な変形が発現している可能性がある. そこで 1023, 1073 および 1123 K において歪速度変換試験を行なった. Fig. 8 は歪速度変換試験の結果を基に, 代表的な 2 種類の真歪速度での真応力-真歪曲線を示したものである. いずれの温度においても歪が増大するにつれて強度は減少する傾向を示した. 同様な挙動は超塑性を示す Al-Zn 系合金においても報告されている⁽¹³⁾. Fig. 9 は変形前と変形後の組織を比較したものであり, ラメラ組織が変形中に寸断され, 等軸粒に変化していることが明らかである. 本合金での歪増大に伴う軟化現象はこのような変形中のマイクロ組織の変化に起因していると推測できる. 変形中いったん等軸粒化すると応力方向に変形せずその形態は維持されることから, 超塑性現象に対する組織学的必要条件を明らかに満たしている.

Backofen はネッキング発生を抑制する要因として変形

Fig. 6 The temperature dependence of the flow stress for 34 mol% Al alloy. Together shown are the data for NiAl and Ni₃Al single phases.

Fig. 8 True stress-true strain curves of the 34 mol%Al alloy at various temperatures and strain rates.

応力に対する歪速度感受性指数 m 値を導入し、超塑性変形に対する目安としている (m 値が 0.3 以上であると超塑性現象が発現している可能性が高い)⁽¹⁴⁾。この場合変形応力 (σ) と歪速度 ($\dot{\epsilon}$) との関係は次式で与えられる。ただし A は比例定数である。

$$\sigma = A \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

Fig. 10 は真応力と真歪速度との関係を両対数で表したものである。試験温度および変形量によらず直線でプロットを近似できることから、式 (1) はほぼ成立していると判断できる。直線の傾きより m 値を求め温度との関係を示したのが Fig. 11 である。温度の上昇と共に、また変形量が増すに伴い m 値は増加する傾向がある。本合金でも m

Fig. 10 True stress-true strain rate relation of the 34 mol%Al alloy.

Fig. 11 Changes of the strain rate sensitivity exponent, m , as a function of temperature for the 34 mol%Al alloy.

Fig. 9 Microstructures of the cross section of the 34 mol%Al alloy before and after testing.

Fig. 12 Logarithmic plots of the true stress vs reciprocal temperature for the 34 mol%Al alloy.

値が最高約0.42であり、超塑性の目安となる0.3を大きく越えたことは超塑性変形の発現を示唆している。

4. 活性化エネルギー

本合金の超塑性変形におよぼす温度の影響を明らかにするため、一般に高温変形に関する状態方程式として用いられる式に基づいて解析を試みる⁽¹⁵⁾。

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで n は m^{-1} に等しく、 B は比例定数、 Q はみかけの活性化エネルギー、 R はガス定数である。歪速度を一定とした時の流動応力のアレニウスプロットを Fig. 12 に示す。ほぼ直線関係が成立している。これら直線の勾配からみかけの活性化エネルギーを求めると、歪量が10%の場合に約 308 kJ/mol、30%の歪量で約 280 kJ/mol が得られた。本合金の構成相の一つである γ' 相の高温変形に対する活性化エネルギーとしてこれまで 315 ± 30 kJ/mol⁽¹⁶⁾、 326 ± 9 kJ/mol⁽¹⁷⁾ が、また自己拡散に対するそれとして 303 kJ/mol⁽¹⁸⁾ が報告されている。一方、 β 相の高温変形に関して約 310 kJ/mol⁽¹⁹⁾、約 326 kJ/mol (44 mol%Al)⁽²⁰⁾ が、また自己拡散のそれとして 310 kJ/mol (50 mol%Al)⁽²¹⁾ が知られている。本合金でこれらに近い値が得られたことは主に格子拡散が関与する機構が働いて超塑性変形が生じたことを示唆している⁽²²⁾。ところで、超塑性変形が粒界すべりによって発現する場合には、その活性化エネルギーは β と γ' の 2 相界面での拡散に対するそれに対応することになり、先に列挙した格子拡散に対する値よりかなり低くなることが予測できる。本合金において歪量が増すほど活性化エネルギー値が減少したことは結晶粒が等軸化するにつれて粒界すべりの寄与も次第に増大することを示している可能性がある。しかし、現在のところ β/γ' 2 相界面での拡散に関して有用なデータはほとんど知られていないので詳細な検討は今後の課題である。

IV. 結 言

熱調質処理を施した (NiAl+Ni₃Al) 2 相合金の組織および機械的性質について調べた結果、以下の知見を得た。

(1) NiAl マルテンサイト相を高温で焼戻すことによって NiAl と Ni₃Al からなる微細 2 相混合組織が得られた。特に 34 mol%Al の合金において微細化が顕著であり、約 0.4 μ m 周期のラメラ構造が認められた。

(2) 34 mol%Al の微細 2 相合金は室温でおよそ 1300 MPa もの降伏強度および約 10% の圧壊歪を有する。

(3) 歪速度感受性指数 (m 値) は 1073 K で約 0.42 であった。また変形中にラメラ組織から等軸粒組織へ遷移するのが観察された。これらのことは超塑性変形の発現を示唆している。

(4) 超塑性変形に対するみかけの活性化エネルギーは歪 30% で約 280 kJ/mol であった。これは格子拡散におけるそれより幾分低い値である。

文 献

- (1) K. C. Russell and J. W. Edington: Metal Sci. J., **6**(1972), 20.
- (2) R. Moskovic: J. Mater. Sci., **13**(1978), 1901.
- (3) A. Inoue, T. Masumoto and H. Tomioka: J. Mater. Sci., **19**(1984), 3097.
- (4) K. Enami and S. Nenno: Metall. Trans., **2**(1971), 1487.
- (5) 落合鍾一, 野口 修, 上野 学: 日本金属学会誌, **51**(1987), 686.
- (6) 落合鍾一, 上野 学: 日本金属学会誌, **52**(1988), 157.
- (7) R. T. Pascoe and C. W. A. Newey: Metal Science J., **12**(1968), 138.
- (8) 大矢義博, 三島良直, 山田圭介, 鈴木朝夫: 鉄と鋼, **70**(1984), 1870.
- (9) E. M. Grala: *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds*, John Wiley, New York and London, (1960), 1.
- (10) A. Ball and R. E. Smallman: Acta Metall., **14**(1966), 1349.
- (11) A. G. Rozner and R. J. W. Wasilewski: J. Inst. Metals, **94**(1966), 169.
- (12) E. M. Schulson and D. R. Barker: Scripta Met., **17**(1983), 519.
- (13) 上野恵尉, 宮川松男, 篠原宗憲, 諸星昭夫: 塑性と加工, **16**(1975), 914.
- (14) W. A. Backofen, I. R. Turner and D. H. Avery: Trans. ASM, **57**(1964), 980.
- (15) たとえば, 岡出元宏, 時実正治, O. D. Sherby: 鉄と鋼, **67**(1981), 2710.
- (16) J. R. Nicholls and R. D. Rawlings: J. Mater. Sci., **12**(1977), 2456.
- (17) P. A. Flinn: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 145.
- (18) G. F. Hancock: Phys. Status Solidi., **A7**(1971), 535.
- (19) J. D. Whittenberger: J. Mater. Sci., **22**(1987), 394.
- (20) R. R. Vandervoort, A. K. Mukherjee and J. E. Dorn: Trans. ASM, **59**(1966), 930.
- (21) G. F. Hancock and B. R. McDonnell: Phys. Status Solidi (a), **4**(1971), 143.
- (22) 押田良機: 塑性と加工, **27**(1986), 357.