NiAl+Ni 混合粉圧粉体の無加圧焼結による Ni₃Al 金属間化合物および Ni+Ni₃Al 2 相合金の完全緻密体の作製

徳田 健二[†] 林 宏爾

東京大学生産技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 7 (1993), pp. 821-826

Fabrication of Fully Densified Ni₃Al Intermetallic Compound and Ni+Ni₃Al Two Phases Alloy by Pressureless Sintering of NiAl+Ni Mixed Powder Compacts

Kenji Tokuda and Koji Hayashi

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo

The pressureless sintering densification characteristic of NiAl+Ni mixed powder, the composition of which was mainly in Ni₃Al intermetallic compound and Ni+Ni₃Al two phase alloy, was investigated. It was found that completely densified compacts of Ni₃Al intermetallic compound and Ni+Ni₃Al alloy with a large amount of Ni₃Al could be obtained by controlling the powder particle size and the sintering condition, though the densification of Ni-rich (82~100 at%Ni) sintered compacts was incomplete. These results were thought to be explained by the authors' theory of "Equilibrium gas pressure", i.e., "The densification in the final stage of solid phase sintering is affected by whether the equilibrium pressure of the gas (CO in this case) generated by the reduction of oxide is higher or lower than the surface stress (the driving force of the shrinkage) of the closed pores", which have been reported in the previous papers. The bending strength and hardness of the completely densified Ni₃Al intermetallic compound were 1.3 GPa and 330 H_V, respectively, and those of Ni+Ni₃Al alloy were 2.9 GPa and 310 H_V, respectively.

(Received March 17, 1993)

Keywords: *intermetallic compound, nickel aluminide, superalloy, sintering, power metallurgy, pressureless sintering, bending strength, mechanical properties, gas pressure*

I. 緒 言

金属間化合物は Ni 基超合金に代わる次世代の耐熱材料の一つとして現在注目されているが、中でも、Ni 基超合金の析出強化相(γ')の基本化合物であり、「強さの逆温度依存性」を有する Ni₃Al⁽¹⁾は、少量の B 添加により常温延性が大幅に改善される⁽²⁾ことが明らかにされて以来、活発な研究が行われてきている。Ni₃Al のバルク材の作製法としては溶解法⁽³⁾が通常用いられるが、Ni₃Al は難塑性加工性であるために粉末冶金法も検討されている。その場合は一般に熱間押し出し⁽⁴⁾⁽⁵⁾や HIP 法⁽⁶⁾などの加圧焼結法を用いて完全緻密体が得られている。また、Ni 基超合金そのものの特性改良の一方法として、合金成分量の増加が行われている⁽⁷⁾が、この場合もやはり難塑性加工性となるので、同様に加圧焼結法によって完全緻密体が得られている⁽⁷⁾。しかし、無加圧焼結法によってこれらの完全緻密体が得られるならば、製造工程の大幅な簡略化や複雑形状部品の作製などが可能になる。

ところで、著者らはこれまで Cu, Cu 合金, Fe などの射出成形用金属微粉について無加圧固相焼結法による完全緻密化に関する研究を行ってきた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁴⁾。その結果、完全緻密化のためには、従来の緻密化理論または緻密化停滞理論⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾の他に、著者らが提唱した「平衡ガス圧説」、すなわち「完全緻密化には酸化物の還元反応によって生じる H₂O または CO ガスの孤立空隙内での平衡圧を、孤立空隙の表面応力(収縮の駆動力)よりも小さくする」ことも一般に考慮すべきであることを示してきた。これは、粉末中の酸化物または不純物炭素が焼結の昇温途中では一般に十分には還元・除去されず、このため、焼結雰囲気にもよるが、空隙孤立化後も焼結体内に H₂O や CO ガスが生じ、その平衡圧が成分系によっては表面応力よりも高い場合があることによる。例えば、少量の炭素と酸素を含有するカーボニル Fe 粉は、無加圧焼結による限り緻密化は不完全であるが、FeO の C 還元反応における生成 CO ガスの孤立空隙内の平衡圧(P_{CO})は、炭素と酸素または酸化物などの活量がすべて 1 の場合、1623 K において 1.2×10^2 MPa と見積もられ、これは空隙の表面応力の 1~2 MPa より大きい。そして、同カーボニル Fe 粉は、 P_{CO} を低減させる効果のある Al(Al₂O₃ の C 還元反応における P_{CO} は 5.9×10^{-6}

[†] 東京大学大学院生

MPa), V (1.7×10^{-3} MPa), Ti (1.1×10^{-3} MPa) などの添加により完全緻密化させることができる⁽¹²⁾ことが分かっている。

NiO については P_{CO} はやはり表面応力より高い (2.8×10^4 MPa) ことから、平衡ガス圧説の点からは、カーボニル Ni 粉の緻密化は不完全となるが、Al を多量に含む Ni-Al 系については、完全緻密化する可能性が高いと予想される。そこで、本研究では、原料として NiAl+Ni 混合粉を用い、焼結後の相域が Ni_3Al 金属間化合物および Ni 基超合金の基本組織である Ni+ Ni_3Al となるような組成の圧粉体を作り、その無加圧固相焼結による緻密化特性を調べ、それらの完全緻密体を得るための条件を検討し、併せてその曲げ強さと硬さを調べた。

II. 試料調製および実験方法

原料粉末としては NiAl 粉 (共立産業精製、粒度は -325 ムッシュであり平均粒度は $14 \mu m$ 、添付分析値は、68.1 mass%Ni, 31.1 mass%Al, 0.65 mass%O. 炭素量分析値は 0.56 mass%) と Ni 粉 (INCO 社製、平均粒度は $5 \mu m$ 、酸素量と炭素量の分析値はそれぞれ 0.14 と 0.068 mass%) を用いた。粉末の配合組成については、(1) Ni_3Al は非化学量論的化合物であり、 Ni_3Al 単相域の組成範囲は、平衡状態図⁽¹⁸⁾によると、焼結温度の例えば 1623 K においては 73.5~74.5 at%Ni であり、冷却時の中温例えば 973 K では 73.0~75.0 at%Ni であること、(2) Ni 基超合金の基本構成相である Ni+ Ni_3Al となる組成範囲は、焼結温度 (1623 K) では 74.5~81 at%Ni、冷却時の中温 (973 K) では 76~89 at%Ni (したがって、焼結温度の 1623 K で Ni 固溶体 1 相で、冷却後 Ni+ Ni_3Al 2 相となりうる組成範囲は 81~89 at%Ni) であることを考慮し、主として 70~90 at%Ni の組成について調べたが、参考試料としてそれ以下およびそれ以上の Ni 組成についても調べるために、Al-(50~100)at%Ni の組成の配合粉を作った。

これらの配合粉は一般にめう乳鉢を用いて混合 (1.8 ks) したが、NiAl 粉末を微細化する目的でボールミル (粉量約 30 g, ミル時間は 18 ks, ステンレス鋼製ポットと超硬合金製ボールを使用。これらの摩耗粉混入量は全体で 0.06%) による混合も行った。混合粉には潤滑剤や結合剤を添加せず金型を用いて相対密度 (D_g) が約 60% の圧粉体 ($\phi 19$ mm $\times$ H6 mm, 約 6 g) を作った。焼結は真空中 ($\sim 10^{-3}$ Pa), 無加圧で行い、昇温速度は 0.17 Ks $^{-1}$ とした。焼結温度 (T_s) は固相焼結となる 1473~1673 K, 焼結時間は一般に 3.6 ks とし、必要に応じて 14.4, 28.8 ks とした。冷却速度は T_s から 973 K の範囲では平均 1.3 Ks $^{-1}$ とした。この他、母相の粒成長を抑制するため Al_2O_3 粉 ($0.06 \mu m$) を約 2 vol% 添加した 95, 100 at%Ni 焼結体を 1623 K $\times$ (3.6~14.4 ks) の条件で作製した。

得られた各焼結体について、アルキメデス法による相対密度測定 (理論密度としては、NiAl と Ni の密度を用いて混合則により計算した値を用いた)、X 線回折による構成相の同定、光学顕微鏡観察 (食刻液は、HCl+CrO $_3$ または CH $_3$ COOH+HNO $_3$ 水溶液⁽¹⁹⁾) を使用) による空隙量および構成相の確認、酸素・炭素量分析、曲げ強さ (試片寸法は $4 \times 8 \times 24$ mm, スパンは 20 mm) およびビッカース硬さの測定などを行った。この他、Ni 焼結体に Mo, W および NiAl 板を加熱接合して Mo, W, Al

を拡散浸入⁽¹⁴⁾させ、Ni 焼結体中の空隙組織の変化を調べた。また、一部の焼結体については、HIP 処理 (30 MPaAr, 1623 K-3.6 ks) を施し、曲げ強さおよび硬さを調べた。

III. 実験結果および考察

Fig. 1 に焼結時間 (t_s) を 3.6 ks とし、焼結温度 (T_s) を 1473~1673 K として固相焼結した Al-(50~100)at%Ni 焼結体の相対密度 (D_s) に及ぼす Ni 量の影響を示す。なお、70~86 at%Ni については、 $T_s=1673$ K とすると溶解する⁽¹⁸⁾ため、同温度では調べていない。図の下部に 1623 K での平衡相域⁽¹⁸⁾を示す。 D_s は T_s が 1623 K においても、70 at%Ni での 98% が最高であり、いずれの組成においてもこれらの条件下では完全には緻密化しなかった。とくに 62 at%Ni 以下の組成では D_s は約 80% 以下となり小さかった。

上記の 1523 K と 1623 K 焼結体の X 線回折結果によると、いずれの T_s についても Ni_3Al 単相となるべき 74 at%Ni の配合組成ではほぼ同じ強さの NiAl の小さいピークが生じ完全な Ni_3Al 単相は得られなかったが、他の組成では状態図で示される種類の相が生じた。74 at%Ni については念のため、1623 K で t_s を 28.8 ks としてもやはり、ほぼ同じ強さの NiAl のピークが残留した。そこで、この組成で NiAl が残留したのは、非平衡状態にあるからではなく、後述するように、不純物の酸素または炭素の影響あるいは添付分析 Ni% が真の値から低 Ni 側へずれているためではないかと思われた。

上記の主な焼結体の光顕組織例を Fig. 2 に示す。組織中にはいずれの組成でも D_s に対応した量の空隙が残留し、かつ X 線回折結果に対応した相が生じていることを確認した。なお、82 at%Ni の組織は、焼結温度においては Al を固溶した Ni 1 相であるが、冷却過程において Ni_3Al が微細に析出したものと見なせた⁽¹⁸⁾。

Fig. 3 に、各組成での液相出現温度 (T_1)⁽¹⁸⁾ に対する $T_s=1623$ K の比と D_s との関係を示す (データ点の添付数字は

Fig. 1 Relative density (D_s) of NiAl+Ni compacts pressureless-vacuum-sintered at various temperatures (T_s) for 3.6 ks as a function of Ni content. " D_g " and " t_s " in the figure denote relative green density and sintering time, respectively. Equilibrium phase regions at 1623 K (Ref. 18) are shown in the figure.

Fig. 2 Examples of optical micrographs of NiAl+Ni compacts sintered at 1623 K for 3.6 ks as a function of Ni content. Pores retained in all sintered compacts. The phases in the sintered compacts are shown in the parentheses. ($\times 600 \times 0.95$)

Fig. 3 Relation between D_s and the ratio of T_s/T_l , where T_s is the sintering temperature of 1623 K and T_l is the liquid appearing temperature at each Ni content shown by numerals.

Ni at%). これより、まず、いずれの組成でも T_s は T_l 以下であること、また Al-Ni 2 元系状態図⁽¹⁸⁾によると NiAl+Ni 混合粉の昇温過程で液相は生じないことが分かる。さて、本図によると Ni 量が 62 at% 以下で D_s が著しく小さかったのは、一見すると同比が低く拡散係数が小さいことによると思われるが、1573 K における相互拡散係数 (D)⁽²⁰⁾ は、NiAl で $3.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、 Ni_3Al の 6.4×10^{-13} と Ni の $9.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ のいずれよりも大きい。そこで、この傾向が他の温度でも成り立つとすると、NiAl 近傍の組成で D_s が小さかったことは、 D の点からは説明できず、NiAl 粉が Ni 粉に比べ粗粉 (Ni 粉が 5 μm であるのに対し、NiAl 粉は 14 μm) であること、または NiAl 粉粒子表面の高融点酸化物 (おそらく Al_2O_3 。融点は 2324 K) の存在することにより焼結緻密化が阻害⁽¹³⁾されたことによるのではないかとと思われる。一方、同比がいずれも 0.93 以上である 66 at%Ni 以上の組成においても D_s は 100% とならなかったが、Fig. 1 において同一 Ni 組成における D_s の T_s 依存性を見ると、82 at% 以上の高 Ni 組成においては D_s は停滞傾向にあるのに対し、66~78 at%Ni の低 Ni 組成においては、 D_s に停滞の傾向が見られない。 D については既述の通りであるので、少なくとも低 Ni 組成での結果は、やはり混合

粉中の NiAl 粗粉の割合の増加によると考えられた。したがって低 Ni 組成については、粉末粒度を細かくし、 t_s を長くすることによりさらに緻密化が促進されることが考えられた。

そこで、低 Ni 組成の 70~78 at%Ni 試料、とくに Ni_3Al 単相を得るために上記の 74 at%Ni よりもやや高 Ni 組成では 74.5, 75.0, 75.5, 76.0 at%Ni と Ni 増分量を小とした試料、および参考用としての 82~100 at%Ni 試料について、18 ks ボールミルによって主として NiAl を粉砕した混合粉 (混合粉中の NiAl 粉の粒度は約 8 μm 、NiAl+Ni 混合粉の平均粒度は約 6 μm) を用い、 t_s を 14.4 ks ($T_s=1623 \text{ K}$) とした場合、および 90~100 at%Ni については、より高温・長時間の 1673 K-28.8 ks とした場合の D_s を Fig. 4 に示す。図には、Fig. 1 における 1623 K-3.6 ks の結果を破線で示す。90~100 at%Ni の高 Ni 側では 1623 K-14.4 ks および 1673 K-28.8 ks の焼結によっても D_s は 95~98% 程度であり、やはり完全には緻密化しなかったが、70~78 at%Ni では、1623 K-14.4 ks の焼結によって D_s は 100% となり完全に緻密化した。この結果は Fig. 5 に焼結体の組織例を示すように、組織的にも確かめられた。なお、78 at%Ni の組織は、粗い Ni_3Al 粒子 (焼結中に生成) と Ni_3Al 析出粒子を含む Ni 相とから成る。ここで、78 at%Ni 以下の組織中に黒く見える 1~3 μm 程度の粒子は酸化物と見なせた (後掲の Fig. 6 の酸素量を参照)。一方、 Ni_3Al 単相は 75.5 at%Ni で得られた。したがって、状態図⁽¹⁸⁾によれば 74 at%Ni において Ni_3Al 単相が得られるはずであるにもかか

Fig. 4 Effect of milling and sintering time on D_s . " t_m " in the figure denotes milling time. The kinds of phases formed in the sintered compacts, which are different from those at the sintering temperature (Fig. 1), are shown in the figure.

Fig. 5 Examples of optical micrographs of NiAl+Ni compacts sintered at 1623 K for 14.4 ks. The t_m was 18 ks. Sintered compacts with 70~78 at%Ni were completely densified. Small black spots are oxide particles. The kinds of phases in the sintered compacts are shown in parentheses. ($\times 600 \times 0.95$)

わらず実際には得られなかったのは、既述のように不純物の影響か NiAl 粉末の添付分析値に誤差があることによるものと考えられた。なお、70 at%Ni の組織は、Fig. 2 におけるものと比べて粗粒となっている。このことは焼結時の粒成長が著しかったことを示すが、これは乳鉢混合粉に比べボールミル混合粉の方が微粒であるため、粒成長の駆動力(界面エネルギー)が大であるためと考えられた。その他、同一配合組成のものについては、これらの条件において出現相の種類は同じであったが、それらを Fig. 4 と 5 の下部に示した。

ここで、上記のように高 Ni 組成では、焼結条件を種々変化させても完全緻密化が困難であったのに対し、低 Ni すなわち高 Al 組成では完全緻密化が可能であったことは、ほぼ予想通りの結果と言えるが、以下若干考察する。固相焼結の後期段階における緻密化停滞の要因としては、一般に「結晶粒成長による空隙と結晶粒界(空隙から放出される原子空孔の消滅場所)との分離」⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾によると考えられている。確かに、Fig. 2 と 5 からも分かるように、Ni 量が減少(Al 量が増加)するに伴い結晶粒度は小さくなり、 D_s の結果はこの説から説明できるかに見える。しかし、空隙は結晶粒界やその近傍にも粒内と同様多数存在している(Ni 相は変態しない⁽¹⁸⁾ことから、焼結時の粒度と冷却後の粒度または粒界位置はほぼ等しい)。また Cu 粉の場合⁽¹¹⁾と同様に、95, 100 at%Ni の混合粉に Al_2O_3 粉を約 2 vol% 添加し 1623 K で 14.4 ks 焼結したところ、結晶粒成長はほぼ完全に抑制されたが、 D_s は約 98% でやはり停滞した。そこで、本系における緻密化現象は必ずしも上記の分離説のみでは説明しきれないと考えられた。

そこで、筆者らが、提唱している平衡ガス圧説⁽⁸⁾⁻⁽¹⁴⁾の観点から検討してみた。まず、実際に焼結体内に CO ガスが残存する可能性の有無を知るために酸素と炭素の量を分析した。その結果を Fig. 6 に示す。100%Ni 以外の組成においてはかなりの量の酸素、炭素が残留している。ここで、Al 量の増加に伴う酸素量の増加は、Ni 粉に比べて酸素量の多い NiAl 粉の増加に起因すると考えられた。また、18 ks ボールミルした粉末の焼結体の酸素量は、図示しなかったが、上記の乳鉢混合粉の焼結体に比べて増加し、70, 75.5, 78 at%Ni においてそれぞれ 0.29, 0.26, 0.21 mass% となった。Ni-Al-O 系において生じる

Fig. 6 Oxygen and carbon contents of sintered compacts.

酸化物は同三元系状態図が見あたらない⁽²¹⁾ため確かなことは分からないが、生成酸化物は高 Ni 組成については NiO であると仮定し、孤立空隙内での CO 平衡圧を $\Delta G^\circ = -RT \ln (P_{CO} \cdot a_{metal}/a_C \cdot a_O)$ (ΔG° は酸化物の炭素による還元反応の標準自由エネルギー変化, R , T , a はそれぞれ気体定数, 反応温度, 活量, a_O は oxide または oxygen の活量)⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾⁽²²⁾の式から見積もると、 T すなわち $T_s = 1623$ K において、 $P_{CO}/a_C \cdot a_O$ は 2.8×10^4 MPa となる。 a_C および a_O がラウール則に従うとすると、Ni-C 系と Ni-O 系の状態図⁽¹⁸⁾からそれぞれ $a_C = 7.8 \times 10^{-2}$, $a_O = 1.4 \times 10^{-1}$ と推定され、 P_{CO} は 3.1×10^2 MPa 程度となる。しかし、0.04 mass% の C と 0.002 mass% の O が反応して生じる CO ガスが 4 vol% ($D_s = 96\%$ の焼結体)の孤立空隙内にすべて閉じ込められたとしても、3.4 MPa としかならないので、 P_{CO} は高々この 3.4 MPa となる。一方、焼結時の構成相が NiAl+Ni₃Al, Ni₃Al または Ni+Ni₃Al となる Al 量の多い組成における酸化物は、高 Ni 組成と異なり、Fe-Al-O 系⁽²¹⁾と同じ Al_2O_3 であると仮定すると、 P_{CO}/a_C は 5.9×10^{-6} MPa となる。Al-C 系の状態図が見あたらない⁽¹⁸⁾ため a_C は推定できないが、 P_{CO} は 5.9×10^{-6} MPa 以下となることは明らかである。

一方、空隙収縮の駆動力である表面応力($\sigma = 2\gamma/r$, γ : 表面張力, r : 空隙半径)については、Ni₃Al の γ は明らかでない

が, Ni₃Al の γ が Ni の 1.78 Nm^{-1} (1727 K) と, Al の 0.914 Nm^{-1} (933 K) (23) の中間値を取るとし, 空隙半径を Fig. 5 などから判断し約 $3 \mu\text{m}$ とすると, σ は $0.5 \sim 1.2 \text{ MPa}$ 程度と見積もられる. この値は上記の NiO および Al₂O₃ の還元反応における P_{CO} の中間の値となっている. この他, カーボニル Fe 焼結体の場合 (14) と同様に, 不完全緻密 Ni 焼結体中へ P_{CO} を小さくする効果を有しない Mo, W などの元素 (22) を拡散浸入させても空隙は消滅しないが, P_{CO} を低減させる効果のある Al (22) を拡散浸入させると空隙が消滅することを確認した. したがって, NiO が生じると考えられる高 Ni 組成においては, σ よりも空隙内の P_{CO} が大きくなったために空隙の収縮または焼結体の緻密化は不完全となり, 一方, Al₂O₃ が生じる高 Al 組成においては, 逆に σ よりも P_{CO} が小さくなったために空隙の収縮が可能となり, 完全緻密化が可能になったと考えられた.

Fig. 7 に無加圧焼結により得られた焼結体およびその HIP 処理体について曲げ強さを示し, Fig. 8 には, 曲げ試験後の試片の外観を示す. ここで, たわみ量が大きかった高 Ni 試片の曲げ強さも, 便宜的に, 最大荷重を曲げ強さ算出式に代入して求めた. なお, HIP 処理によって不完全緻密体の空隙はもとより消失していることを組織観察により確かめたが, この他いずれの焼結体でも一般にやや粗粒化していることが分かった. 曲げ強さは (1) NiAl+Ni₃Al, Ni₃Al, Ni-Al 固溶体および Ni 焼結体では, HIP 処理の有無にかかわらず, それぞれ 1.1, 1.3, 1.4, 0.8 GPa となり, (2) Ni+Ni₃Al 焼結体では HIP 前, 後で

Fig. 7 Bending strength of both pressureless-sintered compacts (1623 K-14.4 ks) and HIPed-compacts (under Ar of 30 MPa at 1623 K for 3.6 ks).

Fig. 8 Appearances of specimens after bending test. Specimens consisting of both NiAl+Ni₃Al phases and Ni₃Al phase showed brittle fracture.

Fig. 9 Vickers hardness of both NiAl+Ni pressureless-sintered compacts and HIPed-compacts. Sintered compacts with $t_s = 14.4 \text{ ks}$ were HIPed.

値が異なり, 高 Ni₃Al 側でそれぞれ 2.9 と 2.4 GPa, 低 Ni₃Al 側でそれぞれ 2.4 と 2.7 GPa となった. たわみ量は 78 at% Ni 以上では 5 mm (曲げ試験用治具の形状から, これ以上のたわみ量は不可) 以上であった. ここで, HIP 処理の影響であるが, (1) の結果は低 Ni 側では, 無加圧焼結体でも空隙が無いと思われる, 高 Ni 側では, Ni 相は大きな延性があるため空隙の応力集中の影響が小さいことによる. (2) については, 低 Ni 側については Ni₃Al 粗粒化が, 高 Ni 側では空隙の消滅が主因であろう. Ni₃Al の溶製材については曲げ強さの結果は見当たらないが, 引張り強さは 0.5 GPa (24) である. 硬質材料では曲げ強さは引張り強さの約 2 倍になる (25) ことから, 本焼結体は, 溶製材にほぼ匹敵する強さを有するものと思われた.

Fig. 9 には 1623 K-3.6 ks, 14.4 ks ($t_m = 18 \text{ ks}$) 焼結体および後者の HIP 処理体のビッカース硬さ (H_V) の Ni 量依存性を示す. 図中の黒印は完全緻密焼結体, 白印は不完全緻密体である (Fig. 1 と 4 を参照) ことを示す. Ni₃Al と高 Ni₃Al の Ni+Ni₃Al の H_V はそれぞれ 330 と 310 となった. 硬さに及ぼす組成または処理条件の影響は, 空隙の有無や構成相の種類と粒度の点からは説明できると考えられたが, それらの詳細は省略する. なお Ni₃Al の H_V は溶製材 (結晶粒度約 $30 \mu\text{m}$, 0.002 mass% O, 0.003 mass% C) の $300 H_V$ (26) に比べてやや高い. これは結晶粒度が小さいことと不純物量が多いことによる.

今後, Ni₃Al については諸特性とくに機械的性質に及ぼす B などの他元素添加の影響, Ni+Ni₃Al については超合金の主要合金成分である Ti, Cr, Co などの添加の影響, ならびに NiAl については完全緻密化条件などを検討したい.

IV. 結 論

NiAl+Ni 混合粉を用いて無加圧固相焼結による Ni₃Al 金属間化合物および Ni+Ni₃Al 完全緻密体を得る条件および機械的性質を調べた結果, 以下の諸結果を得た.

(1) 高 Ni 組成においては完全に緻密化させることは困難であったが, 70~78 at% Ni (NiAl+Ni₃Al, Ni₃Al, 高 Ni₃Al の Ni+Ni₃Al の相域) においては粉末粒度や焼結条件を適切なものとするにより完全に緻密化させることが可能であった. これらの結果は, 従来説のみでは必ずしも説明しきれず, 「空隙内の平衡ガス圧と空隙の表面応力 (空隙収縮の駆動力) の大小関係」を考慮することにより説明できると考えられた.

(2) 無加圧焼結による Ni₃Al および Ni+Ni₃Al 完全緻密焼

結体の曲げ強さと硬さは、それぞれ 1.3 GPa と 330 H_V , 2.9 GPa と 310 H_V となった。

文 献

- (1) P. H. Thorton, R. G. Davis and T. L. Jhonson: Metall. Trans., **1**(1970), 207.
- (2) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1190.
- (3) C. T. Liu and C. L. White: Acta Metall., **35**(1987), 643.
- (4) T. P. Weihs, V. Zinoviev, D. V. Viens and E. M. Schulson: Acta Metall., **35**(1987), 1109.
- (5) R. N. Wright and J. R. Knibloe: Acta Metall., **38**(1990), 1993.
- (6) R. N. Wright, R. L. Williamson and J. R. Knibloe: Powder Metall., **33**(1990), 253.
- (7) G. H. Gessinger: *Powder Metallurgy for Superalloys*, Butterworths, London, (1984), 3.
- (8) 林 宏爾, 林 台煥, 板橋正雄: 日本金属学会誌, **52**(1988), 121.
- (9) K. Hayashi, T. W. Lim and M. Itabashi: Modern Developments in Powder Metallurgy, **18**(1988), 287.
- (10) 林 宏爾, 林 台煥: 日本金属学会誌, **53**(1989), 601.
- (11) 林 宏爾, 林 台煥: 日本金属学会誌, **53**(1989), 608.
- (12) 林 宏爾, 林 台煥: 日本金属学会誌, **54**(1990), 224; Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 383.
- (13) 林 台煥, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 114.
- (14) 林 台煥, 林 宏爾: 日本金属学会誌, **56**(1992), 828.
- (15) L. L. Seigle and A. L. Pranatis: Metall. Progress., **68**(1955), 86.
- (16) B. H. Alexander and R. Balluffi: Acta Metall., **5**(1957), 666.
- (17) R. M. German: *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, (1980), 241.
- (18) T. B. Massalski *et al.*: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, (1986), 142.
- (19) ギュンター・ベツォ: 金属エッチング技術, アグネ社, (1977), 84.
- (20) M. M. P. Janssen: Metall. Trans., **4**(1973), 1623.
- (21) R. S. Roth, J. R. Dennis and H. F. McMurde: *Phase Diagrams for Ceramists*, I-VII, ACSM, Ohio, (1964)-(1989).
- (22) D. R. Gaskell: *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., (1973), 268.
- (23) E. A. Brandes: *Smithells Metals Reference Book*, Butterworths, (1983), 14. 2. 3.
- (24) E. M. Schulon, T. P. Weihs, D. V. Viens and I. Baker: Acta Metall., **33**(1985), 1587.
- (25) 鈴木 寿, 林 宏爾, 福家康矩: 日本金属学会誌, **41**(1977), 155.
- (26) C. T. Liu, C. T. White and J. A. Horton: Acta Metall., **33**(1985), 213.