Ni/NiAl 積層材料のき裂進展挙動†

榎 学 堺 健次††
金 炳 男††† 岸 輝雄

東京大学先端科学技術研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 7 (1999), pp. 838-843

Crack Propagation Behavior of Ni/NiAl Laminate Materials

Manabu Enoki, Kenji Sakai††,
Byung-Nam Kim††† and Teruo Kishi

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Tokyo 153-8904

Mechanical properties were investigated in nickel/nickel aluminide laminate materials with various volume fractions of NiAl. Laminate materials were made from the stacked Ni and Al sheets by hot pressing. The final volume fraction of NiAl in these materials were 0.70, 0.50 and 0.37 which were started from the initial thickness of Al sheets of 0.1, 0.05 and 0.025 mm, respectively. The maximum fracture resistance was $17.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in crack divider orientation and $23.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in crack arrester orientation. Higher fracture resistance in crack arrester direction was obtained because cracks were blunted and stopped at the ductile metal layer. An effective resistance curve in crack propagation was observed in the specimen with the volume fraction NiAl of 0.37. The relationship between fracture resistance and crack propagation behavior was explained by crack bridging model.

(Received December 21, 1998; In Final Form March 31, 1999)

Keywords: nickel, nickel aluminide, fracture resistance, laminate materials, crack propagation, R-curve, crack bridging, fracture mechanism

I. 緒 言

NiAl は、 Ni_3Al に比べて耐酸化性に優れかつ軽量であり、さらにその熱伝導率がスーパーアロイに比べて数倍高く、局所加熱による損傷が起こりにくく冷却効率も高いことから期待されているが、室温で非常に脆いという特性を有する。そのためその脆さを改善するための研究が行われており、浸入型不純物濃度、焼鈍・冷却速度などの作製条件、表面状態などを最適化することにより数%の常温延性を確保できるという報告がなされている⁽¹⁾。本研究では、複合化により常温での破壊靱性を改善する方法として、特定の方向の破壊抵抗を強化する手段として用いられている積層材料に注目した。これまで、拡散接合や物理蒸着によって作製されたセラミックス/金属、金属/金属間化合物でのき裂成長に関する研究が行われている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。金属/金属間化合物積層材料については、金属間化合物粉末と金属箔の積層によって作製されたものについて、よい疲労特性が得られたという報告がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。し

かし、板材を利用した金属/金属間化合物積層材料については、金属層での大きな塑性変形が引張試験の破断後に見られたという報告があるものの⁽⁶⁾、詳細な破壊機構については十分研究が行われていない。

そこで本研究では、NiAl を含む Ni/NiAl 積層材料を Ni、Al 板材から作製し、体積率とき裂進展方向によるき裂進展挙動の変化について調べ、この材料の破壊機構を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

1. 試料作製

試料の作製には、純度99.7%のNi板(50 mm×50 mm×0.10 mm)と板厚の異なる三種類の純度99.5%Al板(50 mm×50 mm×0.10 mm, 50 mm×50 mm×0.05 mm, 50 mm×50 mm×0.025 mm)を用いた。Al板の厚さを変化させたのは、積層材料中のNiAl層の厚さを変えるためである。まず、Ni板とAl板の表面の汚れをアセトンで十分拭き取った後に交互に重ねた。これらをホットプレスを用いて Fig. 1 に示す条件で燃焼合成を利用して作製した。Fig. 2 に NiAl 積層材料の形成過程の模式図を示す。(a)まずNi板とAl板を交互に重ねる。(b)次に、640°CでNiとAlの界面で反応が開始しそれが伝播する。その際Al板の厚さによってNiAl

† 1997年9月日本金属学会秋期大会において発表

†† 東京大学大学院学生、現在：㈱三菱重工(Graduate Student, The University of Tokyo, Present address: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

††† 現在：金属材料技術研究所(Present address: National Research Institute for Metals)

層の厚さを変化させることができる。(c) Al が完全に消費され、反応が終了する。ただ、Ni と Al の拡散速度の差によって、NiAl 中に多数の空孔ができる。(d) 温度を850℃までゆるやかに上昇させながら圧力を27 MPa まで加えて空孔を減少させ、積層材料が形成される⁽⁷⁾。

2. 力学的特性試験

室温において引張試験を行った。試験片の大きさは、幅3 mm、厚さ2.5 mm、ゲージ長8 mm であった。また、三点曲げ破壊靱性試験を行い破壊抵抗の評価を行った。試験片の大きさは4 mm×8 mm×40 mm とし、積層面に垂直にき裂が進展する“き裂停止”(crack arrester)方向にノッチを導

Fig. 1 A fabrication diagram of the Ni/NiAl laminate materials.

入して試験を行った。また、NiAl の体積率が0.70のものについては、積層面に平行にき裂が進展する“き裂分離”(crack divider)方向についても試験を行った。さらに、き裂進展過程をより詳細に観察するために、より小さい2 mm×4 mm×40 mm の試験片を用いて走査型電子顕微鏡

Fig. 2 A schematic for the formation of the Ni/NiAl laminate materials, (a) stack of Ni and Al sheets, (b) self-propagation high-temperature synthesis at the Ni and Al interfaces, (c) completion of the formation of intermetallics, (d) additional pressure to reduce pores in intermetallics.

Fig. 3 Microstructure of the Ni/NiAl laminate materials, (a) $V_{\text{NiAl}}=0.37$, (b) $V_{\text{NiAl}}=0.50$, (c) $V_{\text{NiAl}}=0.70$ and (d) TEM bright field image of the Ni/NiAl interface which contains a thin continuous layer of Ni_3Al .

(SEM)内で四点曲げ破壊靱性試験を行いながら、その場観察を行った。また、厚さ 100 μm のノッチブレードを用いて試験片の幅の約半分までノッチを導入した。

Ⅲ. 結果および考察

1. 組織観察

得られた積層材料の組織の SEM による写真を Fig. 3(a)-(c)に示す。白く見えるのが Ni, 黒く見えるのが NiAl である。厚い Al 層から出発した積層材料からは, NiAl の体積率 (V_{NiAl})が高いものが得られ, その体積率は 0.37, 0.50, 0.70 となった。そのときの Ni 層厚さはそれぞれ約 42 μm , 約 53 μm , 約 53 μm であった。また, NiAl 層の中心部には空洞が存在しているのが観察された。

金属間化合物相の同定は透過型電子顕微鏡の定量分析および電子線解析により行い, 金属間化合物層の中心部は NiAl であることが確認できた。NiAl 界面での観察結果を Fig. 3(d)に示すが, 界面には Ni_3Al の薄い連続した層が観察された。また, これとは異なる小さな粒も見られ, これは Ni_5Al_3 粒であると推定された。

2. 力学的特性

Fig. 4 に引張試験における応力-ひずみ曲線を示す。各試験片における最大応力は, $V_{\text{NiAl}}=0.37$ では 212 MPa, $V_{\text{NiAl}}=0.50$ では 186 MPa, $V_{\text{NiAl}}=0.70$ では 125 MPa であった。また, $V_{\text{NiAl}}=0.37$ の試験片において非常に大きな塑性伸びが見られた。これは, 側面からの観察によると, NiAl 層での荷重方向に垂直な割れが飽和した後に, Ni 層で塑性変形するためであると考えられ, 従来の報告⁽⁵⁾の結果と一致していた。また, NiAl 層中心部で縦方向の割れも観察された。

$V_{\text{NiAl}}=0.70$ の試験片において, (a)“き裂停止”方向, (b)“き裂分離”方向の二種類のき裂進展方向についての破壊靱性試験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。縦軸の応

Fig. 4 Stress-strain curves of the Ni/NiAl laminate materials during tensile tests.

力拡大係数 K は荷重と初期き裂長さから ASTM-E399 により計算し, 横軸のき裂開口変位はクリップゲージにより測定した。“き裂停止”方向では K の最大値は $23.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, “き裂分離”方向では $17.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となった。“き裂分離”方向で生じていると考えられるき裂湾曲の効果よりも, “き裂停止”方向で発生するき裂架橋(ブリッジング)の効果の方が約 40%ほど大きいことがわかる。“き裂停止”方向で高い破壊抵抗が得られるのは, 後述する側面からのその場観察結果からわかるように, Ni 層で不安定期き裂進展が抑制され, さらに NiAl 層に発生した微視的なき裂にはさまれた Ni 層において十分な塑性変形が生じてエネルギーが消費されるためであると考えられる。

さらに Fig. 6 には三種類の NiAl の体積率の試料について, このように破壊抵抗が大きい“き裂停止”方向の試験における破壊靱性試験の結果を示す。 K の最大値は, NiAl の

Fig. 5 Fracture resistance curves of the Ni/NiAl laminate materials with $V_{\text{NiAl}}=0.70$ during three point bending fracture toughness test in (a) crack arrester orientation and (b) crack divider orientation.

Fig. 6 Fracture resistance curves of the Ni/NiAl laminate materials with different volume fraction of NiAl during three point bending fracture toughness test in crack arrester orientation.

体積率の減少(Niの体積率の増加)にともなう、 $24 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $26 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, $29 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と増加し, Ni の体積率が増すと破壊抵抗が上昇していくことがわかる. これは Ni 層によるき裂架橋によりき裂進展が抑制されるためであるが, この現象をより明確に解明するために, 四点曲げ破壊靱性試験中におけるき裂進展のその場観察, およびき裂進展抵抗曲線(*R-curve*)の測定を行った.

3. き裂進展機構

その場観察によるき裂進展観察結果を Fig. 7(a)-(c)に示す. いずれの試験片においても, Ni/NiAl 界面での離れは見られず, この界面は十分強い界面強度を有しているといえる. 次に各試験片におけるき裂進展過程をまとめる.

$V_{\text{NiAl}}=0.37$ の場合は, まず Ni 層での塑性変形を伴いながら Ni 層を飛び越えて NiAl 層にき裂方向とほぼ平行にき裂が再発生(リニュークレエーション)した. その後 NiAl 層での縦割れが一部発生しながら NiAl 層での平行き裂と Ni 層が塑性変形している領域が増大していった. この体積率では NiAl 層の厚さが Ni 層に比べて小さく, また Ni/NiAl 界面強度が大きいので, NiAl 層での多数の微視き裂の発生(マルチプルフラクチャー)と Ni 層によるき裂架橋が効果的に発現していると考えられる. $V_{\text{NiAl}}=0.50$ の場合も, 同様に NiAl 層でのき裂の再発生とそれに伴う Ni 層の塑性変形が観察され, NiAl 層の中心部での縦割れも発生していた. またき裂の枝分かれや同じ NiAl 層の別の場所での微視き裂が多数発生したが, $V_{\text{NiAl}}=0.37$ とは違って Ni 層での塑性変形の

Fig. 7 Crack propagation behavior from side views by *in-situ* SEM images of the Ni/NiAl laminate materials with (a) $V_{\text{NiAl}}=0.37$, (b) $V_{\text{NiAl}}=0.50$ and (c) $V_{\text{NiAl}}=0.70$.

量やNiAl層でのき裂開口量は少なかった。Ni層でのき裂架橋は発現しているものの、NiAl層が厚いため塑性変形が十分生じる前に同じNiAl層や次の層でのき裂発生が起こったと考えられる。 $V_{\text{NiAl}}=0.70$ の場合も、き裂の再発生、き裂の枝分かれやNiAl層中心部での縦割れが見られた。同じNiAl層での再発生き裂の間隔は $V_{\text{NiAl}}=0.50$ の場合と比べると短く数も少なく、また縦割れを除くとその発生範囲の大きさも小さくなっていた。

き裂進展抵抗曲線をFig. 8に示す。その場観察した結果からき裂長さを求めて、応力拡大係数を計算し、その実験値を点で示した。き裂がNi層を越えて最初に生成する際の初期き裂進展抵抗 K_0 は、NiAlの体積率の増加とともに減少した。また、NiAlの体積率が小さいものほどき裂進展抵抗が大きいといえる。すべての試験片においてき裂進展抵抗はき裂の進展につれて連続的に増加した。

次に、き裂架橋による高靱化の予測を行った。大規模なき裂架橋を考えると、き裂進展抵抗 K は、初期き裂抵抗 K_0 とき裂架橋による効果 ΔK の和として表せる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。すなわち、

$$K = K_0 + \Delta K, \\ \Delta K = 2 \int_b^a G(x, a, w) \sigma(x) dx \quad (1)$$

である。ここで、 a は試験片端からのき裂長さ、 b は試験片端からき裂架橋が開始する位置までの長さ、 w は試験片厚さ、 x は試験片端からの距離、 $\sigma(x)$ はき裂開口応力である。 $G(x, a, w)$ は試験片形状に依存する関数であり、付録にその関数形を示した。き裂開口応力をすべての試験片において200 MPaで一定と仮定して計算した結果をFig. 8に重ねて示した。実験値と計算値は非常に良い一致を示しており、これらの積層材料ではき裂架橋による高靱化でき裂進展を説明できることが明らかとなった。

Fig. 4に示すように、 $V_{\text{NiAl}}=0.37$ の場合には降伏した後

Fig. 8 Experimental data and prediction of resistance curves (R -curves) for crack propagation of the Ni/NiAl laminate materials with different volume fractions of NiAl.

あまり加工硬化することなしに約200 MPa程度の応力となっている。したがって、式(1)を用いてき裂架橋による高靱化の効果の計算にこの値を用いるのは妥当であると考えられる。また、き裂長さが長くなるにつれて実験値との差が少し出てくるが、これはFig. 7(a)でわかるようにこの試験片ではかなり塑性変形して曲がってしまうためであると考えられる。すなわち、式(1)においては試験片の形状による影響は考慮されているが、大規模な塑性変形は想定されていないためである。 $V_{\text{NiAl}}=0.50$, $V_{\text{NiAl}}=0.70$ の場合にはき裂長さが長い場合にも十分実験値と予測値が一致しているのは、これらの試験片では塑性変形が比較的小規模な範囲にとどまっているためであると考えられる。ただ、これらの試料の引張試験においては強度は、200 MPaより少し小さくかつ脆性的に破断してした。一方、破壊靱性試験においては必ずしも脆性的ではない。したがって、き裂先端の応力場と平滑材での応力場との違うことやそのときの破壊過程も異なることを考慮すると、これらの試料では今回の引張試験では正確なき裂開口応力が求まっていないと考えられ、その解析は今後の課題といえる。

また、NiAl層内での積層面に平行でき裂進展方向に垂直な割れが、NiAl層中心部から発生しており、これは残存空孔の影響と考えられる。積層方向に負荷が加わる場合には、これらの空孔は大きな強度の低下をもたらす。ただし、“き裂停止”方向にき裂を進展させた場合には、Fig. 7(a)で見られるように、縦割れが適度に発生する場合に微視破壊領域が拡大して大きなき裂進展抵抗が発現する可能性もある。したがって、より良い引張強度を得るためには、空孔をなくす作製方法の改善は必要と思われるが、空孔の数や大きさを最適化して破壊抵抗を向上させるという材料設計の手段もありうると思われる。また、そのためには延性/脆性領域における数値解析等による応力場の解析、あるいはこのような縦割れを考慮した高靱化モデルの開発が必要と思われる。

IV. 結 論

Ni板とAl板を用いてホットプレス法によりNi/NiAl積層材料の作製が可能となった。異なる厚さのAl板を用いることにより、0.37, 0.50および0.70のNiAl体積率を持つ積層材料を作製でき、以下の結論が得られた。

(1) 作製された積層材料の金属間化合物は大部分はNiAl相であったが、Ni層との界面に薄い層状の Ni_3Al も観察された。金属/金属間化合物の界面強度はNi層の降伏応力やNiAl層の引張強度に比べて高いことがわかった。

(2) これらの積層材料の積層方向に垂直な引張強度は、NiAl層の体積率が低いほど高くなった。また、“き裂停止”方向の破壊抵抗もNiAl層の体積率が低いほど高かった。“き裂分離”方向と比べると“き裂停止”方向の破壊抵抗が高く、き裂架橋による高靱化が発現していると考えられる。

(3) 破壊靱性試験におけるき裂進展のその場観察から、

NiAl 層でのき裂の再生成, Ni 層の塑性変形, NiAl 層での多数のき裂生成など, この積層材料に特徴的な破壊挙動が明らかとなり, NiAl 体積率によるき裂進展挙動の違いも明確になった。

(4) その場観察から得られたき裂長さからき裂進展抵抗曲線を求め, それをき裂架橋のモデルにより予測される値と比較すると, 両者は非常によく一致を示しこの材料での高靱化機構はこのき裂架橋により説明できることがわかった。

終わりに, 本研究は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業による研究プロジェクト「高強度・高信頼のナノ・巨視融合技術」(JSPS-RF97R12101)によるものであること付記し, 謝意を表する。

文 献

- (1) R. D. Noebe, R. R. Bowman and M. V. Nathal: *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*, Ed. by N. S. Stoloff and V. K. Sikka, Chapman & Hall, (1996), 212-222.
- (2) M. C. Shaw, D. B. Marshall, M. S. Dadkhah and A. G. Evans: *Acta Metall. Mater.*, **41**(1993), 3311-3322.
- (3) M. Y. He, F. E. Heredia, D. J. Wissuchek, M. C. Shaw and A. G. Evans: *Acta Metall. Mater.*, **41**(1993), 1223-1228.
- (4) D. R. Bloyer, K. T. Venkateswara Rao and R. O. Ritchie: *Mater. Sci. Eng.*, **A216**(1996), 80-90.
- (5) D. R. Bloyer, K. T. Venkateswara Rao and R. O. Ritchie:

Metall. Mater. Trans. A, **29**(1998), 2483-2496.

- (6) J. C. Rawers and D. E. Alman: *Composites Sci. Tech.*, **54**(1995), 379-384.
- (7) J. C. Rawers, J. S. Hanen, D. E. Alman and J. A. Hawk: *J. Mater. Sci. Let.*, **13**(1994), 1357-1360.
- (8) H. Tada: *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, Paris Prod. Inc., St. Louis, Missouri, (1985).
- (9) B. N. Cox and D. B. Marshall: *Acta Metall. Mater.*, **39**(1991), 579-589.

Appendix

式(1)において片側き裂の場合は,

$$G(x, a, w) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \frac{h(x/a, a/w)}{(1-x^2/a^2)^{1/2}}$$

$$h(x/a, a/w) = \frac{g(x/a, a/w)}{(1-a/w)^{3/2}}$$

である⁽⁹⁾. また, $r=x/a, s=a/w$ とおくと $g(r, s)$ は,

$$g(r, s) = g_1(s) + r g_2(s) + r^2 g_3(s) + r^3 g_4(s)$$

$$g_1(s) = 0.46 + 3.06s + 0.84(1-s)^5 = 0.66s^2(1-s)^2$$

$$g_2(s) = -3.52s^2$$

$$g_3(s) = 6.17 - 28.22s + 34.54s^2 - 14.39s^3 - (1-s)^{3/2} - 5.88(1-s)^5 - 2.64s^2(1-s)^2$$

$$g_4(s) = -6.63 + 25.16s - 31.04s^2 + 14.41s^3 + 2(1-s)^{3/2} + 5.04(1-s)^5 + 1.98s^2(1-s)^2$$

で与えられる⁽⁹⁾.