研 究

MA 法による Ni アルミナイドの製造とその機械的性質

落合 鍾一^{☆1}, 小島 陽^{☆2}^{☆1} 西東京科学大学理工学部物質工学科, 〒409-01 山梨県北都留郡上野原町.^{☆2} 長岡技術科学大学工学部, 〒940-21 長岡市上富岡町.

Production of Ni-aluminides by MA Process and Their Mechanical Properties

Shouichi Ochiai^{☆1} and Yo Kojima^{☆2}^{☆1} The Nishi Tokyo University, Uenohara-cho Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-01.^{☆2} Nagaoka University of Technology, Tomioka-cho, Nagaoka 940-21.

Received July 20, 1992

As representative Ni aluminides, Ni_3Al (28, 27at%Al), $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$ (32, 38at%Al) and NiAl (42, 48at%Al) intermetallic compounds were produced by mechanical alloying (MA) process for the purpose of refining microstructures. MA was performed in the attritor mill using pure nickel and NiAl prealloyed powders. MA treated powders were consolidated using the vacuum hot pressing. Produced aluminides showed fine grain microstructures with average grain size under $4\ \mu\text{m}$ and had relative density above 97%. Each of them, however, contained a few percent of alumina which was made by oxidation of Al during MA treatment. This causes the decrease of Al content of at most 2 at%Al compared with blend composition. High strengths over 1000 MPa and large fracture strain of more than 15% at room temperature were found for all of the alloys. Furthermore, it was confirmed that the flow stress of two phase alloy was larger than that of mono-phase alloys in the temperature range from room temperature to 1073K. The high strain rate sensitivity exponent (m value) of more than 0.3 was obtained for Ni_3Al at 1073K and this is considered to be associated with the development of superplastic deformation.

I 緒 言

代表的な Ni-Al 系金属間化合物として、高温になるほど強度が増大する特異な機械的性質を示す Ni_3Al (γ') や、化学量論組成において著しく高い融点 (1911K) をもつ NiAl (β) が知られている。これらの

特性に加え、アルミニウムとの化合物に起因する優れた比強度や耐酸化性も示すため、 Ni_3Al や NiAl は将来の耐熱構造材料を目指して現在盛んに研究されている¹⁻²⁾。しかし、アルミナイド系金属間化合物は一般に脆性であることから、第3元素の添加、組

織制御あるいは加工条件の最適化などにより加工特性の向上が図られている。特に、結晶粒の微細化は常温の機械的特性の改善に寄与するだけでなく、超塑性現象の発現などを通して高温での加工性のアップに結びつく可能性がある。

ところで、メカニカルアロイング (MA) 法は合金化の他、組織の微細化にも有効であることが知られており、このことはNiAl (Ni-46at%Al) についての報告でも明らかにしている³⁾。そこで、本研究ではNi₃Al、(Ni₃Al+NiAl) およびNiAlを構成相とする各合金をMA法により製造し、その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

2元系状態図に現れるNi₃Al (Ni-26, 27at%Al)、Ni₃Al+NiAl (32, 38at%Al) およびNiAl (42, 46at%Al) の各相に対してそれぞれ () 内に示した2組成を選び、計6種類の試料をMA法により製造した。原料粉末はNiAl合金粉末 (Ni-62.5at%Al; 平均粒径43 μm) および純Ni粉末 (純度 99.8%; 4~7 μm) であり、粉末総重量を100 gとして所定の組成となるよう配合した。混合粉末を乾式アトライター (三井三池化工機㈱; MA-1D) に装入し、アジテーター回転数250 rpmにて最高18ksまでMA処理を行なった。MA処理中粉末の酸化を防止するため底部よりArガスを導入するとともに、プロセス制御剤としてアセトンを添加した。

MA粉末を常温で成形し、得られた圧粉体をホットプレス (HP) にて焼結を行なった。焼結条件は20 MPa、1523Kで3.6ks保持である。焼結後、Ar雰囲気にて1423Kで180ksの均質化熱処理を施した。各合金について試験片 (3x3x6 mm³) を切出し、常温から

1073Kまでの各温度で圧縮試験に供した。また、組織観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) にて行なった。

III 実験結果および考察

Photo.1に熱処理した試料の代表的なSEM組織を示す。いずれにおいても微小なボイドが全体に分布している。しかし、真密度比はいずれも97%以上であった。26at%Alおよび42at%Al合金は組織が均一なことから単相組織であることがわかる。結晶粒界は認められないが、ボイドで囲まれた領域を結晶粒と仮定すると平均粒径は約3 μmである。X線回折試験の結果から前者はNi₃Al、後者はNiAl合金であることが判明した。一方、32at%Al合金では像のコントラストから2相合金であると考えられ、平均結晶粒径は約4 μmであった。X線回折試験によればNi₃AlとNiAlから構成されていることが明らかとなった。X線回折ピークにはこれらNiアルミナイドの他、α-Al₂O₃の回折線も現れており、アトライター処理中にAlの一部が酸化したことが推測できる。

このことは初期に設定した組成が幾分Ni rich側へシフトしたことを示唆している。格子定数の測定値と、すでに報告されている格子定数の組成依存性^{4,5)}との対比から各Niアルミナイドの組成を決定した。さらに組成の変動が全てAlの酸化が原因であると仮定してAl₂O₃量を推定した。その結果をTable 1に空隙率 (porosity) と共に示す。26~42at%Alの合金では約1%の、また46at%Alのものでは約2% Ni側へ組成がシフトしていることがわかる。推定したAl₂O₃の体積率はNi₃Alにおいて最も少なく約2%であり、NiAlで最大約12%であった。Al濃度が高くなるほどAl₂O₃の体積率が増加する傾向が認められた。

Photo.1 Scanning electron micrographs of representative sintered aluminides;
(a) 26at%Al, (b) 32at%Al, (c) 42 at%Al.

Table 1 Composition, V_f of alumina and porosity in sintered alloys.

Phases	Blend composition (at% Al)	Composition of sintered alloys (at% Al)	V_f of Al_2O_3 (vol%)	Porosity (vol%)
Ni_3Al	26.0	25.1 ± 0.5	2~3	<0.5
Ni_3Al	27.0	25.9 ± 0.5	3~6	<1.5
$Ni_3Al+NiAl$	32.0	30.8 ± 0.5	4~7	<1.5
$Ni_3Al+NiAl$	38.0	36.8 ± 0.5	4~7	<1.5
$NiAl$	42.0	40.7 ± 0.5	5~7	<1.0
$NiAl$	46.0	43.7 ± 0.5	9~15	<2.5

$NiAl$ (46at%Al)の場合、MA処理時間が長くなるほど酸化が進行し、格子定数の減少と Al_2O_3 の生成量が増加することを前報³⁾で明らかにしている。MA処理時間が18ksにおいて、前報では46から40at%Alへ変化したのに対して、本実験では約44at%Alへの変動にとどまっている。また、生成された Al_2O_3 体積率は前報では27vol%、本実験では12vol%である。これはMA処理中でのアルゴン雰囲気調整や活性なMA粉末の取扱い方法が改善されたためである。

以上、MA法により製造することで各Niアルミナイドの組織が極めて微細化することが明らかとなった。また、MA処理中のAlの酸化に基づく組成の変動が生じることも見出された。しかし、各合金における組成変化量は高々1~2at%Alであり、かつTable

1に示した平衡相が生成されていることから、今後とも配合組成を用いて焼結体を区別することにする。

Ni_3Al 焼結体の0.2%流動応力と温度との関係をFig.1に示す。 Ni_3Al の室温近傍での強度は1000MPaを越えており、溶解材⁶⁾の約100 MPaに比較して約10倍大きい。これは焼結材の結晶粒径が溶解材のそれに比べ約2桁小さく、その結果 Hall-Petch の関係⁶⁾に基づき流動応力が増加する効果に加え、

Al_2O_3 粒子の分散強化に起因していると考えられる。また、27at%Al合金の強度は26at%Alのそれに比較して約100MPa大きい。一般に、拡散が生じない低温領域では、化学量論組成からのずれが大きくなるほど金属間化合物の強度が増大することが知られている⁵⁾。したがって、焼結した Ni_3Al においても非化学

Fig.1 Temperature dependence of the 0.2% flow stress for Ni_3Al sintered alloys. Fig.2 Temperature dependence of the 0.2% flow stress for $Ni_3Al+NiAl$ and $NiAl$ sintered alloys.

量論組成の効果が現れたものと思われる。673K付近までは温度に対して緩やかに強度が減少しており、溶解法により製造した Ni_3Al によく見られるいわゆる強さの正の温度依存性は認められない。これはHall-Petchの関係式における k_y 値が負の温度勾配をもつため、温度の上昇に伴う強度の増加現象が隠蔽された結果と推測できる。

NiAl と $(\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl})$ 焼結体における0.2%流動応力の温度依存性をFig.2に示す。いずれの合金においても Ni_3Al におけるのと同様、室温では1000MPaより大きい高強度を示している。また、 NiAl 単相である42と46at%Al合金の強度を比べると前者の方が大きいことがわかる。これは Ni_3Al の場合と同じように化学量論組成からのずれの影響によって説明できる⁷⁾。 NiAl の強度は室温より低くなるにつれて急激に増大し、たとえば43at%Al(結晶粒径 $50\mu\text{m}$)合金では液体窒素温度付近で1700MPaにも達することが知られている⁷⁾。これは主に、bcc結晶構造特有のパイエルス応力の熱活性化プロセスに原因している挙動と考えられる。おそらく焼結した NiAl 合金においても室温以下で同様な現象が見出されるものと推察できる。室温以上での強さは温度に対して比較的顕著に減少しているが、473~673Kの中温度域で勾配が緩やかとなるプラトー領域が認められる。この傾向は溶解材の NiAl 合金におけるそれと一致している⁷⁾。

$(\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl})$ 焼結体の強度は試験した全温度域で NiAl のそれより大きく、その差は温度に明らかに依存している。これについて詳細に調べるため、温度をパラメータとして強度と組成との関係を求めた。その結果をFig.3に示す。 Ni_3Al と NiAl の強度はほとんど等しいのに対して、2相領域と単相領域との強度差は973K付近で最大450MPaを示した。また、強度が最大となる組成は温度の上昇につれてAl rich側に移行する傾向が見られ、1073Kでは約34at%Alで強度のピークを示した。 $\text{Ni}-\text{Al}$ 2元系状態図によれば、1073Kでは約34at%Alにおいて Ni_3Al と NiAl が互に等体積率で共存しており、したがって異相界面の面積が最大となる。このことは、 Ni_3Al 粒子と NiAl 粒子間の界面の存在が2相領域の強度増加に寄与していることを示唆している。

一般に、金属間化合物は脆性であることが指摘されている。そこで加工性に関する知見を得るために圧縮試験で破壊が生じ始める歪を測定した。その結

Fig.3 Relation between 0.2% flow stress and Al content at various temperatures.

Fig.4 Relation between fracture strain and composition.

果を組成に対してプロットしたのがFig.4である。室温ではいずれの合金においても15%程度の破壊歪を示した。673Kの中温度域では Ni_3Al や2相領域で破壊歪が約10%となり、室温でのそれより低下しているのに対して、 NiAl ではむしろ最大35%まで増加することが明らかとなった。Schulsonらは結晶粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とした NiAl (49at%Al)は、673Kで約35%もの伸びを生ずることを報告している⁸⁾。その理由として、粒界破壊応力より粒内破壊応力の方が相対的に大きくなる臨界の結晶粒径が存在することを指

摘している。本研究のNiAlの粒径が約 $3\mu\text{m}$ であることから、この臨界粒径より小さくなり延性が顕著に改善されたものと判断できる。

Fig.1 および Fig.2から明らかなように、いずれのNiアルミナイドにおいても873Kを越えたあたりから急激な強度の減少が見られる。これは高温での原子の拡散律速に基づく変形機構への移行に対応しているものと思われる。微細結晶粒からなる焼結体の高温変形を支配するメカニズムについて検討するため、変形応力の歪速度感受性指数(m 値)を歪速度変換試験により求めた。 m 値は変形応力 σ と歪速度 $\dot{\epsilon}$ 間の関係式 $\sigma = k\dot{\epsilon}^m$ により得られる。ここで、 k は定数である。Fig.5に973Kと1073Kにおける m 値の組成依存性を示す。973Kの場合、多少組成によって変動するものの m 値は高々0.2に過ぎない。1073Kでの m 値は973Kのそれに比べて明らかに増加しており、変形応力の歪速度感受性が増していることを示唆している。特に、27at%Alの組成をもつ Ni_3Al 合金においては、0.34という大きな m 値となった。そこで Ni_3Al 合金の m 値に着目し、その歪依存性を示したのが Fig.6 である。歪の増大に伴い m 値は増加する傾向が見られ、また試験した歪域では温度が高いほど大きな m 値が得られた。28at%Al合金の場合、 m 値は1073Kで歪が30%を越えたあたりで最大値0.3となるが、27at%Al合金の場合1073Kでは歪に関係なく0.3より充分高い値を示した。

Backofenらは微細粒超塑性の発現の目安として m 値が0.3以上であることを提唱している⁹⁾。27at%Alの Ni_3Al 焼結合金はこの m 値の臨界値を越えている。一方、溶解材ではあるが、Kimらは平均粒径 $1.6\mu\text{m}$

Fig.5 Compositional dependence of m value.

Fig.6 Relation between m value and strain.

の Ni_3Al 合金が973Kで超塑性変形し、160%の伸びを生ずることを報告している¹⁰⁾。また、一般に、合金において微細結晶粒超塑性が発現する結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であることが知られている。焼結体の平均結晶粒径が約 $3\mu\text{m}$ であり、充分 $10\mu\text{m}$ より小さいことから、 Ni_3Al 焼結合金が超塑性により変形している可能性が高いと言える。

IV 結言

メカニカルアロイング法により代表的なNiアルミナイドである Ni_3Al 、($\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$)、 NiAl を製造し、その機械的性質を調べた。得られた結果を以下に要約する。

1. 焼結合金の組成は配合組成に比べて1~2at%AlほどNi rich 側にシフトしていた。これはMA処理中におけるAlの酸化が原因と考えられる。
2. 平均結晶粒径は Ni_3Al と NiAl で $3\mu\text{m}$ 、($\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$) 2相合金で $4\mu\text{m}$ であった。
3. 試料には微小なガイドが均一に観察されるものの、真密度比はいずれも97%以上であった。
4. 室温での0.2%流動応力は合金によらず1000MPa以上の高い値を示した。強度は温度と共に次第に減少するが、873K以上では顕著に減少した。
5. 室温から1073Kまでの温度範囲では($\text{Ni}_3\text{Al}+\text{NiAl}$) 2相合金の強度は Ni_3Al および NiAl の単相合金のそれより大きいことが明らかとなった。

6. 室温での破壊歪は合金によらず約15%であるが、673KではNiAlにおいて35%の高い値を示した。
7. 変形応力の歪速度感受性指数(m 値)を測定したところ、Ni₃Alにおいて1073Kで0.3以上の値が得られた。これは超塑性変形の可能性を示唆している。

文 献

- 1) 落合鍾一、上野 学：日本金属学会誌、52 (1988), 157.
- 2) 落合鍾一、山田郁朗、小島 陽：日本金属学会誌、54(1990), 301.
- 3) 落合鍾一、小島 陽、中野千寛：粉体および粉末冶金、36(1989), 683.
- 4) A.J.Bradley and A.Taylor : Proc. Roy. Soc. (London), A159(1937), 56.
- 5) O.Noguchi, Y.Oya, T.SuZuki : Met. Trans., 12A(1981), 1647.
- 6) 大矢義博、三島良直、山田圭介、鈴木朝夫：鉄と鋼、70(1984), 80.
- 7) R.T.Pascoe and C.W.A.Newey : Metal Science J., 2(1968), 138.
- 8) E.M.Schulson and D.R.Barker : Scripta Metall. 17(1983), 519.
- 9) W.A.Backofen, I.R.Turner and D.H.Avery : Trans. ASM, 57(1964), 980.
- 10) M.S.Kim, S.Hanada, S.Watanabe and O.Izumi: Mater. Trans. JIM, 30(1989), 77.