TiC 粒子を分散した ($\beta+\gamma'$) 2 相ニッケルアルミナイドの機械的性質と耐酸化特性土肥 義治^{☆1}, 林 千歳^{☆1}, 長柄 毅一^{☆1}, 落合 鍾一^{☆2}富山県工業技術センター, 〒933 高岡市二上町150. ^{☆2} 帝京科学大学物質工学科, 〒409-01 山梨県北都留郡上野原町2525.Mechanical and Oxidation Properties of TiC Particles Containing ($\beta+\gamma'$) Two-Phase Nickel-AluminidesYoshiharu Doi^{☆1}, Chitoshi Hayashi^{☆1}, Takekazu Nagae^{☆1} and Shouichi Ochiai^{☆2}^{☆1} Toyama Industrial Technology Center, 150 Hutagami-cho, Takaoka 933. ^{☆2} Teikyo University of Science & Technology, Department of Materials, 2525 Uenohara-machi Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-01.

Received February 14, 1997

SYNOPSIS

The NiAl(β)+Ni₃Al(γ') two phase intermetallic compounds containing TiC particles were produced by various milling processes followed by hot press method, i.e. ball milling and both the dry milling and the wet milling using the vibrational mill. The changes of microstructures and the mechanical properties as well as the oxidation behavior for the hot pressed specimens were investigated. The obtained results were summarized as follows: Intermetallic composites consisting of ($\beta+\gamma'$) matrix with the diameter of less than 1~2 μ m and submicron TiC particles were produced by wet milling process in hexane. Matrix alloy without TiC showed larger bending strength at 673K than that at room temperature, because of the increasing ductility at higher temperatures. Maximum bending strength of about 2100MPa was obtained for the 30vol.%TiC alloy at 673K. Matrix alloy deformed with extreme plasticity at 1073K, suggesting the occurrence of superplastic deformation. Vickers hardness at any temperature up to 1073K and the mass gain during oxidation at 1273K increased with increase of TiC volume fraction.

KEY WORDS

NiAl, Ni₃Al, intermetallic compound, TiC, MA, superplasticity

1 結 言

金属間化合物は、セラミックスの耐熱性と金属の延性、加工性、信頼性の両面の性質を兼ね備えているため、次世代の高温構造材料として注目され、研究開発が盛んに行われているが、最近では、その応用の兆しも見えつつある¹⁾。なかでも、代表的なニッケルアルミナイドである L1₂ 型の Ni₃Al (γ') をベースとした合金は、高温強度だけでなく、耐酸化性、耐浸炭性に優れるため、熱処理用高温部材、鍛造用ダイ、高温用ボルトナットへの応用が試みられている²⁾。一方、もう一つの注目されているニッケルアルミナイドには、B2型の NiAl (β) があり、耐熱合金のコーティング材料とし

て知られるように、軽量かつ高融点 (1911 K) で、しかも耐酸化性に優れるといった特徴を有する。したがって、この両者を組合わせた ($\beta+\gamma'$) 2 相金属間化合物は、潜在的に新たな耐熱、耐環境素材としての高い可能性を有している³⁻⁵⁾。

ところが、現在のところ、実用材料を凌駕する性能メリットが必ずしも明らかでなく、構造材料としての耐熱性能の向上と信頼性を確保するための延性の改善や形状付与のための加工性が必要とされている。

このため、ニッケルアルミナイドの性能向上の方策として、Al₂O₃, SiC, TiC, TiB₂⁶⁻¹¹⁾ のような高融点で、熱力学的にも安定なセラミックス粒子による複合強化と

Table 1 Composition and milling condition of powders.

1. Matrix composition: Ni-33.9mol%Al-0.1mol%B				
2. Milling condition				
Symbol of specimens	TiC (vol.%)	Type of mill	Processing time(ks)	Content of hexane(cc)
BM -10%TiC	10	B.M	18	0.6 dry
DM -10%TiC	10	V.M	72	1.8 dry
WM -10%TiC	10	V.M	72	4.8 wet
WM' -10%TiC	10	V.M	72	9.6 wet
WM' -Mat.	0	V.M	72	9.6 wet

B.M:Ball mill V.M:Vibration mill

急冷凝固法¹²⁾, メカニカルアロイング (MA) 法^{4,13,14)} や熱調質法¹⁵⁾に代表される組織微細化による強靱化や超塑性の検討など材料とプロセスの両面からの取り組みが行われている。

そこで, 本研究では, ($\beta + \gamma'$) 2 相金属間化合物を対象に, その耐熱性の一層の向上と高温加工性をバランスさせるため, 粉末冶金法により, TiC 粒子を均一分散させた金属間化合物ベースの複合材料を作製し, その組織, 高温強度, 延性と TiC 添加による分散強化及び耐酸化性について, 代表的な実用材料と比較しながら検討した。

2 実験方法

Ni 粉末 (純度 99.8%, 粒径 $4 \sim 7 \mu\text{m}$), NiAl 粉末 (32.3%Al, 平均粒径 $2 \mu\text{m}$) 及び TiC 粉末 (平均粒径 $0.68 \mu\text{m}$) を出発原料として, NiAl と Ni_3Al が 2 相混合となる組成を対象に Table 1 に示す条件で, 成形原料の製造方法について, 予備的検討を行った。粉末の混合には, 回転ボールミル (容量 500ml の SUS304 製容器, SUS304 製ボール 1200g, 粉末処理量 30g) と振動ミル (容量 85ml の SUS304 製容器, 超硬ボール 150g, 粉末処理量 12g) を用いた。

得られた原料をアルゴンパージしたグローブボックス中で, 減圧乾燥後回収し, $\phi 36\text{mm}$ のカーボン型を用いて $1 \times 10^{-4}\text{torr}$ の真空中, 1423K, 40MPa, 3.6ks の条件でホットプレス法により成形した。成形した焼結体は, X線回折による相の同定, 王水でエッチング後の光学顕微鏡及び SEM による組織観察と一部の試料についてイオンミリング法による薄膜調整を行い TEM 観察を行った。組織, 機械的性質の検討を行った結果, 成形原料の製造方法としては, 記号 WM' で表現した振動ミルを用いて, ヘキサン中で湿式により 72ks ミリン

Fig.1 X-ray diffraction patterns of milled powders.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of hot pressed specimens prepared with various milling conditions.

グし成形することが, 原料の回収効率が高く, TiC の分散状態が最も良好であったので, TiC が体積率で 0~30% となるように秤量し, 各種特性に及ぼす TiC 体積率の影響の検討試料とした。

機械的性質の評価は, $3 \times 3 \times 26\text{mm}^3$ の試験片をアルゴン気流中で, スパン 20mm, クロスヘッドスピード 1mm/min で 3 点曲げ試験及び $3 \times 3 \times 6\text{mm}^3$ の試験片を負荷加重 9.8N, 保持 15 秒で高温硬度測定をそれぞれ室温から 1073 K まで測定することにより行った。また, 耐酸化性は, 大気中, 1273 K, 86.4ks 保持後の酸化増量を測定することにより評価した。

Photo.1 Optical micrographs of hot pressed specimen sprepared with various milling conditions.
(a)BM-10%TiC (b)DM-10%TiC (c)WM-10%TiC (d)WM'-10%TiC

Photo.2 Optical micrographs of hot pressed specimens with various volume percent of TiC.
(a)matrix (b)10%TiC (c)20%TiC (d)30%TiC

3 実験結果及び考察

3.1 原料製造条件の検討

金属間化合物をセラミックスで複合化し、耐熱強度を向上させ、かつ、延性を引き出すには、組織を微細化するとともに、微細なセラミックス粒子を均一分散させる必要がある。このためのTable 1に示す種々の条件で、原料製造条件を検討した。記号BMは、ボールミルによる単純混合状態を、また、記号DMは、振動ミルによるMAを、さらに記号WM及びWM'は、振動ミルによる湿式ミリングを行い比較検討したものである。助剤として、エタノールやアセトンを添加した場合、アルミニウムを多量に含む本では、ミリング中に粉末と助剤との反応によりアルミニウム酸化物が形成されるため¹³⁾、構成元素に酸素を含まないヘキサンを用いた。Fig.1は、処理粉末のX線回折試験の結果である。ボールミル混合以外は、いずれもピークが若干ブロード化しており、処理粉末への歪みの蓄積と微細化の進行が推察される。また、焼結体のX線回折の結果をFig.2に示した。構成相としては、NiAl (β)と Ni_3Al (γ')の2相金属間化合物とTiC相が検出される。 β 相と γ' 相の主ピークの強度比がボールミル混合により作製した試料とほぼ同等であり、かつ、アルミナなどの酸化物ピークも検出されなかったため、本実験プロセスにより、ほぼ目標組成どおりの焼結体が作製され

ていると考えられる。また、 γ' の規則化ピークも検出されることから、拡散が十分に進行しており、均質化熱処理が不要と判断して、その後の評価試料とした。

また、種々の条件で製造した原料の焼結体の光学顕微鏡組織をPhoto.1に示した。種々の粒径を有する原料粉末に微細なTiCを均一に分散するには、ボールミル混合だけでは不十分であり、組織が粗大で分散状態が悪い。振動ミルにより高エネルギー粉砕することにより改善されているが、記号DMに比べ、記号WM、WM'によりヘキサン量を増やして原料を製造した方が、組織の不均一部分が解消されている。高橋らのNi-Mo-TiC系における検討¹⁶⁾においても、乾式処理よりも湿式処理で、微細組織中にTiCが均一分散することが示されており、本研究の結果は、それと一致するものである。

一般に金属間化合物の組織微細化とセラミックスの粒子の均一分散法として、MA法の適用が優れた方法として検討されているが、一般にはその処理に長時間必要であり、また、粉末の凝着により、回収効率が必ずしもよくないといった問題点があった。しかし、本研究で行ったニッケルアルミナイドの場合は、ヘキサン中での湿式法により72ksの極めて短時間のミリング処理で、効率的に組織微細化と複合化が可能であったため、本研究では、記号WM'で示した条件で、さらに複合化の検討を進めた。

Photo.3 SEM photographs and X-ray line scan analysis of hot pressed specimens. (a)matrix (b)10%TiC

Photo.4 TEM photograph and EDS analysis of hot pressed specimen with 10%TiC.

3.2 組織特性に及ぼす TiC 粒子添加の影響

Photo.2に組織に及ぼすTiC粒子の添加量の影響を示した。マトリックスの組織としては、極めて微細な2相組織であり、また、10%TiC組織の均一性も高い。20%,30%と含有量が増えたとやや凝集部が形成される傾向があるが、いずれもボイドのような内部欠陥がなく、真密度の焼結体が得られている。

また、Photo.3にマトリックス及び10%TiCの焼結体のSEMによる組織とNi,Al及びTi(各K α 線)の線分析の結果を示す。マトリックスにおいて、エッチング

され黒っぽく見える相は β 相であり、他は γ' 相であり、その体積率はほぼ等量に近い。また、10%TiCの焼結体におけるTiの分布はほぼ均一であり、TiCの均一分散が達成されていることがわかる。マトリックスの組織形態としては、1~2 μ m以下の微細な等軸粒を有する β 相同士あるいは、 γ' 相同士が一部連結した状態にあると考えられる。

Photo.4に10%TiCのTEMによる組織及びTiC粒子からのEDS分析スペクトルを示す。TiCは、粒内及び粒界の区別なく分散しており、粗大化も認められない。また、TiC粒子とマトリックスとの界面反応も認められず、また、TiC粒子からは、EDS分析によってもTiピークしか検出されなかったため、本合金中でTiC粒子は極めて安定な化合物であることがわかる。

3.3 焼結体の機械的性質

Fig.3に種々の条件で製造した原料の焼結体の曲げ強度及び破断に至るまでの変位量の温度依存性を示す。室温強度については、振動ミルによるMA法あるいは湿式法により原料製造した試料の方が、ボールミル混合により製造した試料に比べ、分散粒子の均一性の改善が図られているため、1400MPaとボールミル混合の値より、200MPa程度強度が高い。673Kから873Kにかけては、極めて高強度が発現し、特に記号WM'で示した試料は、最高で2000MPa以上に達する。本複合材料において、673K及び873Kの高温の方が、室温に比べ強度が高いのは、室温では、依然として、脆性破壊が起こるのに対して、高温では、 γ' の強度の逆温度依存性の効果と高温における延性挙動の現れにより、素材本来の強度が発現したためと考えられる。この室温強度のさらなる向上には、組織の微細化や複合化だけでなく、合金元素添加によるマトリックス自体の室温延性の改善が、今後課題と考えられる。

Fig.4は、種々のTiCの含有量の焼結体の曲げ強度及び変位量の温度依存性を示したものである。焼結試料はすべて記号WM'で示した湿式法で製造されたものである。MA-HIP法により製造した($\beta + \gamma'$)2相金属間化合物において600K以上の高温で圧縮による破壊歪みの急激な増大が示されている⁹⁾。本研究における曲げ特性においても、673K以上の高温で破壊に至る変位量が少しずつ増加傾向にあり、マトリックスの延性挙動が発現し始めている。このため、添加粒子の増加に伴い曲げ強度を増加することが可能であったものと考えられ、30%TiCの曲げ強度は、673Kで最も高強度で2100MPaにも達している。

Fig.3 Temperature dependence of bending strength and deflection for various milling conditions.

Fig.4 Temperature dependence of bending strength and deflection for various volume percent of TiC.

Photo.5 Specimen appearances before and after three point bending test at 1073K.
(a)before test (b)matrix (c)10%TiC (d)20%TiC (e)30%TiC

一方,1073Kでは,急激な軟化が認められ,破断に至るまでの変位量が急激に増加している. Photo.5に1073 Kにおける曲げ試験前後の試験片の外観を示したが,マトリックスの曲げ変形能は極めて高く,曲げ試験治具の試験限界においても破壊することなく,塑性変形している. これは,微細な2相組織を有するマトリックスの超塑性的な変形挙動の現れたものと推測できる. また,30%TiCを含む焼結体の曲げ強度は,比較のために作製した10%のTiCを含む短時間のボールミル混合材のそれとほぼ同等である. このように微細組織を有する本複合材の場合,難加工材料の形状付与に応用される超塑性鍛造などの優れた熱間加工性が期待できる. しかし,高温強度を確保するといった観点からは,加工後の熱処理による結晶粒度の再調整が必要となると考えられる.

Fig.5は,硬度の温度依存性を示したものである. 市販の耐熱素材として,耐熱ステンレス鋼 (SUS310S), 実用MA合金であるMA6000や市販のモリブデン合金であるTZMを選定し比較すると, TiC粒子で複合化し

Fig.5 Temperature dependence of vickers hardness for various volume percent of TiC compared with some commercial alloys.

たニッケルアルミナイドの硬度は、室温から973 Kにかけて極めて高硬度であり、実用材料の特性を凌駕している。また、TiC粒子の添加量の増加に伴い、その硬度も増加しており、微細な高融点セラミックスにより、分散強化されていると考えられる。一方、1073K以上の高温では、曲げ特性同様、急激な軟化が認めら

れ、TZMの方が高硬度となり、他の実用材とも激しい競合状態にあることがわかる。

3.4 酸化特性評価

Fig.6に大気中で、1273Kで86.4ks保持後の酸化増量を市販の耐熱素材と比較して示す。アルミニウムを33.9mol%も含むマトリックスの酸化増量は、 $6 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2$ 程度であり、MA6000並の耐酸化特性を有する。また、TiCが10%程度であれば、SUS310Sよりも優れている。また、TiC粒子の添加によって、酸化増量が単調に増加傾向にあり、特に30%で急激に増加している。ところが、同じ10%の添加量であっても、ボールミル混合材は、酸化増量が大きい。高温で優れた高温強度を有するTZMは、酸化雰囲気では、300秒の保持でも著しい酸化物の昇華が起るため、重量減少が激しい。

Photo.6及びPhoto.7に酸化試験後の表面の形態及断面の組成分析の結果を示す。表面形態はTiCが20%程度までなら、酸化物の形態が極めて微細であるが、30%になると粗大な酸化物が形成されている。X線回折試験によりTiCを含むニッケルアルミナイドの酸化スケールを同定すると、アルミナ及びルチルが検出された。また、TiCの添加により酸化スケールの厚さが増大しており、30%TiCでは最表層にTiの濃縮部が認められた。このことから、30%TiCにおける最表面の粗大な酸化物は、ルチルと考えられ、さらに内部に向かって、ルチルとアルミナの混合状態にあると考えられる。また、ボールミル混合材の場合は、断面の分析結果から類推されるように結晶粒が粗大であること、

Photo.6 SEM photograph of surface of nickel aluminides oxidized at 1273K for 86.4ks.

(a)matrix (b)10%TiC (c)20%TiC (d)30%TiC (e)10%TiC(ball milled for 18ks)

Photo.7 X-ray line scan analysis of cross section of nickel aluminides oxidized at 1273K for 86.4ks.

(a)matrix (b)10%TiC (c)20%TiC (d)30%TiC (e)10%TiC(ball milled for 18ks)

Fig. 6 Mass gain of nickel aluminides for various volume percent of TiC compared with some commercial alloys.

(a)matrix (b)10%TiC (c)20%TiC (d)30%TiC
(e)10%TiC(ball milled for 18ks) (f)SUS310S
(g)MA6000 (h)IZM

ならびに、 β 相と γ' 相の不均一分布や酸化し易いTiC粒子の凝集などが原因で、内部への酸素の拡散経路となるため、酸化増量が大きくなったものと考えられる。

4 ま と め

($\beta + \gamma'$) 2相金属間化合物への微細TiC粒子の均分散と組織微細化による高強度、高延性の発現を目的として、原料の調整方法とTiC粒子の添加量の影響を中心に検討を行った結果をまとめると以下の結論が得られた。

- (1) ヘキサン中での湿式ミリングにより、粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 以下の2相金属間化合物中にサブミクロンTiC粒子の分散した金属間化合物の複合材料が作製できる。
- (2) 微細な組織を有する金属間化合物とすることにより、673 K以上では、延性が発現し始めるため、室温より高強度となり、最高で2100MPaの曲げ強度を有する30%TiCを含む金属間化合物ベースの複合材料が得られる。
- (3) 1073 Kでは、マトリックスに超塑性的な変形挙動が現れるため、極めて大きな曲げ変形能が出現する。
- (4) 高温硬度測定により、TiC粒子の添加により、室温から1073 Kの高温にまで、分散強化と考えられる硬度の向上が認められる。

(5) 1273 Kにおける酸化増量は、TiC粒子の添加量が10%程度であれば、耐熱ステンレス鋼よりも良好で、実用MA合金よりもわずかに多いレベルである。しかし、TiCの添加量がさらに増加すると耐酸化性が急激に低下する。

文 献

- 1) たとえば、山口正治：金属間化合物の基礎と応用，日本金属学会セミナー，(1996) 1.
- 2) S.C.Deevi and V.K.Sikka, *Intermetallics*, 4 (1996) 357.
- 3) K.C.Russell and J.W.Edington, *Metal Sci.J.*, 6 (1972) 20.
- 4) S.Ochiai, T.Shirokura, Y.doi and Y.Kojima : *ISIJ International*, 31 (1991) 1106.
- 5) 落合鍾一，宗宮重行，山崎道夫，村上雄：粉体および粉末冶金，43 (1996) 1361.
- 6) C.G.Mckamey, G.L.Povirk, J.A.Horton, T.N.Ties and E.K.Ohriner : *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Ed. by C.T.Liw, A.I.Taub, N.S.Stoloff and C.C.Koch, *MRS Symp. Proc.*, 133 (1989) 609.
- 7) 井上雅博，菅沼克昭：粉体および粉末冶金，42 (1995) 1258.
- 8) Gerhard E.Fuchs : *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Ed. by C.T.Liw, A.I.Taub, N.S.Stoloff and C.C.Koch, *MRS Symp. Proc.*, 133 (1989) 615.
- 9) 津田大，西村知能，関潤博，中山豊：粉体および粉末冶金，43 (1996) 283.
- 10) 落合鍾一，山崎道夫，村上雄，宗宮重行：粉体および粉末冶金，42 (1995) 1423.
- 11) J.D.Ringney, P.S.Khadkikar, J.J.Lewandowski and K.Vedula : *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Ed. by C.T.Liw, A.I.Taub, N.S.Stoloff and C.C.Koch, *MRS Symp. Proc.*, 133 (1989) 603.
- 12) A.Inoue, T.Masumoto and H.Tomioka : *J.Mater. Sci.*, 19 (1989) 3097.
- 13) 落合鍾一，小島陽，中野千寛：粉体および粉末冶金，36 (1989) 683.
- 14) 落合鍾一，小島陽：粉体および粉末冶金，39 (1992) 891.
- 15) 落合鍾一，土肥義治，山田郁朗，小島陽：日本金属学会誌，57 (1993) 214.
- 16) 高橋仙之助，久高克也，魚津良雄，飯泉清賢：粉体および粉末冶金，39 (1992) 206.