研究

Al/Ni 混合粉末の半溶融加工で作製した金属間化合物とその高温強度特性

湯浅 栄二^{☆1}, 森田 謙輔^{☆2}, 近藤 勝義^{☆3}, 相澤 龍彦^{☆3}^{☆1} 武蔵工業大学工学部機械工学科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆2} 武蔵工業大学大学院, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.^{☆3} 東京大学先端科学技術研究センター, 〒153-8904 目黒区駒場 4-6-1.

Intermetallic Compound Produced by Semi-Solid Processing from Al/Ni Powder Mixture and its Mechanical Strength at Elevated Temperature

Eiji Yuasa^{☆1}, Kensuke Morita^{☆2}, Katsuyoshi Kondoh^{☆3} and Tatsuhiko Aizawa^{☆3}^{☆1}Dept. Mech., Fac. Eng., Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆2}Graduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆3}Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-ku, Tokyo 158-8904.

Received July 22, 2002

SYNOPSIS

To produce Al-Ni intermetallic compound, Al-42mass%Ni powder mixture was formed by back-forward extrusion at the temperature near to melting point of aluminum. The structure of alloy extruded at 910 K consists of Al_3Ni , Al_3Ni_2 and eutectic structure. In the alloy extruded at 1010 K, it consists of the intermetallic compound Al_3Ni and Al_3Ni_2 . The volume fraction of each phase in the structure changes by the heat treatment, that is, the Al_3Ni phase increases with increase of heat-treating temperature and the eutectic structure disappears. High temperature deformation behaviors of these alloys were characterized by compressive test at various temperatures. The alloy of intermetallic compound containing the eutectic structure have large ductility, the eutectic structure transforms to Al_3Ni phase during the high temperature deformation and this transformation similarly occurs by the heat treatment at eutectic temperature. It was recognized that the compressive yield stresses in Al_3Ni and Al_3Ni_2 phases became higher with rising deformation temperature, it is referred to as "anomalous strengthening behavior of intermetallic compound".

KEY WORDS

intermetallic compound, Al-Ni alloy, semi-solid processing, high-temperature deformation, mechanical strength

1 緒 言

一般に, 金属間化合物は耐熱構造材料として期待でき, 種々の方法での製造が試みられ, その高温強度特性が調べられている。しかし金属間化合物は, 高溶融温度, 高温高強度であるがゆえに, 溶解・鋳造法や熱間加工では製造・成形が困難である。

粉末冶金法^{1,2)}であれば, 製造も容易で, 得られる合金の結晶粒も微細である。そして, NiAl のように³⁾, 673 K においても Hall-Petch の式が成り立つので, 微細結晶粒の金属間化合物は高温強度に優れる。また, Al-Ni 系合金の場合, 自己燃焼法 (SHS) 等を用いれば, 比較的低エネルギー消費量で製造可能であり, Ni_3Al ⁴⁾ や AlNi ⁵⁾ 合金などが作られ, その高温強度特性が調べられている。半溶融・半凝固加工 (Semi-Solid Metal Processing)⁶⁾ は金属の固液共存状態で加工する方法で, 粗大な鋳造組織が生成することなく, 低成形力で加工でき, 近年, 半

溶融・半凝固加工用の実用成形機も開発されている⁷⁾。出発材料が融点の異なる混合粉末であれば, 低融点側金属の融解によって液相が生成し, 固液共存状態のスラリーとなる。特に, Al-Ni 混合粉末では, SHS 法のように, 固相反応過程で発熱が生じるため, 比較的低温でスラリーが生成し, 固相-液相間の反応も急速に進行して, 加熱・凝固の過程で金属間化合物が生成する。前報では⁸⁾, Al-Ni 混合粉末の半溶融加工法を利用して, Al-Ni 混合粉末から金属間化合物を製造・成形するために, 等速加熱過程で生じるスラリーと凝固後に金属間化合物の生成について明らかにし, 半溶融加工で成形が可能であることを示した。そこで, 本研究では, Al-42mass%Ni 混合粉末を Al の融点温度近傍での半溶融押出し加工によって Al-Ni 合金を創製し, 耐熱 Al 合金として期待されている Al 側の金属間化合物である Al_3Ni 相が主要組織となる Al-Ni 合金について常温及び高温での強度特性を検討した。

2 実験方法

出発材料は噴霧Al粉末(平均粒径 $146\mu\text{m}$, 純度99.8%)と還元Ni粉末(純度99.8%)とし、Al-42mass%Ni配合した。Ni粉末は $5\sim 105\mu\text{m}$, $5\sim 53\mu\text{m}$, $53\sim 105\mu\text{m}$ の3種類の粒径に篩分けして使用した。混合粉末を直径26mm, 高さ43~46mm, 相対密度80~90%の予備圧粉体をピレットとし、これをコンテナ内のステンレス鋼管中に入れ、平均昇温速度 0.2 K/s で、種々のコンテナ温度まで加熱した。加熱中のコンテナ温度と圧粉体内部温度の関係をあらかじめ調べて、コンテナ温度を制御して成形温度を定めた。成形温度が所定の温度に達した時点で、直ちに内径13mm(押し出し比4.0)のポンチを押し込み速度 $3.5\times 10^{-3}\text{ m/s}$ で挿入し、後方押し出し形式の成形を行った。得られた成形体について、押し出し方向断面の各部の光顕組織、X線回折、EPMA分析して、生成相の確認、およびそれらの存在量を画像処理により体積率として求めた。高温変形挙動は種々の温度での圧縮試験より調べた。押し出し成形体より $\phi 10\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ の試験片を作製し、アルゴンガス雰囲気中の電気炉内で圧縮試験した。試験速度はクロスヘッドの移動速度で 0.17 mm/s とした。超硬合金製圧縮板と試験片間には二硫化モリブデン系の潤滑剤を塗布した。また、試験後の試験片の組織観察も行った。

3 実験結果および考察

3.1 半熔融状態での押し出し成形

成形温度を定めるために、コンテナ加熱温度と圧粉体ピレット中の温度上昇の関係を調べた。Fig.1は、 $5\sim 105\mu\text{m}$ のNi粒径、予備圧粉密度80%のピレットを用いた時の結果を示す。約 0.2 K/s の等速加熱により圧粉体ピレット中の温度は上昇し、コンテナ温度が850Kに達した時、ピレット中の温度はコンテナ温度以上となり、圧粉体中で固相反応が生じ、発熱することを示唆した。そしてAlの熔融温度に達するとAl-Ni

Fig.1 Change of temperature in powder compact with increase of container temperature.

間で燃焼合成³⁾による発熱反応し、ピレット内は著しく温度上昇して1000K以上になる。この段階ではAl-Ni合金の液相が生成している。これらの発熱温度はNi粒径や予備圧粉体密度によって異なると考えられる。そこで本実験条件の範囲内で、いずれも(a)固相反応して温度上昇するが、Alの融点まで達していない910K(コンテナ温度898K)と(b)Alが溶融して液相が生成し、著しく温度上昇した1010K(973K)を成形温度とした。

いずれの条件においても約80mmの長さの成形体が得られるが、その先端部8~10mmのところは成形圧力不足のため、粒子間空洞と発生ガスが封じ込められ空洞が存在し、また910K成形ではダイス流入部にAlとNiが未反応のまま粒子状となって残存するところが観察された。そこで、成形体は両端部を取り除き試験片として用いた。Fig.2は $5\sim 105\mu\text{m}$ のNi粒径、予備圧粉密度80%のピレットについて、成形温度910Kと1010Kで押し出した成形体の中央部における押し出し方向断面の光顕組織を示す。910K成形体では Al_3Ni_2 相を芯とし、これを包囲する Al_3Ni 相が生成している。また未反応のNi相が芯となって残留する粒子や Al_3Ni 相間には僅かに共晶組織も見られた。1010K成形体では、塊状に発達した Al_3Ni 相と共晶組織から構成している。

(a)910K(Container 898K)

(b)1010K(Container 973K)

Fig.2 Optical micrographs of alloys extruded at 910K and 1010K.

前報⁹⁾で確認したように, Al/Ni混合粉末を等速加熱すると, Al-Ni間で固相反応し, 共晶組成となって, Alの熔融温度以下でも液相が生成する. 一旦, 液相が生成すると反応が急速に進行して, 中心部が Al_3Ni_2 相, その周囲に Al_3Ni 相が生成する. 液相は成形中および成形後の凝固過程で $\alpha\text{-Al}$ と Al_3Ni の共晶組織となる. 1010 Kでの成形体では, 固-液相共存状態で押出しするため, 固相は Al_3Ni 相となって成長し, 液相からは共晶組織が形成する. 910 Kの成形体には未反応のまま残存したNi粒子が存在したが, このようなNi粒子は配合時のNi粒径と予備圧粉体密度が影響すると考えられる. Mg-Si混合粉末の固相反応において確認されたように⁹⁾, 固相反応は予備圧粉過程で粒子表面の酸化被膜が崩壊し, 金属接触する新生面間で反応するため, 高予備圧粉体密度, 小Ni粒径ほど新生面の接触面積が高く, 低温度で固相反応が進行する. そこでNi粉を $5\sim 53\mu\text{m}$ と $53\sim 105\mu\text{m}$ に分級し, 予備圧粉体密度を80, 85, 90%として, 同様な押出し成形して, 成形後の組織観察を行った. Fig.3(a)と(b)は配合時のNi粒径を分級することにより, それぞれ910 Kおよび1010 K成形体に生成する各相の体積率に及ぼすNi粒径の影響について比較して示す. 910 K成形体では, Ni粒径が大きいと未反応Niと共晶組織が増し, Al_3Ni_2 相と Al_3Ni 相の生成量は減少した. 1010 K成形体では未

Fig. 3 Influence of starting Ni particle size on volume fraction of each phase for alloys extruded at 910 K and 1010 K.

反応のNiはほとんど存在せず, Ni粒径が大きいと Al_3Ni_2 相の生成量が増加し, 共晶組織が減少した. これに対し, $5\sim 105\mu\text{m}$ のNi粒径について, 予備圧粉体密度を80%から90%まで変化させたが, いずれの予備圧粉体密度の場合も, 910 K成形体では未反応Niが2%程度存在し, Al_3Ni_2 相と Al_3Ni 相が約6:4の割合で生成した. 1010 K成形体では Al_3Ni 相と共晶組織の割合は25:75であり, 調査した相対密度の範囲が狭いため, 生成相の体積率に及ぼす予備圧粉体密度の影響は明瞭に現れていない.

3.2 高温変形挙動

Ni粒径が $5\sim 105\mu\text{m}$ の粉末を用い, 予備圧粉体密度80%のピレットを半熔融押出し加工して作製した各成形体について室温および573~1073 Kで圧縮試験した. Fig.4は910 K成形体について, 種々の温度における応力-ひずみ線図を示す. 室温(300 K)と873 Kではほとんど延性は示さず, 225 MPaおよび160 MPaで破壊した. 973 Kではひずみ0.05の延性を示すが, 1073 Kでは圧縮降伏応力が973 Kより高く, 延性も0.35以上のひずみとなる. この成形体の組織は Al_3Ni_2 と Al_3Ni 相が6:4の割合で構成しているが, 共晶組織が1~3%存在した. したがって試験温度1073 Kでは, 変形過程で Al_3Ni 相間に存在する共晶組織の融解をともない大きな延性を示したものである.

Fig.5に1010 K成形体の種々の温度における応力-ひずみ線図を示す. 試験温度が上昇するにしたがって降伏応力は低下するが, 573~737 Kでは大きな延性を示し, ひずみ0.6まで破壊することなく変形した. しかし873 Kではひずみ0.2から応力が上昇する. この成形体は Al_3Ni_2 相と共晶組織で構成され, その割合は25:75であった. したがって573~737 Kでの圧縮変形は共晶組織が延性に大きく寄与すると思われるが, 873 Kでは圧縮変形過程で共晶組織が組織変化し, 金属間化合物となるため変形応力が増加したものと考えられる. そこで

Fig. 4 Stress-strain curves in compressive deformation at various temperatures for the alloy extruded at 910 K.

Fig.5 Stress-strain curves in compressive deformation at various temperatures for the alloy extruded at 1010 K.

Fig.6 Optical micrograph of specimen compression-tested at 873 K for the alloy extruded at 1010 K.

873 Kでひずみ0.3まで変形後の試験片について組織観察した。その結果をFig.6に示す。共晶組織はほとんど存在せず、 Al_3Ni_2 相と微細な Al_3Ni 相であり、その体積率は Al_3Ni_2 相が28%で Al_3Ni 相が72%であるので、873 Kでの圧縮変形中に、共晶組織は Al_3Ni 相に変化することが確認された。これは共晶温度に近い温度で変形すると、焼なまし効果によって平衡相の Al_3Ni 相に変化したものと考えられる。

3.3 熱処理による組織制御と高温変形

高温圧縮変形過程で共晶組織は消滅し、 Al_3Ni 相と Al_3Ni_2 相の存在量も変化した。そこで各成形体について共晶温度上下の873 Kと973 Kで3.6 ks保持、空冷の熱処理を施し、組織観察し、各相の体積率を調べるとともに、高温圧縮試験を行った。Fig.7は910 K成形体について熱処理による各相の体積率

Fig.7 Influence of starting Ni particle size on volume fraction of each phase for alloys extruded at 910 K and 1010 K.

Fig.8 Stress-strain curves in compressive deformation at various temperatures for alloys heat-treated at 873 K.

の変化を比較して示す。873 Kの熱処理で未反応のNiは消滅し、高熱処理温度ほど共晶組織の量は減少した。また Al_3Ni 相と Al_3Ni_2 相の体積率の割合は Al_3Ni 相の方が増加し、配合組成の組織に近づいた。

873 Kと973 Kで熱処理した成形体について、高温圧縮変形における応力-ひずみ曲線をそれぞれFig.8とFig.9に示す。873 K熱処理材ではFig.4に示した熱処理前の成形体と比較し、降伏応力が上昇し、973 K以上の試験温度における延性も増加する。配合組成は Al_3Ni であるから、高温変形ではさらに Al_3Ni_2 相と共晶組織が Al_3Ni 相へ組織変化しながら変形し、延性が増したと思われる。973 K熱処理材では、熱処理していない押出し材と比較すると、著しく降伏応力が増加し、室温および873 Kの変形ではほとんど延性を示さない。そこで熱処理により組織制御した成形体の高温強度を比較するために、圧縮降伏応力について試験温度にともなう変化をFig.10に示した。

Fig.9 Stress-strain curves in compressive deformation at various temperatures for alloys heat-treated at 973 K.

Fig.10 Relation between yield stress and temperature in the compressive test for as-extruded and heat-treated alloys.

押し出しのままでは、未反応のNiや共晶組織が存在するため、試験温度が上昇するにしたがって降伏応力は低下する。しかしAl₃Ni相とAl₃Ni₂相から成る熱処理材は973 Kまで試験温度が上昇するにしたがって降伏応力は増加する。一般に金属材料は温度の上昇によって強度は低下するのが通例であるが、金属間化合物では強度が上昇する逆温度依存性¹⁰⁾を示す材料がある。本合金のAl₃NiおよびAl₃Ni₂両金属間化合物も強度の逆温度依存性を有していることが考えられる。そこで、各相の圧縮降伏応力と試験温度の関係を評価するために、それぞれの

Fig.11 Relation between yield stress of each phase and temperature in the compressive test for Al-Ni alloy.

成形体について、各相の体積率と圧縮降伏応力の間に複合則

$$\sigma_{\text{m}} = \sigma_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}} + \sigma_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} + \sigma_{\text{C}} \cdot V_{\text{C}}$$

が成り立つと仮定し、試験温度における各相の降伏応力を算出した。ここで σ_{m} は合金の圧縮降伏応力で、 σ_{A} , σ_{B} , σ_{C} と V_{A} , V_{B} , V_{C} はそれぞれAl₃Ni, Al₃Ni₂, 共晶組織の圧縮降伏応力および体積率とする。Fig.11は(a) Al₃NiとAl₃Ni₂相および(b)共晶組織の試験温度にともなう圧縮降伏応力の変化を示す。Al₃NiとAl₃Ni₂両相とも973 Kまで試験温度の上昇にともない降伏応力が高くなり、このような強度の逆温度依存性はAl₃Ni₂相の方が顕著である。Ni₃AlのようなL1₂型構造の金属間化合物のすべり変形は、超格子転位が部分転位に分解して運動し、ジョグを形成する。変形温度の上昇はこのジョグ形成を容易にするため、転位運動の障害物が増し、異常強化挙動^{10,11)}を示す。Al₃NiはD0₁₁でAl₃Ni₂はD5₁₃型構造をもち、L1₂型構造とはすべり系が異なるため、L1₂型構造のような逆位相境界が形成するか、あるいはTiAl系金属間化合物のように二相間の結晶塑性異方性¹²⁾によるものか不明であり、今後さらに詳細な研究が必要である。

4 結 言

- 半溶融加工法を用いてAl-Ni金属間化合物を製造するために、Al-44mass%Ni混合粉末をAl融点以下(910 K)と以上(1010 K)の温度で後方押し出し加工して、生成相を調べた。その結果、
- (1) 910 K成形体はAl₃NiとAl₃Ni₂相から成り、少量の共晶組織と未反応Ni粒子が含まれる。共晶組織と未反応Ni粒子は配合するNi粉の粒径が大きいほど多くなる。
 - (2) 1010 K成形体ではAl₃Ni相と共晶組織から成り、配合するNi粉の粒径が大きいほど共晶組織は減少して、Al₃Ni₂相が

生成する。

- (3) 半溶融加工により生成した各相の体積率は高温変形中あるいは熱処理によって変化し、未反応 Ni 粒子は消滅するとともに、共晶組織は Al_3Ni 相に変わる。

それぞれの成形体および熱処理材を高温圧縮試験し、変形挙動を調べた。その結果、

- (4) 共晶組織が含まれる成形体は高延性を示すが、 Al_3Ni および Al_3Ni_2 相の高体積率の合金は、高温変形においても高い圧縮降伏応力をもつ。

- (5) Al_3Ni および Al_3Ni_2 相の圧縮降伏応力は、変形温度が上昇するほど高くなる強度の逆温度依存性をもつ可能性がある。

以上のように、混合粉末を出発材料として半溶融加工すれば、溶製法より低温で金属間化合物が生成するとともに、その成形が可能である。しかし、金属間化合物の強度特性は、成形方法や加工度によって得られる組織、特に結晶粒径が異なると考えられ、今後、これらの課題について検討したい。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、実験にご協力いただいた本学機器分析センター吉田明講師、新藤恵美技士および本学大学院機械工学専攻山口康介君(現、三菱重工業株)に感謝申し上げます。また、本研究の一部は文部科学省科学研究補助金より研究助成を受けたことを記し、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) D.Lawrynowicz, X.Liang, T.S.Srivatsan and E.J.Lavernia: "Processing, Microstructure and Fracture Behaviour of a Spray-atomized and Deposited Nickel Aluminide Intermetallic", J. Mater. Sci., 33(1998)1661-1675.
- 2) D.Bozic, N.Ilic, M.Mitkov and M.T.Jovanovic: "A Comparative Study of Microstructure, Mechanical and Fracture Properties of Ni_3Al -based Intermetallics Produced by Powder Metallurgy and

Standard Melting and Casting Processes", J. Mater. Sci., 31 (1996)3213-3221.

- 3) E.M.Schulson and D.R.Barker: "A Brittle to Ductile Transition in NiAl of a Critical Grain Size", Scripta Metall., 17(1983)519-522.
- 4) H.Y.Sohn and X.Wang: "Mathematical and Experimental Investigation of the Self-Propagating High-temperature Synthesis (SHS) of TiAl_3 and Ni_3Al Intermetallic Compounds", J. Mater. Sci., 31(1996)3281-3288.
- 5) T.Cheng and M.McLean: "Characterization of TiAl Intermetallic Rods Produced from Elemental Powders by Hot Extrusion Reaction Synthesis (HERS)", J. Mater. Sci., 32(1997)6255-6261.
- 6) D.H.Kirkwood: "Semisolid Metal Processing", Inter. Mater. Reviews, 39(1994)173-189.
- 7) H.Nakato, M.Oka, S.Itoyama, M.Urata, T.Kawasaki, K.Hashiguchi and S.Okano: "Continuous Semi-Solid Casting Process for Aluminum Alloy Billets", Mater. Trans., 43(2002)24-29.
- 8) 湯浅栄二, 山口康介, 近藤勝義, 相澤龍彦: "Al/Ni 混合粉末の等速加熱にともなう金属間化合物の生成とその成形", 粉体および粉末冶金, 49(2002)52-57.
- 9) K.Kondoh, H.Oginuma, E.Yuasa and T.Aizawa: "Solid-State Synthesis of Mg_2Si from Mg-Si Mixture Powder", Mater. Trans., 42(2001)1293-1300.
- 10) 日本材料科学会編: 金属間化合物と材料, 裳華房, (1995) 103.
- 11) 馬越祐吉: "金属間化合物の異常強化挙動", ふえらむ, 5 (2000)715-720.
- 12) H.W.Sizek and G.T.Gray: "Deformation of Polycrystalline Ni_3Al at High Strain Rates and Elevated Temperatures", Acta Metall. Mater., 6(1993)1855-1860.