粉末や金法により作製した Ni-NiO 系複合材料の
機械的性質に及ぼす NiO 添加量の影響*坂 巻 清 司^{*1}, 高 木 均^{*1}
西 山 泰^{*2}, 吉 田 憲 一^{*1}Effect of NiO Content on Mechanical Properties of
Ni-NiO Composites Prepared by Powder MetallurgyKiyoshi SAKAMAKI, Hitoshi TAKAGI,
Yasushi NISHIYAMA and Kenichi YOSHIDA

Ni-NiO composites with different NiO contents were fabricated by a conventional PM method. Nickel oxide particles, which were selected as dispersoids, were embedded in nickel matrix. Tensile tests were conducted on the composites containing up to 9 weight percent of NiO at room temperature. Typical tensile properties, such as yield strength, tensile strength and elongation, of the composites were evaluated. Yield stress of the composites monotonically increased with increase of the NiO content. In contrast, both tensile strength and elongation decreased with increasing NiO content. Variations in the tensile strength of the composites were explained on the basis of the nature and amount of dispersoids and their interaction with nickel matrix. The decrease in the tensile strength was related to its density change. In addition, the relationship between tensile strength and NiO content was well described by Eudier's equation. Decreases in both tensile strength and elongation were caused by propagation of grain boundary cracks initiated from decohesion of dispersoid/matrix interface.

Key Words: Sintered Materials, Metal Matrix Composites, Dispersion Strengthening, Mechanical Properties, Nickel Oxide, Nickel Alloy

1. 結 言

金属マトリックス中に酸化物微粒子を分散させた粒子分散強化複合材料は優れた強度特性を有するため、これまでに多くの研究者によって研究されてきた。しかし、そのほとんどが Al 基複合材料に関するものであり⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾、より耐熱性を有する Ni 基複合材料に関する研究報告は比較的少ない。

著者らは、前報⁽⁸⁾においてニッケルマトリックス中にそれ自身の酸化物である酸化ニッケルの粒子を分散させた Ni-NiO 系分散強化複合材料を粉末や金法 (Powder Metallurgy, 以下 PM 法と省略する) により作製し、その組織と微小硬度について調べ、試料を作成する際には 1573 K 以上の温度で焼結を行う必要があること、ならびに NiO 粒子は焼結中にオストワルド成長則に従って粗大化することを示した。さらに、微小硬度は粒子間距離だけでなくニッケル母相の結晶粒径とも強い相関があり、結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例して大きくなることを報告した。

本研究では、前報と同様に PM 法を適用して NiO 含有量の異なる Ni-NiO 系分散強化複合材料を作製し、室温における引張変形挙動および破壊挙動を調査した。そして特に各試料の機械的性質に及ぼす NiO 添加量の影響について検討した。

2. 実 験 方 法

微細な NiO 粉末を得るために硫酸ニッケルを加熱処理 (温度: 1173 K, 時間: 18 ks) し、さらに乳鉢で粉砕した。次に、所定の組成 (Ni 0~9 wt.% NiO) になるように計量した NiO 粉末と試薬純度のニッケル粉末に溶媒としてトリクロロエタンを加え、自動乳鉢を用いて 3.6 ks 混合した後、乾燥させて混合粉末を調製した。

試料の製造プロセスの概略を図 1 に示す。粉末 18 g を加圧成形装置 (一軸フローティング・ダイ) を用いて約 $25 \times 50 \times 3$ mm に成形した。このとき、成形圧による差異を調べるために、108 MPa と 196 MPa の 2 種類の圧力で成形した (以下、それぞれ低圧材、高圧材と略す)。この成形体を炭化けい素炉を用いて減圧アルゴン雰囲気中、1573 K で 10.8 ks 焼結した。得られた焼結体の密度は JIS Z 2505 に規定された金属焼結体の焼結密度測定法に従って測定した。表 1 は各試料の理

* 1992 年 9 月 2 日 材料力学講演会において講演、原稿受付 1995 年 7 月 6 日。

^{*1} 正員、徳島大学工学部 (〒770 徳島市南常三島町 2-1)。

^{*2} クラレエンジニアリング (〒702 岡山市海岸通 1-2-1)。

論密度に対する焼結密度の割合として定義される密度比率について示したものである。試料の密度比率は、NiO を 1 wt.% 添加した試料(以下 1%材と略す)で最高値を示し、同一組成の試料について比較すると高圧材の密度比率が大きくなっている。

この焼結体を機械加工により図 2 に示した形状の引張試験片を作製し、最後にすべての試験片を真空中で熱処理した。熱処理の条件は図 3 に示すように、673 K×3.6 ks, 773 K×1.8 ks, 973 K×1.8 ks, 1273 K×3.6 ks の四段階とし、熱処理後室温まで炉冷した。この四段階熱処理は、再結晶を起こさずに試験片の加工ひずみを除去するために行った。図 4 に熱処理した低圧材(0~5%材)の代表的な組織を示す。

引張試験は、変位制御の材料試験機を用いて室温で実施した。初期ひずみ速度は $6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。試

験後、内部組織と破面を光学顕微鏡および走査形電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

3. 実験結果

引張試験から得られた、低圧材の各試料の応力ひずみ曲線の例を図 5 (a) に示す。NiO 添加量が 3%未満の試料では、大きな一様伸びを示した後、20%程度の局部伸びを示して破壊する。これに対して、NiO 添加量が 3%以上の試料では、いずれも局部伸びを示す

Fig. 3 Schematic diagram of the sintering process

Table 1 Relative density of Ni-NiO composites

NiO content (wt%)	Relative density(%)	
	Low pressure [108 (MPa)]	High pressure [196 (MPa)]
0	94.9	95.8
1	95.1	96.2
3	91.9	93.2
5	90.3	93.3
7	90.7	94.1
9	92.5	95.0

Fig. 1 Fabrication flow chart of Ni-NiO composites

Fig. 2 Shape and dimension of tensile specimen (dimensions in mm)

Fig. 4 Optical micrographs of specimen

ことなく加工硬化中に脆性的に破断する。降伏応力は NiO 添加量が増すにつれて高くなり、NiO 粒子添加の効果が応力-ひずみ関係にも反映している。これらの傾向は図 5 (b) に示した高压材においても同様に観察され、引張曲線の巨視的な形状に及ぼす成形圧の影響は少ない。

成形圧が異なる試料について 0.2% 耐力と NiO 添加量の関係を図 6 に示す。図 6 から明らかなように、両材とも NiO 添加量が増すにつれて 0.2% 耐力は高くなり、代表的な Al 基分散強化合金である SAPTM と同様の依存性を示している。成形圧による違いに注目すると、高压材の 0.2% 耐力が高くなる傾向が認めら

れる。なお、0% 材および 1% 材では、低压材の 0.2% 耐力がわずかに高くなったが、これらの差に対する統計解析を行った結果、有意ではないことがわかった。

図 7 は成形圧の異なる試料の引張強さと NiO 添加量の関係を示す。1% 材の引張強さは、0% 材と比較してわずかに高くなる。しかし、NiO を 3% 以上添加した試料の引張強さは低下し、SAPTM などとは逆の傾向を示した。NiO 添加量が 3% 以下では、成形圧による差は小さい。一方 5% 以上添加した場合、高压材の強度低下はゆるやかなのに対して、低压材では著しく引張強度が低下している。

両材の伸びと NiO 添加量の関係を図 8 に示す。高压材の伸びは NiO 添加量が増すにつれて一様に低下するのに対して、低压材の伸びは NiO を 5% 以上添加すると急減している。低压材のこのような低下は図 7 に示した引張強さと NiO 添加量との関係とよい相関がある。

0% 材、1% 材および 5% 材に対する破面の SEM 写真を図 9 (a) - (d) に示す。この図から明らかなように 0% 材の破面にはディンプルの存在が認められ、延性破壊の様相を呈している。ディンプルの内部に NiO 粒

Fig. 5 Stress-strain curves of Ni-NiO composites pressed up to (a) 108 MPa and (b) 196 MPa

Fig. 6 Effect of NiO content on 0.2% proof stress

Fig. 7 Effect of NiO content on tensile strength

子が存在しないことから、このディンプルは試料内部に存在する気孔が起点となって形成されたものと考えられる。1%材においては、大きいディンプルと小さいディンプルの2種類の存在が認められる。大きいディンプル中には0%材と同様にNiO粒子が見られないことから、気孔に対応したディンプルと考えられる。一方、小さいディンプルの内部にはNiO粒子が存在し、添加したNiO粒子が破壊の起点になったことを示唆する。5%材では、部分的に1%材と類似したディンプルの存在が認められるが、全体的に脆性的な様相を示している。

Fig. 8 Effect of NiO content on elongation

Fig. 9 SEM micrographs of the fracture surface

4. 考 察

図5に示した応力-ひずみ線図ならびに図7と図8に示した引張強さと伸びのNiO量依存性から判断すると、NiOを3%以上添加した試料におけるNiO添加量の増加に伴う引張強さと伸びの低下は、加工硬化

Fig. 10 Optical micrographs of specimen after fracture (Tensile direction is vertical in all cases)

Fig. 11 Optical micrographs of specimen surface after fracture
(Tensile direction is vertical in all cases)

Fig. 12 SEM micrographs showing the surface structures of Ni-9wt.% NiO composites

段階における脆性的な破壊が原因であると考えられる。この破壊の原因と過程を調査するために、変形途中と破断後の内部組織を観察した。

破断した試験片の破面近傍の内部組織写真(縦断面)を図 10 に示す。0%材および 1%材では、各結晶粒は変形し引張方向に伸びているのがわかる。破面近傍に注目すると、引張方向に引き伸ばされた気孔の存在も認められ、破壊は延性的な様相を呈している。一方、5%材ではそれとは対照的に結晶粒はほとんど変形しておらず、加えて引き伸ばされた気孔もほとんど認められない。したがって、5%材の破壊の形態は脆性的であるといえる。

結晶粒内部での変形の程度を調べるために、表面をバフ研磨した試料を引張破断させた後、試料表面を光学顕微鏡を用いて観察した(図 11)。各試料の表面に明りょうなすべり帯が生じていることがわかる。このすべり帯の密度は NiO 添加量が増すにつれて減少している。5%材の場合、1%材と比較してすべり帯の密度

は特に低く局所的である。それに加えて、NiO 粒子を起点としてき裂が発生し、それらが変形に伴って成長・合体したことを示唆する。

さらに詳細に調査するために、途中で変形を中断した 9%材に対して、特に試料表面上の NiO 粒子近傍の様子に注目して SEM 観察した。その結果を図 12 に示す。試料が巨視的に降伏するまでは Ni-NiO 界面のはく離・破壊は認められなかった。しかし、加工硬化段階になると Ni/NiO 界面がはく離し、このはく離した界面からき裂が進展している[図 12(a)]。破断後では成長・合体したき裂に加えて、NiO 粒子の破壊も認められるようになる[図 12(b)]。これらの結果より、NiO 粒子界面を起点としてき裂が進展することとその発生時期が降伏後の比較的早い段階であることが明らかになった。

次に本合金における NiO 量の増加に伴う引張強さと伸びの低下について考察する。一般に、焼結金属材料は不規則な形状の気孔をもつ多結晶体である。純金属の焼結体について考えると、その強度(引張強さ)は気孔率のほかに気孔の形状、分布に依存する応力集中と結晶粒径、粒界の性質などの因子によって影響を受けることが予想される。しかし、これらの影響をすべて定量的に考慮することは不可能であるため、気孔率を有効断面積の変化と対応させて強度式を導く実験式がこれまでに多く提案されている⁽⁹⁾。

焼結金属材料の強度と気孔率の関係をある程度理論的な根拠のもとに表現した実験式に Eudier の式⁽¹⁰⁾がある。この式は多くの材料について実験データとよく合うことが指摘されている⁽⁹⁾。この Eudier の式は引張

強さが荷重を支える最小断面積に比例することを表しており、次式で与えられる。

$$S/S_0 = 1.0 - 1.2\varepsilon^{2/3} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 S/S_0 は密材(または casting 材)に対する焼結材の相対強度、 ε は気孔率である。図 13 は S_0 に casting した Ni-NiO 合金の引張強さ ($\sigma_B = 400 \text{ MPa}^{(11)}$) を用いて実験値をプロットしたものである。図 13 から、両者の間にはほぼ直線関係が成立することがわかる。そしてその関係は次式で表される。

$$S/S_0 = 1.1 - 1.9\varepsilon^{2/3} \dots \dots \dots (2)$$

また、NiO 含有量が 3% 以上の試料において、破断までかなりの数の NiO 粒子がはく離または破壊していたので(図 12)、NiO 粒子をすべて気孔とみなして気孔率を再評価した。この場合の相対強度と気孔率の関係を図 14 に示す。直線近似した関係は次のようになる。

$$S/S_0 = 1.0 - 0.9\varepsilon^{2/3} \dots \dots \dots (3)$$

依然としてデータのばらつきが大きいものの、相対強度と気孔率の関係は Eudier の式に近くなる。この結果は、はく離した NiO 粒子が強度に対して気孔と同様な作用を及ぼすことを示している。つまり、はく離した NiO 粒子は、引張応力の伝達に対しては気孔と同じ働きをして引張強さを低下させることが明らかになった。

実際には、すべての粒子がはく離するとは考えられず、しかも、NiO 含有量によりはく離の頻度は変化する可能性も考えられるので、式(3)では気孔率 ε を過大に評価していることになる。そのため、Eudier の式は式(2)と式(3)で表される直線の間位置する。

このように Ni-NiO 系複合材料における引張強さの低下は、気孔率に加えて NiO 含有量にも依存することがわかった。そしてこの NiO 依存性が、変形中の

応力集中により生じる Ni 母相/NiO 粒子界面のはく離による有効断面積の減少に起因するということを示した。

5. 結 言

PM 法を適用してニッケルと酸化ニッケルを組み合わせた粒子分散強化形複合材料を作製し、室温における耐力、引張強さ、伸びなどの機械的性質を求めるとともに、これらの機械的性質と NiO 添加量との関係を検討した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 0.2% 耐力は NiO 添加量と直線関係にあり、NiO 添加量が増すにつれて単調に増加する。同一添加量でも試料作製時の成形圧によって 0.2% 耐力は異なり、高压材は低压材よりも高い値を示す。

(2) NiO 添加量の増加とともに引張強さは一度増加して極大値をとったのち単調に減少する。引張強さと NiO 添加量の関係は密度と NiO 添加量の関係とほぼ同じ傾向を示す。

(3) 破断延性は NiO 添加量が増すにつれて単調に減少する。高压材は低压材よりも多少高い伸びを示した。NiO を 1% 以上添加した試料における伸びの減少傾向は引張強さと定性的に同じである。

(4) 成形圧の高い高压材のほうが低压材よりも多少優れた機械的性質を示した。これは、成形圧を増加させることによって試料の密度が増加することによるものと考えられる。

(5) 引張強さは試料の気孔率の $2/3$ 乗とよい相関があり、Eudier の関係式が成立する。3% 以上 NiO を添加した試料における延性と引張強さの低下は加工硬化中における粒界き裂の急速な進展による。破断直前においては、NiO 粒子の破壊あるいは Ni/NiO 界面

Fig. 13 Relation between relative tensile strength and porosity^{2/3}

Fig. 14 Relation between relative tensile strength and porosity^{2/3}. All NiO particles behave as pores

のはく離により有効断面積が減少するため、NiO 粒子は引張応力の伝達に対しては、気孔のように挙動することが明らかになった。

終わりに、本研究を推進するにあたり、当時卒業研究生であった川西隆司君には特に実験面で多大な協力を受けた。また、香川県工業技術センター主任研究員・近藤祥人博士には試料作製方法について種々ご教示いただいた。さらに、徳島大学歯学部・浅岡憲三博士には炭化けい素炉を使用させていただいた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 三浦維四編, 金属複合材料, (1973), 57, 共立出版。
- (2) 大蔵明光, 日本複合材料学会誌, **11** (1985), 204-208.
- (3) Lawn, R. E., Wilson, F. G. and Desforges, C. D., *Powder Met.*, **19** (1976), 196-201.
- (4) Kamat, S. V., Hirth, J. P. and Mehrabian, R., *Acta Met.*, **37** (1989), 2395-2402.
- (5) Kalu, P. N. and McNelly, T. R., *Scripta Met. et Mater.*, **25** (1991), 853-858.
- (6) Zhao, D., Tuler, F. R. and Lloyd, D. J., *Acta Met. et Mater.*, **42** (1994), 2525-2533.
- (7) 高橋仙之助, 機誌, **71** 593 (1968), 821-828.
- (8) 高木均・ほか3名, 機論, **61** 589, A (1995), 1933-1939.
- (9) 徳永洋一, 日本金属学会会報, **11** (1972), 353-367.
- (10) Eudier, M., *Powder Met.*, **9** (1962), 278-290.
- (11) 高木均, 広島大学博士論文, (1993), 68.