

MAにより製造した(Ni₃Al+NiAl)金属間化合物の超塑性加工プロセスの研究

落合鍾一*

1. 目的

代表的なNiアルミナイドであるNiAl(β)およびNi₃Al(γ)金属間化合物は、それぞれ将来の耐熱素材として期待され、活発に研究されている¹⁾。したがって、これら両相を組合せた(NiAl+Ni₃Al)2相合金は優れた耐熱合金として潜在的に高いポテンシャルを持つと考えられるが、その研究はまだその緒についたばかりである²⁻⁴⁾。

(NiAl+Ni₃Al)2相合金の組織および機械的性質は組成や熱処理条件に強く依存する。たとえば、 β トランザスより高温の β 単相領域(例えば1573K)から焼入れることでマルテンサイト変態を生じさせ、さらにNiAlとNi₃Alが熱力学的に安定共存する温度(例えば1073K)で焼戻しを施すことで、微細なラメラ構造にすることができる⁵⁾。このラメラ構造はNiAlがNi₃Alと交互に積層した構造であり、両相の体積率が等しくなる場合、全体として最も緻密な組織となる。このような微細構造をもつNi-34mol%Al合金は、室温で高強度化すると共に高温で超塑性挙動を示すことが明らかとなっている^{6,7)}。

本2相合金の超塑性加工特性を改善するためには旧 β 粒径を小さくする必要がある。なぜならマルテンサイトのバリエーション径が小さくなり、粒内でのラメラ間隔の減少が生じ、ひいては組織のさらなる微細化が期待できるからである。ところで著者らは、Ni系アルミナイドの製造に際しメカニカルアロイング(MA)法を応用すると結晶粒が著しく減少することを報告している^{8),9)}。そこで本研究では旧 β 粒径の減少を通して組織を微細化するためMA法を適用し、焼結にHIP法を用いて(NiAl+Ni₃Al)2相合金を製造した。得られた2相焼結体に熱調質処理を施し、組織と機械的性質について調べ、高温での超塑性プロセスに関して基礎的知見を得たので報告する。

2. 実験方法

原料粉末は純度99.8%、粒径4~7 μ mのカーボニルNi粉末、純度99.5%のB粉末、純度99.5%、粒径150 μ m以下のAlアトマイズ粉末、およびNiAl合金粉末(Ni-62.5mol%Al、平均粒径43 μ m)である。本研究では原料粉末は元素粉末のみを用いた場合(Elementary Powderの略で、以後EPと呼称する)と、比較のためAlをNiAl合金粉末のかたちで添加した場合(Prealloyed Powderの略で、以後PPと呼称する)の2種類とした。これら粉末を総重量で30gとし、Ni-33.9mol%Al-0.1mol%Bの組成となるように配合後、遊星ボールミル処理に供した。容器およびボールはジルコニア製である。

容器内を窒素ガス雰囲気とし、最高162ksまでミル処理を行なった。

MA粉末を軟鋼カプセルに真空封入し、HIP処理に供した。EP-MA粉末の場合焼結温度を1573Kとした(EP試料)。一方、PP-MA粉末の場合、焼結温度を1673K、1573K、1473Kの3種類とした(それぞれPP1、PP2、PP3試料と呼ぶ)。これらのHIP条件は1800atmで3.6ksの保持である。得られた焼結体について1573Kで18ks保持後、363Kの油中へ焼入れし、さらに1073Kで7.2ks保持の焼戻し処理を施すことで組織の微細化を図った。構成相はX線回折試験により同定を行なった。また、試料を研磨後、王水で腐食し光学顕微鏡により組織を観察した。

機械的性質については硬さ試験につづいて、3 \times 3 \times 6mm³の試験片を焼結体から切出し圧縮試験を行なうことで評価した。インストロン型試験機を用いた圧縮試験の初期歪速度は1.4 \times 10⁻³s⁻¹であり、室温から最高1173Kまでの各温度で試験を行なった。EP試料については初期歪速度を3種類に変えることで歪速度感受性指数(m値)の測定を行なった。なお圧縮試験中での試料の酸化を防ぐため、高温ではアルゴンガス雰囲気とした。

3. 結果および考察

3.1 MA過程

原料の元素粉末の形態をPhoto. 1に、またMA処理に伴う粉末形態の時間による変化をPhoto. 2に示す。原料のAl粉末はNiやB粉末に比べ粗大であることから、3.6ksでAl粉末表面にNi粉末やB粉末が付着し始め

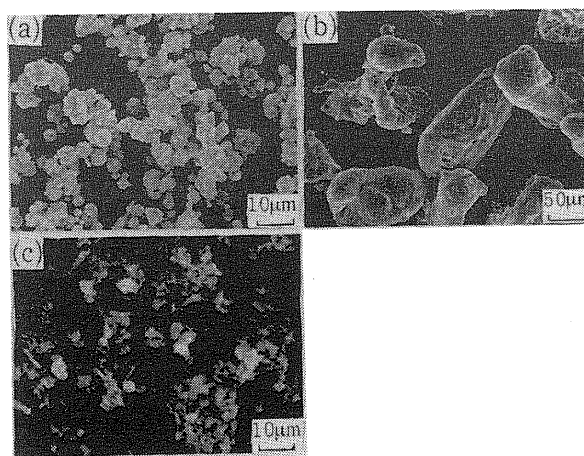


Photo.1 SEM photographs of starting powders. (a) Al powder, (b) Ni powder, (c) B powder.

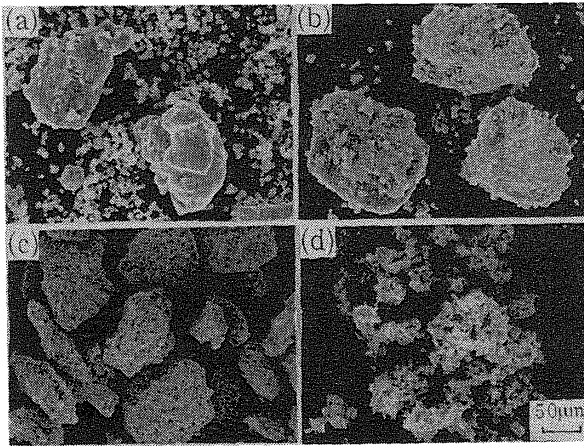


Photo.2 Morphological change of the mechanically alloyed powders.
(a) 5 min, (b) 3.6ks, (c) 36ks, (d) 162ks.

36ksで凝集体となる。その後粉砕が生じ162ksでは粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の微細粒子が得られる。一方、NiAl合金粉末を用いたMA処理においては、NiAl粉末が脆性であるためMA初期から粉砕が進行し、162ksでは粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子となった。いずれの場合においても等軸粒形成段階で合金化することが期待できるが、本研究では粉末がミクロ的にも充分均一化し、且つ微細化した162ksをもってMA処理を終了した。

3.2 焼結体の組織

MA後、HIP (1573Kで1800atom 3.6ks保持)により焼結して得たEP試料のas-HIP組織と、1573Kからの焼入れ組織および1073Kでの焼戻し組織をPhoto. 3に示す。as-HIP状態ではB2型NiAlとL1₂型Ni₃Alの各相が複雑に入組んだ組織となっている。しかし、焼入れにをすることで、粒径がおよそ $30\mu\text{m}$ の比較的大きな結晶粒を含み、三重点近傍に粒径 $2.3\mu\text{m}$ 程度の微細粒子が共存するマルテンサイト単相の等軸粒組織が得られた。続いて1073Kでマルテンサイト相を焼戻すことで、直径 $20\mu\text{m}$ 程度の旧 β 粒界および内部にNiAlとNi₃Alの微細なラメラ構造が生成した。

photo. 4にNiAl合金粉末を用いたMA粉末をHIP処理し、続いて焼入れ焼戻し処理を施したPP試料の光学顕微鏡組織を示す。HIP温度が1673Kから1473Kに低下するにつれてボイドの多い組織となることが明らかである。旧 β 粒径はPP1やPP2でおよそ $50\mu\text{m}$ と大きく、またその粒界を $5\mu\text{m}$ 程度の厚さをもつNi₃Al相がとり囲んでいる。一方、粒内はEP試料に比べ層間隔が大きなラメラ構造となっている。本研究では原料粉末として、大きなもので粒径が $100\mu\text{m}$ にもなるNiAl合金粉末を用いている。焼結体の組織が比較的大きな化合物を形成していることは、MA過程においてNiAl粒子の粉砕と延性的なNi粉末との結合が必ずしも容易でないことを示唆している。

EP試料並びにPP試料の代表例としてPP1焼結体試料のX線回折試験結果をFig. 1に示す。いずれもNiAlと

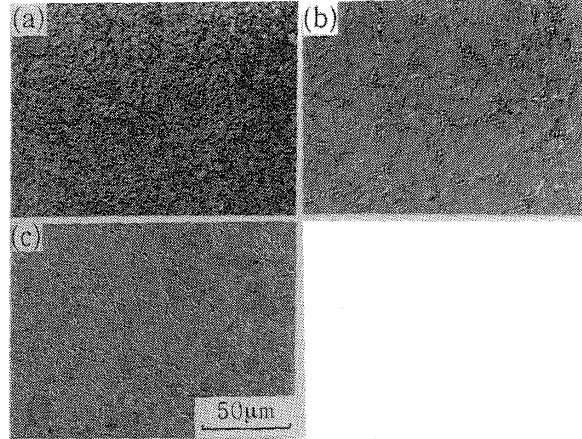


Photo.3 Microstructures of EP specimen.
(a) as HIPed, (b) after quenching,
(c) after tempering.

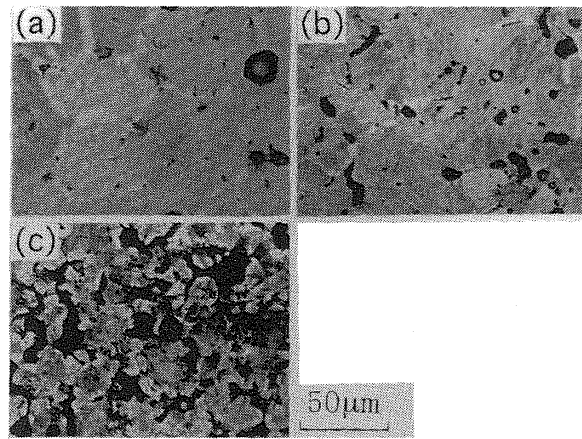


Photo.4 Microstructures of PP specimens after tempering.
(a) PP1, (b) PP2, (c) PP3.

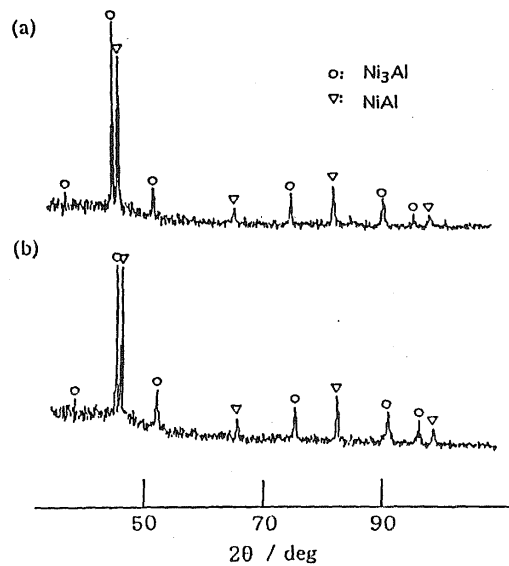


Fig.1 XRD patterns of HIPed specimens.
(a) EP specimen, (b) PP1 specimen.

Ni₃Al の2相のみで構成されていることが明らかである。また、Al₂O₃ など酸化物に起因する X 線回折ピークは見出せないことから、MA 中の酸化の影響は無視できるものと考えられる。密度測定の結果、EP 試料は真密度比が 99.8% 以上でほぼ真密度であると言える。一方、PP 試料では PP1 で 95%、PP2 で約 87%、および PP3 で約 63% となり、PP 材では HIP の焼結温度が低下するほど密度が減少する傾向が見られた。

3.3 機械的性質

機械的性質の評価としてビッカース硬さ試験を行なった。得られた結果を Fig. 2 に示す。EP 試料では HV 値が約 530 であり、溶解材の同組成における硬さと一致した⁵⁾。しかし、PP 試料では PP1 試料で HV 値が約 400 から PP3 試料で約 190 と焼結温度が減少するほど硬さが低下しており、これはポイドの増加が主な原因と考えられる。

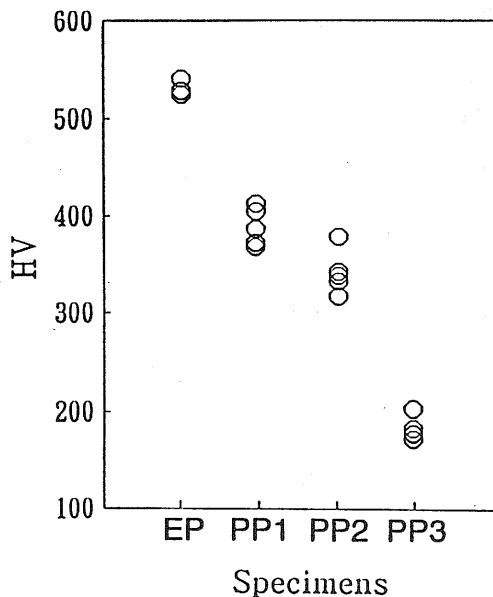


Fig.2 Vickers hardness of various HIPed specimens.

続いてインストロン試験機を用いた圧縮試験により 0.2% 流動応力と破壊応力の温度依存性を求めた。EP 試料についての結果を Fig. 3 に、また同試料の破壊歪の温度依存性を Fig. 4 に示す。室温から 700K までの流動応力は約 1400MPa でほぼ変わらず、この値は溶解材における室温での約 1330MPa、700K での約 1000MPa に比較して大きく、また温度依存性が小さいことがわかる。しかし、それ以上の温度では急激に応力が低下する傾向が認められた。焼結体の室温付近での破壊応力は 2300MPa であり、溶解材のそれである 2100MPa より高い値となった。800K ではやや低下するものの 1500MPa の高強度を示した。一方、破壊歪は室温付近で約 10% であり、600K 以上で著しく増大し 900K では 35% が得られた。破壊歪の値および温度依存性は溶解材のそれとほぼ一致している⁵⁾。

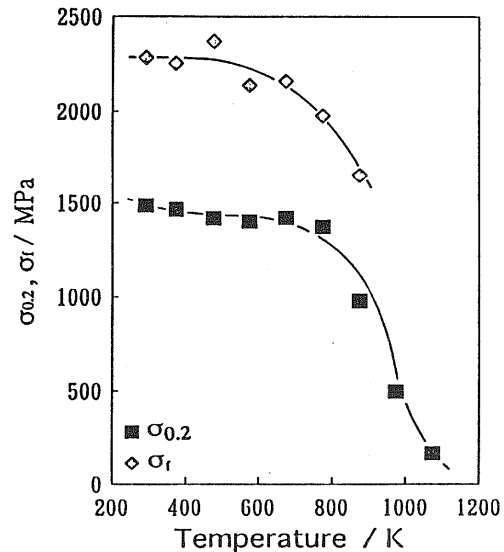


Fig.3 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the EP specimen.

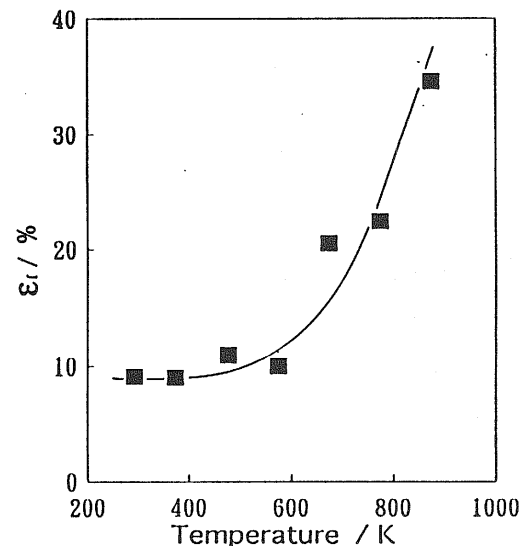


Fig.4 Temperature dependence of fracture strain for the EP specimen.

PP1、PP2 および PP3 各焼結試料の 0.2% 流動応力と破壊応力の温度依存性をそれぞれ Fig. 5、Fig. 6 および Fig. 7 に、また破壊歪の温度依存性を Fig. 8 に示す。室温付近での流動応力は PP1 で約 1320MPa、PP3 で約 550MPa と焼結温度が低下するほど著しく減少する傾向がある。一方、1073K のような高温では試料によらずほぼ一定の約 200MPa の値が得られた。破壊応力についても室温付近において PP1 で 2000MPa 以上あったものが、焼結温度が低い PP3 では 770MPa に低下しており、焼結温度の低下が破壊応力を減少させている。また室温付近での破壊歪はいずれの試料においてもおよそ 10% 程度であった。高温である 873K では PP1 で 30% 以上の値を示したのに対して、PP3 で 11% と小さい値となった。

以上の傾向は焼結温度の低下がポイドの生成を促し、真

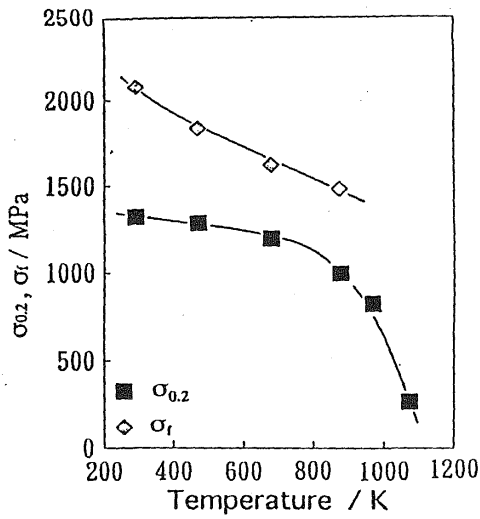


Fig. 5 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the PP1 specimen.

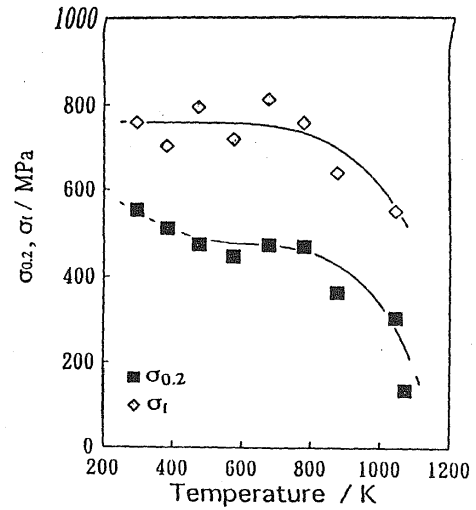


Fig. 7 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the PP3 specimen.

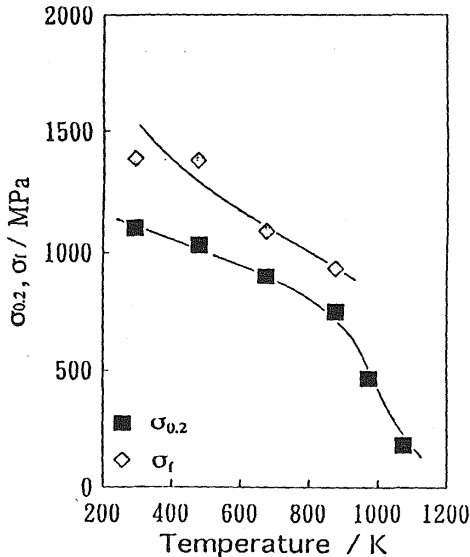


Fig. 6 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the PP2 specimen.

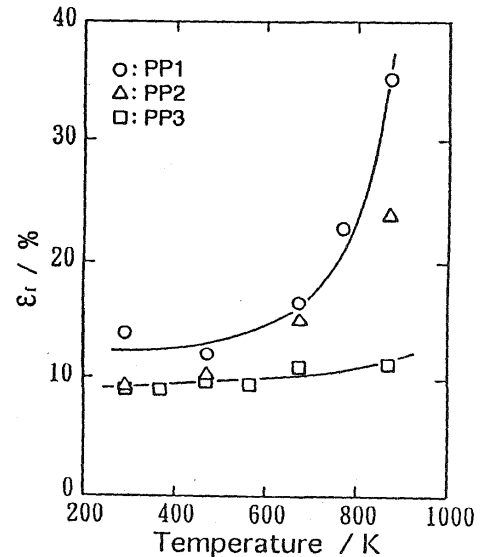


Fig. 8 Temperature dependence of fracture strain for various PP specimens.

密度比の低下をもたらすことに起因していると考えられる。

Fig. 9 は各温度における流動応力におよぼすボイドの体積率の影響を示したものである。各温度において、流動応力はボイドの体積率が増すにつれてほぼ連続的に減少しており、このことは流動応力とボイドの体積率とに強い相関があることを示唆している。

3.4 超塑性のメカニズム

本合金を構成している NiAl と Ni₃Al は高温でも安定な相であることに加えて、微細なラメラ構造を有しており、かつ両相の体積率もほぼ等しい。このような微細構造をもつ 2 相合金系は超塑性的に変形する可能性が高く¹⁰⁾、実際、溶解試料では 1073K で 200% 以上の破断伸びが報告されている⁶⁾。本焼結合金も 1073K のような高温では降伏したのち高温定常変形に移行し、試験中破壊が観察されなかった。そこで最も真密度に近い EP 試料と PP1 試料について

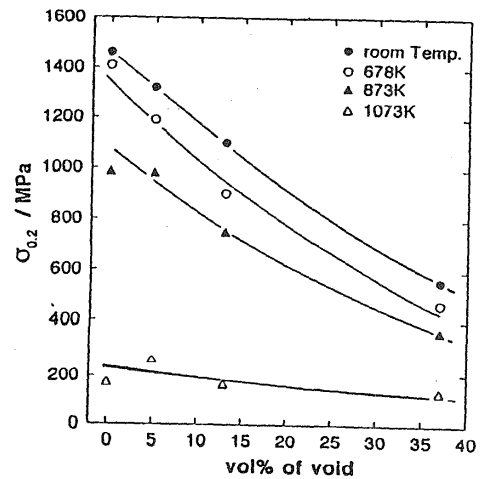


Fig. 9 Effect of the volume percent of void on the 0.2% flow stress.

て高温変形機構を明らかにするため、変形歪速度を変えて1073Kにて圧縮試験を行ない、流動応力の歪速度依存性を調べた。

Fig.10は流動応力と歪速度を両対数プロットした結果である。試料によらずほぼ直線関係が成立しており、その傾きすなわち m 値として PP1 試料で0.34、EP 試料で0.52が得られた。同組成を有する溶解材料の超塑性で報告されている m 値は0.42⁵⁾および0.4⁶⁾であるので、焼結試料である EP 材の m 値が特に大きいことがわかる。これは溶解材に比べて MA 焼結試料では旧 β 粒径が小さくなることで、内部のラメラ構造がより微細になったことが主な理由と考えられる。一方、PP 試料で m 値が0.34と小さな値が得られたのは、EP 試料に比べて旧 β 粒径が粗大であること、粒界上に厚い Ni_3Al 相が析出していること、ラメラ間隔がより大きいこと、加えてポイドを含むことなど組織がより粗くなっていることに起因している。Backofen は m 値が0.3以上であることをネッキング抑制の観点から超塑性変形の発現の目安としている¹¹⁾。本研究でも EP 試料で十分にこの条件を満足していることから超塑性変形していると判断できる。

一般に超塑性変形は熱活性化プロセスであるため温度と密接な関係にある。そこで次式に示す高温変形の状態方程式にしたがって解析を試みた。

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^m \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで B は比例定数、 Q は見かけの活性化エネルギー、 R はガス定数である。歪速度を2種類として流動応力の対数を温度の逆数でプロットしたのが Fig.11である。いずれも直線関係が成立しており、(1)式が成立していることが見出せる。これら直線の勾配から活性化エネルギーを求めると、歪速度が小さい $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の場合 200kJ/mol、歪速度が1桁大きい $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の場合 230kJ/mol と幾分大きな値が得られた。

これらの値は同組成の溶解試料で圧縮試験により求められた 308kJ/mol ($\epsilon = 10\%$) および 280kJ/mol ($\epsilon = 30\%$)⁵⁾ や、引張試験により求められた 337kJ/mol に比べて著しく小さな値である。

これまで Ni_3Al 相の高温変形の活性化エネルギーとして 315 ± 30kJ/mol¹²⁾ および 326 ± 9kJ/mol¹³⁾ が、また同相の自己拡散に対する活性化エネルギーとして 303kJ/mol¹⁴⁾ が報告されている。

一方、 NiAl 相の高温変形の活性化エネルギーとして 310kJ/mol¹⁵⁾ および 326kJ/mol¹⁶⁾ が、また同相の自己拡散に対する活性化エネルギーとして 310kJ/mol¹⁷⁾ が報告されている。本焼結2相合金で求められた活性化エネルギーはこれらの値からも大きく異なることから、律速度過程は格子拡散ではなく、 Ni_3Al と NiAl 両相が接する界面での原子拡散が初期の超塑性変形を律速しているものと推測される。変形が進行するにつれてラメラ構造から等軸粒子構造へと組織も変化しており、超塑性の変形機構も変形初期

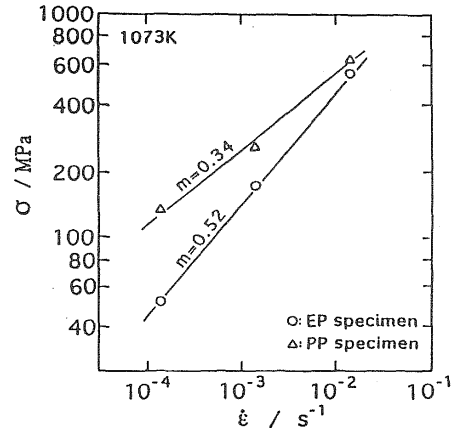


Fig.10 Logarithmic plots of the 0.2% flow stress vs initial strain rate for EP and PP1 specimens.

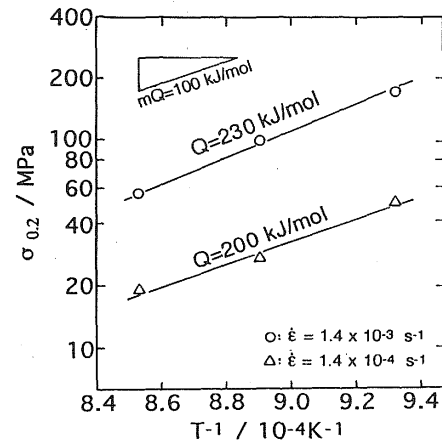


Fig.11 Logarithmic plots of the 0.2% flow stress vs reciprocal temperature for EP specimen.

における界面での拡散律速から粒界拡散律速に移り、次第に粒界すべりの寄与が増大していくものと考えられる。

4. 結言

MA-HIP法を応用した粉末冶金プロセスにより ($\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$) 2相金属間化合物を製造した。焼結体に対し焼入れ・焼戻し処理からなる熱調質処理を施し、組織および機械的性質を調べた。

得られた結果の概要を以下に記す。

- (1) MA 処理により粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が得られた。
 - (2) 元素粉末のみを用いた MA 粉末を HIP した場合 (EP 試料)、ほぼ真密度の緻密な組織となった。
- 一方、合金粉末を使用した場合 (PP 試料)、ポイドを含む組織となり焼結温度が高いものほど真密度比が上昇した。

- (3) 熱調質処理を施した結果、PP 試料に比較して EP 試料では旧 β 粒径およびラメラ間隔が減少し、より微細な組織となった。
- (4) EP 試料における硬さ、0.2% 流動応力、破壊応力、破壊歪など室温近傍での機械的性質は溶解試料とほぼ同じレベルであった。PP 試料の機械的性質は焼結温度が高くなるにつれて EP 試料に近づく傾向が認められた。
- (5) EP 試料における 1073K での流動応力の歪速度感受性指数 (m 値) は 0.52 であるのに対して、PP 試料では 0.34 であった。
- (6) EP 試料の超塑性変形における活性化エネルギーとして 200kJ/mol ($\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$) 並びに 230kJ/mol ($\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$) が得られた。

最後に、本 MA2 相焼結体の高温変形において、溶解試料に比較して m 値が 0.52 と著しく大きく、さらには活性化エネルギーもおおよそ 200kJ/mol とかなり小さな値が得られた。これらのことは MA 焼結試料の方が溶解試料にくらべて超塑性変形が発現しやすく、熱間加工が容易になることを示している。本実験結果は難加工金属間化合物の超塑性加工の応用に対して、MA 法を含む粉末冶金的プロセスが有効であることを示唆するものであるが、他の合金系への応用に関する詳細な検討は今後の課題であろう。

文献

- 1) High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N.S. Stoloff and C.C. Koch, MRS Symp. Proc.
- 2) R. Moskovic: J. Mater. Sci., 13(1978), 1901.
- 3) K. C. Russell and J.W. Edington: Metal Sci. J., 6(1972), 20.
- 4) A. Inoue, T. Masumoto and H. Tomioka: J. Mater. Sci., 19(1984), 3097.
- 5) 落合鍾一、山田郁朗、小島 陽: 日本金属学会誌, 54(1990), 301.
- 6) 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.
- 7) S. Ochiai, T. Doi, I. Yamada and Y. Kojima: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.,
- 8) 落合鍾一、小島 陽、中野千寛: 粉体および粉末冶金, 36(1989), 683.
- 9) S. Ochiai, T. Shirokura, Y. Doi and Y. Kojima, ISIJ International, 31(1991), 1106.
- 10) 上野恵樹、宮川松男、篠原宗憲、諸星昭夫: 塑性と加工: 16(1975), 914.
- 11) W.A. Backofen, I.R. Turner and D.H. Avery: Trans. ASM, 57(1964), 980.
- 12) J.R. Nicholls and R.D. Rawlings: J. Mater. Sci., 12(1977), 2456.
- 13) P.A. Flinn: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), 145.
- 14) G.F. Hancock: Phys. Status Solidi., A7(1971), 535.
- 15) J.D. Whittenberger: J. Mater. Sci., 22(1987), 394.
- 16) R.R. Vandervoort, A.K. Mukherjee and J.E. Dorn: Trans. ASM, 59(1966), 930.
- 17) G.F. Hancock and B.R. McDonnell: Phys. Status Solidi.(a), 4(1971), 143.