

# MAにより製造した (Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) 金属間化合物の 超塑性加工プロセスの研究

帝京科学大学 理工学部 物質工学科

助教授 落合鍾一

(平成5年度研究開発助成 AF-93019)

## 1. 研究の背景

代表的なNiアルミナイドであるNiAl ( $\beta$ ) およびNi<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) 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<sup>1)</sup>。したがって、これら両相を組合せた (NiAl + Ni<sub>3</sub>Al) 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もつと考えられるが、その研究はまだその緒についたばかりである<sup>2-4)</sup>。(NiAl + Ni<sub>3</sub>Al) 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、 $\beta$ トランザスより高温の $\beta$ 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Ni<sub>3</sub>Al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<sup>5)</sup>。このラメラ構造はNiAlがNi<sub>3</sub>Al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<sup>6,7)</sup>。

本2相合金の超塑性加工特性を改善するためには旧 $\beta$ 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が小さくなり、粒内でのラメラ間隔の減少が生

じ、延いては組織のさらなる微細化が期待できるからである。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<sup>8,9)</sup>。そこで本研究では旧 $\beta$ 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 + Ni<sub>3</sub>Al) 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 $\mu$ 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 $\mu$ m以下のAlアトマイズ粉末、およびNi-62.5mol% Alの組成を有する平均粒径43 $\mu$ mのNiAl合金粉末である。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

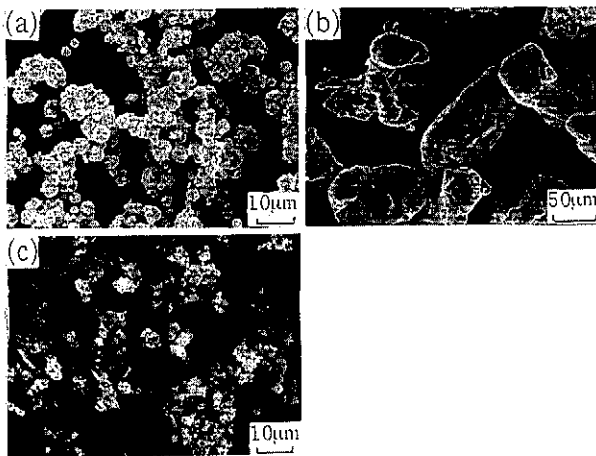


Photo. 1 SEM photographs of starting powders.  
(a) Al powder, (b) Ni powder,  
(c) B powder.

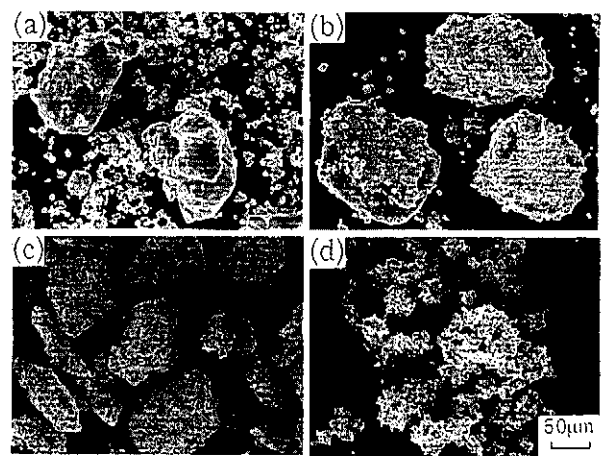


Photo. 2 Morphological change of the mechanically alloyed powders.  
(a) 5min, (b) 3.6ks, (c) 36ks,  
(d) 162ks.

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、 $3 \times 3 \times 6 \text{mm}^3$ 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 $1.4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 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. 実験結果及び考察

#### 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36ksで凝集体となる。その後粉碎が生じ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初期から粉碎が進行し、

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1800atm $\times$ 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L1<sub>2</sub>型Ni<sub>3</sub>Al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 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 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、旧 $\beta$ 粒界内部にNiAlとNi<sub>3</sub>Alの微細なラメラ構造が生成した。

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Photo. 4に示す。HIP温度が1673Kから1473Kに低下するにつれてポイドが増加している。旧 $\beta$ 粒径はPP1やPP2でおおよそ $50 \mu\text{m}$ と大きく、またその粒界を $5 \mu\text{m}$ 程度の厚さをもつNi<sub>3</sub>Al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粒子の粉碎と延性的な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Ni<sub>3</sub>Alの2相のみで構成されていることが明らかである。また、

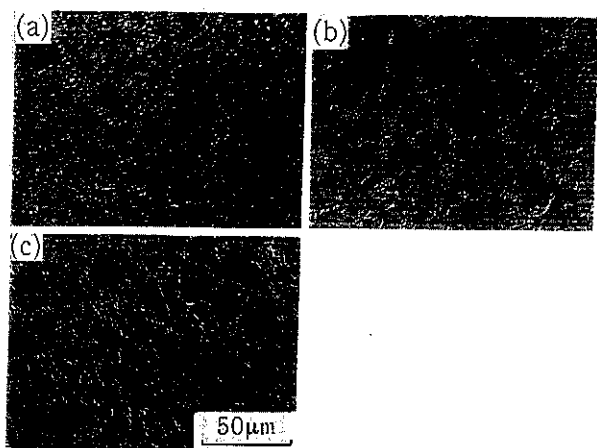


Photo. 3 Microstructures of EP specimen. (a) as HIPed, (b) after quenching, (c) after tempering.

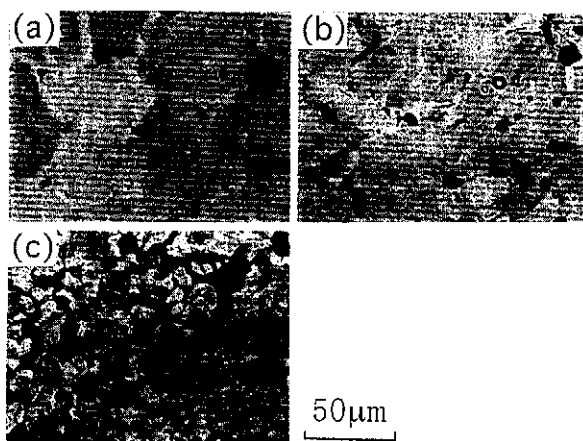


Photo. 4 Microstructures of PP specimens after tempering. (a) PP1, (b) PP2, (c) PP3.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sup>5)</sup>。しかし、PP1試料ではHV値で約400が、またPP3試料で約190

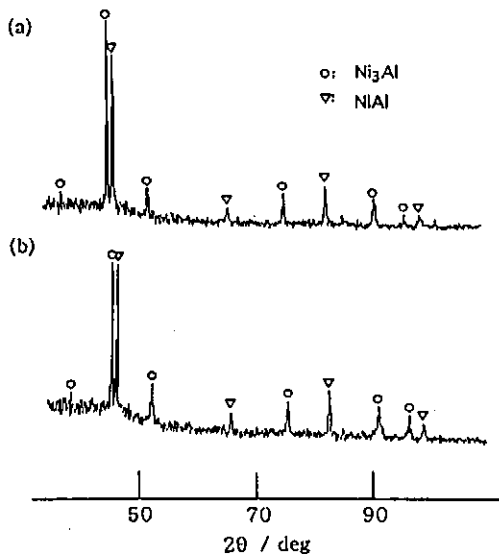


Fig. 1 XRD patterns of HIPed specimens.  
(a) EP specimen,  
(b) PP1 specimen.

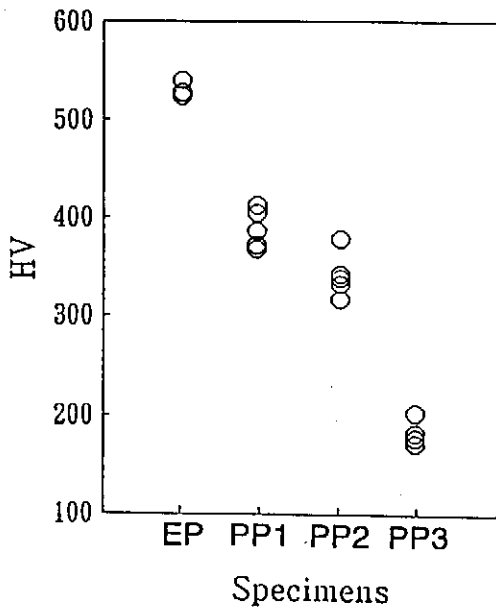


Fig. 2 Vickers hardness of various HIPed specimens.

が得られ焼結温度が減少するほど硬さが低下しており、これはボイドの増加が主な原因と考えられる。

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

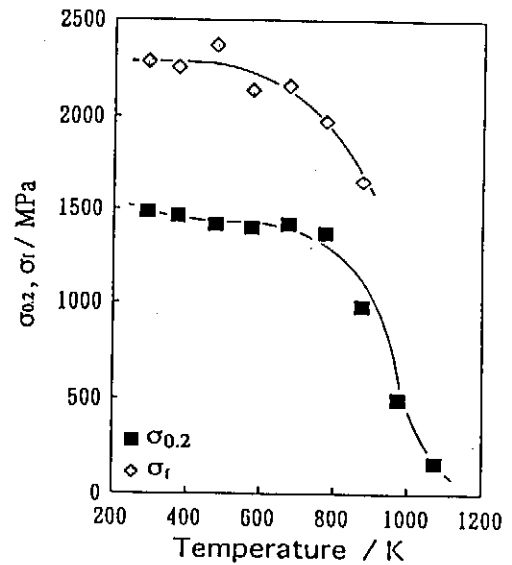


Fig. 3 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the EP specimen.

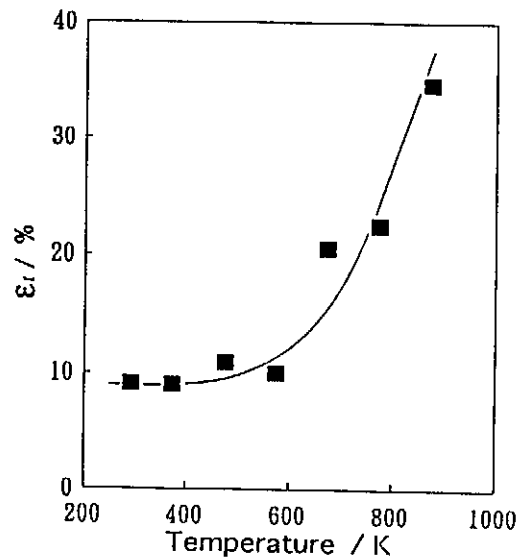


Fig. 4 Temperature dependence of fracture strain for the EP specimen.

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<sup>5)</sup>。

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では11%の小さい値となった。

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ポ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

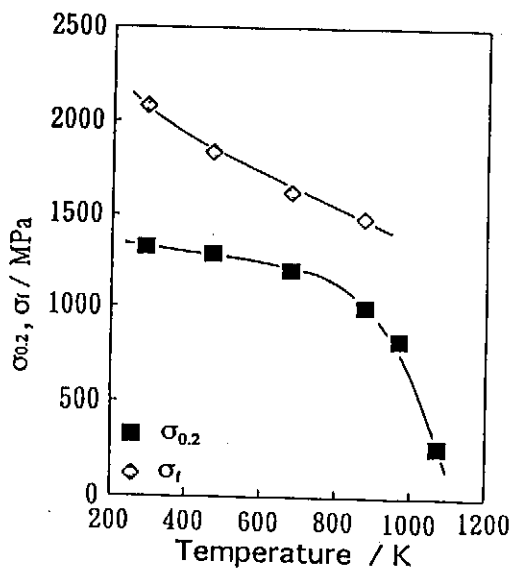


Fig. 5 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the PP1 specimen.

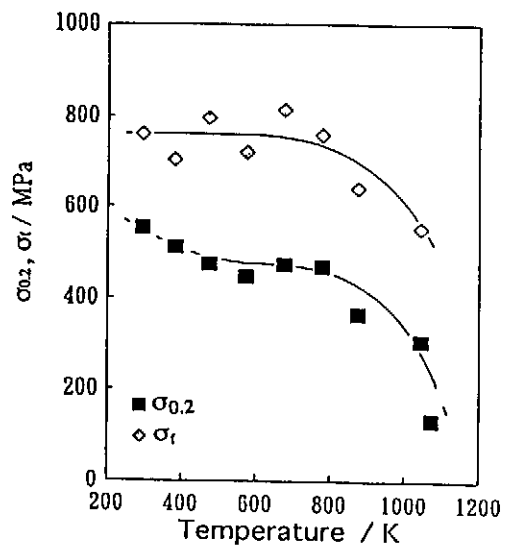


Fig. 7 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the PP3 specimen.

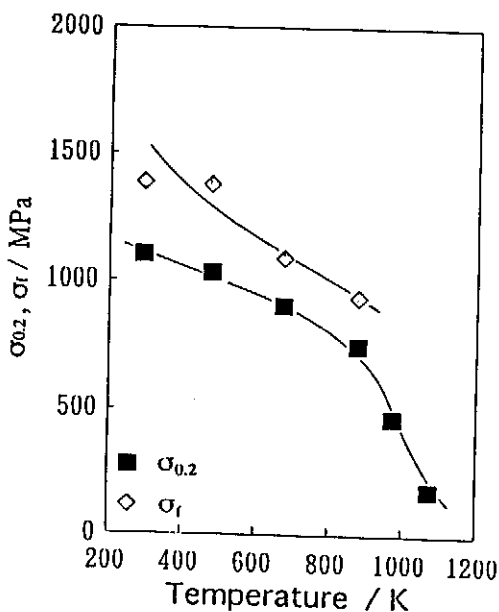


Fig. 6 Temperature dependence of 0.2% flow stress and fracture stress for the PP2 specimen.

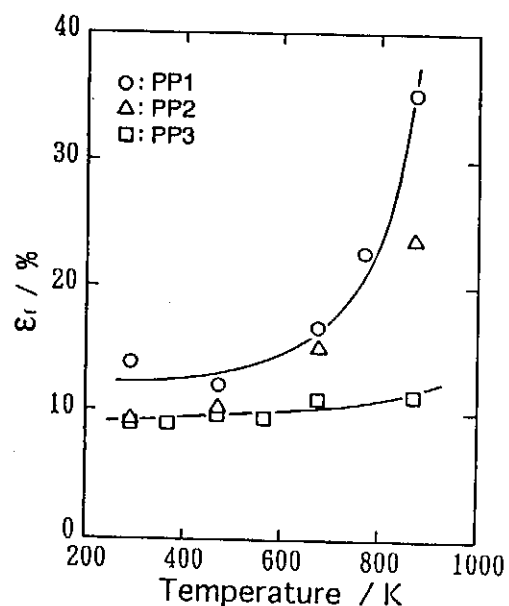


Fig. 8 Temperature dependence of fracture strain for various PP specimens.

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Ni<sub>3</sub>Al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<sup>10)</sup>、実際、溶解試料では1073Kで200%以上もの破断伸びが報告されている<sup>6)</sup>。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0.42<sup>5)</sup>および0.4<sup>6)</sup>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<sub>3</sub>Al相が析出していること、ラメラ間隔がより大きいこと、加えてボ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<sup>11)</sup>。本研究でもEP試料で充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。

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

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。

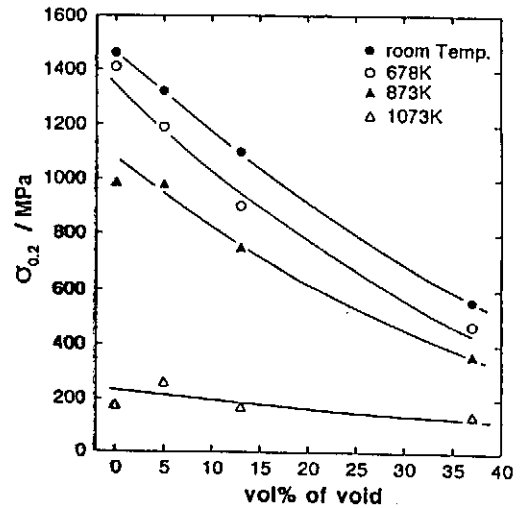


Fig. 9 Effect of the volume percent of void on the 0.2% flow stress.

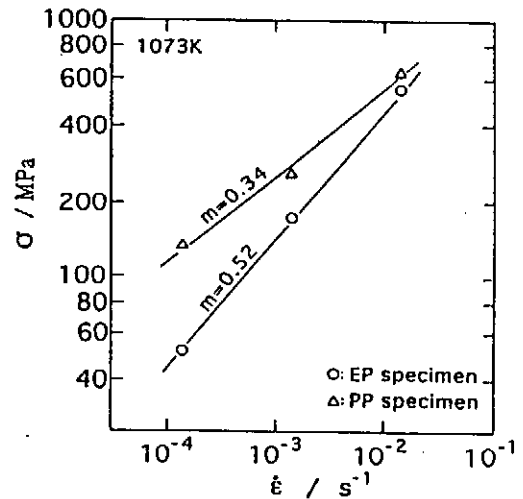


Fig. 10 Logarithmic plots of the 0.2% flow stress vs initial strain rate for EP and PP1 specimens.

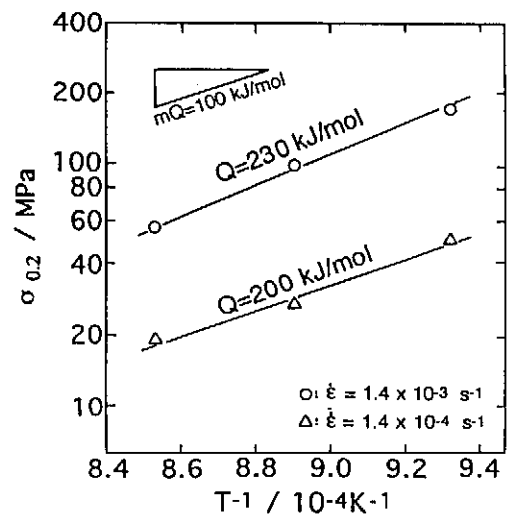


Fig. 11 Logarithmic plots of the 0.2% flow stress vs reciprocal temperature for EP specimen.

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 ( $\epsilon = 30\%$ )<sup>5)</sup>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<sub>3</sub>Al相の高温変形の活性化エネルギーとして315 ± 30kJ/mol<sup>12)</sup>および326 ± 9kJ/mol<sup>13)</sup>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/mol<sup>14)</sup>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/mol<sup>15)</sup>および326kJ/mol<sup>16)</sup>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/mol<sup>17)</sup>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、律速過程は格子拡散ではなく、Ni<sub>3</sub>AlとNiAl両相が接する界面での拡散など比較的原子が動きやすい拡散機構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における界面での拡散律速から粒界拡散律速に移行し、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。

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法を含む粉末冶金の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。

#### 4. 結 言

MA-HIP法を応用した粉末冶金プロセスにより(Ni<sub>3</sub>Al + 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 μm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。

#### 謝 辞

本研究に対し、研究助成を賜った財団法人天田金属加工機械技術振興財団に対し、心より謝意を表します。

#### 本研究成果の公表状況

- (1) 粉体粉末冶金協会講演概要集(秋期大会)、(1995) p.266.
- (2) 粉体粉末冶金協会:投稿中

#### 参考文献

- 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, Y. Doi, I. Yamada and Y. Kojima: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16B (1994), 1007.
- 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) 上野恵尉、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.