

NiAl 金属間化合物の諸性質に及ぼすNi量の影響

岩淵 義孝* · 小林 勲*

Effect of Nickel Content on the Properties of NiAl Intermetallic Compound

Yoshitaka IWABUCHI Isao KOBAYASHI

Abstract - NiAl compound is widely used for anti-oxidation coating materials, since it possesses superior oxidation resistance. However, the application of NiAl to structural materials needs the improvement of its brittleness at room temperature. The study was carried out on the relation between several properties of NiAl and some variation of Ni content within NiAl phase, which means deviations from the stoichiometric composition. The main results were as follows.

- (1) Good ductility was obtained at the testing temperature more than 1073K irrespective of Ni content.
- (2) Increasing Ni content offered preferable tensile properties.
- (3) Every NiAl with varying Ni contents showed the superior oxidation resistance.

Key Words: Intermetallic Compound, Off-stoichiometric Composition, Oxidation

1. 緒言

金属間化合物は、従来の実用金属材料には見られない特徴的な結合様式や結晶構造を有するため、未来の機能材料または構造材料として、多くの期待を集めてきた。構造材料としては特に優れた高耐熱性が注目され、高比強度材料、高融点材料としての研究⁽¹⁾⁽²⁾が行われている。

将来有望な高融点材料として研究されている金属間化合物のなかで、NiAl は優れた耐酸化性を示すが、構造材料として使用するには常温延性に欠ける点が問題であったが、組成制御や結晶粒微細化により、延性改善が期待できるようになった。また、NiAl は同一結晶構造において、広い組成幅を持つ Berthollide 型の金属間化合物であり、化学量論組成からのずれによる諸性質への影響も報告⁽³⁾されている。

そこで本研究では化学量論組成からのずれを Ni 量に置き換えて、機械的性質や耐酸化性への影響について試験した。

2. 実験方法

NiAl は Fig.1 に示すように Ni-Al 二元系に現れる 4 種の金属間化合物の一つであり、1911K(1638

)の Congruent melting point を有し、BCC 格子を基礎とする B2 型構造を持つ金属間化合物である。本研究では、NiAl 相の化学量論組成に相当する 68.5mass%Al と、NiAl 相の Al 側と Ni 側の限界に近い 65mass%Ni ならびに 73mass%Ni を選び、マスターアロイインゴット(20mass% Ni -80mass% Al)と 99.9mass%の Ni を用いて、高周波真空誘導溶解炉により溶製し、20mm 幅 × 60mm 長さ × 115mm 高さの金型にアルゴン雰囲気中で鑄造した。なお、本体の頭部に設けた押湯は鑄造後に切断除去し、試験片用素材は精密切断機で切り出した。その後、5mm 厚 × 6mm 幅 × 15mm の平行部を有する引張試験片は放電加工機を用いて所定の寸法に仕上げた。ここで、引張試験片はつかみ部が滑りやすく、ネジ加工も困難なため、Fig.2 に示す治具を製作して、293K ~ 1273K の温度で試験を行った。なお、引張速度は 0.2mm/s である。また、圧縮試験には 5mm 立方体の試験片を用いた。

耐酸化性は 5mm 厚さ × 10mm × 10mm 試験片を切り出し、表面を 400 番エメリー紙で研磨後、電気炉を用いて 1073 ~ 1479K で 28.8 ~ 86.4ks 加熱保持後の重量変化から求めた。なお、比較材料として S35C, SCM435 および SUS304 も併せて試験した。

* 釧路高専機械工学科

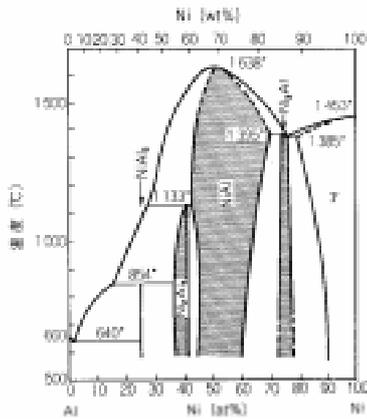


Fig.1 Ni-Al phase diagram

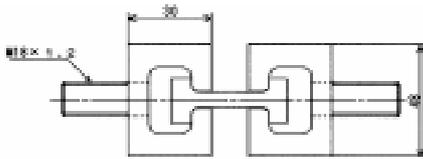


Fig.2 Chucks dimension used for the tensile test

3. 実験結果および考察

3.1 鑄造素材の性状

化学量論組成を基本に Ni 含有量の異なる 3 種類の素材を溶製し、蛍光 X 線分析装置により分析した結果、得られた組成は Table1 の通りで、すべて目標組成に近く、溶解歩留りの高いことがわかる。

Table 1 Chemical analysis of each heat(mass%)

Aim	65.0	68.5	73.0
Heat	64.1	68.4	73.7

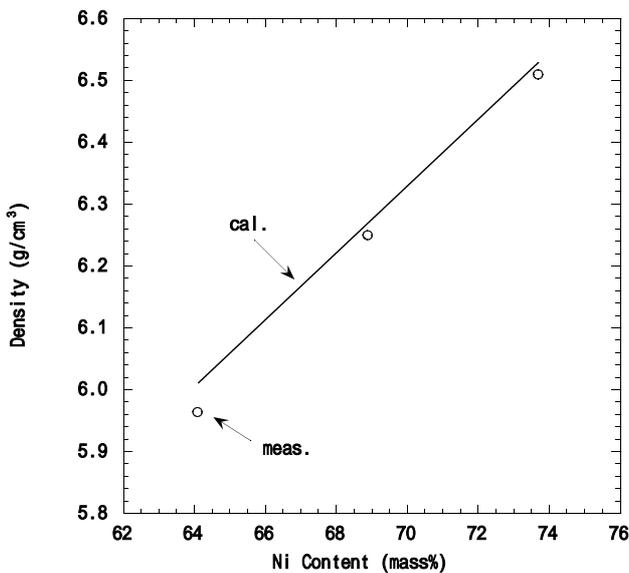


Fig.3 Density of NiAl compounds with varying amount of Ni

Fig.3 はアルキメデス法によって測定した各供試材の密度()である。NiAl は組成幅を持つ Berthollide 型の金属間化合物であり、体心立方晶の B2 型であるから、化学量論組成からのずれを、普通の置換型固溶体と同様に、一方の原子位置に他の原子が置換して入ると仮定して、複合則を用いて(1)式により計算した。

$$= \frac{2 \times \{ 58.7 \times \quad + 27.0 \times (1 - \quad) \}}{(a)^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \dots (1)$$

ここで、a は格子定数、 \quad は Ni の原子比率、Ni と Al の原子量はそれぞれ 58.7 と 27.0 であり、 6.02×10^{23} はアボガドロ数である。

Fig.3 には計算で求めた密度を併記したが、実測値と比較的良好に合致していることがわかる。

Fig4 にミクロ組織を示す。平均結晶粒径は 650 μ m 前後と鑄造組織は極めて粗大であり、また、鑄造組織の結晶粒サイズがデンドライトアームスペーシング(d)に関連するとすれば、冷却速度(V)に依存することは(2)式⁽⁴⁾からも明らかである。

$$d^2 = \frac{amC_0(k-1)D_L}{V} \dots (2)$$

ここで、m は液相線濃度勾配、 C_0 は溶質濃度、k は平衡分配係数、 D_L は溶質の融液相内拡散係数、V は冷却速度で、a は定数である。



Fig.4 Microstructure of NiAl compounds

3.2 耐酸化性

各温度に 86.4ks 加熱保持後の重量変化を Fig.5 に、また、Fig.6 は 1473K の加熱温度における重量変化を保持時間との関係で示す。これより、いずれの素材も 1273K(1000)を超えると酸化が著しくなるが、NiAl は SUS304 に比べても優れた耐酸化性を示すことがわかる。

金属の高温酸化は温度が高くて皮膜が厚い場合は放物線則に従い、皮膜厚さ(X)は時間(t)との関係で(3)式で表され、また酸化速度定数 k は Arrhenius の(4)式に従う

$$X^2 = kt \dots (3)$$

$$k = A \exp(-Q/RT) \dots (4)$$

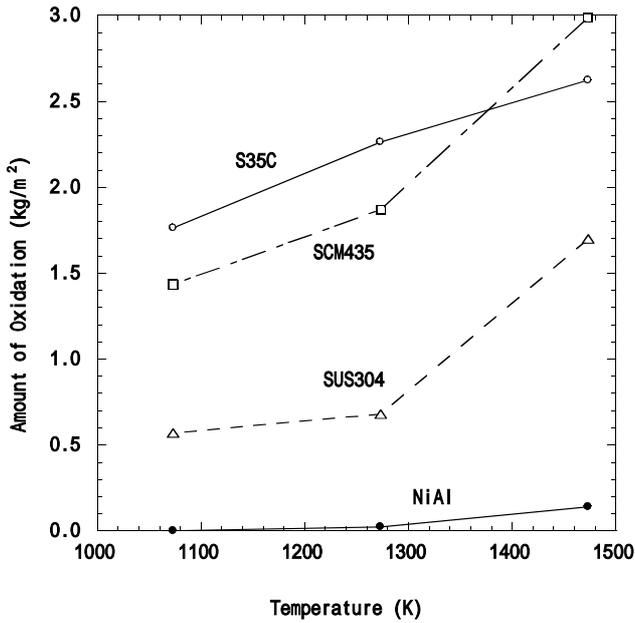


Fig.5 Variation of oxidation of each material with heating temperature

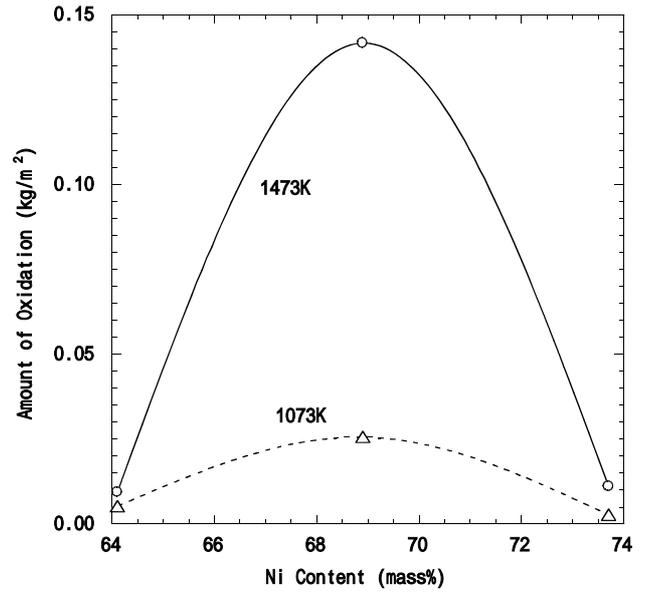


Fig.7 Effect of Ni content on oxidation of NiAl

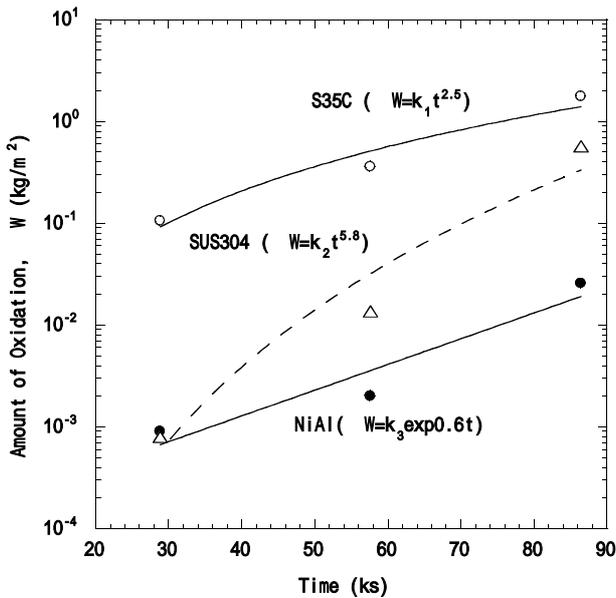


Fig.6 Variation of oxidation of each material with heating time

Fig.6 に示すように、S35C や SUS304 の酸化は累乗則に従うが、NiAl の場合は皮膜が薄く、酸化は指数則に従って進行するものと考えられる。

このように、NiAl の酸化は 1473K のような高温においても極めてわずかであるが、Ni 量の影響をみると、Fig.7 に示すように化学量論組成で酸化は最も大きくなるという結果を得た。化学量論組成からのずれは置換型原子や空孔の生成によって形成するが、空孔型の構造欠陥は原子の拡散を加速するとすれば NiAl は置換型と考えられる。

3.2 機械的性質

1273K までの各温度に 1.8ks 保持した後ピッカース硬さを測定した結果を Fig.8 に示す。いずれの素材も加熱温度の上昇とともに硬さは単調に低下する傾向が認められ、また Ni 量の増加とともに硬さ (HV) は(5)式に従って増加する。

$$HV = 15.8\%Ni \dots (5)$$

NiAl は融点に至るまで B2 型の規則構造をしており、Ni による硬さの増加は置換型に入れ替わった原子による相互作用と考えられ、サイズ効果、剛性率効果、電氣的効果、化学的効果といったものがある。

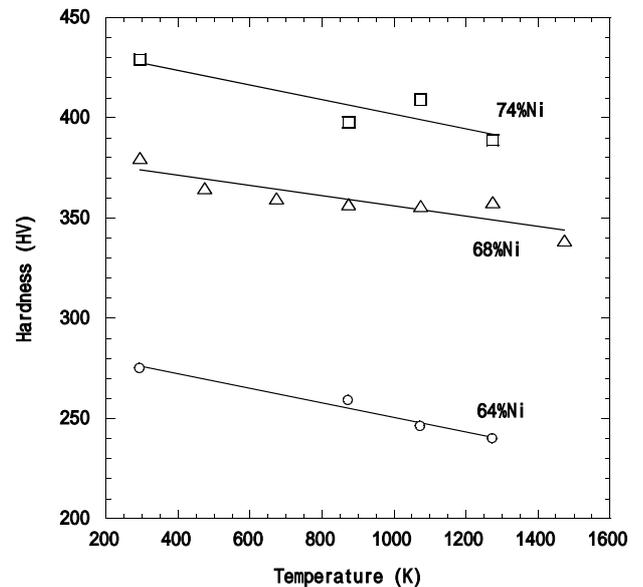


Fig.8 Effect of Ni content on hardness of NiAl

加熱による硬さの低下の要因としては、鑄造応力の緩和とミクロ偏析の均質化が考えられ、均質化指数()は拡散係数(D)とデンドライトアームスペーシング(l)から(6)式⁽⁵⁾で計算できる。

$$= \exp(- \frac{3Dt}{l^2}) \dots(6)$$

圧縮試験と引張試験を、各試験温度で行った後の試験片外観を Fig.9 と Fig.10 に示す。

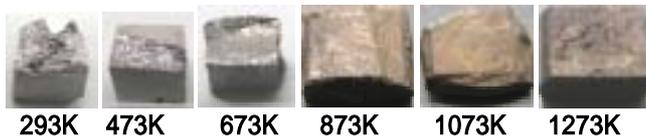


Fig.9 Specimens appearance after compression test

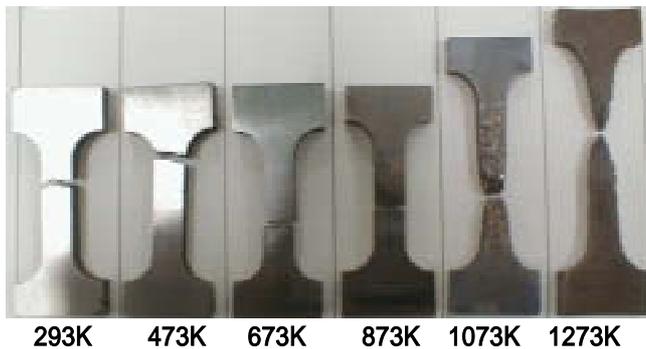


Fig.10 Specimens appearance after tensile test

Fig.11 は化学量論組成素材 (68%Ni) の圧縮応力-歪み曲線を、Fig.12 には 74%Ni 素材の引張応力-歪み曲線を示す。これより、圧縮試験においては 873K 以上で比較的良好な延性が認められ、また引張試験では 1073K を超えると十分な伸びを示すことがわかる。また、鑄造組織が粗大なため、Fig.10 で明らかなように、1073K の引張試験では、結晶方位の異なる結晶粒の変形のため、表面に凹凸が生成しているのが観察されている。

このように、873K 以下の温度では脆性的に結晶粒界破壊するため、ほとんど延性を示さないが、粒界脆性に関する因子は基本的に、独立した活動すべり径の数の不足、有害不純物の粒界偏析、粒界構造に基づく本質的粒界脆性の3つに絞られるが、本研究素材の場合、粗大結晶粒界への有害不純物の粒界偏析が主因と推測される。

各試験温度における引張試験で測定された最大応力(破壊強さに相当する)を Fig.13 に示す。また、Fig.14 は伸びに及ぼす Ni 量の影響を示す。最大応力は試験温度の上昇とともに増加し、1073K で最大値を示した後減少する傾向が認められる。応力-歪み曲線からも明らかなように、常温から 1073K までの強さの増加は破断延性の向上による

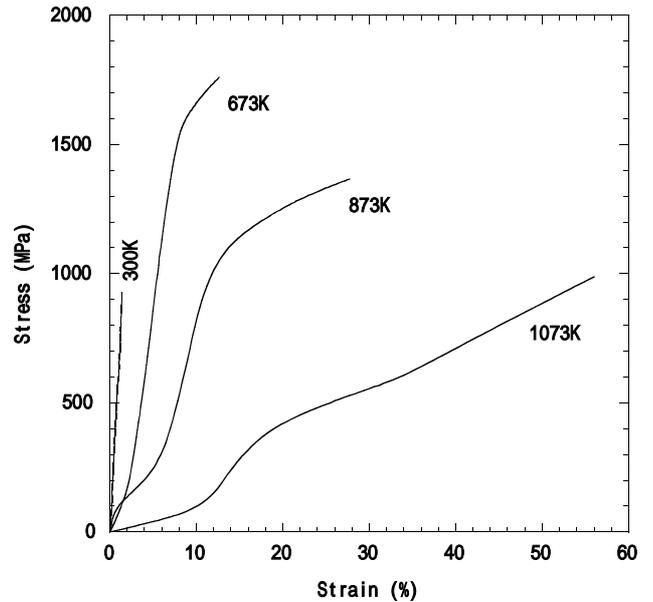


Fig.11 Compression stress-strain curves of NiAl at each temperature

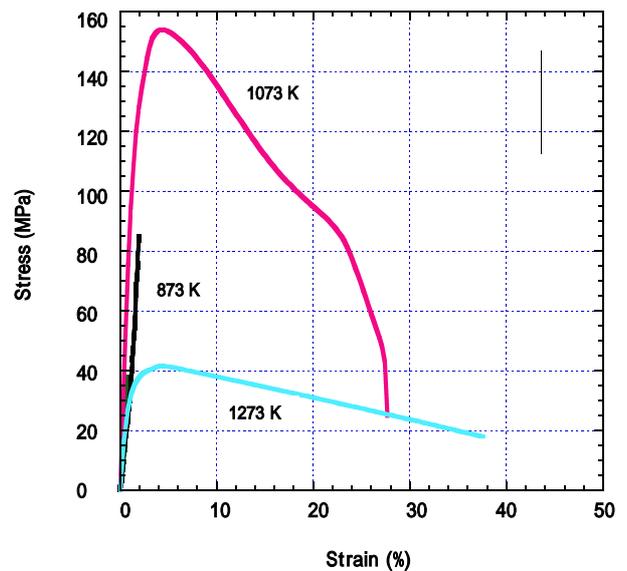


Fig.12 Tension stress-strain curves of NiAl at each temperature

ものであり、それ以降の強さの減少は高温強さの低下によるものであり、Ni₃Al で認められる強度の逆温度依存性とは本質的に異なるものである。

強さは結晶粒径(d)に関係づけられ、ばらつきはあるが 650K の破断強さ(σ_b)は(7)式⁽⁶⁾で表され、本試験の結果ともほぼ合致している。

$$\sigma_b(\text{MPa}) = 2357d^{-1/2} + 10.4 \dots(7)$$

これより、結晶粒の微細化は NiAl 素材の延性改善の重要な課題であることがわかる。

高温延性に及ぼす Ni 量の影響は Fig.14 に示さ

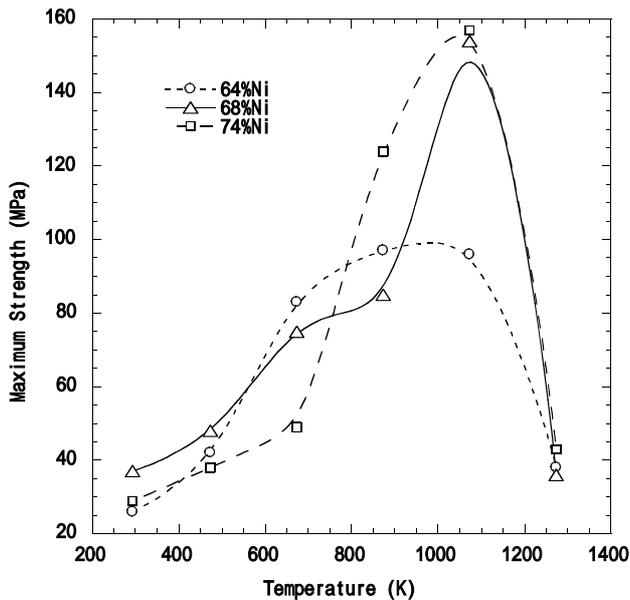


Fig.13 Maximum strength of each NiAl with varying Ni contents at each temperature

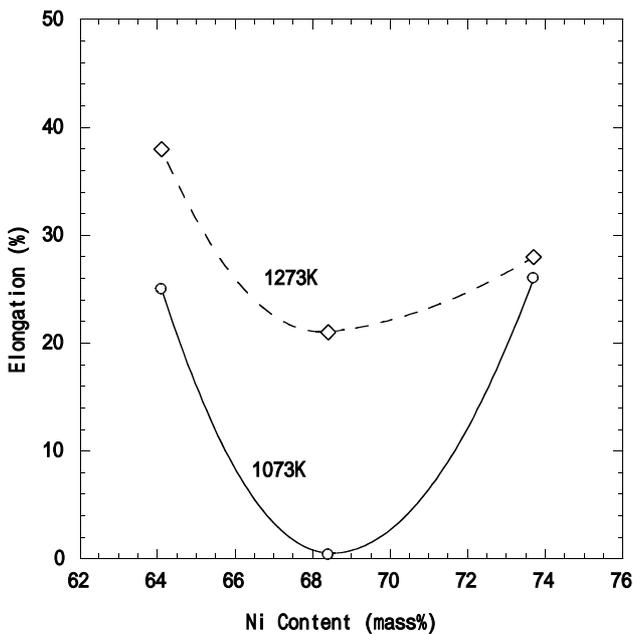


Fig.14 Effect of Ni content on elongation of NiAl at each temperature

れているように、化学量論組成で最も低い伸びとなり、それ以上またはそれ以下では高くなった。B2型結晶では原子空孔の拡散が容易なため、非化学量論組成が過剰空孔によって形成されているならば、伸びが向上する原因を空孔によるものと推測できるが、密度や硬さ等の試験結果から、異種原子との置換型であることが示されている。従って、非化学量論組成の伸び上昇要因は、格子歪みに起因する応力場の存在であると考えられる。

4. 結言

優れた耐酸化性を有することから、コーティング材料として利用されている NiAl を構造材料として使用するには、常温の脆さを克服することにある。本研究では、一定の組成幅を持つパーソライド型の金属間化合物である NiAl の化学量論的組成からのずれを Ni 量に置き換えて、諸性質への影響を試験して以下の結果が得られた。

- (1) いずれの組成においても、1073K 以上の高温で十分な延性が得られる。
- (2) Ni 含有量が高くなるほど優れた引張性質が得られた。
- (3) いずれの組成においても、高温で優れた耐酸化性を示した。

参考文献

- (1) 山口正治：鉄と鋼,73(1987),770
- (2) 辻本得蔵：金属,(1992),4
- (3) K.H.Hahn and K.Vedula：Scripta Met.,23(1989)7
- (4) T.Z.Kattamis, J.C.coughlin and M.C.Flemings：Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967),1504
- (5) P.J.Ahearn and F.C.Quigley：JISI,(1966),16
- (6) E.M.Schulson and D.R.Barker：Scripta Met.,23(1989)7