

# 金属間化合物Ni<sub>3</sub>Alの溶融紡糸法による製造法の検討

鳥阪 泰憲\*・喜多方 徳馬\*<sup>2</sup>・小林 勝\*<sup>2</sup>

Production of Intermetallic Ni<sub>3</sub>Al Filaments by In-rotating-water Spinning Method

Yasunori TORISAKA, Tokuma KITAKATA and Masaru KOBAYASHI

**Synopsis :** An advanced work processing, in-rotating-water spinning method has been applied for intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al. In this method, which ejects a molten metal jet into the water layer formed on the inner surface of rotating drum, continuous filaments with round cross-section can be directly produced from molten Ni<sub>3</sub>Al.

The effect of spinning conditions, especially spinning temperatures on the continuity and ductility of Ni<sub>3</sub>Al filament have been examined. Ni<sub>3</sub>Al filaments are annealed at 1033K and 1323K, and then the microstructures are observed. Only the sound filaments have been tensile tested at room temperature.

It is shown that a) the continuous and sound filaments are obtained when the temperature of molten metal ranges from 1900K to 1950K, b) the fine acicular microstructure in just as ejected condition changes to the hyperfine dendrite skeleton structure by 1033K annealing and returns to the coarse  $\gamma'$  single phase before spinning because of recrystallization when further annealed at 1323K, and c) the ultimate tensile strength decreases as the annealing temperature increases, while the ductility increases and shows the maximum elongation by 1033K annealing.

**Key words :** in-rotating-water spinning method ; intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al ; microstructure ; ultimate tensile strength ; ductility.

## 1. 緒言

高強度・難加工材の代表である金属間化合物は形状記憶効果型合金、超電導材料、水素貯蔵用合金などのように、もっぱら機能特性に主眼が置かれていた。しかし、最近では構造用材料、特に超耐熱材料への応用が真剣に議論され出している。

ただ、あらゆる金属間化合物に共通する最大の欠点は何といっても脆いことである。研究開発に当たっては、この脆さの改善にすべての焦点が絞られているといっても過言ではない。例えば、金属間化合物Ni<sub>3</sub>Alは「強度の逆温度依存性」すなわち、温度の上昇につれて強度が増すという大きな特徴をもっているため、その実用化が各界から期待されている。しかし、この材料の大きな欠点は、常温延性が極めて乏しいのと、高温での塑性加工技術が確立していない、という2点につきる。この2点の改善策として、微量のB添加が発見され、それ以降、Ni<sub>3</sub>Alの延性化に関する研究はこれまでに数多く報告されてきた。しかし、最近ではNi<sub>3</sub>Alに限らず、新素材そのものの機械的特性の向上を製造法の改善から目指そうという動きがある。これにはプラズマ溶射法、CVD法、スパッタリング法、粉末法および双ロール法などが適用され、数多くの成果が生まれている。

本研究では、以上の方法とは異なった全く新しい手法で

ある回転水中紡糸法を採用し、高温強度や靱性に優れた金属間化合物Ni<sub>3</sub>Al多結晶体を得るための先進プロセス技術を開発するものである。

回転水中紡糸法はルツボ内に挿入された合金を溶解し、ガス圧により、これを回転しているドラム中の水膜層に射出するもので、急冷組織を有した極細線が得られる<sup>2)</sup>。この方法は、Fe-Si合金<sup>3)</sup>やニチノール(TiNi)<sup>4)</sup>などの難加工材に適用され、現在急速に脚光を浴びつつある。しかしながら、ルツボ材料として、一般には石英管が使われる。石英管は、高温ではAlと著しく反応することが知られており、Ni<sub>3</sub>AlのようにAlを多量に含むような材料では、回転水中紡糸法の適用は非常にむずかしいと予想される。

## 2. 実験試料および実験装置

試料には、アトマイズ法によって製造された英国Osprey metals社製の-350meshのNi<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ 単相)粉末を用いた。なお、その成分はNiが86.9mass%、Alが13.1mass%であった。そして、これらの粉末に対し、1373K、900気圧、1hの条件で熱間等方圧プレス処理を行った。カプセル除去後の寸法は、直径55mm、長さ48mmであった。その後、この試料から放電加工により、短冊状のビレットを切り出し、更にこのビレットからファイナカッターを用い、数gの試験片

平成9年7月15日受付 平成9年11月14日受理 (Received on July 15, 1997; Accepted on Nov. 14, 1997)

\* 工業技術院機械技術研究所 (Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, 1-2 Namiki Tsukuba 305)

\* 2 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology)

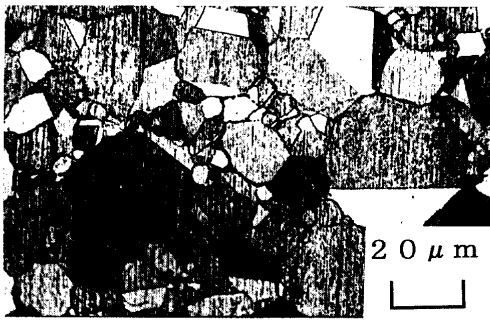


Fig. 1. Microstructure of intermetallic Ni<sub>3</sub>Al single phase before spinning.

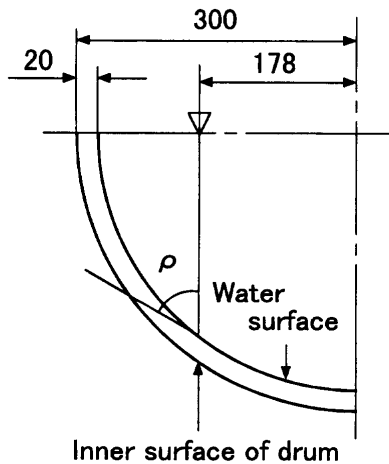


Fig. 2. Jet incidence angle for molten Ni<sub>3</sub>Al ejection.

を切り出すことにより供試材とした。HIP後の $\gamma'$ 単相組織をFig. 1に示す。全般に結晶粒は大きく、その大きさは不均一で、部分的に双晶が見られる。

紡糸の手順は以下の通りで行った。

- (1) 直径(外径)600mmのドラムを毎分二百数十の回転数で回転させる。
- (2) ドラム中に厚さ20mmまで、水(水温298K)を注入する。
- (3) 石英ノズルに数gの試験片を挿入する。このときの雰囲気、Arガスおよび大気の2種類とする。
- (4) 高周波加熱装置により、試験片を溶解し、所定の温度に達するまで加熱を続ける。
- (5) 数気圧のArガス圧力を付加し、回転する水膜層中に溶融合金を射出する。このとき、溶融ジェットの水膜面への進入角は0.88rad、ノズル先端と水膜層表面との距離は2mmとした。これをFig. 2に示す。

なお、射出温度の測定には、非接触式の携帯形デジタル放射温度計((株)千野製作所製IR-AH1S)を用いた。温度のX-Yレコーダへの出力は最初に非接触温度計の温度指示値とX-Yレコーダの起電力の補正曲線を作成し、これを用いることにした。また、放射率の設定はFig. 3に示すように、あらかじめ融点の分かった純Niに熱電対をスポット溶接し、これを石英ルツボ内で1173Kに加熱し、放射温度計の指示値が丁度この温度になるように放射率を種々変えることに

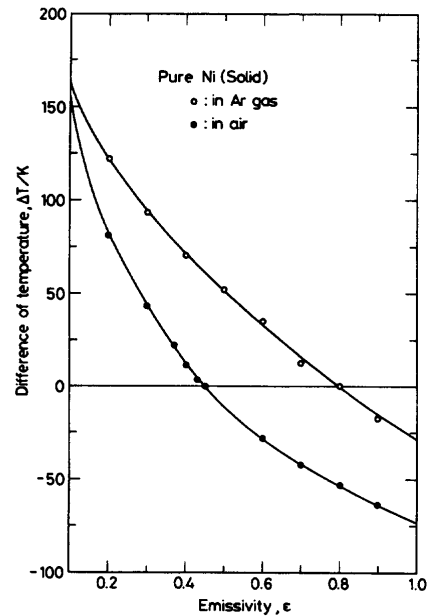


Fig. 3. Determination of emissivity for pure Ni in Ar gas and in open air.

よって行った。Fig. 3より大気中の放射率は0.45, Arガス中のそれは0.80であることが分かる。ただし、溶融前(固体)と溶融後(液体)の放射率が変化する場合もあるため、融点を超える指示温度は正確ではない可能性があり、したがって、あくまで目安である。

極細線の引張試験には、インストロン型引張試験機((株)島津製作所製AGS-1000, Max.1000kgf)を用いた。引張試験はチャック先端間距離を20mmに設定(以後、これを標準長さとする)し、半割にされたチャック間に極細線を取付け、これをネジ締めした後、常温で行った。ひずみ速度は $8.3 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-3}$ および $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の3種類とし、初期クロスヘッド速度一定で行った。

なお、組織観察には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(以下, SEM)を用い、そのときの腐食液にはマーブル液( $\text{CuSO}_4$ : 4g,  $\text{HCl}$ : 20ml,  $\text{H}_2\text{O}$ : 50ml)を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 極細線の製造

溶融紡糸において、健全な極細線を得るには数多くの要因が考えられる。予備実験では、Fe-C-P合金, Co合金およびNi<sub>3</sub>Al金属間化合物を用い、種々の条件で極細線を製造した結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 射出温度：この要因が最も重要で、詳細については後述する。
- (2) ドラム回転数：230~250rpmが最も良好である。
- (3) 射出圧力：ノズルが壊れない範囲内での最高値が良好である。
- (4) ノズル径：ノズル径が大きいほど射出の成功率は高いが、健全材は得られない。しかし、ノズル径が $50 \mu\text{m}$ と極端

Table 1. Spinning conditions of Ni<sub>3</sub>Al ejected in Ar gas and in open air.

Atmosphere	Spinning temp. (K)	drum speed (rpm)	Gas pressure (atm)	Nozzle diam. (μm)	Nozzle position (mm)	Jet incidence angle (rad)
In Ar gas	1673 to 1803	250	4.8	100	2	0.88
In open air	1673 to 1993					

Table 2. Spinning results of Ni<sub>3</sub>Al by in-rotating-water spinning method in Ar gas.

Ejected or not ○: completely, △: middle, ×: not-ejected  
 Shape ○: continuous, △: middle, ×: discontinuous  
 Sound or fault ○: tough, △: middle, ×: brittle

Spinning temp. (K)	1673	1683		1693			1703	1788	1793	1803
No.	1	1	2	1	2	3~5	1	1	1	1
Ejected or not	×	○	×	○	○	×	×	×	○	×
Shape	/	△	/	△	△	/	/	/	×	/
Sound or fault	/	△	/	○	△	/	/	/	×	/
Diameter (μm)	/	86	/	88	82	/	/	/	90	/

Table 3. Spinning results of Ni<sub>3</sub>Al by in-rotating-water spinning method in open air.

Ejected or not ○: completely, △: middle, ×: not-ejected  
 Shape ○: continuous, △: middle, ×: discontinuous  
 Sound or fault ○: tough, △: middle, ×: brittle

Spinning temp. (K)	1773	1778	1783					1788	1823		
No.	1~8	1	1	2	3	4	5	1	1	2	3
Ejected or not	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Shape	/	△	○	○	○	△	△	△	○	△	△
Sound or fault	/	△	△	△	△	×	×	△	×	×	×
Diameter (μm)	/	75	94	93	106	87	84	103	170	178	186

Spinning temp. (K)	1853				1863					1873	
No.	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2~3
Ejected or not	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
Shape	○	○	×	×	○	×	×	×	×	△	/
Sound or fault	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	/
Diameter (μm)	169	160	172	175	192	173	185	193	212	170	/

Spinning temp. (K)	1883	1903	1923		1953		1963	1973	1993
No.	1	1	1	2	1	2	1	1	1
Ejected or not	○	○	○	○	○	○	×	○	○
Shape	△	○	○	○	○	△	/	△	△
Sound or fault	×	○	○	○	○	×	/	×	△
Diameter (μm)	196	78	91	100	93	136	/	110	98

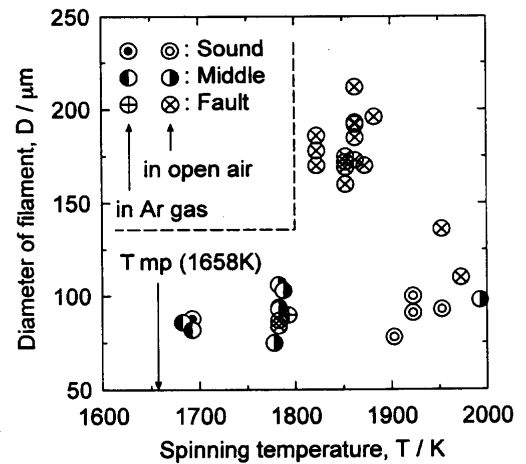


Fig. 4. Spinning temperature region for obtaining sound filaments ejected in Ar gas and in open air.

に小さくなると、全く射出できなくなる。

以上の予備実験の結果から、射出条件はTable 1に示すように限定し、以後最も重要な射出温度のみを種々変化させ、本実験を進めることにした。

Table 2およびTable 3は射出温度が及ぼす健全材・不健全材の合否を、Arガス雰囲気中および大気中のそれぞれについて○×△で表示し、これらの中から噴出に成功した温度条件のみをFig. 4に示した。

なお、Fig. 5, 6, 7およびFig. 8に、Arガス雰囲気中と大気中で得られた極細線の健全材および不健全材の代表例を示す。

Arガス雰囲気中は大気中に比し、広範囲の温度領域をカバーしていないため、一概には断定できないが、より確実に健全材が得られる温度領域は融点をはるかに超えた1900~1950K付近であると思われる。1850K付近ではNi<sub>3</sub>Al中のAlが石英製のノズルと反応し、ノズル径を倍近く押し広げるため、得られた極細線の径も同様に大きくなる。更に低温度側では、径は大きくはならないが、材質に脆さがみられる。

なお、1850Kを超える1900~1950Kの温度領域で、なぜ石英管のノズル径が広がらなかったのかについては、本研究では明らかにできなかった。

Fig. 9は大気中で射出された健全材および不健全材の極細線表面のSEM像を示したものである。部分的に表面が白いのは、両者ともに射出中、溶融試験片がノズル先端部のガラス相と化学反応を生じ、そのため極細線の表面が部分的にガラス皮膜で覆われ、これがSEMの中でチャージしたためである。図から、不健全材の線径は健全材のそれよりも若干大きい。これは先に述べたように、不健全材では射出時のノズル間での上記化学反応が健全材のそれよりも激しく生じ、ノズル径がより広がってしまったことによる。

大気中で射出された健全材および不健全材の極細線について1033および1323Kの2種類の温度で1h, Arガス雰囲気

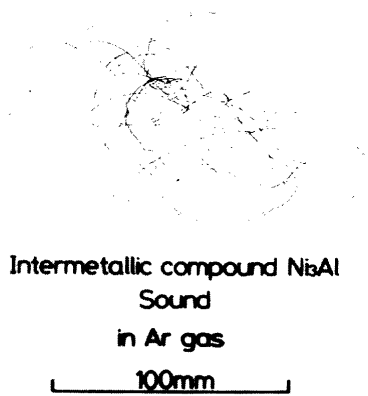


Fig. 5. An example of sound Ni<sub>3</sub>Al filament produced in Ar gas.



Fig. 6. An example of fault Ni<sub>3</sub>Al filament produced in Ar gas.



Fig. 7. An example of sound Ni<sub>3</sub>Al filament produced in open air.

中で熱処理を行った。このときの光顕組織を繊維方向についてFig.10に、断面方向についてFig.11に、それぞれ示す。射出直後の組織は非常に微細な針状組織を呈しているが、1033Kの熱処理を施すと、等軸状の超微細なデンドライト組織に変化する。更に、昇温し1323Kになると、個々のデンドライトを核とし、結晶化が起こり、組織は紡糸前と同様

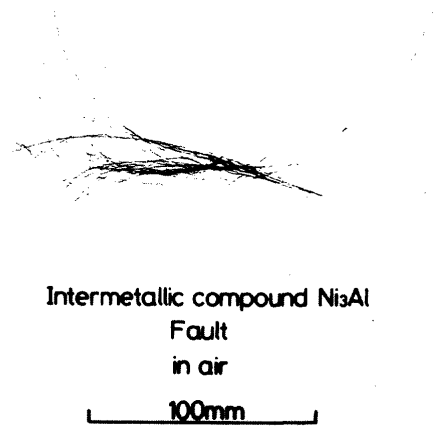


Fig. 8. An example of fault Ni<sub>3</sub>Al filament produced in open air.

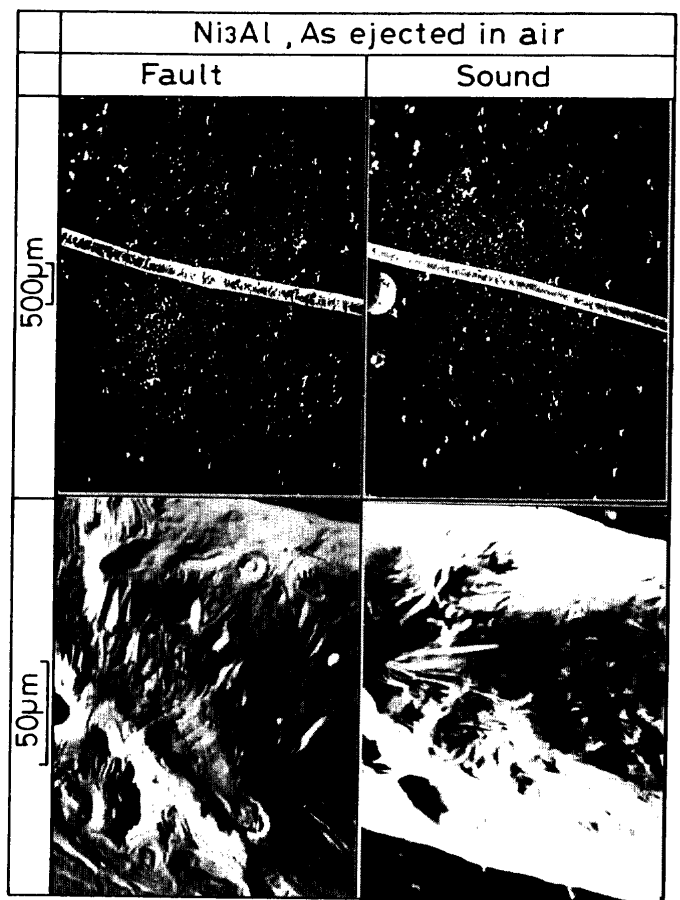


Fig. 9. Surface of sound and fault Ni<sub>3</sub>Al filament ejected in open air observed by scanning electron microscope.

の粗大なγ'相単相となる (Fig. 1 参照)。そして、この結晶化は健全材よりも不健全材の方が低温度で生じる傾向がある。

なお、図中の1323K熱処理材にみられる表面の白い層は熱処理時に生じた酸化皮膜である。

Fig.12は、Arガス雰囲気中で射出直後の健全材および不健全材の光顕組織を繊維方向および断面方向について示したものである。大気中とArガス雰囲気中における射出直後

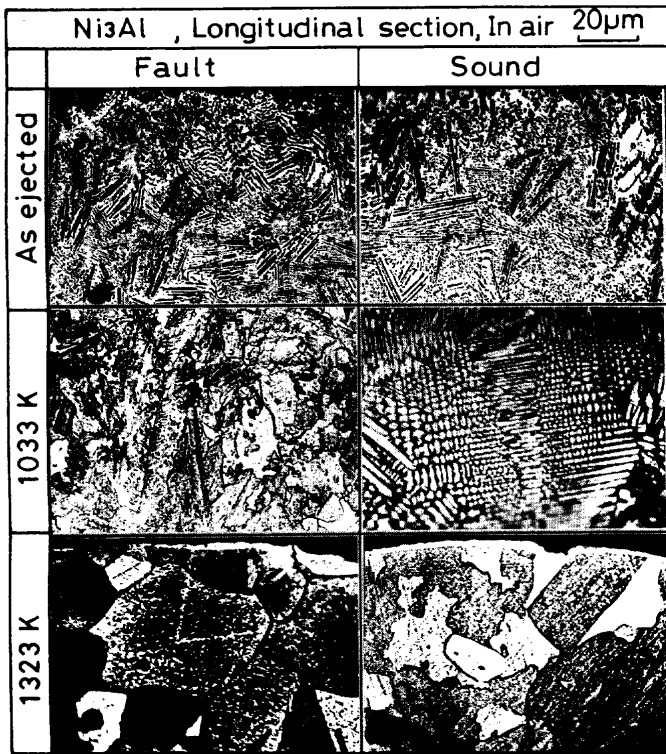


Fig. 10. Microstructures of sound and fault Ni<sub>3</sub>Al filaments (longitudinal section, ejected in open air).

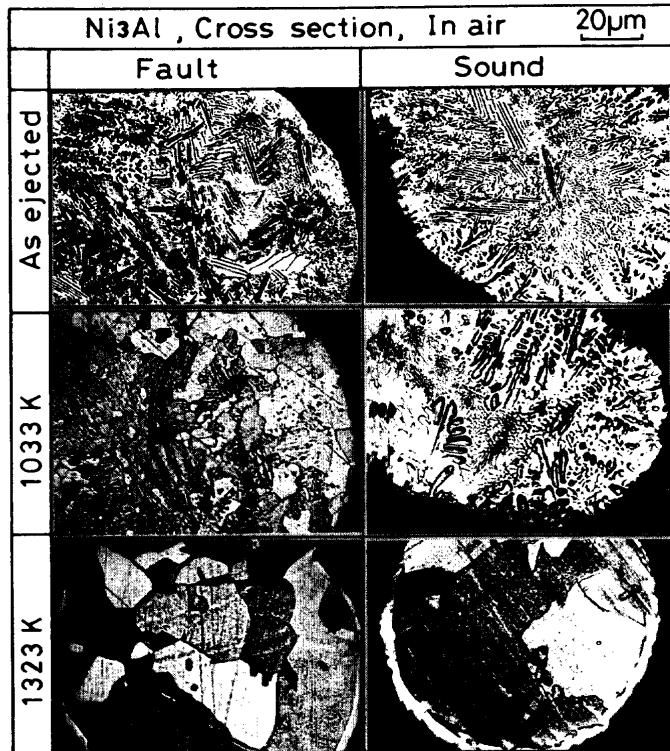


Fig. 11. Microstructures of sound and fault Ni<sub>3</sub>Al filaments (cross section, ejected in open air).

の極細線組織には、なんらの相違点も見い出せない。したがって、以下の機械的性質には、すべて大気中で射出された極細線を用いることにした。

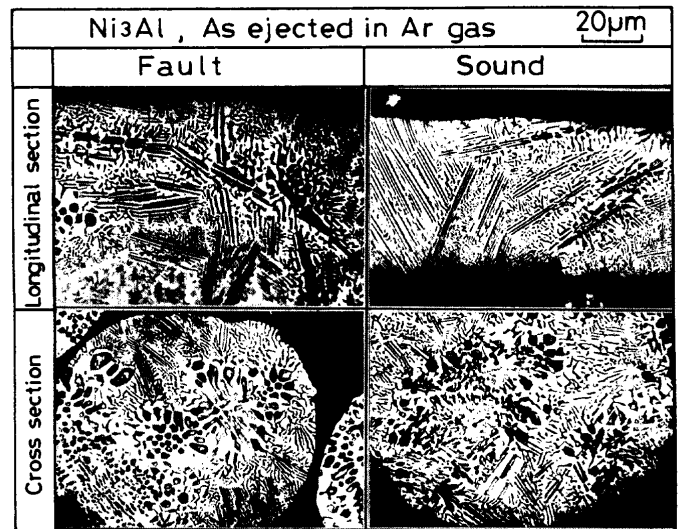


Fig. 12. Microstructures of sound and fault Ni<sub>3</sub>Al filaments (longitudinal and cross section, ejected in Ar gas).

Table 4. Mechanical properties of sound and fault Ni<sub>3</sub>Al filaments at room temperature.

Strain rate (s <sup>-1</sup> )	8.3 × 10 <sup>-4</sup>		2.5 × 10 <sup>-3</sup>		8.3 × 10 <sup>-2</sup>		
	U. T. S. (MPa)	Elongation (%)	U. T. S. (MPa)	Elongation (%)	U. T. S. (MPa)	Elongation (%)	
As ejected	Fault	147.0	0.1	235.2	0.5	170.5	0.0
	Sound	490.0	0.5	577.2	0.6	650.7	0.9

### 3・2 極細線の機械的性質

大気中で射出された健全材および不健全材の極細線の常温引張試験を先に述べた3種類のひずみ速度で行った。その結果をTable 4に示す。ひずみ速度に関係なく、健全材は不健全材のおよそ3倍の強度を有しているが、伸びについては共にほとんど皆無であり、非常に脆いことが分かる。次に、健全材に対し、1033および1323K、1hの熱処理を施し、先と同様3種類のひずみ速度で常温引張試験を行った。その結果をFig.13に示す。Fig.14はひずみ速度が2.5×10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>の場合を代表例として、そのときの荷重-変位曲線を示したものである。ひずみ速度に関係なく、引張強さは熱処理温度が高くなるほど低下するが、伸びは1033K付近で最大値を有する傾向にある。これは、3・1で述べたように、射出直後の組織が非常に微細な針状組織から等軸状の超微細なデンドライト組織を経て、更に紡糸前と同様の粗大なγ'相単相に変化したためである。すなわち、紡糸直後では微細なため強度はあるが、組織が針状のため伸びが非常に少ない。中温度に加熱すると、組織が若干粗大化するため、強度は低下するが、等軸組織のため伸びは向上する。更に高温になると、組織が完全に粗大化するため強度および伸びは共に低下する。

なお、引張試験に用いた1323K熱処理材は酸化皮膜の防止のため、Arガス炉ではなく、10<sup>-5</sup>Torrの真空炉で熱処理し

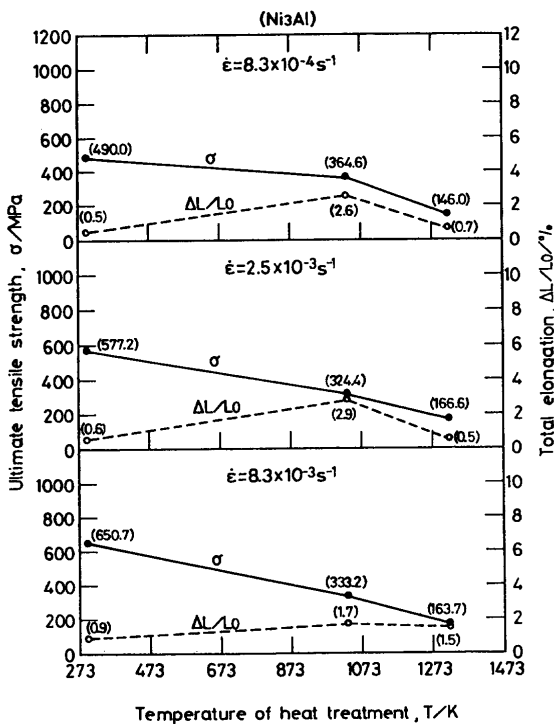


Fig. 13. Mechanical properties of sound Ni<sub>3</sub>Al filament after annealed at room temperature.

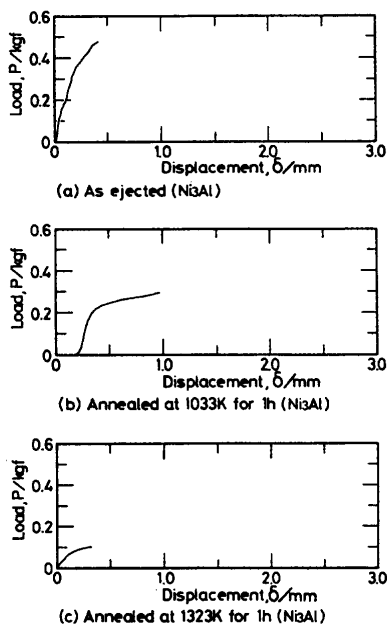


Fig. 14. Load vs. displacement curves at room temperature of sound Ni<sub>3</sub>Al filament as ejected and after annealed.

に限らず、高温で使用される燃料電池の分野、更には繊維複合材料の強化材として、航空・宇宙などの先端分野でその応用が期待されている。本実験で得られた極細線の機械的性質は、予想をはるかに下回る結果であったが、今後強冷間加工プロセスなどの適用により、機械的性質が格段に向上することが期待される。すなわち、現在ではNi<sub>3</sub>Alバルク材から熱間スウェジング→ダイス引抜きにより細線を作ることとは不可能であるが、本実験の溶融紡糸法とダイス引抜きを組み合わせることにより、これが可能になるだろう。例えば、Ni<sub>3</sub>Al極細線の1033K焼なまし材は、延性が最も期待されるため、早急にこの種の実験を進める必要があるものと思われる。

#### 4. 結言

金属間化合物Ni<sub>3</sub>Alの極細線を回転水中紡糸法により、種々の条件下で作成し、それらの凝固直後の組織、熱処理後の組織および機械的性質を調べた結果、以下の諸点を明らかにした。

(1)健全な極細線を得るには、以下の条件を満足しなければならない。

- 射出温度：射出直前の温度領域は融点をはるかに超えた1900~1950K付近である。
- ドラム回転数：Ni<sub>3</sub>Alでは250rpmが最も良好である。
- 射出圧力：ノズルが壊れない範囲内での最高値が良好である。
- ノズル径：ノズル径が大きいほど射出の成功率は高いが、健全材は得られない。しかし、ノズル径が50 $\mu$ mと極端に小さくなると、全く射出できなくなる。

(2)Arガス雰囲気中と大気中で射出された極細線の組織にはなんらの相違点もみられない。

(3)射出直後の組織は非常に微細な針状組織を呈しているが、1033Kの熱処理を施すと、等軸状の超微細なデンドライト組織に変化する。更に昇温し、1323Kになると、個々のデンドライトを核とし、結晶化が起こり、組織は紡糸前と同様の粗大な $\gamma'$ 相単相となる。そして、この結晶化は健全材よりも不健全材の方が低温度で生じる傾向がある。

(4)引張強さは熱処理温度が高くなるほど低下するが、伸びは1033K付近で最大値を有し、更に昇温すると低下する。

#### 文 献

- 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **41** (1977), 170.
- 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎: 日本金属学会誌, **7** (1981), 751.
- 一柳隆治, 大中逸雄, 立岡秀久, 山内 勇: 日本金属学会誌, **10** (1986), 927.
- 石川 洋, 木村 栄, 山内 清: Tokin Technical Review, **18** (1991), 1.

たものである。

本実験では、極細線を高温で引張試験するのではなく、すべて常温で試験を行った。これは1033Kでは極細線がチャック間ですべりを生じ、高温試験ができなかったためである。これについては今後の課題としたい。

極細線は、一般極細線、例えばモノフィラメント(精密用バネなど)やマルチフィラメント(撚線ケーブルなど)の分野