

## 第4章 B2型NiAl金属間化合物の 高温クリープ強度に及ぼすIr添加の影響

### 4.1 緒言

B2型結晶構造を有するNiAl金属間化合物は高融点、優れた耐酸化性、低い密度、さらに高い熱伝導性という、高温構造材料として優れた特性を有する<sup>1)</sup>。しかしながら、二元系NiAlのままでは低温で脆く、代表的な高温構造材料であるNi基超合金より高温クリープ強度が低い。このような欠点を改善するため二元系NiAlの合金化が行われており、様々な元素を添加したNiAlの機械的特性が報告されている<sup>2-6)</sup>。

著者らはIrAl-NiAl擬二元系合金の高温変形挙動の研究において<sup>7, 8)</sup>、IrはNiAlのNiと置換することによって全率固溶し、NiAl合金の高温強度を著しく改善することを明らかにした。10mol%Irの添加によって0.2%流動応力は1273Kで二元系NiAlに比べて約5倍上昇し、1373Kでのクリープ速度は30MPaの負荷応力で比較すると2桁以上低下することが示された。NiAlに全率固溶する元素はIrの他にFe、CoおよびCuなどが報告されている<sup>9)</sup>。しかし、これらの元素の添加によるNiAlの高温強度改善の効果はIr添加に比べ小さく、10mol%Fe添加の場合、1173Kで二元系NiAlよりも約1桁クリープ速度を低下させる程度である<sup>10)</sup>。このことから、IrはNiAlに対する優れた固溶強化元素であるといえる。

第三元素添加による高温強度改善機構として、刃状転位の転位芯周りに形成される溶質元素雰囲気引きずり抵抗がある。この溶質元素引きずり抵抗は、相互拡散係数が小さくなるほど大きくなると期待される。一方、刃状転位の上昇運動による転位回復がクリープ変形を律速する場合は、第三元素添加により自己拡散係数が低下する場合に高温クリープ強度の改善が期待される。

RudyとSauthoffはFe添加したNiAlの高温変形機構について詳細な研究を行い、クリープ抵抗が最大となるFe添加量と、(Ni, Fe)Al合金の相互拡散係数が最小値となるFe添加量が一致することを見いだした<sup>11)</sup>。このことから、Fe添加による高温クリープ強度の改善は、相互拡散係数の低下による溶質元素を引きずる転位の運動の抑制に起因すると考えられる。溶質元素の引きずりによる転位すべりの抵抗が大きくなるほど有効応力が増加し、クリープ抵抗が増大すると考えられるので、変形応力に占める内部応力と有効応力の割合<sup>12)</sup>を知ることは溶質元素添加による強化機構

を知る上で重要である。

著者らは菊池の方法<sup>13)</sup>およびLiの方法<sup>14)</sup>を用いて温度1223~1373Kにおいて二元系NiAlの応力緩和挙動を解析し、高温クリープの変形応力に占める内部応力と有効応力の値、また可動転位の活性化体積を見積もった<sup>15)</sup>。その結果、この温度領域におけるNiAlのクリープの変形応力には内部応力と有効応力の両方が存在し、有効応力成分はジョグの引きずり抵抗が起源であることを明らかにした。同様に、Ir添加したNiAlの応力緩和挙動を解析し、変形応力に占める内部応力と有効応力の値を見積もり、さらに、NiAlの結果と比較することによって、Ir添加したNiAlの高温変形機構についての知見が得られると考える。

本研究は始めにNiAlに5、10、および15mol%Irを添加した合金（以後、(Ni, Ir)Al合金と称する）のクリープ試験を行い、(Ni, Ir)Al合金のクリープ変形挙動およびIr添加量によるNiAlのクリープ強度改善の効果を報告する。次に、(Ni, Ir)Al合金の応力緩和挙動を菊池の方法を用いて解析し、変形応力に占める内部応力と有効応力の値を見積もり、(Ni, Ir)Al合金の高温変形機構についての知見を得る。そして、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて(Ni, Ir)Al合金の試験後の転位組織を観察する。これらの結果から、NiAlのIr添加による高温強化機構を明らかにする。

## 4.2 実験方法

99.9mass%Ni地金、99.9mass%Ir粉末および99.99mass% Al地金を用いて、 $(\text{Ni}_{1-x/50}\text{Ir}_{x/50})\text{Al}$  ( $x=5, 10, \text{および} 15\text{mol}\%$ ) の公称組成を有する三元系(Ni, Ir)Al合金を作製した。アルゴン雰囲気中のアーク溶解によりボタンインゴットを作製し、シリコニット炉を用いて $10^{-4}\text{Pa}$ の真空中で $1573\text{K}\times 1209.6\text{ks}$ の溶体化処理を行った。ワイヤーカット放電加工機を用いて $2\times 2\times 5\text{mm}^3$ サイズの角柱試料片に切り出し、試料形状を整えるためエメリー紙で800番まで表面研磨し圧縮試験片とした。TEM観察用の薄膜試料は10vol%過塩素酸メタノール溶液を用いて、温度233~243K、電圧30Vの条件でジェット研磨により作製した。定荷重圧縮クリープ試験および応力緩和試験をインストロン社製8562型電気機械式クリープ疲労試験機を用いて、1273~1473Kの温度範囲、 $10^{-3}\text{Pa}$ の真空中にて行った。両試験とも各試験温度に昇温後2時間保持することによって、圧縮治具と試料の温度を安定させた。応力緩和試験は、試料の圧縮塑性ひずみが5~8%に達した時点でクロスヘッドを停止させ応力緩和挙

動を測定した。加速電圧200kVの日立H-800透過型電子顕微鏡を用いて、試験後の試料の転位観察を行った。応力緩和挙動から内部応力および有効応力を求める方法は第3章に記載している。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 クリープ挙動

Fig. 4-1(a)、(b)、および(c)はそれぞれ $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 、 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{Al}$ 、および $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$ 合金のクリープ曲線であり、縦軸はクリープ速度、横軸はクリープひずみである（試験温度は1273、1323、および1373Kである）。図中の数字は負荷応力を示している。 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金のクリープ挙動（Fig. 1(a)）は負荷応力が高い場合、どの試験温度においても遷移段階で長い正遷移クリープ挙動を示し、定常クリープが現れない。また、負荷応力が低下するとクリープひずみが増すにつれてクリープ速度が上昇する逆遷移クリープが短期間現れた後に定常クリープに達する。以上のことから、 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金の高温クリープ機構として負荷応力に依存した2つの機構が示唆される。すなわち、低負荷応力のクリープでは逆遷移クリープが現れることから、転位の粘性的なすべり運動が律速する合金型のクリープ機構が考えられる。また、遷移段階が短いことからクリープ変形中の転位組織は殆ど変化せず一定であることが示唆される。一方、高負荷応力では遷移段階で正遷移クリープが現れることから、転位の上昇・回復が律速する純金属型のクリープ機構が働いているように見える。しかし、正遷移クリープが長く続き定常クリープに至らないことを考慮すると、転位が自由飛行運動し、転位のサブバウンダリーの形成過程がクリープ変形を律速する通常の回復型クリープとは異なるものと考えらるべきであろう。すなわち、 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金のクリープ変形では転位は粘性的に運動するが、高負荷応力ではクリープ変形中に転位の微細組織（サブバウンダリーを含む転位の網目構造）形成によって加工硬化するため、純金属型の正遷移クリープ挙動を示すと考えられる。このように加工硬化性が高まることから、Ir添加により転位回復が遅れること、すなわちNiAlの自己拡散係数の低下が示唆される。このクリープ変形中に形成される転位の微細組織については、4.3.3の転位観察の章で詳細に述べる。Fig. 4-1(c)の $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$ 合金は高応力側でクリープ試験を行っていないため、正遷移クリープ挙動がみられないが、 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{Al}$ および $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$ 合金のクリープ挙動も

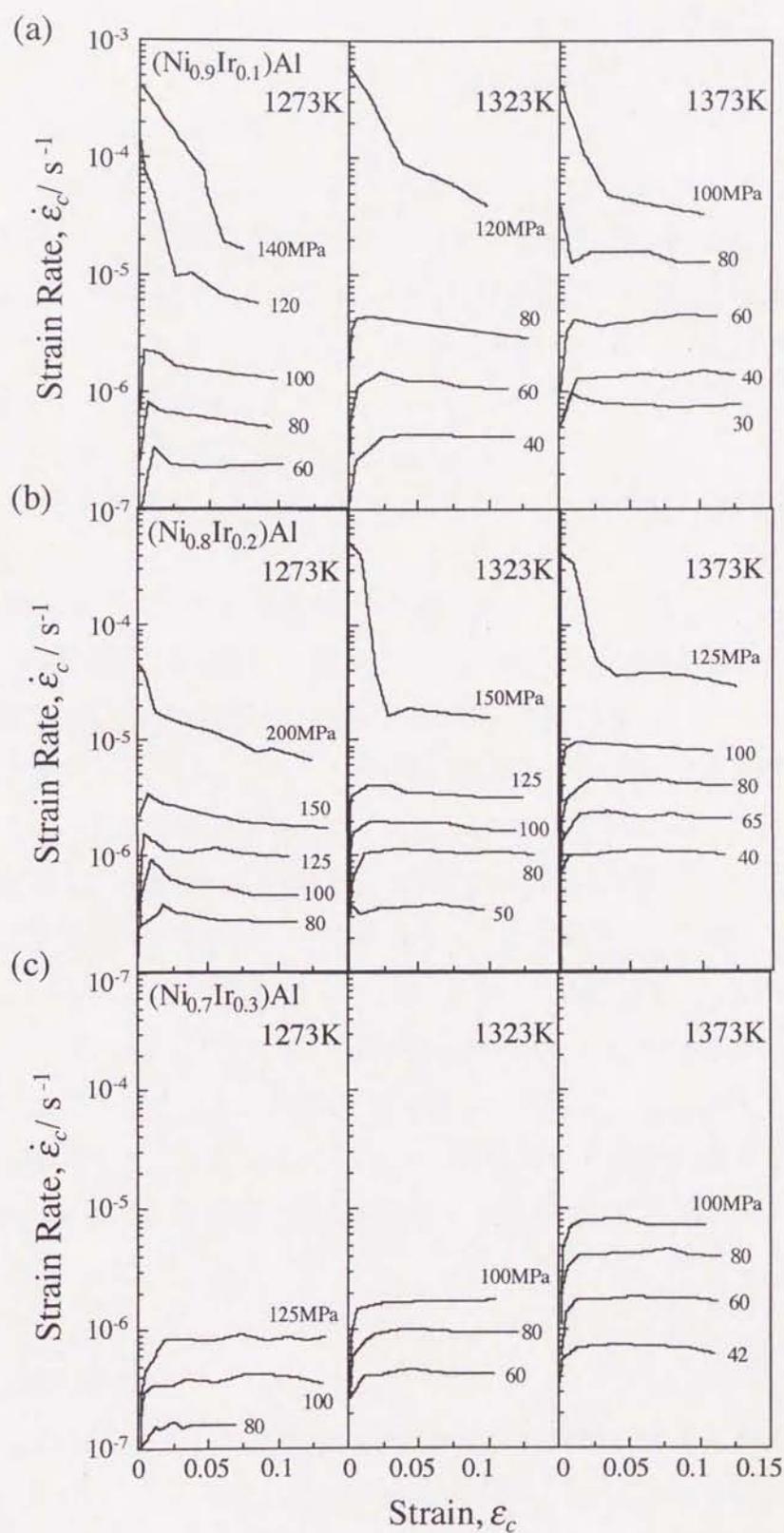


Figure 4-1: Logarithmic creep strain rate vs creep strain of (a)  $(Ni_{0.9}Ir_{0.1})Al$ , (b)  $(Ni_{0.8}Ir_{0.2})Al$  and (c)  $(Ni_{0.7}Ir_{0.3})Al$  at 1273, 1323 and 1373K.

(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金と同様な傾向を示すことが、Fig. 4-1(b)および(c)より分かる。

Fig. 4-2(a)、(b)、および(c)は、(Ni, Ir)Al合金 (黒印) の定常クリープ挙動をクリープ速度と負荷応力の両対数プロットで示したものである。ただし、Fig. 4-1でクリープ挙動が定常クリープに至らないときはクリープ速度としてひずみ量が10%のときの値を用い、その値を下向き矢印で示す。比較のため、二元系NiAl合金のデータ (白抜き印) を併記する。全組成および全温度で(Ni, Ir)Al合金のプロットがNiAl合金より右側に位置することから、Ir添加はNiAl合金のクリープ強度を上昇させる効果を有することが分かる。

定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_c$ はDornの式で表される。

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{ADbG^{1-n}\sigma_a^n}{kT} \quad (4-1)$$

Aは定数、Dは拡散係数、Gは剛性率、 $\sigma_a$ は負荷応力、そしてnは応力指数である。図中の数字は応力指数n値を示しており、(Ni, Ir)Al合金のn値は低負荷応力側で約3、高負荷応力側で5以上の値を示す。n値が約3を示す応力域でのクリープ曲線には変形初期で逆遷移クリープがみられ、n値が5以上を示す応力域では正遷移クリープのみが現れるクリープ挙動を示すことが、Fig. 4-1およびFig. 4-2より分かる。負荷応力の増加によってn値が約3から5以上に変化するの、負荷応力が大きくなると加工硬化性が高くなり定常クリープにならないことに起因している。

Fig. 4-3は、Fig. 4-2より得られる $\dot{\epsilon}=1.0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ に対応する $\sigma_a$ の値とIr添加量xの関係を1273、1323、および1373Kの温度について示したものである。NiAl合金のクリープ抵抗は1273Kのときx=5で約3倍と著しく増大するが、x=10で約4倍、x=15で約4.5倍とxが増えるにしたがってクリープ抵抗増大の割合が低下することが分かる。この傾向は高温になるほど顕著になり、1373Kにおいてはx=10とx=15でのクリープ抵抗は殆ど変わらない。

#### 4.3.2 応力緩和挙動

(Ni, Ir)Al合金を各温度ごとに種々のひずみ速度で変形させたときの真応力-真ひずみ曲線を、Fig. 4-4(a)、(b)、および(c)に示す。(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の真応力-真ひずみ曲線 (Fig. 4-4(a)) は、降伏後急激な加工硬化を示した後、ひずみの増加と共に加工硬化率が低下する。その後、高温、低ひずみ速度では定常変形になるが、低温、高ひずみ速度では加工硬化状態が続く。例えば、1273Kでは全ひずみ速度にお

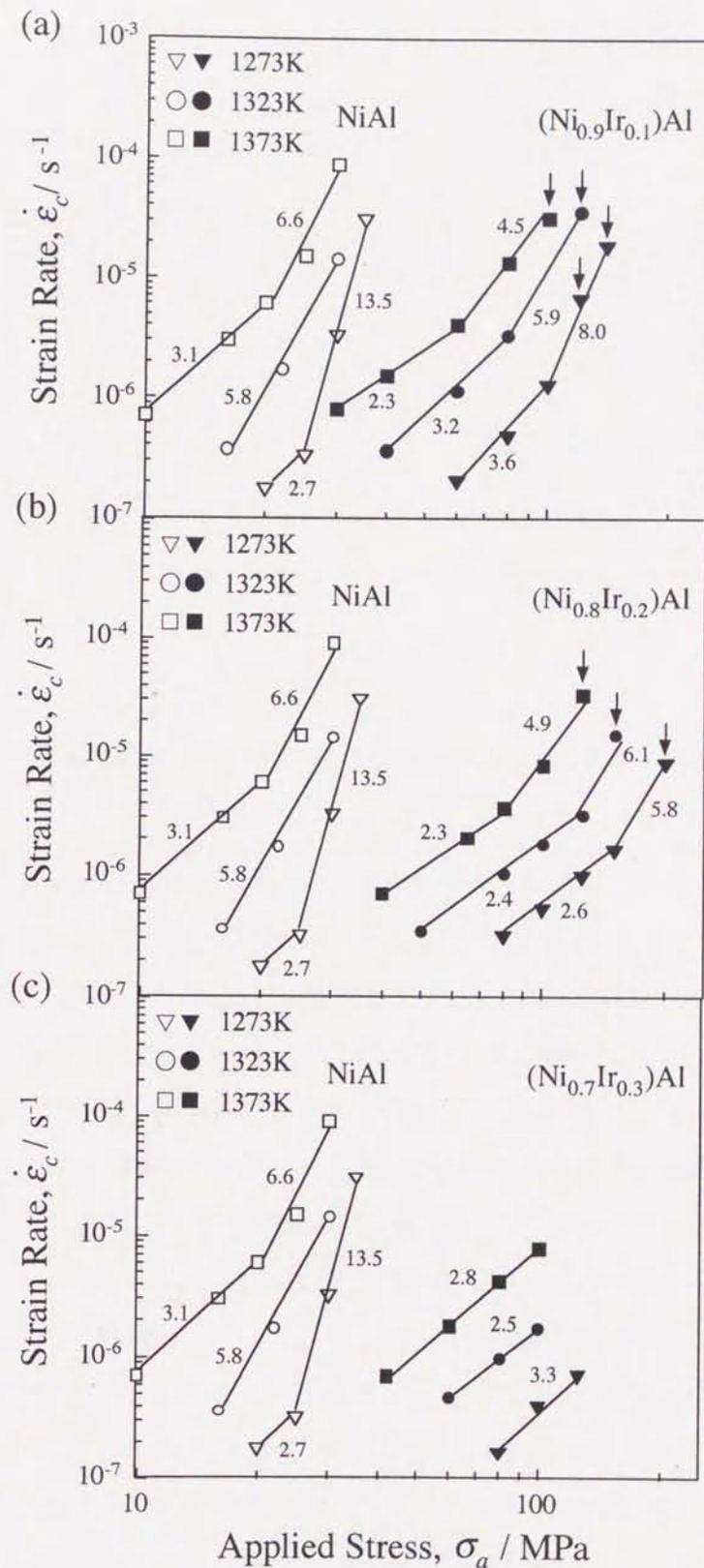


Figure 4-2: Secondary creep behavior of (a)  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ , (b)  $(\text{Ni}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{Al}$  and (c)  $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$  at 1273, 1323 and 1373K. Data of NiAl counterparts are also indicated by open symbols in the figures for comparison.

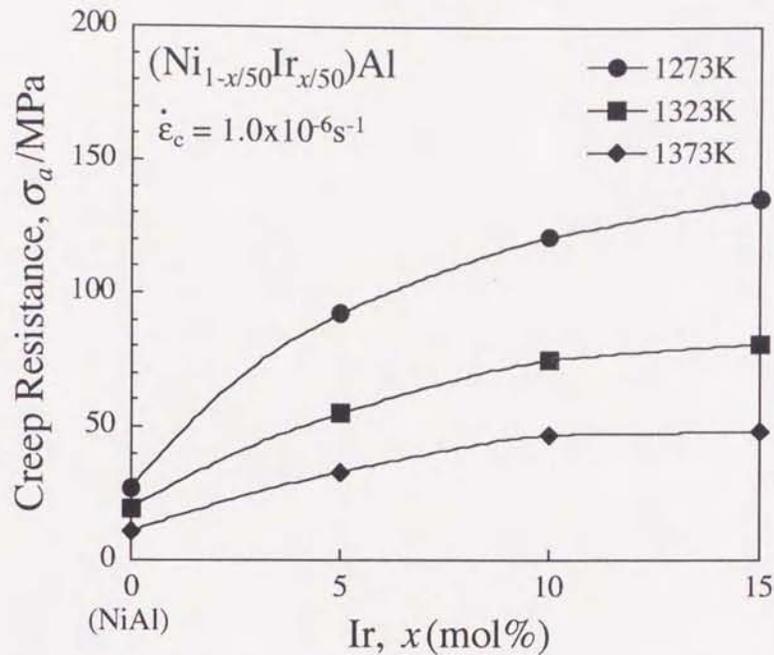


Figure 4-3: Creep resistance at  $1.0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  as a function of Ir content,  $x$ , for  $(\text{Ni}_{1-x/50}\text{Ir}_{x/50})\text{Al}$  ( $x=0, 5, 10$  and  $15$ ) at 1273, 1323 and 1373K.

いて完全な定常変形には至らずに弱い加工硬化を伴い変形し、1373Kではbおよびcのひずみ速度で弱い加工硬化が続くが、dのひずみ速度になると定常変形になる。また、1473Kでは、dのひずみ速度で降伏後に軟化現象が認められる。 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{Al}$ 合金および $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$ 合金も $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金と同じ傾向を示すことが、Fig. 4-4(b)および(c)より分かる。応力緩和挙動の解析より定常クリープの変形機構についての知見を得るには、定常変形時の応力緩和挙動を解析する必要があるが、(Ni, Ir)Al合金は低温、高ひずみ速度で厳密には定常変形に至らない。この場合、「変形応力=内部応力+有効応力」の関係は成り立たず、応力緩和挙動解析から得られる内部応力の値は高めに見積られる。しかし、応力緩和試験直前の加工硬化性は、1%のひずみの増加で最大でも1.5MPa変形応力が増加する程度であり、変形応力に比べて微少である。このことから、内部応力の過大な見積もりは(Ni, Ir)Al合金の変形機構を議論する場合にはほとんど問題にならないと考え、低温、高ひずみ速度での変形にも同じ解析方法を適用しクリープの変形機構を議論する。

代表的な例として $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金の応力緩和曲線を、縦軸に応力緩和中の応力 $\sigma$ 、横軸に緩和時間 $t$ を取りFig. 4-5に示す。 $\sigma$ と $t$ の関係から応力緩和速度 $\dot{\sigma}$ を求め、

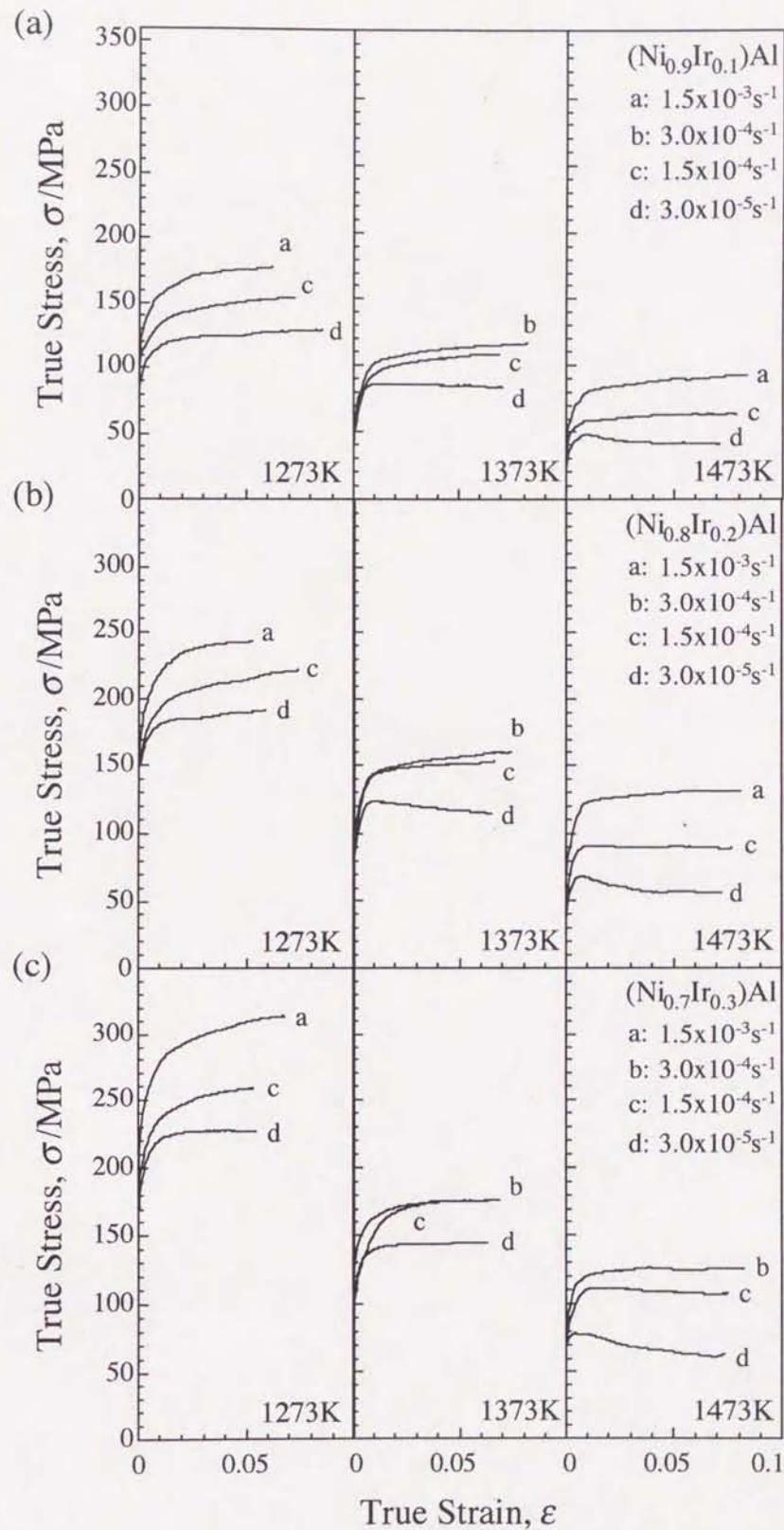


Figure 4-4: Compressive true stress-true strain curves of (a)  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ , (b)  $(\text{Ni}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{Al}$  and (c)  $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$  at various strain rates at 1273, 1373 and 1473K, obtained just before the stress relaxation experiments start.

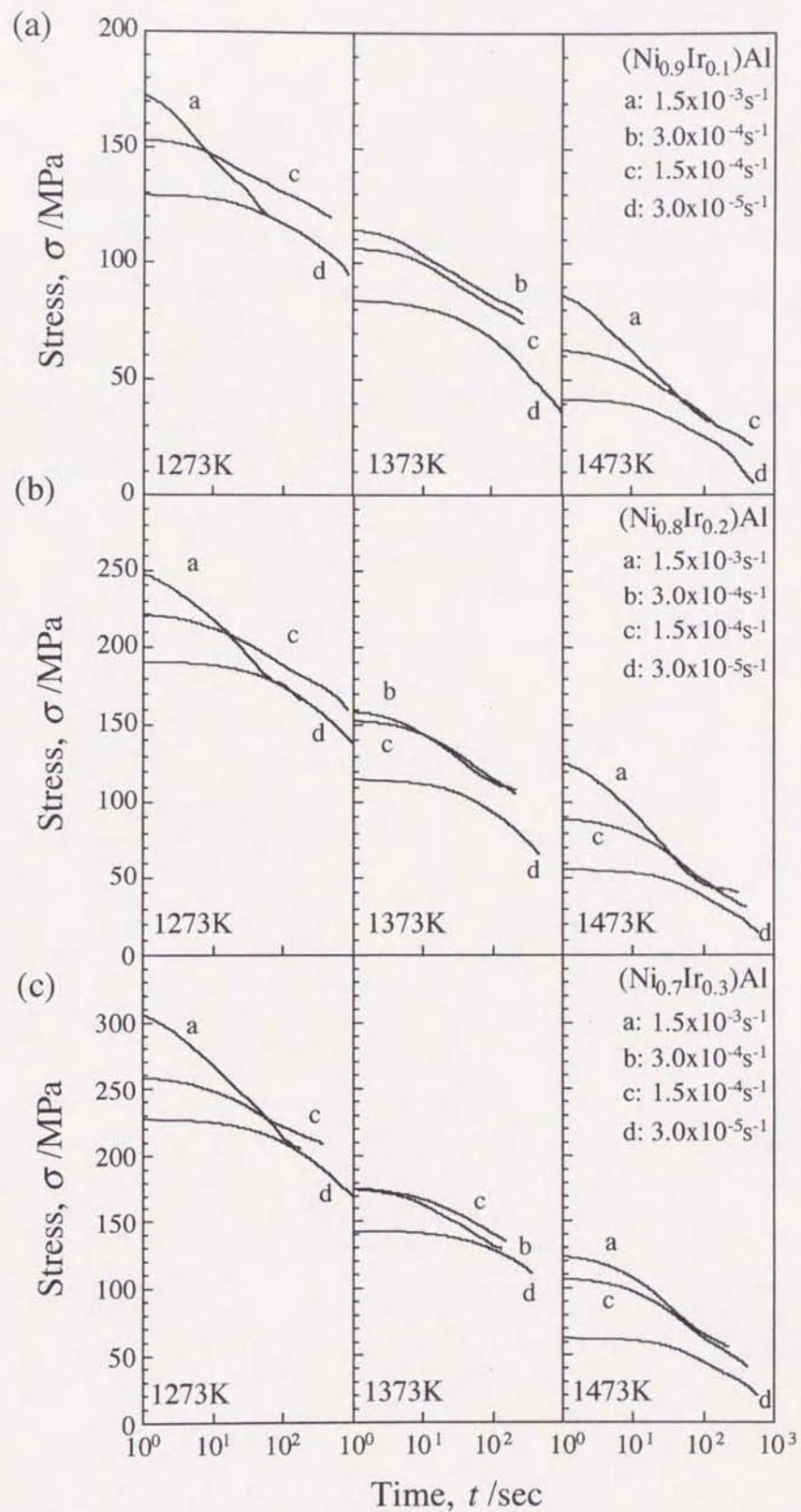


Figure 4-5: Stress relaxation curves of (a)  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ , (b)  $(\text{Ni}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{Al}$  and (c)  $(\text{Ni}_{0.7}\text{Ir}_{0.3})\text{Al}$  at various strain rates at 1273, 1373 and 1473K.

$\sigma$  と  $\dot{\epsilon}$  の関係から内部応力および有効応力を見積る。詳細な解析方法に関しては第3章を参照して頂くこととし、ここではその解析結果について報告する。

Fig. 4-6 (a)、(b)および(c)は、それぞれ(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al、(Ni<sub>0.8</sub>Ir<sub>0.2</sub>)Alおよび(Ni<sub>0.7</sub>Ir<sub>0.3</sub>)Al合金の3つの温度(1273、1373、および1473K)における内部応力 $\sigma_i$ (黒印)と有効応力 $\sigma_e$ (白抜き印)のひずみ速度依存性を示したものである。また、比較のために二元系NiAl合金のデータをFig. 4-6(d)に示す。(Ni, Ir)Al合金の $\sigma_i$ および $\sigma_e$ はひずみ速度の増加と共に上昇しており、特に $\sigma_i$ の上昇が著しい。また、(Ni, Ir)Al合金の $\sigma_i$ は二元系NiAl合金と同様にひずみ速度の低下によって減少するが、温度の上昇による減少が顕著にみられる点がNiAl合金の場合と大きく異なる。一方、 $\sigma_e$ は(Ni, Ir)Al合金とNiAl合金でほぼ同じ傾向を示し、ひずみ速度の増加で僅かに

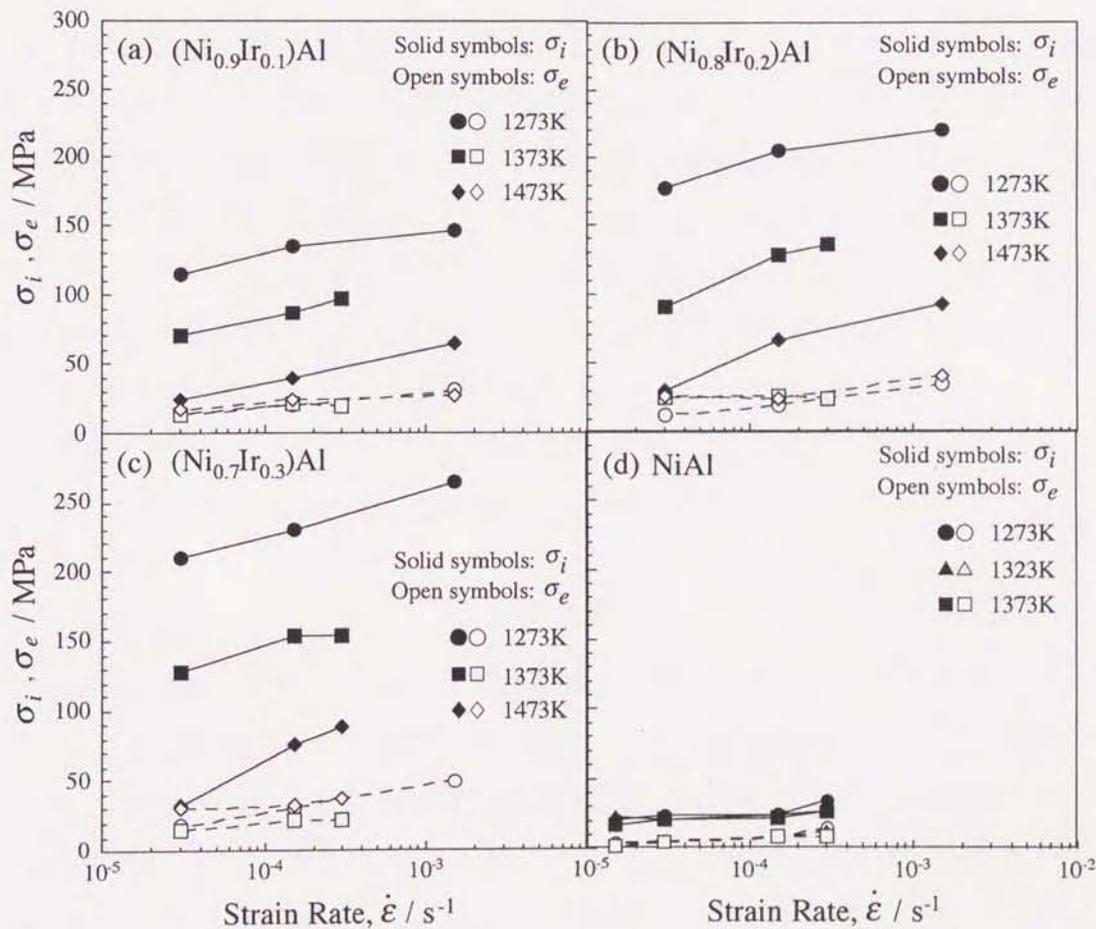


Figure 4-6: Internal stress and effective stress as a function of strain rate for (a) (Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al, (b) (Ni<sub>0.8</sub>Ir<sub>0.2</sub>), (c) (Ni<sub>0.7</sub>Ir<sub>0.3</sub>)Al and (d) NiAl, estimated from Kikuchi's method.

上昇し、温度に対する依存性は僅かに観察される程度である。

ひずみ速度が $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ のときの2つの温度（1273および1373K）でのIr添加によるNiAl合金の内部応力 $\sigma_i$ および有効応力 $\sigma_e$ の変化をFig. 4-7に示す。 $(\text{Ni}_{1-x/50}\text{Ir}_{x/50})\text{Al}$ 合金の $\sigma_i$ の値は $x$ の増加と共に上昇するのに対し、 $\sigma_e$ の値は $x=0$ よりも僅かに上昇するだけで $x$ の増加に対して殆ど変化を示さない。これらの結果から、Ir添加によってNiAl合金の高温クリープ強度が著しく改善されるのは、Ir添加がNiAl合金の変形の内部応力を大きく上昇させるためであると言える。また、有効応力も僅かに増加することから、NiAl合金における転位のすべりがより粘性的になると考えられる。しかし、有効応力はIr添加量に依存せず殆ど一定値であることから、有効応力成分の原因として考えられる熱活性化過程は刃状転位が溶質元素Irを引きずる過程とは関係ないことが示唆される。

Fig. 4-8は、応力緩和挙動の解析から得られた(Ni, Ir)Al合金の内部応力 $\sigma_i$ と変形応力 $\sigma_s$ の関係を3つの試験温度で行った結果についてまとめて図示したものである。縦軸は $\sigma_i$ と $\sigma_s$ の比( $\sigma_i/\sigma_s$ )を示している。また、Ir添加量 $x$ の違いによって両者の関係に大きな違いはみられないことから、 $x=5, 10, \text{および} 15$ の結果をまとめて示してある。 $(\text{Ni, Ir})\text{Al}$ 合金の $\sigma_i/\sigma_s$ は1273および1373Kでは変形応力に殆ど依存せず約0.8~0.9の値を示すが、1473Kでは変形応力が低下すると減少する傾向を見せ、50MPaの変形応力で $\sigma_i/\sigma_s$ は0.5の値を示す。これらのことから、(Ni, Ir)Al合金の変形応力は1373Kまでは内部応力が支配的であり、1473Kになると変形応力の低下に伴って有効応力が優勢になることが分かる。

### 4.3.3 転位観察

1273Kの温度、 $1.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で変形を行い、7%の塑性ひずみに達した後に応力緩和試験を行った（この時の応力-ひずみ曲線はFig. 4-4(a)に示される） $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金の応力緩和試験後の転位組織をFig. 4-9に示す。 $[\bar{1}11]$ 方向に電子線を入射させて観察した転位組織を示しており、比較的短いすべり転位および網目構造を有する発達したサブバウンダリーが観察される。傾斜実験により、転位の網目構造は $a\langle 001 \rangle$ および $a\langle 011 \rangle$ の異なったバーガースベクトルを有する転位からなることが分かる。このような異なったバーガースベクトルを有する転位から構成される網目構造は、二元系NiAl<sup>15)</sup>、Fe添加<sup>11)</sup>およびTi添加<sup>16)</sup>したNiAlのクリープ変形

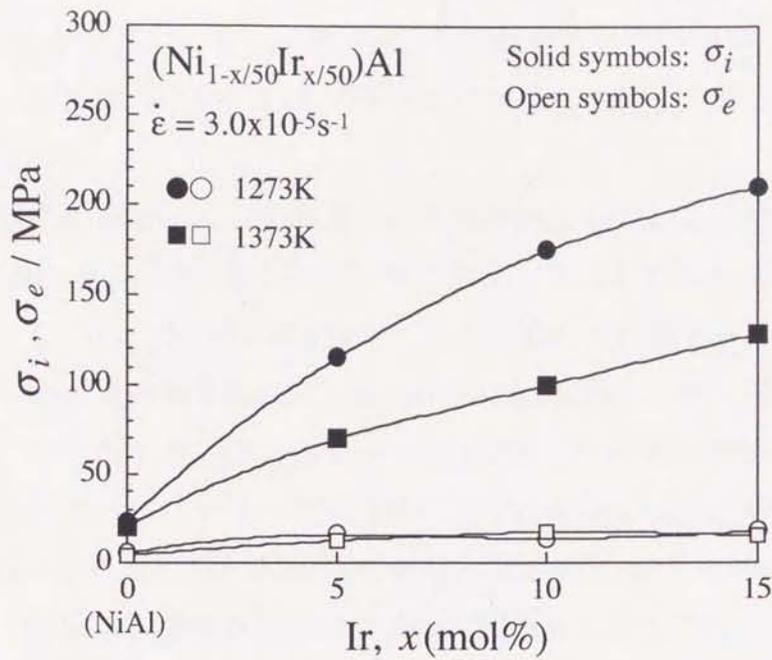


Figure 4-7: Internal stress and effective stress at  $3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  as a function of Ir content,  $x$ , for  $(\text{Ni}_{1-x/50}\text{Ir}_{x/50})\text{Al}$  ( $x=0, 5, 10$  and  $15$ ) at 1273 and 1373K.

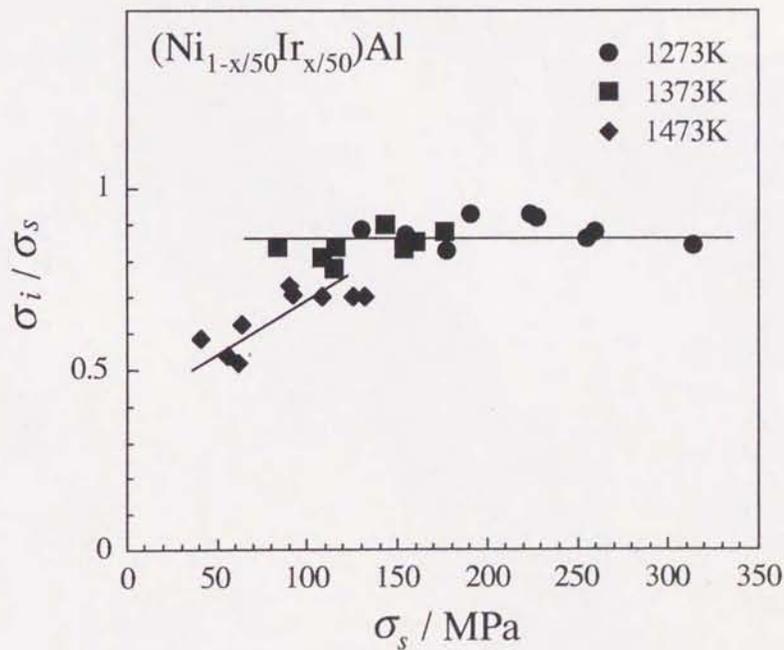


Figure 4-8: Internal stress levels as a function of flow stress in  $(\text{Ni}_{1-x/50}\text{Ir}_{x/50})\text{Al}$  ( $x=5, 10$  and  $15$ ) at 1273, 1373 and 1473K.

後の組織においても観察されている。転位の網目構造は2つの $a\langle 001 \rangle$ 転位が反応して $a\langle 011 \rangle$ になる転位反応によって形成されると報告されている<sup>11, 15)</sup>。このような転位反応による網目構造を有するサブバウンダリーの形成は、加工硬化の原因となりうると考えられる。

Fig. 4-10(a)および(b)は、1273Kでそれぞれ60および140MPaの負荷応力でクリープ試験した $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金の転位組織であり、それぞれのクリープ曲線はFig. 4-1(a)に示される。Fig. 4-10(a)は定常クリープ時の転位組織を示しており、すべり面をすべっていると思われる湾曲した転位が主に観察され、サブバウンダリーは観察されない。このことから、 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金の転位のすべり運動は二元系NiAl合金と同様に粘性的であり、クリープ変形を律速する機構は転位の粘性すべりであることが示唆される。また、Fig. 4-10(a)の転位密度は約 $2.3 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ と見積もられる。一方、Fig. 4-10(b)は正遷移クリープ時の転位組織を示しており、すべり転位およびサブバウンダリーの両方が観察される。負荷応力が高く、長い正遷移クリープを

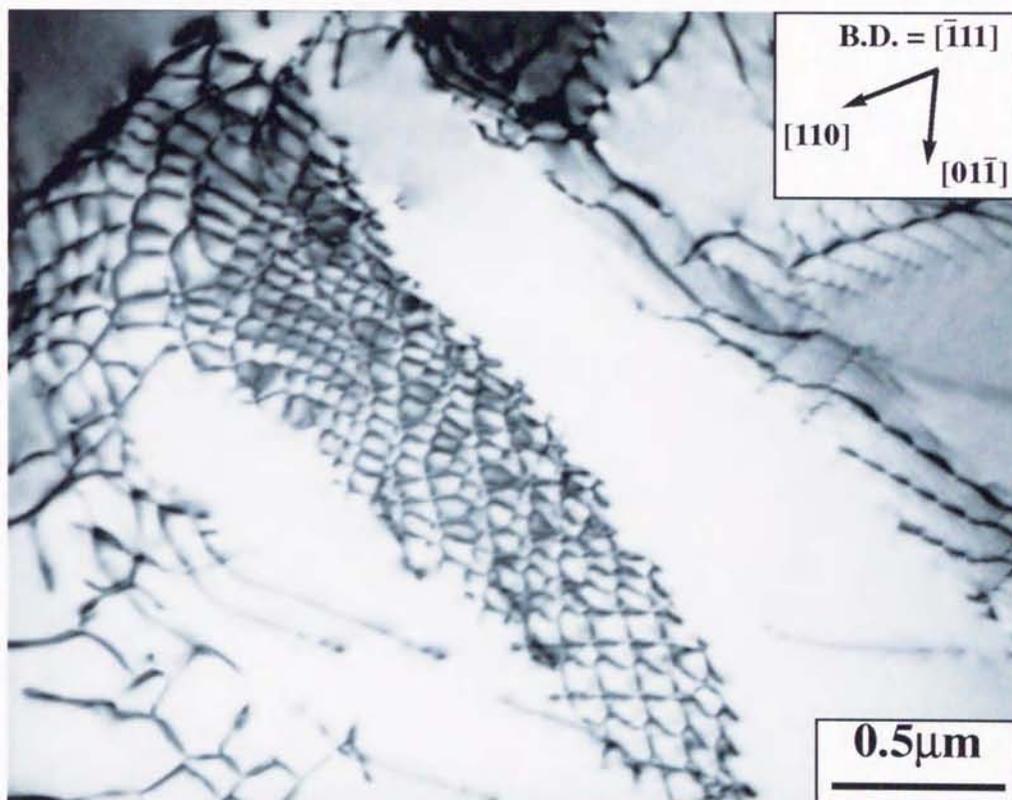


Figure 4-9: A bright field image of  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$  after stress relaxation test at 1273K.

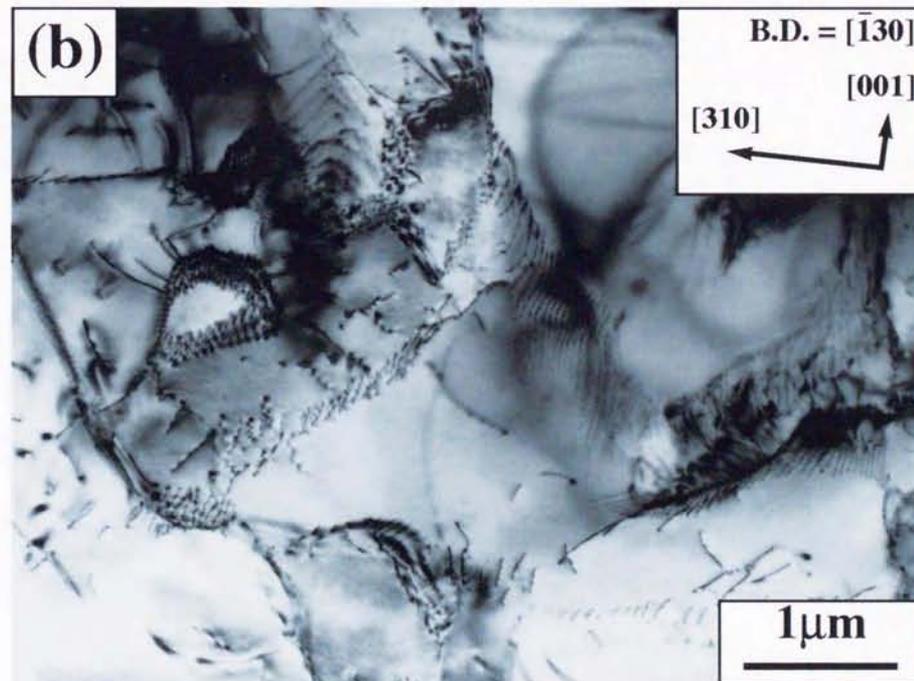
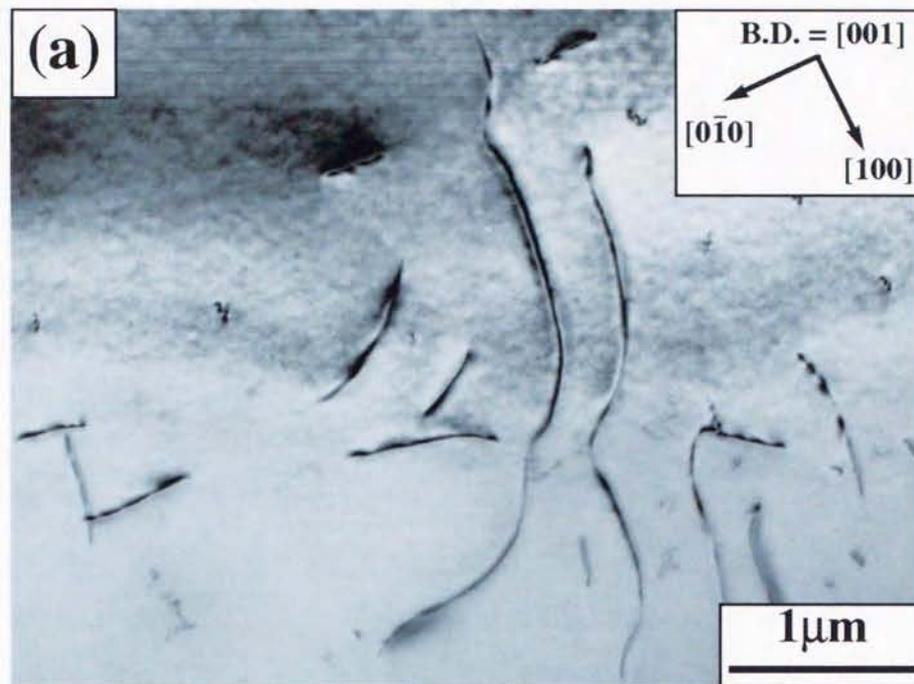


Figure 4-10: Bright field images of  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$  crept at 1273K at applied stresses of (a) 60MPa and (b) 140MPa.

示す場合にサブバウンダリーが形成されることから、 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金のサブバウンダリーは転位の上昇による回復過程において形成される転位組織ではなく、前述した加工硬化の原因となる転位反応によって形成される転位の微細組織であると考えられる。

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 活性化体積

変形応力に占める有効応力成分は転位の熱活性化運動に起因するので、転位が乗り越える障害の大きさ（活性化体積 $v$ ）を見積ることによって、転位の運動を律速する機構に関する知見が得られる。

ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と活性化エネルギー $H$ の関係が(4-2)式で与えられる<sup>17)</sup>。

$$\dot{\epsilon} = A \exp(-H/kT) \quad (4-2)$$

ここで $A$ は定数、 $k$ はボルツマン定数である。式(4-2)より活性化エネルギー $H$ 、そして活性化体積 $v$ が得られる。

$$H = -kT^2 \left( \frac{\partial \sigma_e}{\partial T} \right)_\epsilon \cdot \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_e} \right)_T \quad (4-3)$$

$$v = -\left( \frac{\partial H}{\partial \sigma_e} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_e} \right)_T \quad (4-4)$$

式(4-4)を用いて試験温度ごとのひずみ速度の自然対数と有効応力の傾きから活性化体積 $v$ を見積もり、有効応力 $\sigma_e$ で整理するとFig. 4-11になる。ただし活性化体積はバーガースベクトルの大きさ $b = a \langle 001 \rangle$  ( $a$ はNiAlおよび(Ni, Ir)Al合金の格子定数<sup>8)</sup>)で無次元化している。Fig. 4-11よりNiAlおよび(Ni, Ir)Al合金の活性化体積はいずれも $10^2 \sim 10^3 b^3$ の範囲内にあることから、それぞれの有効応力成分は熱活性化による同じ素過程に起因することが分かる。このことから、Fig. 4-6に示されるNiAlおよび(Ni, Ir)Al合金のそれぞれの有効応力の温度およびひずみ速度依存性が同じ傾向を示すことが説明できる。Conrad<sup>17)</sup>によれば、このような比較的大きな活性化体積( $10^2 \sim 10^4 b^3$ )を示す主な熱活性化過程として、らせん転位上のジョグの非保存運動が提唱されている。このことから、高温でのNiAlおよび(Ni, Ir)Al合金の有効応力成分はパイエルスポテンシャルに起因する格子摩擦抵抗または溶質原子による刃状転位の引きずり抵抗ではなく、らせん転位のジョグの引きずり抵抗が支配的であると考えられる。このことから、Ir添加はFe添加<sup>11)</sup>とは異なり、溶質元素を引きずる転位の運動の抑制に関する相互拡散係数の低下ではなく、刃状転位の上昇運動

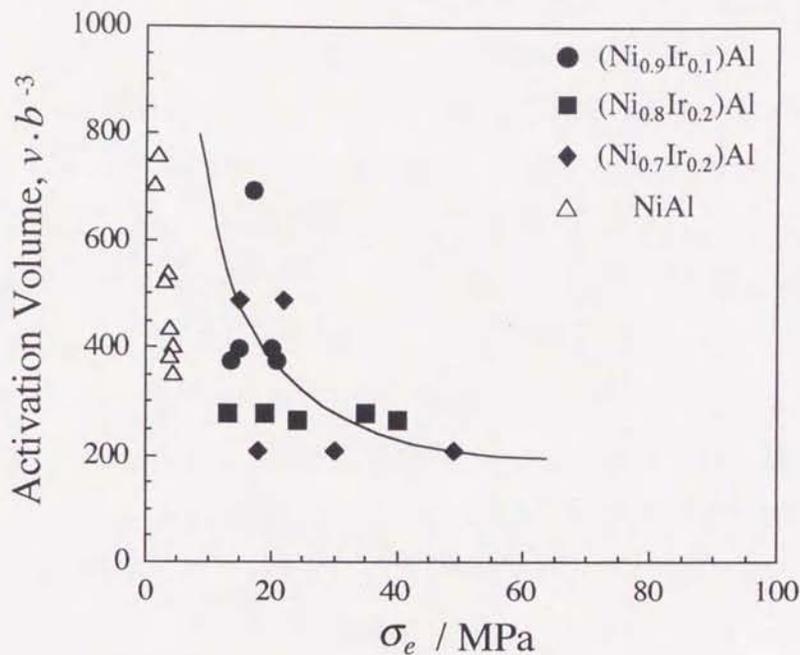


Figure 4-11: Relationship between activation volume and effective stress in  $(\text{Ni}_{1-x/50}\text{Ir}_{x/50})\text{Al}$  ( $x=0, 5, 10$  and  $15$ ).

(回復)の抑制に関係する自己拡散係数を低下させる効果を有すると考えられる。この、NiおよびAl原子の自己拡散係数を低下させる効果が、Ir添加によるNiAl合金の高温強化機構の1つとして考えられる。

#### 4.4.2 転位密度および剛性率

Fig. 4-2(a)より1273Kで定常クリープ速度が $2.0 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ となるクリープ変形応力は、 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金で約60MPa、NiAl合金で約20MPaであることが分かる。このことから、1273K、ひずみ速度 $2.0 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ で変形した時（この試験条件を試験条件Aとする）、 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Ir}_{0.1})\text{Al}$ 合金はNiAl合金の約3倍の定常変形応力を示すことが推測できる。

せん断応力 $\tau$ と転位密度 $\rho$ および剛性率 $G$ の関係がBailey-Hirschの式で示される<sup>18)</sup>。

$$\tau = \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (4-5)$$

ここで、 $\alpha$ は0.3~0.5程度の定数である。せん断応力 $\tau$ として $\sigma_i/2$ の値をとると、式(4-5)より内部応力 $\sigma_i$ は転位密度 $\rho$ および剛性率 $G$ の上昇によって増加することが

分かる。このことから、(Ni, Ir)Al合金およびNiAl合金の転位密度および剛性率を比較することによって、NiAl合金の内部応力を増加させる因子についての知見が得られる。ここで、Fig. 4-6(a)および(d)の内部応力および有効応力を低ひずみ速度側に外挿すると、試験条件Aの時の両合金の有効応力は内部応力に比べ比較的小さいことが分かる。このことから、両合金の変形応力 $\sigma (= \sigma_i + \sigma_e)$ は $\sigma \approx \sigma_i$ と考えられることから、式(4-5)のせん断応力 $\tau (= \sigma_i/2)$ を $\tau = \sigma/2$ としても差し支えないとする。

Fig. 4-10(a)より、試験条件Aで変形した時の(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の転位密度は約 $2.3 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ であることが分かるが、同じ試験条件Aで変形したNiAl合金の転位密度は明らかでない。このため、本論文では両合金の転位密度を転位観察に基づいて比較できない。しかし、NiAl合金の1273Kにおける剛性率および試験条件Aで変形した時の変形応力が分かっているので、式(5)を用いてNiAl合金の転位密度を見積もることができる。そこで、式(4-5)の $\alpha$ を0.3とし、せん断応力 $\tau$ に $\sigma/2 = 10 \text{MPa}$ を用い、剛性率 $G$ およびバーガースベクトルの大きさ $b$ をそれぞれ55GPaおよび $2.88 \times 10^{-10} \text{m}$ とすると<sup>19)</sup>、NiAl合金の転位密度 $\rho$ は約 $4.4 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ と見積もられる。この値は実測された(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の転位密度(約 $2.3 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ )と同程度である。

一方、剛性率に関してはNiAl合金の剛性率の温度依存性が実験的に求められているが<sup>19)</sup>、(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の剛性率は報告されていない。しかし、試験条件Aで変形した時の変形応力および実測された転位密度が明らかなので、式(4-5)を用いて(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の剛性率を見積もることができる。そこで、式(4-5)の $\alpha$ を0.3とし、せん断応力 $\tau$ に $\sigma/2 = 30 \text{MPa}$ 、転位密度 $\rho$ に $2.3 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ を用い、バーガースベクトルの大きさ $b$ を $2.90 \times 10^{-10} \text{m}$ <sup>8)</sup>とすると、(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の剛性率は約345GPaと見積もられる。これは1273KにおけるNiAl合金の剛性率(55GPa)の約6倍と著しく大きい値である。

これらの結果から、剛性率の上昇がIr添加によるNiAl合金の内部応力の上昇に寄与していることが予想される。このような剛性率の増大は4.4.1で議論したように、NiAl合金における転位回復の抑制にも関係する空孔濃度の減少に関連すると考えられるが、このような大きな増大は実際には考えにくい。そこで、実測による(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金の転位密度と計算から求められたNiAlの転位密度は同程度と見積もられたが、Ir添加による転位密度の増加も変形応力の増加を考える上で考慮されるべきであろう。4.4.1でIr添加によってNiAlの自己拡散係数が低下することが示唆さ

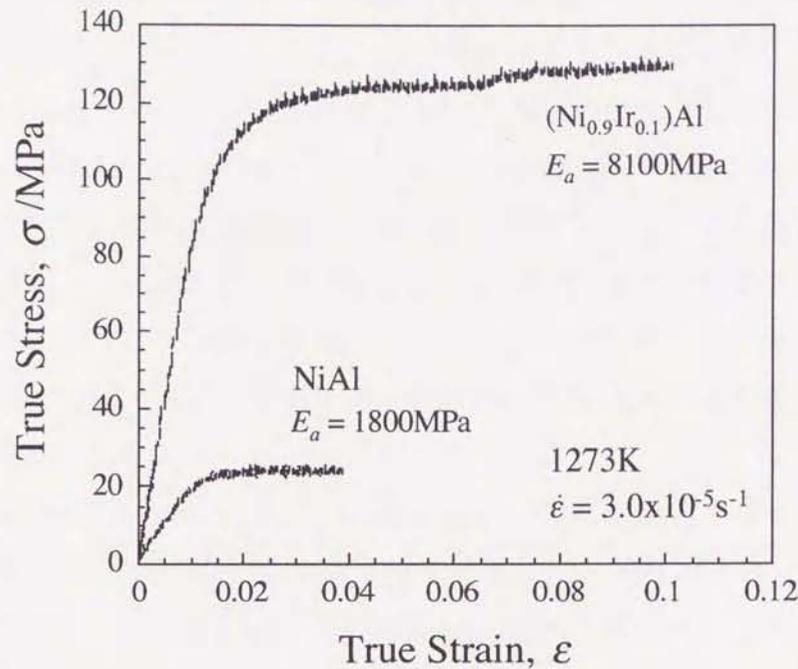


Figure 4-12: Compressive true stress-true strain curves of NiAl and (Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al.

れたように、(Ni, Ir)Al合金においては転位の回復が抑制されることで、変形の際に導入される転位密度の増加は起こり得ることである。それにしても、Ir添加により転位密度が一桁<sup>20)</sup>も増加するとは考えにくいので、やはり、Ir添加によるNiAl合金の剛性率の増大が変形応力の増大に大きく寄与することを強調すべきであると考えられる。実際、Ir添加によりNiAl合金の剛性率が上昇することを示唆する実験事実として、応力-ひずみ曲線の弾性変形部分の直線の傾き(見かけのヤング率)が、NiAl合金に比べ(Ni<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>)Al合金は2~5倍大きい値を示すことが挙げられる (Fig. 4-12)。

#### 4.5 小括

- (1) (Ni, Ir)Al合金のクリープ変形挙動は負荷応力によって変化し、低負荷応力側では短い逆遷移クリープを示した後、定常クリープに達する。この時の応力指数は3である。一方、高負荷応力側では正遷移クリープが長く続き、定常クリープに至らない。Ir添加量 $x$  (mol%) によるNiAl合金のクリープ抵抗は $x=5$ で約3倍と著しく上昇する。
- (2) (Ni, Ir)Al合金のクリープ変形後の転位組織は、応力が低い場合はすべり転位が

主に観察される。このことから、転位の粘性すべりがクリープ変形を律速していることが分かる。一方、負荷応力が高い場合はすべり転位と転位の網目構造からなるサブバウンダリーが観察される。(Ni, Ir)Al合金のサブバウンダリーは加工硬化の原因となる転位反応によって形成される転位組織であると考えられる。

- (3) Ir添加によってNiAl合金の内部応力および有効応力は共に増加するが、内部応力の増加が著しい。NiAl合金の高温クリープ強度の著しい改善には、内部応力の増大が大きく寄与している。有効応力の増大はIr添加量に殆ど依存しないことから、有効応力の増大に寄与する熱活性化過程は溶質元素を引きずる転位の運動ではないと考えられる。
- (4) 活性化体積の見積もりから、(Ni, Ir)Al合金の転位の運動は主にらせん転位上のジョグの非保存運動によって支配されていることが示唆される。このことから、Ir添加は溶質元素を引きずる転位の運動の抑制に関係する相互拡散係数の低下ではなく、刃状転位の上昇運動の抑制に関係する自己拡散係数を低下させる効果を有すると考えられる。
- (5) Ir添加によるNiAl合金の著しい内部応力の上昇は、主に剛性率の増大に起因する。剛性率の増大は転位回復の抑制にも関係する空孔濃度の減少に関連すると考えられる。

#### 4.6 参考文献

- 1) R. Darolia: *J. Metals*, **43** (1991), 44-49.
- 2) R. Darolia, D. F. Lahrman and R. D. Field: *Scripta Metall. Mater.*, **26** (1992), 1007-1012.
- 3) D. H. Sastry and R. S. Sundar: *Process., Prop., Appl., Proc. Mater. Week'96*, ed. by S. C. Deevi, Int. Symp. Nickel and Aluminides, ASM International, Materials Park, Ohio, (1997), 123-144.
- 4) M. V. Nathal: *Ordered Intermetallics - Physical Metallurgy and Mechanical Behavior*, ed. by C. T. Liu, R. W. Cahn and G. Sautoff, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **213** (1992), 541-563.
- 5) K. Vedula, V. Pathare, I. Aslandis and H. H. Titran: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, ed. by C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, **39** (1985), 411-421.

- 6) J. Kostrubanic, D. A. Koss, I. E. Locci and M. Nathal: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, ed. by L. Johnson, J. O. Stiegler and D. P. Pope, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Boston, Massachusetts, **213** (1991), 679-684.
- 7) T. Ono, A. Chiba, X. G. Li and S. Takahashi: Mater. Trans., JIM, **38** (1997), 171-174.
- 8) A. Chiba, T. Ono, X. G. Li and S. Takahashi: Intermetallics, **6** (1998), 35-42.
- 9) W. S. Walston, R. D. Field, J. R. Dobbs, D. F. Lahrman and R. Darolia: *Structural Intermetallics*, ed. by R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, (1993), 523-532.
- 10) I. Jung, M. Rudy and G. Sauthoff: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, ed. by N. S. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu and O. Izumi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, **81** (1987), 263-274.
- 11) M. Rudy and G. Sauthoff: Mat. Sci. Eng., **81** (1986), 525-530.
- 12) 定常変形が前提となる高温クリープ変形では「変形応力=内部応力+有効応力」の関係が成り立つ。通常は「負荷応力-内部応力=有効応力」である。
- 13) S. Kikuchi, K. Tomita, Y. Motoyama and M. Adachi: Keikinzoku, **30** (1980), 480-484.
- 14) I. Gupta and J. C. M. Li: Metall. Trans., **1** (1970), 2323-2330.
- 15) J. Bevk, R. A. Dodd and P. R. Strutt: Metall. Trans., **4** (1973), 159-166.
- 16) P. H. Kitabjian, A. Garg, R. D. Noebe and W. D. Nix: Metall. Mater. Trans A, **30A** (1999), 587-600.
- 17) H. Conrad: J. Metals, **16** (1964), 582-588.
- 18) J. E. Bailey and P. B. Hirsch: Phil. Mag., **5** (1960), 485-497.
- 19) D. B. Miracle: Acta Metall. Mater, **41** (1993), 649-684.
- 20) NiAlの転位密度が一桁上昇すると仮定すると、定常変形応力が約3倍増加することが説明される。