

B2型 NiAl金属間化合物の高温強度の改善  
に関する研究

2001年3月

岩手大学大学院工学研究科

物質工学専攻

小野 元



①

B2型NiAl金属間化合物の高温強度の改善  
に関する研究

2001年3月

岩手大学大学院工学研究科  
博士後期課程 物質工学専攻  
小野 元

## 目次

第1章 序論	1
1.1 高温構造材料の役割	1
1.2 次世代の高温構造材料	1
1.2.1 次世代の高温構造材料の必要性	1
1.2.2 高温構造材料に求められる特性	2
1.2.3 期待される次世代の高温構造材料	4
1.3 金属間化合物	5
1.3.1 金属間化合物の歴史	5
1.3.2 高温構造材料としての金属間化合物	6
1.3.3 金属間化合物の相および結晶構造	6
1.3.4 新しい高融点金属間化合物の必要性	13
1.4 $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金の機械的特性	17
1.5 NiAl金属間化合物	22
1.5.1 高温構造材料としてのNiAlの優位性	22
1.5.2 NiAlの結晶構造およびすべり系	23
1.5.3 NiAlの延性	24
1.5.4 NiAlの強度	26
1.5.5 NiAlの転位組織	29
1.5.6 NiAlの延性および高温強度の改善	29
1.6 本論文の目的	31
1.7 参考文献	33
第2章 NiAl単結晶の高温強度に及ぼすIr添加の影響	37
2.1 緒言	37
2.2 実験方法	40
2.3 結果および考察	41



2.3.1	圧縮試験	41
2.3.2	クリープ試験	45
2.3.3	TEM 観察	48
2.4	小括	56
2.5	参考文献	57

### 第3章 応力緩和挙動から導かれる

#### B2型NiAl金属間化合物の高温変形機構

3.1	緒言	59
3.2	実験方法	60
3.3	実験結果	61
3.3.1	高温変形挙動	61
3.3.2	菊池の方法による応力緩和挙動解析	61
3.3.3	Liの方法による応力緩和挙動解析	65
3.4	考察	69
3.4.1	菊池の方法による応力緩和挙動解析の有効性	69
3.4.2	Liの方法による応力緩和挙動解析の有効性	70
3.4.3	活性化体積の見積もり	71
3.5	小括	73
3.6	参考文献	74

### 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	76
4.2	実験方法	77
4.3	実験結果	78
4.3.1	クリープ挙動	78
4.3.2	応力緩和挙動	80

4.3.3	転位観察	86
4.4	考察	90
4.4.1	活性化体積	90
4.4.2	転位密度および剛性率	91
4.5	小括	93
4.6	参考文献	94

## 第5章 IrおよびTiを複合添加した

NiAl金属間化合物の高温強度特性	96
-------------------	----

5.1	緒言	96
5.2	実験方法	97
5.3	実験結果および考察	98
5.3.1	組織観察およびX線回折	98
5.3.2	圧縮試験	98
5.3.3	クリープ試験	104
5.3.4	応力緩和挙動	107
5.3.5	転位観察	113
5.4	小括	115
5.5	参考文献	115

第6章 総括	117
--------	-----

謝辞	119
----	-----



## 第1章 序論

### 1.1 高温構造材料の役割

高温構造材料は航空産業分野ではジェットエンジン、代替エネルギー分野では原子力・火力発電設備のタービンディスク、自動車産業分野ではターボエンジンなど、工業経済の基幹を担う様々な産業分野において使用される重要な材料である。また、今後大きな発展が期待される宇宙産業分野においても高温構造材料は主要な材料として位置付けられている。今日、航空産業分野では大量輸送および移動時間の短縮をめざして、ジェットエンジンの高性能化が求められている。また、代替エネルギー分野では地球環境の保全およびエネルギー消費削減をめざして、エネルギー変換の高効率化が急務である。それに伴い、これら製品の使用温度は年々上昇し、その製品に用いられる高温構造材料はより高温下で優れた物理的・化学的特性を有することが求められている。例えば、高性能ジェットエンジンに使用される材料は高い腐食性を有する高温の燃焼ガスにさらされ、最高使用温度は1000℃を超える。また、動翼タービンブレードは室温から高温の広い温度範囲で高速回転し、大きな遠心力および激しい振動を受ける。このような極めて厳しい環境で使用される高温構造材料は、広い温度範囲にわたって安定した耐酸化性および耐腐食性を有し、高温下においても優れた機械的特性を維持し、かつ軽量であることが要求される。このように、ジェットエンジンをはじめ高温下で使用される製品の高性能・高効率化には、高温・高腐食性の環境で優れた特性を有する高温構造材料の開発が密接に関係している。

### 1.2 次世代の高温構造材料

#### 1.2.1 次世代の高温構造材料の必要性

ここ20~30年、高温雰囲気で使用される材料にはNi基超合金が使用されている。多くのNi基超合金はNi-Al系合金をもとに合金設計され、Ni固溶体相に対してNi<sub>3</sub>Al析出物が規則的に配列するよう熱処理によって組織制御されている。Ni固溶体相とNi<sub>3</sub>Al析出物の整合界面には転位が通過するための経路が存在する。しかしながらNi<sub>3</sub>Alは規則相なので、転位が析出物を通過することによって高いエネルギーを持つ逆位相境界が生じ、転位の動きを著しく抑制する。加えて、Ni<sub>3</sub>Al析出物は高温で極



めて安定に存在することから、Ni基超合金は優れた高温強度を示す。耐酸化性も良好であり、Ni固溶体相はNi基超合金の低温での十分な延性に寄与する。最新のNi基超合金は極めて精巧な組織・組成制御によって合金添加、一方向凝固および単結晶化が行われ、さらなる機械的性質の改善が行われている。このようにNi基超合金はジェットエンジンのタービンブレードなど苛酷な条件下で使用される高温構造材料として必要不可欠の材料である。

ところが、今日の最新型のジェットエンジンの使用温度はNi基超合金の融点に近づいている。Ni基超合金の使用温度はNiの融点（1453℃）に制限され、約1000℃が限界とされる<sup>1)</sup>。主要な析出強化相であるNi<sub>3</sub>(Al,X)はNiの融点より低いため、合金化による融点の上昇は理論的に不可能である。21世紀の航空・宇宙産業の発展を考えるとより高性能のエンジンが求められ、使用温度はNi基超合金の融点を超えることが予想される。このことから、次世代の高性能エンジンの開発にはNi基超合金よりも融点が高く、かつ優れた機械的特性を有する新しい高温構造材料の開発が必要である。

### 1.2.2 高温構造材料に求められる特性

高温構造材料に求められる物理的・化学的特性を以下に示す。また、これらの特性を決定する主要な因子をカッコ内に併記する。

#### a) クリープ強度（融点、原子間の結合力）

高温構造材料にとってクリープ強度は最も重要な物理的特性である。材料のクリープ強度は主にその融点に依存し、融点は原子同士の結合力と自己拡散性という2つの因子でほぼ決定される。材料の強化方法には合金添加による固溶強化、析出強化および分散強化などがある。また、粒界の影響によるクリープ強度の低下を防ぐため、材料の一方向凝固化・単結晶化がある。Ni基超合金のクリープ強度は極限まで高められているので、それを上回ることは非常に困難である。

#### b) 耐酸化性および耐腐食性（構成元素、結晶構造）

ジェットエンジンに使用される材料は高温の燃焼ガスにさらされるため、酸化・腐食性雰囲気です長時間耐え得る必要がある。耐酸化性および耐腐食性は材料を構成する主要な元素に大きく依存する。優れた耐酸化、耐腐食性を得るには、酸素と容易に結合し、かつ安定・緻密な酸化物皮膜をつくる元素Cr、Al、Si、Tiなどを含む



材料を用いることが基本である。耐酸化性および耐腐食性に優れた材料を表面にコーティングする技術も確立されているが、長期間の使用による剥離などの問題が考えられる。そのため、タービンブレードなど苛酷な条件下で使用される材料は本質的な耐酸化性および耐腐食性を有する必要がある。

#### c) 延性および靱性（結晶構造、化学量論組成）

材料を製品に加工するにはある程度の延性が必要であり、製品の安全性の面から衝撃的な負荷に対して材料が破壊しない程度の靱性が材料に求められる。延性は結晶構造に大きく依存し、立方晶のような対称性のある単純な結晶構造が望ましい。優れた高温強度を有する材料は室温での延性および靱性に欠ける傾向が強く、両者の両立が次世代の高温構造材料を開発する上で重要なテーマとなっている。Ni基超合金はNi固溶体相により室温でも良好な延性を示す。

#### d) 熱膨張率および熱伝導性（融点、原子の結合力、結晶構造）

室温から1000℃以上の広い温度範囲で使用される材料は、製品の精密な構造を維持するため熱膨張率が少ないことが求められる。また、高い熱伝導性は製品の均一な温度分布を促進し、使用温度の上昇に寄与する。熱膨張率および熱伝導性は材料固有の物理的性質であり、多少の化学組成の変化によって著しく変化することはない。Ni基超合金の熱伝導性は1000℃において20W/cm Kである<sup>2)</sup>。

#### e) 密度（構成元素、結晶構造）

航空・宇宙分野にとって軽量な材料は非常に魅力的である。特にタービンブレードのような高速で回転する製品は、質量の増加が遠心力の増加に著しく影響する。たとえクリープ強度が著しく優れていなくても、低密度な材料であれば比強度の点で有利になる。Ni基超合金の密度は約8.5g/cm<sup>3</sup>である<sup>3)</sup>。

#### f) 弾性定数（結晶構造、原子の結合力）

Ni基超合金では方位による弾性定数の変化が熱疲労の観点から重要視されている。弾性定数は材料固有の物理的性質であり、多少の化学組成の変化によって著しく変化することはない。立方晶以外の結晶構造を有する材料は弾性定数に異方性を生ずることが考えられるので、材料選定の際には気を付ける必要がある。

#### g) 合金化（組成幅）



最新のNi基超合金は高温での機械的特性を向上するためAl、Ti、W、Mo、Nb等、数種類の元素が添加されている。次世代の高温構造材料も物理的、化学的特性を改善するため合金化が必要となることは明らかである。ところが、一部の金属間化合物のようにほとんど組成幅をもたない材料は合金的工夫を行う余地は極めて限られている。このことから、比較的広い組成幅を有する材料系が望まれる。

### 1.2.3 期待される次世代の高温構造材料

Ni基超合金の次期候補として、高融点金属、酸化物粒子分散合金、セラミックス、複合材料そして金属間化合物などが挙げられる。

高融点金属 (Nb、Moなど) は早くからタービンエンジンの材料として研究されている。この材料は融点が極めて高く、高温で優れた強度を示すが、耐酸化性が乏しかったり高比重である。合金添加および保護皮膜形成などによって耐酸化性を改善する試みが行われているが、次世代の高温構造材料として十分な特性を有していない。

メカニカルアロイ技術の進歩によって酸化物粒子分散合金が次世代の高温構造材料として注目されている。金属母相中に微細に分散析出した酸化物は高温でも安定に存在し、転位の動きを抑制するのに極めて効果的に働き、著しい高温強度の改善が得られる。しかし、酸化物粒子は低温から中間温度域で母合金を脆化させる問題を有する。酸化物粒子分散合金は実用化され実際に製品に用いられているが、その低い靱性によって他の高温構造材料との競争で優位に立つことは難しいと考えられる。

セラミックス ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ など) もまた新しい高温構造材料として非常に魅力的な特性を有する。セラミックスは一般に軽く、酸化に対して極めて強く、優れた断熱性を有する。また、金属系材料に比べて融点が著しく高い。このため、高温まで優れた圧縮強度を示すが、引張りでは極めて脆い。また、靱性の欠落はタービンブレード材料として致命的である。セラミックスの靱性の改善と製作コスト低下の研究が続けられている。

一つの材料では得られない特異で優れた性質を複数の材料を用い、設計し製造したものが複合材料である。高温構造材料としては、高温で弱いが靱性を有する金属基材中に、高温で強いが脆いセラミックスの繊維を加えた金属基複合材料がある。



宇宙分野など軍事用に関連し、軽量、超耐熱材料が死命を制する分野で使われている。しかし、優れた複合材料を設計・製造するには基材と繊維の化学的な安定性や熱膨張の違いなどの問題を解決しなければならない。また、成形が難しく、経済性に問題がある。

金属間化合物は金属とセラミックスの中間の性質を持ち合わせた材料といえる。機能性材料としても金属材料とは異なる特異な性質があり、一般に融点が高いことから高温構造材料としても注目されている。大半の金属間化合物は室温での延性に乏しいため構造材料としては利用できないとされてきた。しかし最近の研究によって、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ をはじめ多くの金属間化合物の延性が、微量の合金添加など精密な組織制御によって改善されることが明らかにされている。

このように、さまざまな材料系を用いてNi基超合金の特性を上回る次世代の高温構造材料の研究開発が行われているが、その道のりは極めて困難であり、革新的な技術に支えられた地道な研究が必要である。著者らは金属間化合物の分野から将来の高温構造材料を模索する。

### 1.3 金属間化合物

#### 1.3.1 金属間化合物の歴史

金属間化合物の結晶構造は一般の合金と異なり、2種類以上の原子が規則正しい配列をしているため、不規則合金には見られない特異な性質を有する。そのため、150年以上前から金属間化合物に関する興味深い研究が数多く行われている<sup>4, 5)</sup>。例えば、鉄鋼や超合金に生ずる脆化効果に位相幾何学的な稠密構造を有する金属間化合物が注目されたり、現在の高温超伝導材料の飛躍的な躍進の前は、A15構造を有する金属間化合物が超伝導材料として活発な研究が行われていた<sup>6)</sup>。このように、金属間化合物の磁氣的性質、超電導特性、半導体特性、形状記憶などで不規則合金には見られない固有の特異な物性が次々と見出され、機能材料として強い関心と期待を集めている。高温構造材料としては1960年代初期にベリライドやシリサイドなどの研究が行われ始めた<sup>7)</sup>。1980年に入ると、ガスタービンエンジン用材料としてTi、FeおよびNiアルミナイドの低温での延性改善に関する研究が本格的に行われ<sup>8-10)</sup>、Bakerらによってその研究成果がまとめられている<sup>11)</sup>。



### 1.3.2 高温構造材料としての金属間化合物

金属間化合物が高温構造材料として注目される理由は、原子同士の結合が強固なため多くの金属間化合物が1500℃以上の高融点を有し、高温まで高い弾性率と優れた強度が期待できるからである。しかし、金属間化合物は一般に脆い材料で、従来は耐熱材料の析出物として強化に利用される程度であった。近年、微量の合金添加によって金属間化合物の室温での靱性および延性が改善されることが分かり<sup>12)</sup>、次世代の高温構造材料として金属間化合物を母相に用いた研究が再び注目を浴びはじめた。高温構造材料に適した高融点を有する金属間化合物は約300種類ほどが見つけられている。その中で、盛んに研究が行われている合金系は、Ni-Al系、Ti-Al系、Nb-Al系およびMoSi<sub>2</sub>に代表されるシリサイド系などである。これらの金属間化合物が次世代の高温構造材料として実際に製品に用いられるには、Ni基超合金の使用温度（1000℃）以上で優れた機械的特性を示し、燃焼ガス雰囲気に対して耐酸化性および耐腐食性を有する必要がある。たとえこれらの条件を十分に満たしたとしても、作製および加工が著しく困難であったり、環境へ及ぼす影響が好ましくない材料は実用合金として不適切である。多くの研究者達による研究成果を参考に、これらの金属間化合物を工学的な観点から実用化への可能性を考察する。まず初めに、状態図に存在する金属間化合物の相、および延性能の評価において重要な因子である金属間化合物特有の結晶構造について紹介する。

### 1.3.3 金属間化合物の相および結晶構造

状態図に現れる金属間化合物には、3種類の典型的なタイプがある。第1のタイプは規則合金として知られるもので、Fig. 1-1のCu-Au二元系に現れるCuAu、Cu<sub>3</sub>Auなどがその典型である。化学量論組成の両側に組成幅があり、構成原子の規則配列は融点以下のある温度以上ではくずれて、構成原子が不規則に混ざりあった合金となる。このような変化を規則-不規則変態と呼び変態のおこる温度を普通T<sub>c</sub>で表わす。このタイプをKurnakov型と呼ぶ。第2のタイプは化学量論組成の両側に組成幅があるが、原子の規則配列は融点あるいは状態図的な反応によって分解するまで安定なものである。例えば、Fig. 1-2に示したNi-Al二元系のNiAlはその典型的な例である。Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>もNi<sub>3</sub>Alも共に包晶反応によって分解するまでその構造は安定であり、同じタイプといえることができる。このタイプの金属間化合物をBerthollide型



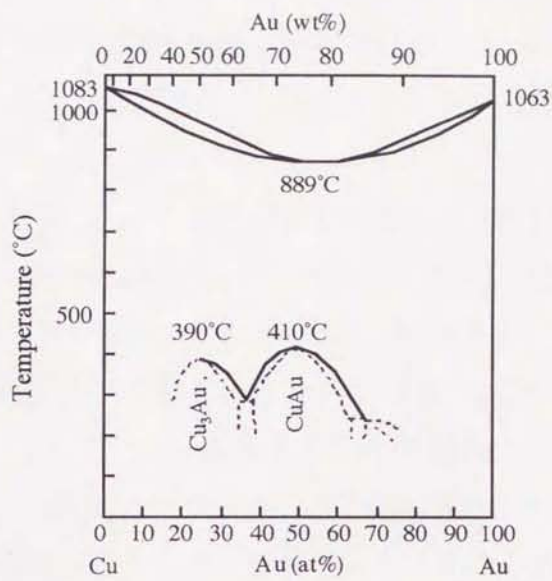


Figure 1-1: Cu-Au phase diagram.

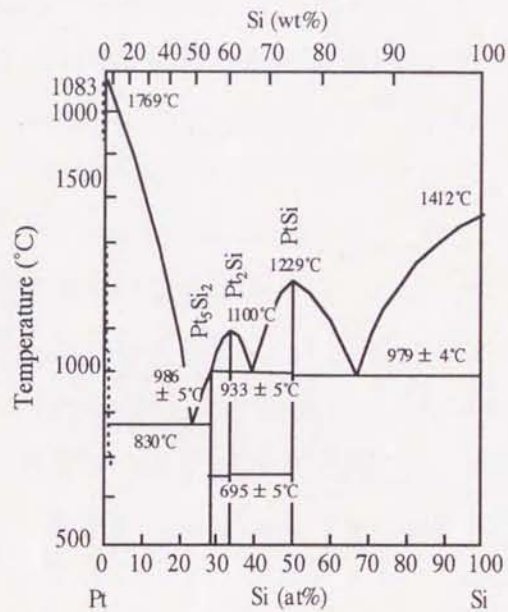


Figure 1-3: Pt-Si phase diagram.

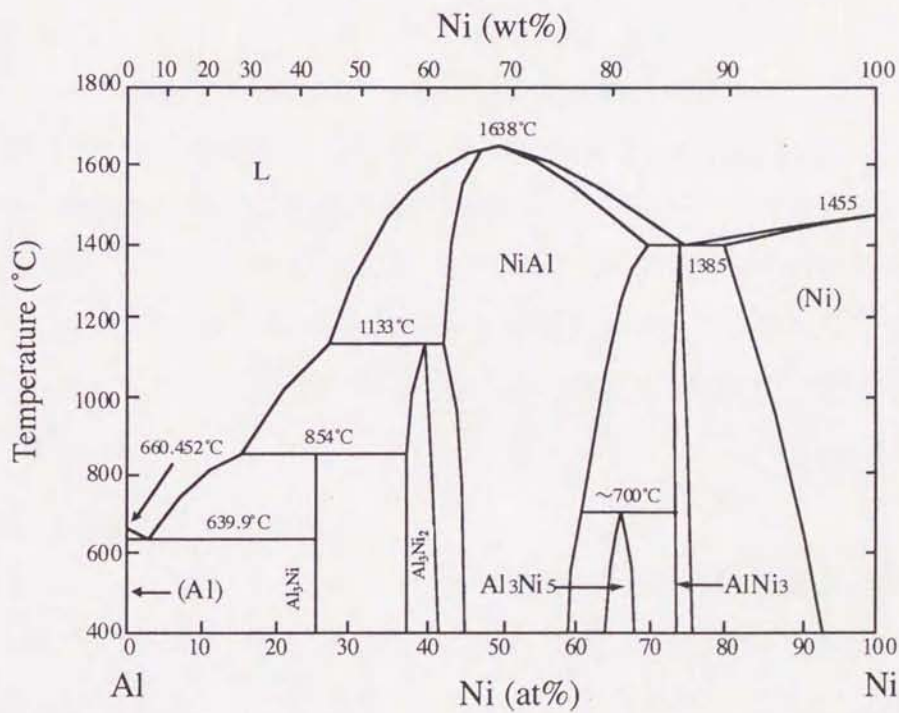


Figure 1-2: Ni-Al phase diagram.



の化合物と呼ぶ。第3のタイプは、Fig. 1-3のPt-Si二元系におけるPt<sub>2</sub>Si、PtSiのような化学量論組成の両側に組成幅を持たない金属間化合物である。このタイプをDaltonide型と呼ぶ。第1のタイプの金属間化合物は金属性結合を持っているが、一般に第2、第3のタイプに移るにつれて結合の様式はイオン性、共有結合性の強いものに変化していく。特性の面から見れば、強さや変形に関する性質に実用価値がある化合物は第1のタイプおよび金属性結合を持った第2のタイプに限られているが、電氣的、磁氣的あるいはその他の機能的特性が注目される金属間化合物は、第1～第3のタイプにすべて含まれている。また、金属間化合物を製造する場合、その方法や難易度はその金属間化合物が状態図上どのような現れ方をしているによって決まることが多い。したがって、金属間化合物を製造する立場からも、金属間化合物が第1～第3のどのタイプに属しているかという問題は重要である。当然ではあるが、組成幅が小さくなる程、化合物を単独で取り出すことが難しくなり、それを行うには特殊な方法が必要となってくる。

このような状態図にもとづく分類の他に、その結晶構造によっても金属間化合物を有効に分類することができる。Lavesは結晶構造が分かっている約1300の金属間化合物のうち、807の化合物は13種類の典型的な構造のいずれかに結晶していることを明らかにしているが、このことはとりもなおさず結晶構造が分類上の有効な指標になり得ることを示している。例えば807の化合物のうちでは、比較的単純な面心立方 (fcc) 型および稠密六方 (hcp) 型の稠密構造とそれに準ずる体心立方 (bcc) 型構造を持つものが、合わせて全体の41%を占め、最も多い。次に多いのが、Laves相と総称されるAB<sub>2</sub>組成の金属間化合物で、全体の29%を占めている。Laves相の構造は、大きさのやや異なるA、B原子ができるだけ密に詰まろうとした時できる構造で、四面体詰め込み構造といわれる構造の一種である。これで全体の70%になるが、Lavesはさらに残りの30%の化合物の構造も6種類に分類することができることを示している。

#### a) fcc格子を基礎とする構造

Fig. 1-4(a)～(d)は、fcc格子とそれを基礎とする代表的な構造の単位胞を示している。(b)はL<sub>12</sub>型構造 (化学量論組成A<sub>3</sub>B) であり、fcc格子である(a)の面心をA原子が、体隅の位置をB原子が占めている。L<sub>12</sub>型金属間化合物にはNi<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub>Mn、Ni<sub>3</sub>Fe、Zr<sub>3</sub>Alなど実用的にも重要な化合物が少なからず含まれている。(c)はL<sub>10</sub>型



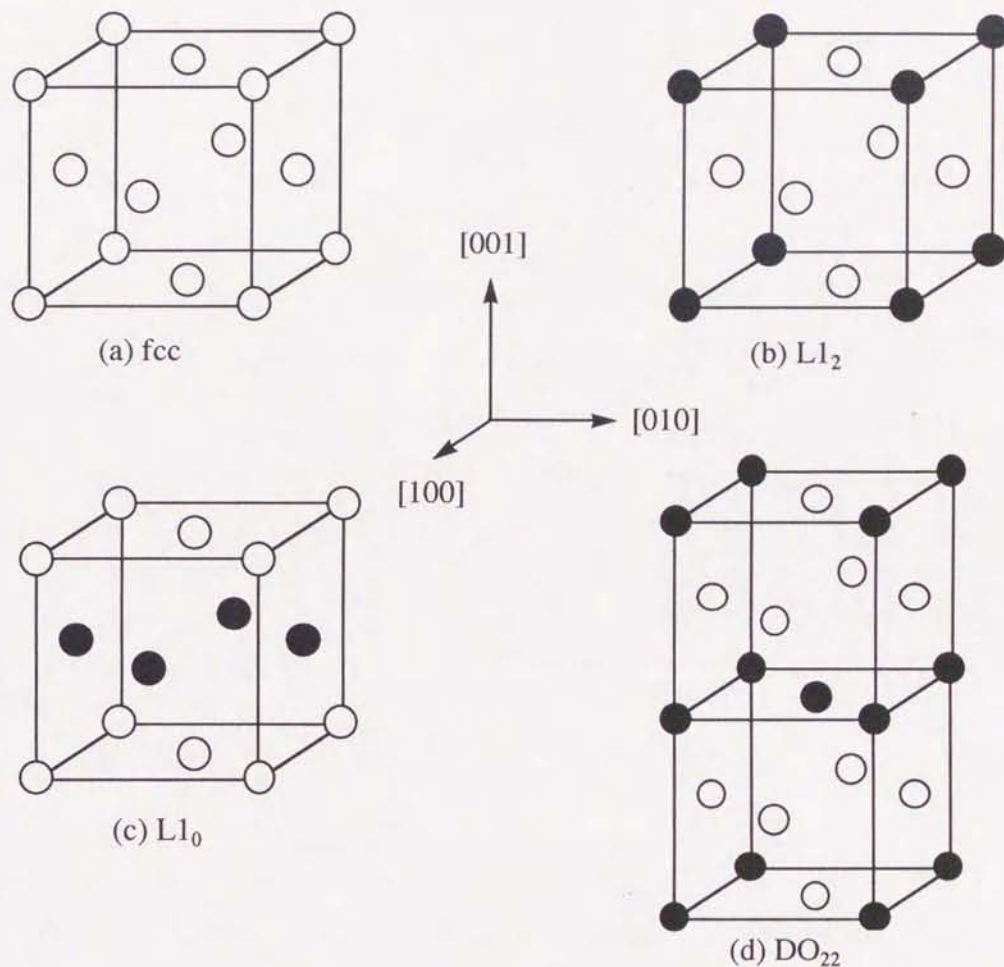


Figure 1-4: Fcc lattice and ordered lattice.

構造（化学量論組成 $AB$ ）である。 $[001]$ 方向にA原子のみからなる原子面とB原子のみからなる原子面が交互に積み重なっているため、 $[100]$ 、 $[010]$ 方向の格子定数と $[001]$ 方向のそれが異なっている。構造はしたがって面心正方晶である。 $[001]$ 軸を $c$ 軸とみなして、この方向の格子定数を $c$ 、他の2軸の方向のそれを $a$ で表わす。 $c/a$ を軸比と呼んでいる。CuAu、TiAlがこの構造を持つ典型的な化合物である。(d)は同じく面心正方晶の $DO_{22}$ 型構造（化学量論組成 $A_3B$ ）である。 $L1_2$ 型構造の単位胞を $[001]$ 方向に $a/2[110]$ だけずらせて2個積み重ねた時にできる構造である。 $DO_{22}$ 型化合物には $Al_3Ti$ 、 $Ni_3V$ がある。

#### b) bcc格子を基礎とする構造

Fig. 1-5(a)はbcc格子、(b)~(d)はbcc格子を基礎とする構造では最も典型的な $B2$ 、 $DO_3$ および $L2_1$ 型構造を示している。化学量論組成は、それぞれ $AB$ 、 $A_3B$ 、 $A_2BC$ で



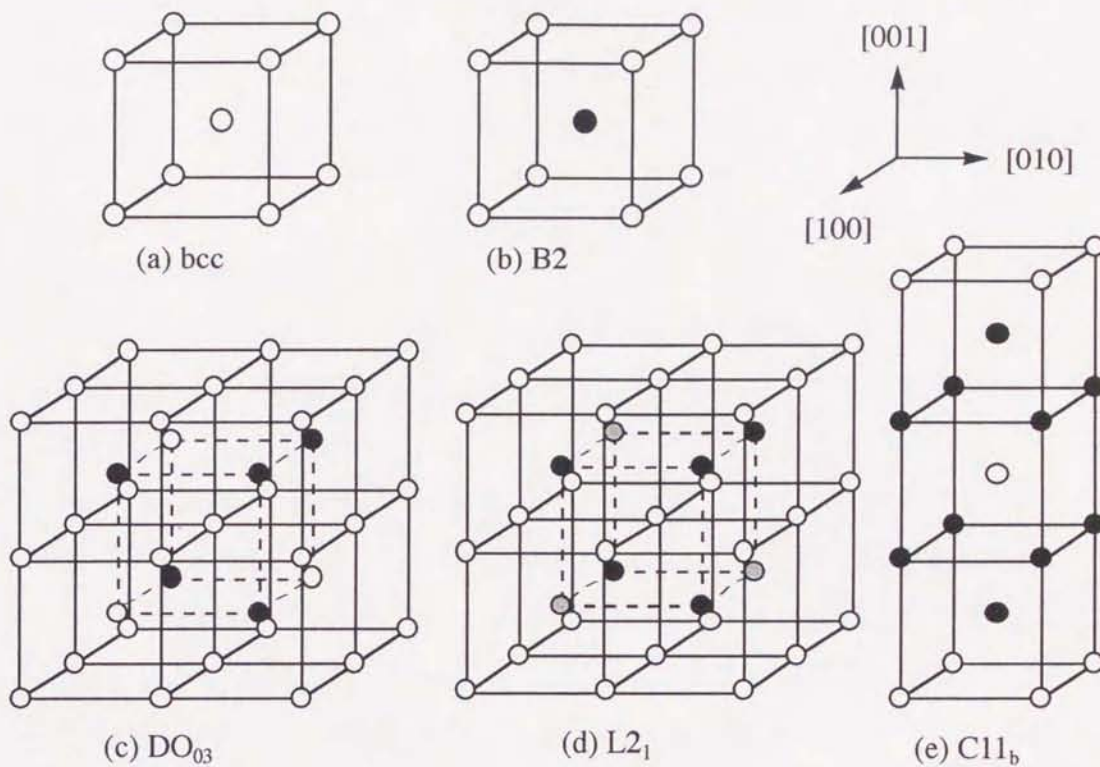


Figure 1-5: Bcc lattice and ordered lattice.

ある。Fig. 1-5(e)はC11<sub>b</sub>（またはMoSi<sub>2</sub>）型構造（化学量論組成AB<sub>2</sub>）を示している。この構造は、bcc格子が3個c軸方向に連なって、その中心と四隅をA原子が、他をB原子が占めたやや特殊な体心正方晶の構造であるが、MoSi<sub>2</sub>は後に述べるように工業的に非常に重要な材料であるため収録した。B2型構造では、体心の位置に常にB原子が入り、体心と体隅をつなぐ再近接原子の関係は常にA-BとなるようにA、B原子が規則配列している。DO<sub>3</sub>やL<sub>21</sub>型構造は、さらにB2型構造の単位胞を[100]、[010]、[001]の方向に2個ずつならべ、かつ体心と体心の第2近接関係もA-Bとなるように配列した、より高度な規則性を持った構造といえることができる。CuZn、NiAl、CoAl（B2型）、Fe<sub>3</sub>Al、Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>(AlSi)（DO<sub>3</sub>型）、Cu<sub>2</sub>MnAl、Ni<sub>2</sub>AlTi（L<sub>21</sub>型）などが、それぞれの構造を持つ代表的な金属間化合物であるが、同時にそれぞれ重要な実用材料でもある。

### c) hcp格子を基礎とする構造

Fig. 1-6(a)~(c)はhcp格子およびそれを基礎とするDO<sub>19</sub>型（化学量論組成A<sub>3</sub>B）とCu<sub>3</sub>Ti型構造を示している。hcp格子の(0001)面に対応する面上でのB原子（ま



たはTi原子)の配列が、 $DO_{19}$ 型では三角形状であるのに対して $Cu_3Ti$ 型では長形状である。このため、 $DO_{19}$ 型はいぜん六方晶に $Cu_3Ti$ 型は斜方晶に分類される。実用的には、 $DO_{19}$ 型では $Ti_3Al$ 、 $Cu_3Ti$ 型では $Ni_3Nb$ 、 $Ni_3Mo$ 、 $Ni_3Ta$ などが重要である。

#### d) Laves相と $\sigma$ 相の構造

Laves相化合物の構造はfcc、bcc、hcpを基礎とする構造について、よく現れるタイプの構造である。現在では数百におよぶLaves相化合物が知られている。この構造には $MgZn_2$ 、 $MgCu_2$ および $MgNi_2$ に代表される3つの基本型があり、C14型、C15型およびC36型と呼ばれているが、Fig. 1-7は、そのうち最も簡単な六方晶の $MgZn_2$ の構造を示している。(a)は原子半径の大きいMg原子の配列を、(b)は原子半径の小さいZn原子の配列を示しているが、小さいZn原子が構成する四面体の間を大きいMg原子がうめる構造となっている。超伝導性あるいは特異な電氣的・磁氣的性質を示すLaves相化合物が発見されているが、今後の研究によってはさらに新しい素材がこのグループの中から見い出される可能性がある。

$\sigma$ 相は遷移金属元素Mn、Fe、Co、Niと、同じく遷移金属元素であるV、Nb、Cr、Mo、Wの二元系に形成される複雑な構造を持った大変脆い化合物である。なかでもFeCrに代表されるFe-Cr系の $\sigma$ 相が最もよく知られている。 $\sigma$ 相はLaves相と同様、原子があみ目状に配列したような正方晶の構造を持っている。

#### e) A15型構造

化学量論組成 $A_3B$ を持つA15型化合物のグループは、その中に多くの優れた超伝導化合物を含むことで有名である。その構造はFig. 1-8のような立方晶でA原子に注目すれば $\langle 110 \rangle$ 方向に一次元構造を持っている。A15型化合物が高い超伝導臨界温度 $T_c$ を持つのは、このA原子の一次元構造に原因があると考えられている。また、 $T_c$ は格子定数が小さくなるにつれて高くなる傾向を示すが、格子定数はB原子の原子半径が小さくなるほど小さくなることが分かっている。

#### f) 炭化物の構造

炭化物の中では、最近その並外れて高い硬度と高融点を生かして、切削工具のチップとしてあるいは耐摩耗性皮膜に用いられるVa族(V、Nb、Ta)とIVa族(Ti、Zr、Hf)の炭化物が注目されている。鋼中に現れるFe、Cr、Moなどの炭化物が一



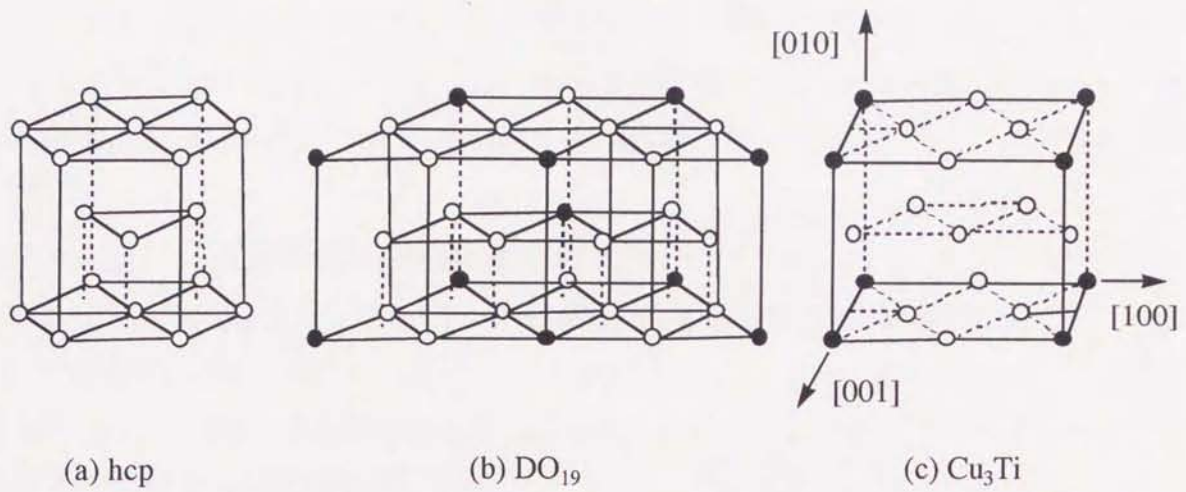


Figure 1-6: Hcp lattice and ordered lattice.

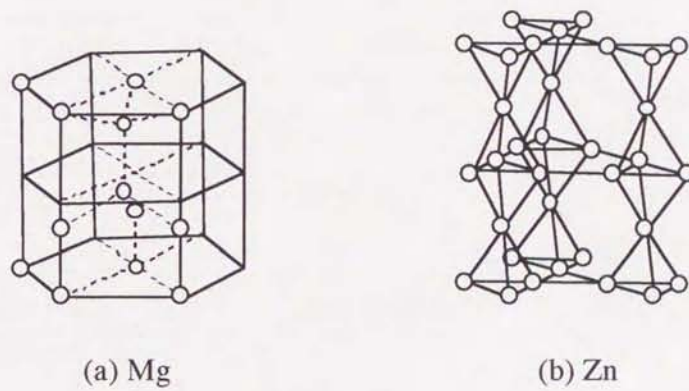
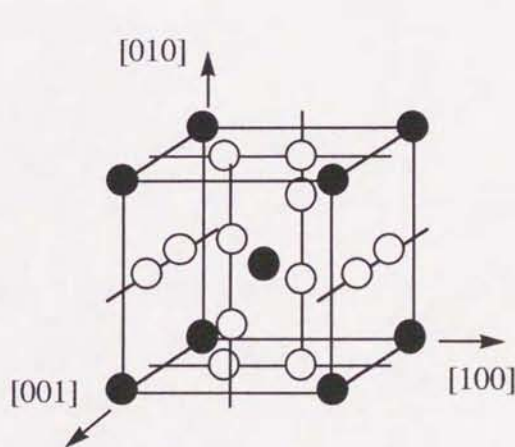
Figure 1-7:  $MgZn_2$ 

Figure 1-8: A15

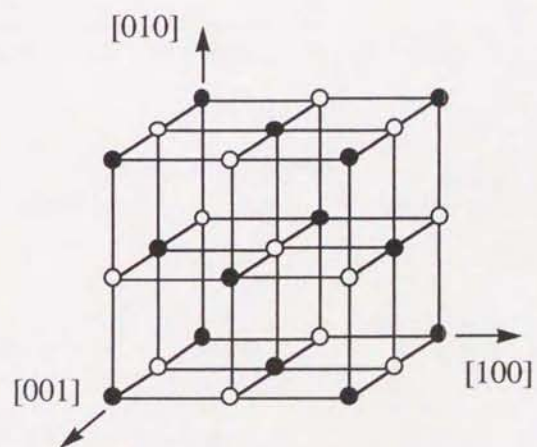


Figure 1-9: NaCl



般に非常に複雑な構造を持っているのに対して、これらの炭化物はFig. 1-9のNiCl型の比較的簡単な構造を持っている。化学量論組成はMC (Mは金属) であるが、状態図的には幅広い組成域を持っていることが多い。

#### 1.3.4 新しい高融点金属間化合物の必要性

1.3.3節から分かるように、種々の機械的特性を改善するため合金的工夫を行うには、ある程度の組成幅を有する金属間化合物が適しており、金属間化合物の脆さを改善するには単純な結晶構造を有する必要があることが分かる。Table. 1-1~1-3に主要な金属間化合物の物性を示す<sup>13)</sup>。

Table 1-1 実用化されつつある金属間化合物 (+ : 規則・不規則変態温度)

化合物	結晶構造	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融点 (°C)	長所	代替対象材料
Ni <sub>3</sub> Al	L1 <sub>2</sub>	7.4	1397	加工性	Ni合金
Fe <sub>3</sub> Al	DO <sub>3</sub>	6.7	550+	価格、耐酸化 耐硫化性	ステンレス鋼
FeAl	B2	5.6	1330	価格、比重 耐酸化性	Ni、Fe合金
Ti <sub>3</sub> Al	DO <sub>19</sub>	4.2	1140+	比重	Ti合金

Table 1-2 有望な高比強度金属間化合物

化合物	結晶構造	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融点 (°C)	長所	欠点
TiAl	L1 <sub>0</sub>	3.8	1480	比強度	耐酸化性
TiAl <sub>3</sub>	DO <sub>22</sub>	3.4	1342	比重、耐酸化性	延性
NbAl <sub>3</sub>	DO <sub>22</sub>	4.5	1607	比重、耐酸化性	延性

Table 1-3 有望な高融点金属間化合物

化合物	結晶構造	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融点 (°C)	長所	欠点
NiAl	B2	5.9	1638	耐酸化性	高温強度、延性
Nb <sub>3</sub> Al	A15	7.3	1960	融点	耐酸化性、延性
MoSi <sub>2</sub>	C11 <sub>b</sub>	6.3	2030	融点	延性



#### a) Ni-Al系金属間化合物

Ni-Al二元系の中で高温構造材料としての可能性が注目されているのはNi<sub>3</sub>AlとNiAlである。Ni<sub>3</sub>Alは今やその耐腐食性および耐酸化性を生かして熱処理炉高温部材、鍛造用ダイあるいはダイキャスト用ダイなどとして実用化されつつあるが、必ずしも単相材ではなくNi基超合金と同様γ相を含む2相材である。Ni基超合金との相違を主張できる特性を有することが、今後のNi<sub>3</sub>Al基合金に課せられた最大の問題である。

NiAlはNi<sub>3</sub>Alに比べAl量が多いことから耐酸化性に優れ、かつ軽量である。また、高融点であり、熱伝導率がNi基超合金に比べ数倍高く局所的過熱による損傷が起こり難い上に冷却効率も高いことから、Ni基超合金を凌駕する耐熱性、耐酸化性、軽量性を持った高温構造材料を目指して古くから研究されている。しかし、常温付近の延性・韌性に乏しく、高温では急速に強度が低下することから、これらの改善が求められている。

#### b) Fe-Al系金属間化合物

Fe-Al二元系の中で高温構造材料としての可能性が注目されているのは、Fe<sub>3</sub>AlとFeAlである。Fe<sub>3</sub>Alは良好な耐酸化性を有する上に、特に硫黄分が存在する環境下での耐腐食性に優れている。これらの特徴を生かした用途への応用が試みられているが、競合するステンレス鋼に対し同様のプロセスで低コスト化を達成するのは容易ではない。FeAlはFe<sub>3</sub>Alに比べ耐酸化性に優れかつ軽量であるが、常温付近の延性・韌性に乏しく高温強度が低いことから、これらの改善が求められている。

#### c) Ti-Al系金属間化合物

Ti-Al二元系には、Ti<sub>3</sub>Al、TiAlおよびTiAl<sub>3</sub>の3種の安定な金属間化合物が存在する。Ti<sub>3</sub>Alは本来常温延性に乏しい金属間化合物であるが、β相安定化元素であるNbを多量に添加すると、Ti<sub>3</sub>Al/β二相組織となり常温延性と高温加工性が大幅に改善される。しかし、β相はクリープ強度が低いことから、β相の存在はTi<sub>3</sub>Al系合金の耐クリープ特性を劣化させる。したがって、これらの合金の最高使用温度は高温用チタン合金のそれを大きくこえることはなく、しかも大量のNb添加は比重の増加を招くことからTi-Al二元系金属間化合物の中では先進的魅力に乏しい。

TiAlは、Ti-Al二元系においてほぼ化学量論組成からAl-rich側に広い固溶範囲を持つ化合物(γ相)であるが、現在、一般に用いられているTiAlという名称は必ず



しもTiAl単相化合物を指すのではなく、 $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ ) 相を少量含む $\gamma/\alpha_2$ 二相材料を指して用いられることが多い。 $\gamma/\alpha_2$ 二相材料は、凝固状態では $\gamma$ 相と $\alpha_2$ 相が互いに積み重なった特異な層状(ラメラ)組織を形成する。ラメラ組織を制御することによって常温延性および高温強度に優れたバランスの良い機械的特性を得ることができる。しかし、耐酸化性が悪いという欠点がある。

TiAl<sub>3</sub>はその軽量性と優れた耐酸化性のため、新しい軽量高温材料を考える上で非常に魅力的であるが、軸比が2に近い正方晶の構造に結晶し変形能に乏しいことから、Ti-Al二元系の3種の金属間化合物の中で最も実用化のための研究が遅れている。

#### d) その他の金属間化合物

高融点金属間化合物としてNb<sub>3</sub>AlおよびMoSi<sub>2</sub>などが有望視されている。これらの化合物は融点が2000℃と高く優れた高温強度を示す。しかし、Nb<sub>3</sub>AlはA15型という複雑な結晶構造のため良好な延性を示さず、耐酸化性が著しく乏しい。一方、MoSi<sub>2</sub>は優れた高温耐酸化性および比較的小さい密度(6.3Mgm<sup>-3</sup>)を有するが、結晶構造がC11bと複雑なため延性および破壊靱性に劣っている。また、MoSi<sub>2</sub>は組成幅を持たないので合金的工夫を行う余地は極めて限られている。

このように、従来の金属間化合物は実用化を妨げるさまざまな要因を有しており、高温強度、耐酸化性および常温での延性などに優れた特性を示す材料のさらなる研究が必要である。特に、2000℃以上の融点を有する高融点金属間化合物は複雑な結晶構造を有することから、延性・靱性の改善が困難であることが予想される。

著者らは2000℃以上の融点を持ち、延性の改善が得られやすい単純な結晶構造を有し、かつ優れた耐酸化性が期待できる新しい材料系を状態図をもとに探索した結果、それまで機械的特性に関する研究が全く手つかずのIrAl金属間化合物に注目した。Fig. 1-10にIr-Al二元系状態図<sup>14)</sup>を示す。IrAl金属間化合物は融点が2120℃とわけて高く単純なB2型結晶構造を有することから<sup>14)</sup>、高温下において優れた強度と延性が期待される。また、1300℃以上の温度でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が酸化中に形成されるという報告があることから<sup>15, 16)</sup>、IrAl金属間化合物は耐酸化性においても優れた特性を有すると思われる。また、IrAl金属間化合物の相は48~52at.%Irにおよぶ比較的広い固溶範囲を有する。このことは、IrAlに第三元素を添加することによって耐酸化性は勿論、靱性、延性、高温強度などの機械的特性の改善を行う合金的工夫の可



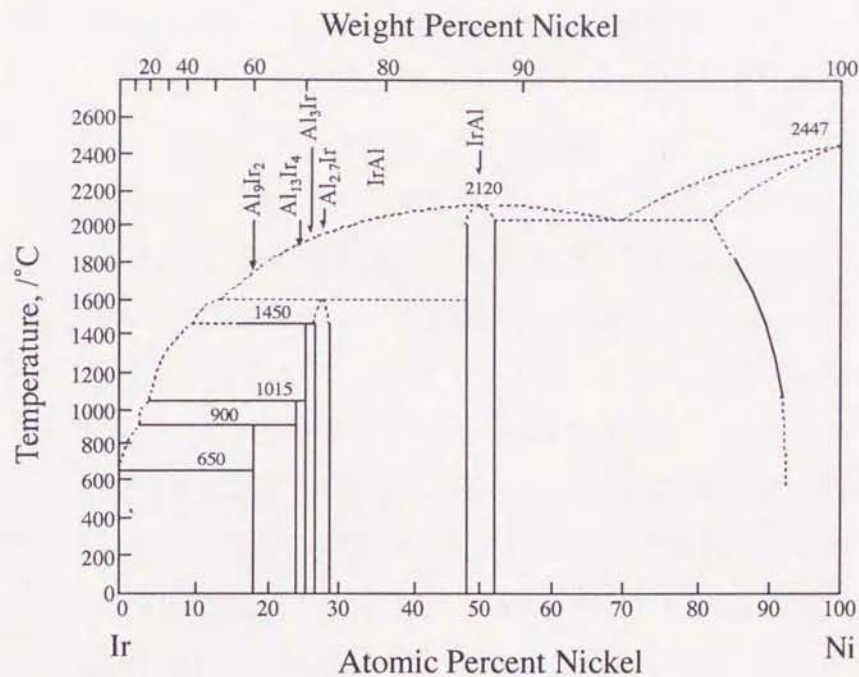


Figure 1-10: Ir-Al phase diagram.

能性が十分あることを示唆する。しかし、IrAlは非常に高価で高い密度( $22.5\text{Mgm}^{-3}$ )を有するIr元素を50mol%含むため、材料そのものが高価であり密度も $13.6\text{Mgm}^{-3}$ と大きい。そこで著者らはIrAlの密度低下とコストダウン、そして耐酸化性の向上<sup>15)</sup>を実現するため、IrAlのIrをNiで置換した $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金 ( $x=0\sim 1$ ) を作製し、その機械的特性を評価することによって $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金の次世代の耐熱構造材料としての可能性を探った<sup>17, 18)</sup>。その研究を通じて、IrAl ( $x=0$ の時に相当) はNi基超合金を凌ぐ高温強度を有すること、およびNiAl ( $x=1$ の時に相当) の高温強度の改善にIr添加が極めて有効であることを明らかにした。次節では、その研究成果について簡単に紹介する。



#### 1.4 IrAl金属間化合物および $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金の機械的特性

作製した $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金 ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および $1$ ) の組成を、Ir-Al二元系状態図 (Fig. 1-10) およびNi-Al二元系状態図 (Fig. 1-2) より予想されるIr-Ni-Al三元系状態図中に丸印で示す (Fig. 1-11)。 $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金の微細組織はIrAl ( $x=0$ ) の組成ではB2型結晶構造を有する $\beta$ 相を単相で得るのが難しく $\text{Al}_9\text{Ir}_3$ 、 $\text{Al}_3\text{Ir}$ およびIrの析出物が混在するが、Niを添加した $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金 ( $x=0.2\sim 1$ ) では $\beta$ 単相が得られることを確認している。このことから、 $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金は完全固溶型のB2型単相規則構造であると考えられる。密度は $x$ の増加によってIrAl ( $x=0$ ) の密度 $13.6\text{Mgm}^{-3}$ からNiAl ( $x=1$ ) の密度 $5.9\text{Mgm}^{-3}$ まで直線的に減少する (Fig. 1-12)。Fig. 1-13は $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金を温度 $1073\text{K}$ 、ひずみ速度 $1.7\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ で圧縮変形した時の応力-ひずみ曲線である。IrAlにNiを $30\text{mol}\%$ 添加した $(\text{Ir}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})\text{Al}$  ( $x=0.6$ ) からNiAl側の組成で圧縮延性が得られることから、IrAlの延性はIrをNiで置換することにより改善されることが分かる。Fig. 1-14はIrAlの $0.2\%$ 流動応力の温度依存性である。ただし、白抜き印は破壊応力である。比較のためNi基超合金 (René 80)<sup>2)</sup>の強度および組成を併記する。IrAlは $1273\text{K}$ で約 $750\text{MPa}$ の降伏強さを示し、代表的なNi基超合金より約2倍であり、 $1473\text{K}$ でも約 $350\text{MPa}$ という優れた降伏強さを示す。次に、 $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金の $0.2\%$ 流動応力の組成依存性を種々の温度ごとにFig. 1-15に示す。ただし、白抜き印は破壊応力である。IrAlの高温強度はNi添加により低下するが、 $1473\text{K}$ 以上の温度になると低下の程度は小さくなる。しかし、これをNiAl側からみればNiAlの高温強度はIr添加によって改善されるとみてとれる。 $1273\text{K}$ の温度で比較すると、僅か $10\text{mol}\%$ Ir添加によってNiAlの強度は4倍以上増加する。Fig. 1-16は $0.2\%$ 流動応力をそれぞれの密度で割った比強度を縦軸にとった図である。 $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$ 合金の比強度は $1473\text{K}$ 以上の温度では、Ni添加量( $x$ )が $x=0\sim 0.8$ の範囲ではほとんど変化がみられず、 $x=1$  (NiAl) で急激に低下することが分かる。Fig. 1-17はIrAl、NiAlおよびNiAlにIrを $10\text{mol}\%$ 添加した $(\text{Ir}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Al}$ を $1373\text{K}$ でクリープ変形した時の定常クリープ速度と負荷応力の関係を示している。 $(\text{Ir}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Al}$ のクリープ速度は $30\text{MPa}$ の負荷応力で比べると、NiAlのそれより2桁以上低い。また、IrAlは $(\text{Ir}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Al}$ よりさらに優れた耐クリープ特性を示す。最後に、IrAlおよび $(\text{Ir}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Al}$ を $1273\text{K}$ の温度で大気中に保持した時の重量の時間変化をFig. 1-18に示す。IrAlは時間経過と共に重量が低下し続けるのに対して、Irを $10\text{mol}\%$ 添加し



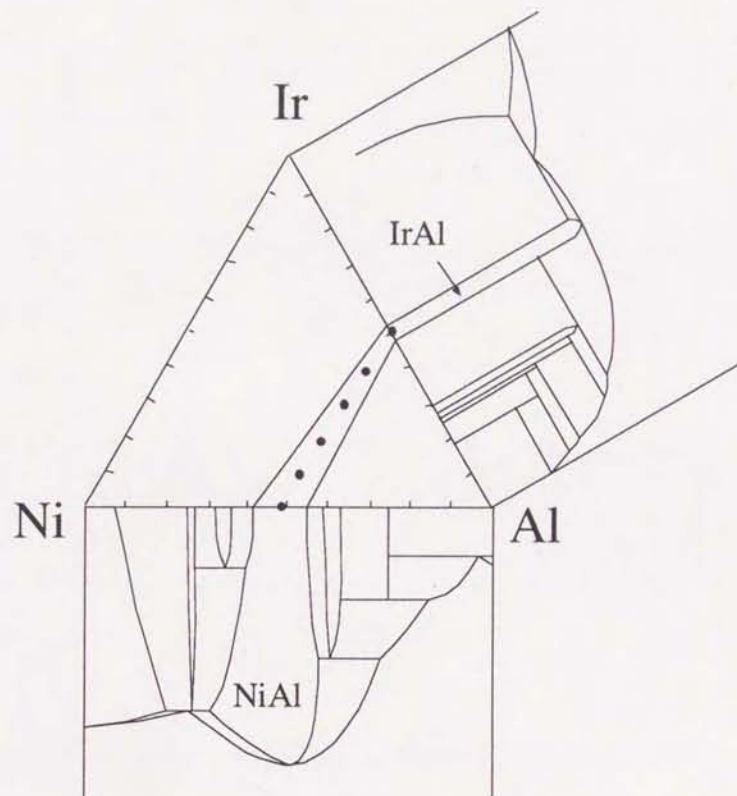


Figure 1-11: Ir-Ni-Al triple phase diagram.

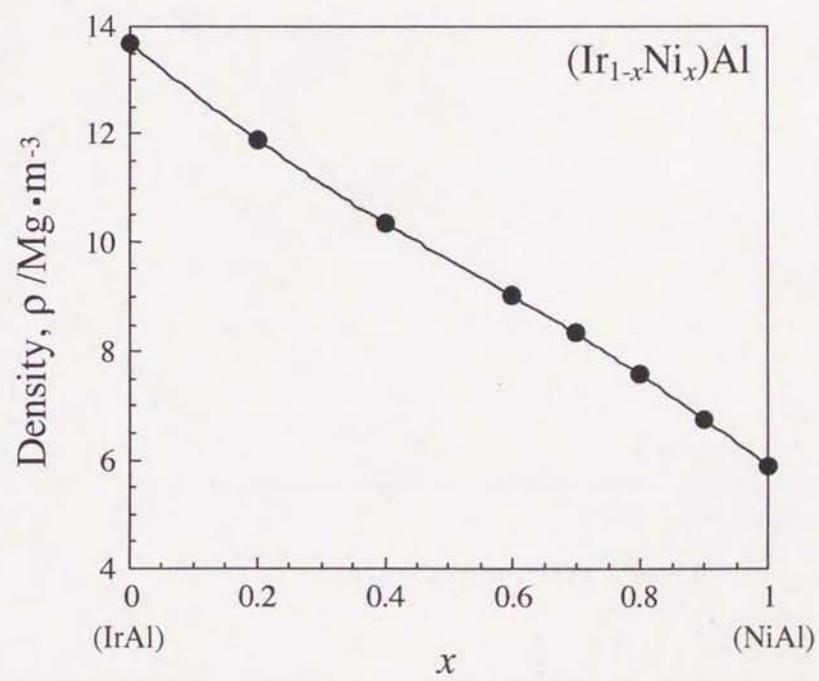


Figure 1-12: Relation between density and x factor.



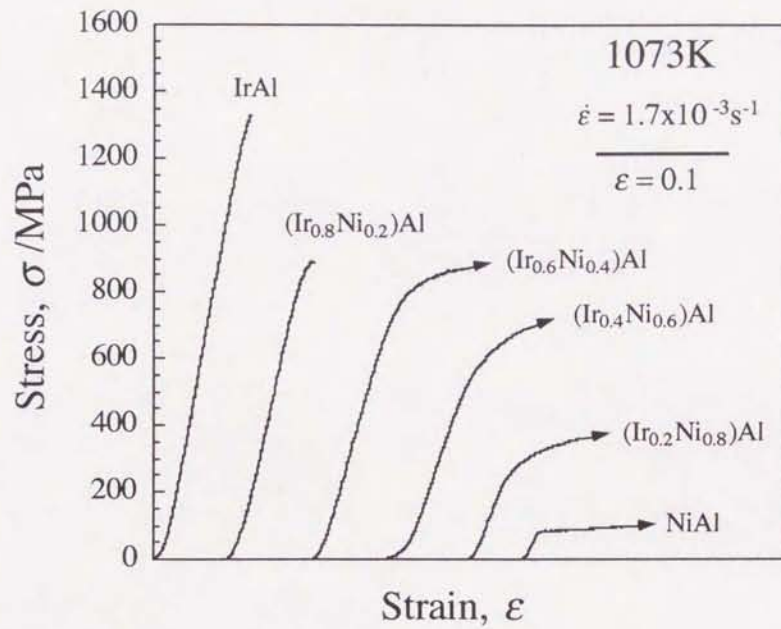
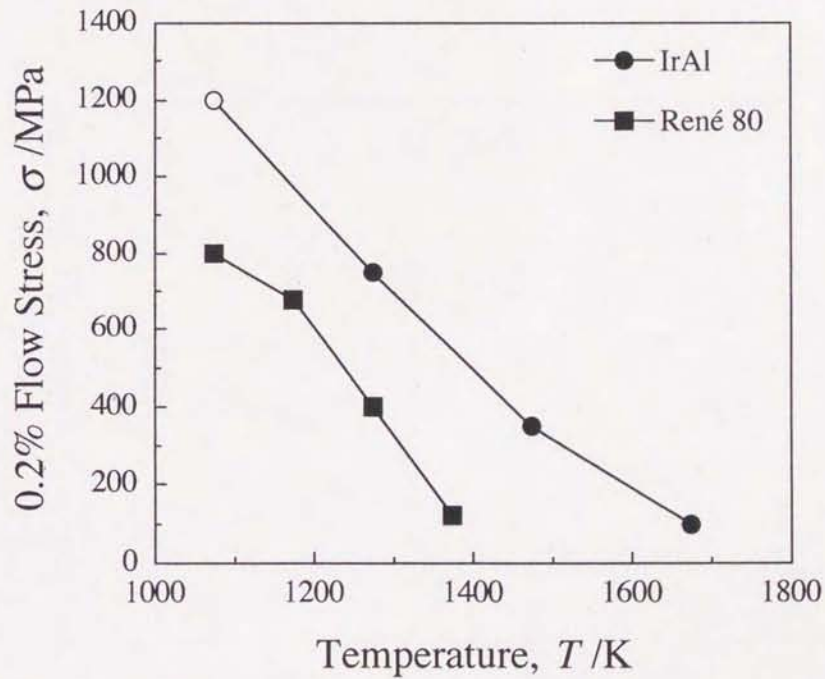


Figure 1-13: Stress-strain curves for  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$  at 1073K.



	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	C	B	Zr	
René 80	bal.	9.5	14	4	4	3	5	0.17	0.015	0.03	(wt.%)

Figure 1-14: Temperature dependence of 0.2% flow stress for IrAl and René 80<sup>2)</sup>.



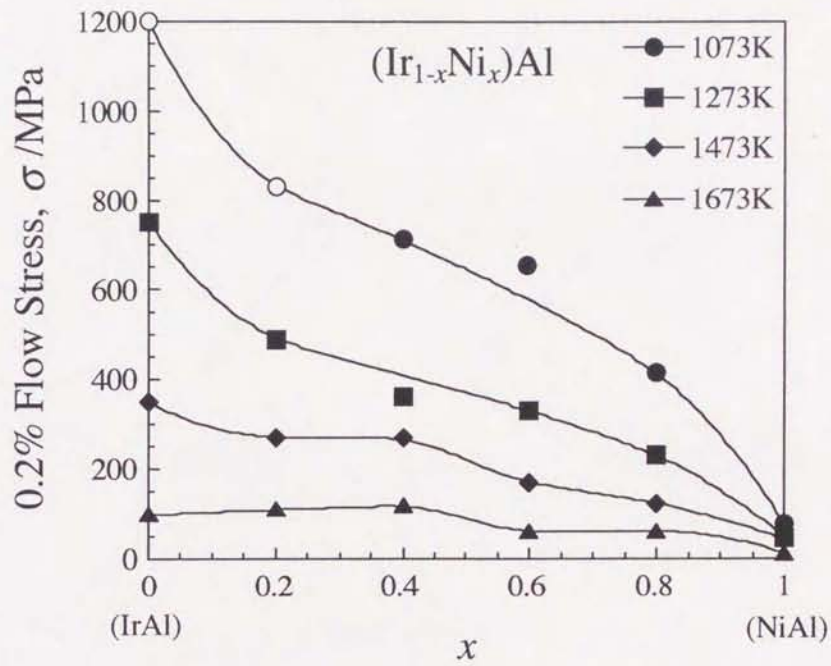


Figure 1-15: Variation in 0.2% flow stress for  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$  with  $x$ .

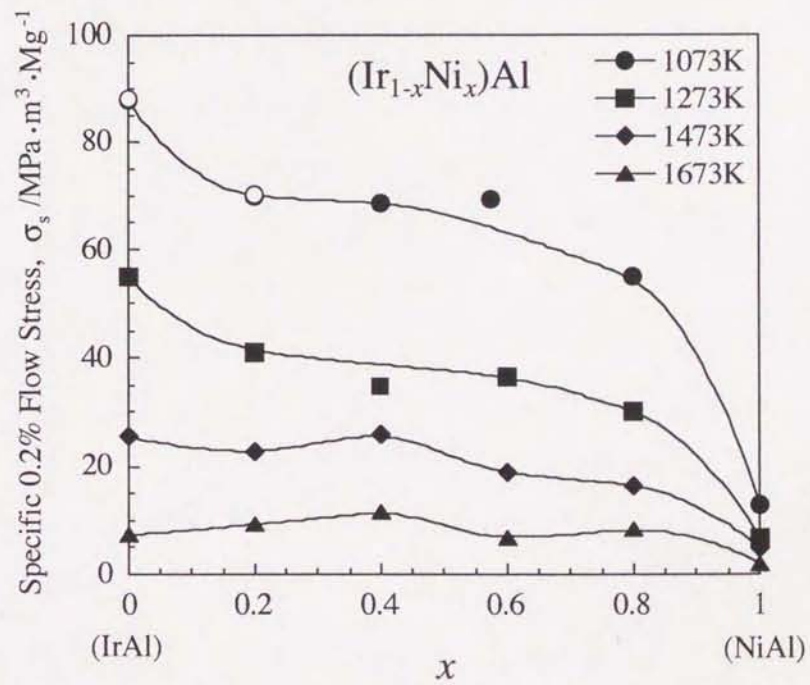


Figure 1-16: Variation in specific 0.2% flow stress for  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$  with  $x$ .



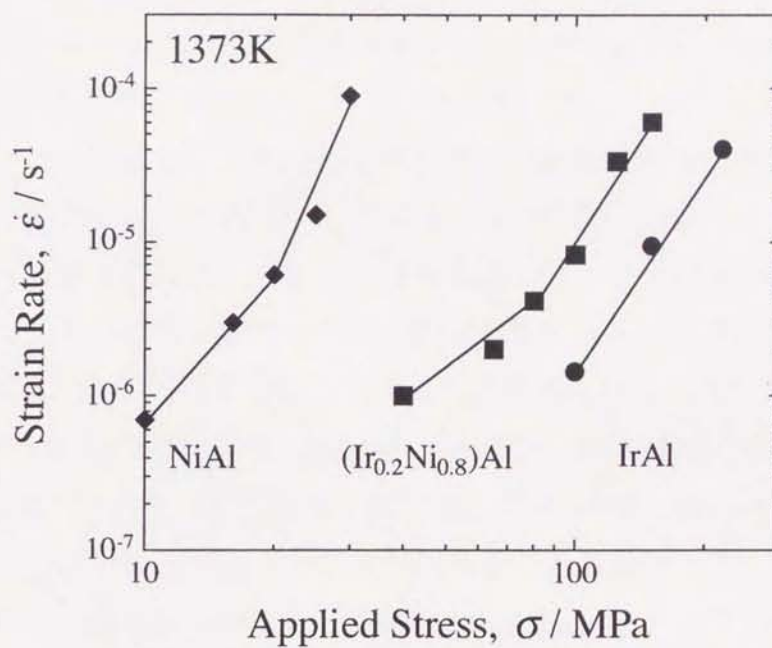


Figure 1-17: Logarithmic creep strain rate vs logarithmic applied stress of NiAl, (Ir<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)Al and IrAl at 1373K.

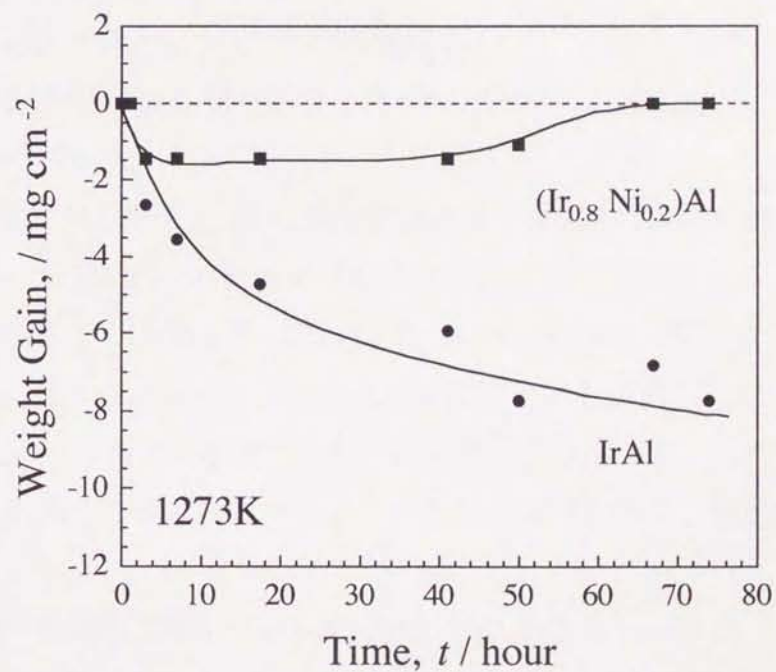


Figure 1-18: Weight gain of IrAl and (Ir<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)Al caused by oxidation at 1273K.



た( $\text{Ir}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ )Alは開始直後に僅かに重量が低下し、時間の経過と共に徐々に重量が増加し、70時間を越えると安定する傾向を示す。このことから、IrAlにNiを添加することによって耐酸化性がさらに向上することが分かる。

以上の結果をまとめると、IrAl金属間化合物は次世代の高温構造材料として十分な高温強度を有するが、1073K以下ではほとんど圧縮延性を示さず、密度もNi基超合金に比べると遥かに大きい。また、実用化には低コスト化が必須であることを考慮すると、二元系IrAlのままの使用は困難であり第三元素添加による改善が必要であると考えられる。一方、Ir添加によって高温強度が著しく改善されたNiAl合金は強度こそ二元系IrAlに比べると低いが、( $\text{Ir}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ )Alの密度は約 $7.6\text{Mgm}^{-3}$ とIrAlの半分程度であり、延性および耐酸化性についてもIrAlより優れている。また、IrをNiで置換することによって低コスト化が図れることも考慮すると、二元系IrAlより( $\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x$ )Al合金、特にIr添加によって強化されたNiAl基合金が次世代の高温強度材料として魅力的であるという結論に達した。次節ではNiAl金属間化合物の高温構造材料としての優位性および改善すべき点について紹介する。

## 1.5 NiAl金属間化合物

### 1.5.1 高温構造材料としてのNiAlの優位性

NiAl金属間化合物は高温下で使用されている従来の材料に比べ、以下に示すような多くの優位性を持つ。

1. NiAlの融点 ( $1638^\circ\text{C}$ ) は代表的なNi基超合金より約 $300^\circ\text{C}$ 高いことから、Ni基超合金に比べより高温での使用が可能である。

2. NiAlの密度 ( $5.9\text{Mgm}^{-3}$ ) は代表的なNi基超合金より約30%低い。このことから、製品にNiAl基合金を用いることによって製品の重量を低下することができる。

3. NiAlは $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度でも優れた耐酸化性を有する。このことから、高温雰囲気に耐えるために表面にコーティングを施す必要がなく、製造コストの削減に寄与する。

4. NiAlの熱伝導率は $300\sim 1400\text{K}$ の温度範囲で約 $70\sim 80\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、代表的なNi基超合金より $300\text{K}$ で約8倍、 $1400\text{K}$ で約4倍高い値を示す<sup>2)</sup>。タービンプレードの局所的な温度の上昇はエンジンの運転温度を低下させるが、高い熱伝導率を有するNiAlはタービンプレードの均一な温度分布の形成を促進させ、より高い使用温



度を可能にする。また、緻密な冷却みぞの必要性を低下させるため製造コストの削減に寄与する。

このように、NiAlは次世代の高温構造材料として多くの優位性を有するにもかかわらず、低温での脆性および高温強度の低さという2つの欠点によって実用化が妨げられている。

### 1.5.2 NiAlの結晶構造およびすべり系

多くの金属間化合物の組成幅は非常に狭いのに対して、NiAlは45~60at.%Niの広い組成幅でNiAl ( $\beta$ ) 単相を形成する (Fig. 1-2)。このため、NiAlは化学量論組成からの大きなずれを可能にし、また、第三元素添加によって第二相を析出せずにNiAlの機械的特性の改善を試みることができる。

NiAlの結晶構造はB2 (CsCl) 型で (Fig. 1-19)、格子定数は $a=0.2887\text{nm}$ である。この結晶構造は単純立方格子の角にNi原子、中心にAl原子が占有している規則化した体心立方 (bcc) 構造である。 $\langle 111 \rangle$ 方向に最隣接しているNiとAl原子は強固に共有結合し、 $\langle 001 \rangle$ 方向の第二隣接原子同士の結合は弱いことが明らかにされている<sup>19)</sup>。このため、NiAlは著しい弾性異方性と大きな規則化エネルギーを有する。NiAlの異方性因子は室温で3.28であり、弾性定数の値は $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ でそれぞれ94.46GPa、184.51GPaおよび270.43GPaである<sup>20)</sup>。また、熱膨張係数はNi基超合金とほぼ同じである<sup>21)</sup>。

$a\langle 001 \rangle$ 、 $a\langle 110 \rangle$ および $a\langle 111 \rangle$ すべりベクトルをFig. 1-19の図中に示す。不規則構造であるbcc金属・合金のすべりベクトルは、 $a/2\langle 111 \rangle$ という立方体の対角線

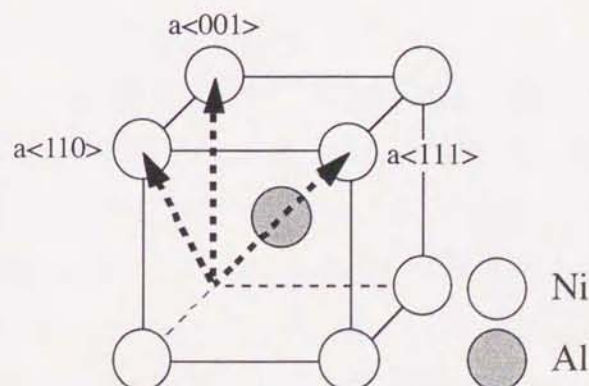


Figure 1-19: B2 crystal structure with the observed  $a\langle 001 \rangle$ ,  $a\langle 110 \rangle$  and  $a\langle 111 \rangle$  slip vectors.



の半分である。しかし、NiAlのようなB2型規則構造では $a/2\langle 111 \rangle$ の変位によってAl原子がNiサイトに移動する結果、不適当なサイトに原子が位置する。この場合、変形は逆位相境界 (APB) によってつながれた2つの $a/2\langle 111 \rangle$ バーガスベクトルを持つ転位 ( $b=a/2\langle 111 \rangle$ 部分転位) によって行われなければならない。規則化エネルギーが低い結晶では $b=a/2\langle 111 \rangle$ 部分転位のひずみ場による相互作用が小さいため、APBは拡張することができる。一方、規則化エネルギーが高い結晶では $a\langle 111 \rangle$ バーガスベクトルを持つ転位 ( $b=a\langle 111 \rangle$ 完全転位) が $b=a/2\langle 111 \rangle$ 部分転位に分解することが抑制される結果、エネルギー的に望ましくない $b=a\langle 111 \rangle$ 完全転位による $\langle 111 \rangle$ すべりを生じる。このことから、規則化エネルギーが低いB2型化合物は $b=a/2\langle 111 \rangle$ 部分転位に分解した $b=a\langle 111 \rangle$ 転位の運動によって変形するが、規則化エネルギーが高いB2型化合物は $a\langle 001 \rangle$ または $a\langle 110 \rangle$ バーガスベクトルを持つ転位 ( $b=a\langle 001 \rangle$ または $b=a\langle 110 \rangle$ 転位) のすべりによって変形すると考えられる。NiAlは高い規則化エネルギーを有するため、変形したNiAlでは $b=a\langle 001 \rangle$ 転位が典型的に観察され、すべり系は主に $\{110\}\langle 001 \rangle$ または $\{010\}\langle 001 \rangle$ である<sup>2)</sup>。

### 1.5.3 NiAlの延性

多結晶および単結晶に関わらず、NiAlは一般に室温では脆く、温度の上昇によって延性能が良好になる。Fig. 1-20は $\langle 001 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ に配向したNiAlの塑性ひずみの温度依存性を示している<sup>2)</sup>。延性-脆性遷移温度 (DBTT) は $\langle 001 \rangle$ に配向したNiAlで650K~700K、 $\langle 110 \rangle$ に配向したNiAlでおよそ500Kである。この温度はNiAlの融点の~0.35程度であり、多くの金属間化合物よりも高いDBTTである。NiAlの延性はDBTT付近の温度範囲で急激に増加し、DBTTを越えると20%以上の大きな塑性伸びが得られる。

NiAlの変形は $b=a\langle 001 \rangle$ 転位のすべりによって最も容易に起こり、すべり系は主に $\{110\}\langle 001 \rangle$ または $\{010\}\langle 001 \rangle$ である。NiAlの場合、 $b=a\langle 001 \rangle$ 転位のすべりによって3つの独立したすべり系しか得られず、一般的な塑性変形のためには5つの独立したすべり系が必要であるとするVon Misesの条件を満たさない。このため多結晶NiAlは低温で非常に脆い。また、 $a\langle 001 \rangle$ すべりは単結晶NiAlの変形に塑性異方性を生じさせる。つまり、 $\langle 001 \rangle$ 方位では $a\langle 001 \rangle$ すべり系の分解せん断応力がゼロであることから変形が著しく抑制され、 $\langle 001 \rangle$ 以外の方位より著しく高い強度を示す。



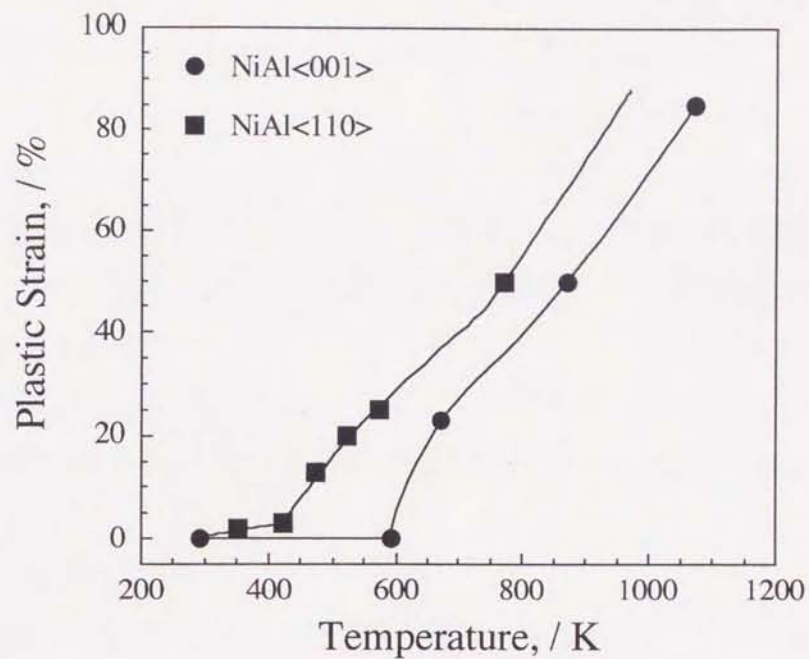


Figure 1-20: Plastic strain to failure in tension test in <001> and <110> oriented NiAl as a function of temperature.

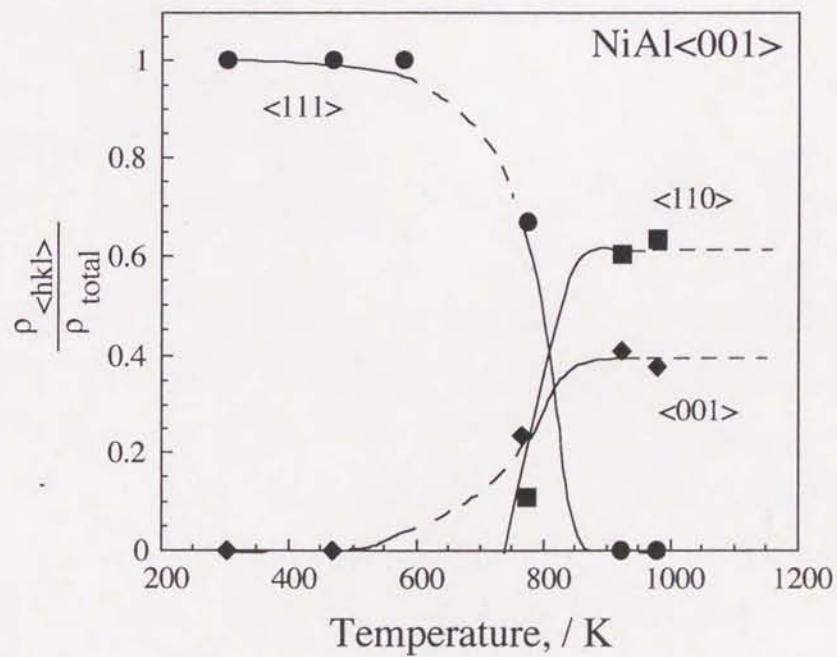


Figure 1-21: The fractional density ( $\rho_{\langle hkl \rangle} / \rho_{\text{total}}$ ) of a<001>, a<110> and a<111> dislocations.



このことから、 $\langle 001 \rangle$ 方位をhard方位、それ以外の方位をsoft方位と呼んでいる。

Fig. 1-21はhard方位で変形した単結晶NiAlで観察される $b=a\langle 001 \rangle$ 、 $b=a\langle 110 \rangle$ および $b=a\langle 111 \rangle$ 転位の全転位密度に占める割合の温度依存性を示している<sup>23)</sup>。hard方位では $a\langle 111 \rangle$ すべりが非常に高い臨界分解せん断応力を有するため、低温では $b=a\langle 111 \rangle$ 転位が観察される。しかし、 $b=a\langle 111 \rangle$ 転位の易動度は非常に低いため、観察される $b=a\langle 111 \rangle$ 転位の密度は温度の上昇によって急激に低下する。800K以上の温度になると $b=a\langle 111 \rangle$ 転位はなくなり、代わりに $b=a\langle 110 \rangle$ または $b=a\langle 001 \rangle$ 転位が観察される。このことから、高温でのhard方位に配向されたNiAlの変形は $b=a\langle 001 \rangle$ および $b=a\langle 110 \rangle$ 転位の性質に依存していると考えられる。

#### 1.5.4 NiAlの強度

NiAlは室温付近では高い強度を示すが、bcc型を基礎とする結晶構造のため、約 $0.4T_m$  ( $T_m$ : 融点の絶対温度) 以上の温度になると急激に強度が低下する。Fig. 1-22に多結晶NiAlの0.2%流動応力の温度依存性を示す<sup>19, 24-28)</sup>。室温から1000K付近の温度範囲ではそれぞれのデータに大きな不一致がみられるが、1000K以上になると比較的良く一致している。NiAlの強度は化学量論組成からのずれ、特にAl過剰側の組成で強度が著しく増加することが報告されている<sup>27)</sup>。このような化学組成の他に、作製方法および熱処理に影響される因子(結晶粒径、不純物、集合組織)によってNiAlの機械的特性が変化することが考えられる。しかし、ほとんどの論文でこのような因子についての報告が欠けていることから、多結晶NiAlでは定性的な比較は困難である。

Fig. 1-23に単結晶NiAlの0.2%流動応力の温度依存性を荷重軸方位( $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ )ごとに示す<sup>25, 27, 29-31)</sup>。単結晶NiAlでは多結晶NiAlでみられたような著しい強度のばらつきはみられず、hard方位( $\langle 001 \rangle$ 方位)とsoft方位( $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 方位)という荷重軸方位によって強度の温度依存性を明確に分けることができる。hard方位では77K~600Kまで温度の上昇による強度の低下が比較的少ないが、600K~800Kの温度範囲で急激に強度が低下し、1000K以上ではほとんど変化しない。一方、soft方位では77K~400Kの温度範囲で温度の上昇によって急激に強度が低下し、400K~1200Kの温度範囲ではほぼ一定値を示す。このことから、77K~800K付近の温度範囲ではhard方位の強度がsoft方位の強度を上回り



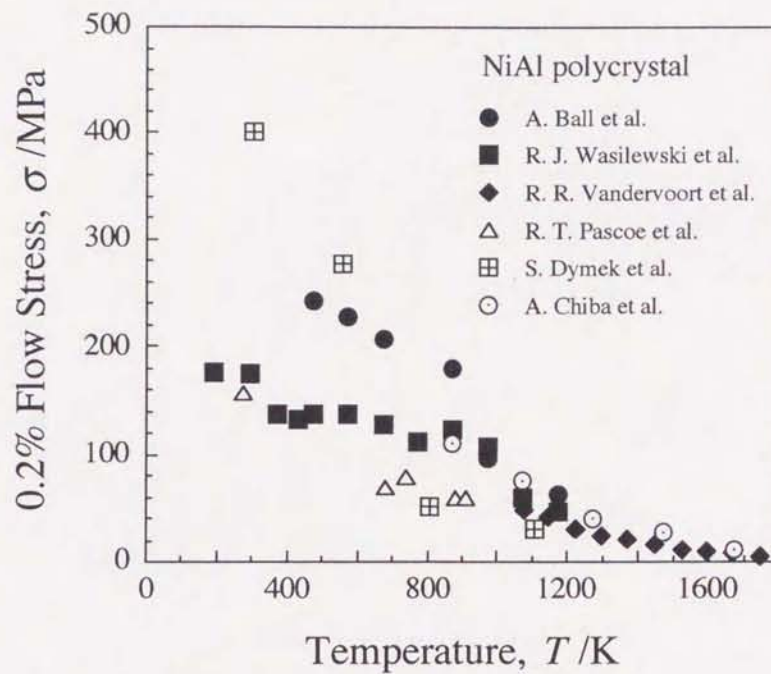


Figure 1-22: 0.2% flow stresses of NiAl polycrystal as a function of temperature.

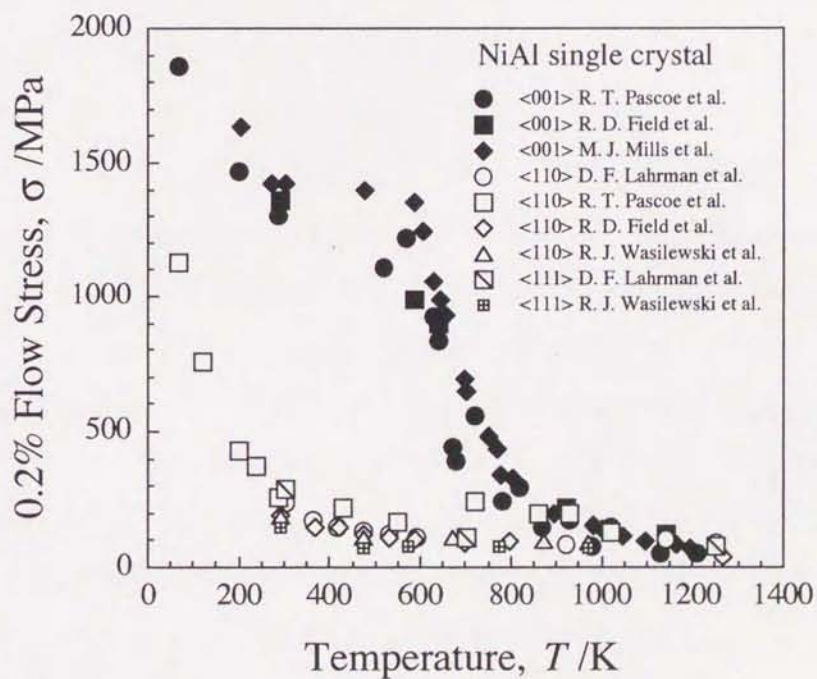


Figure 1-23: 0.2% flow stresses of NiAl single crystals as a function of temperature, for different loading axis orientations.



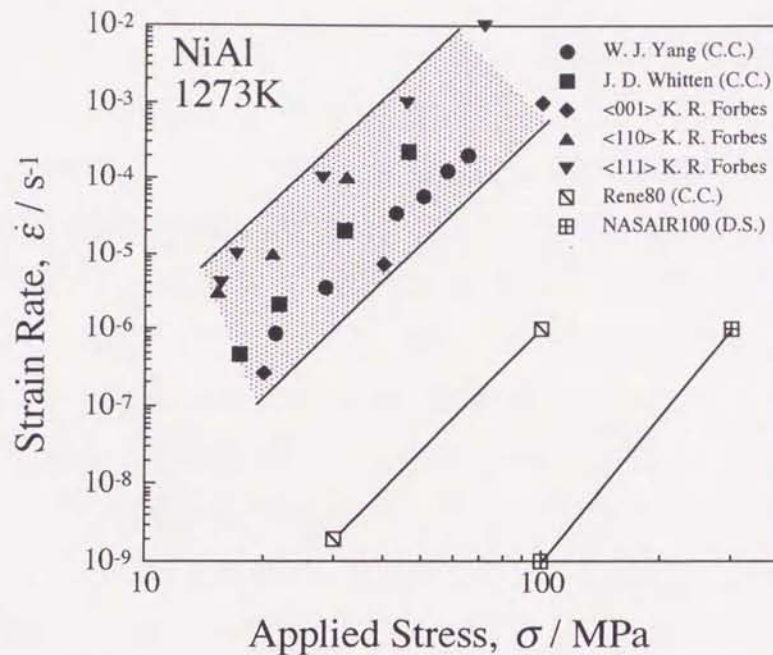


Figure 1-24: Logarithmic creep strain rate vs logarithmic applied stress of NiAl and Ni base superalloys at 1273K: (C. C.) cast crystal; (D. S.) directionally solidified;  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  loading axis orientations.

300Kで約5倍、800Kで約3倍の値を示すが、1000K以上の温度になると、両者の強度に大きな違いはみられない。hard方位の変形では、300K~600Kの温度で圧縮変形した後の試料表面に不均一変形による変形帯（キンク）が観察される特徴を有する。キンクとは変形を受けた試料が局部的に著しく変形する現象で、応力-ひずみ曲線にガタガタと不規則な応力の変化がみられる。光学顕微鏡観察、X線極点図およびTEM観察による分析の結果、変形帯の変形は主に  $\{110\}$  面上の圧縮軸に沿って垂直に配列する  $b=a\langle 100 \rangle$  転位のすべりによるものであると報告されている<sup>32)</sup>。

Fig. 1-24に1273Kの温度での多結晶NiAl、単結晶NiAl ( $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 荷重軸方位)、そして代表的なNi基超合金 (René 80およびNASAIR100) のクリープひずみ速度の負荷応力依存性を示す<sup>33-37)</sup>。ここで、C. C.は鋳造材、D. S.は一方向凝固材を意味する。NiAlのクリープ強度は荷重軸方位がhard方位とsoft方位でクリープ速度にして約2桁程度も異なり、多結晶NiAlはhard方位とsoft方位のほぼ中間のクリープ強度を示す。NiAlがNi基超合金に匹敵するクリープ強度を得るには、鋳造材 (René 80)で約3~4桁、一方向凝固材 (NASAIR100) で約6桁もクリープ速度を低下する必要があることが分かる。



### 1.5.5 NiAlの転位組織

一般に1000~1200K付近でクリープ変形した多結晶NiAlの転位組織はよく発達したサブバウンダリーが観察され<sup>24, 33, 34</sup>、サブバウンダリー内部の転位密度は $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{cm}^{-2}$ 程度と低い<sup>33</sup>。 $\langle 111 \rangle$ に近い方位で変形した単結晶NiAlの1273K付近でのクリープ変形後の転位組織は、サブサブバウンダリーは観察されずランダムに分布した転位が観察され、転位のバーガースベクトルは主に刃状転位成分を有する $b=a\langle 001 \rangle$ 転位と同定されている<sup>38-41</sup>。また、1400K以上の温度になると $b=a\langle 001 \rangle$ 転位がすべり面の外にわん曲している様子が観察され、サブサブバウンダリーの形成も確認されていることから、転位の上昇運動が起こっていることが示唆される<sup>40</sup>。一方、 $\langle 110 \rangle$ に近い方位で変形した単結晶NiAlの1273K付近でのクリープ変形後の転位組織は、 $b=a[100]$ 転位と $b=a[001]$ 転位との間の相互作用によって形成されたとされる転位のネットワークが観察されている<sup>40, 41</sup>。これらのすべり線解析または透過電子顕微鏡 (TEM) 観察による $b=a\langle 001 \rangle$ 転位のすべり面の同定によると、荷重軸方位が $\langle 011 \rangle$ 付近で変形した試料の $b=a\langle 001 \rangle$ 転位の活動すべり面は $\{010\}$ 面であり、 $\langle 111 \rangle$ 付近で変形した試料では $\{110\}$ 面であると考えられている。このことから、 $\langle 011 \rangle$ 方位付近のNiAlの活動すべり系は $\{010\}\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方位付近のNiAlの活動すべり系は $\{110\}\langle 001 \rangle$ であることが分かる。 $b=a\langle 001 \rangle$ 転位の $\{010\}$ 面でのすべりは $\{110\}$ 面より困難であることを示唆する報告があるが<sup>42</sup>、詳細な分析によると $\{010\}$ 面の臨界分解せん断応力は $\{110\}$ 面のより10%低い程度である<sup>43</sup>。

$\langle 001 \rangle$ に近い方位で変形した単結晶NiAlの1273K付近でのクリープ変形後の転位組織は発達したサブバウンダリーが形成され、そのサブバウンダリーは主に $b=a\langle 001 \rangle$ の混合転位によるネットワーク構造を有しているが、短い $b=a\langle 110 \rangle$ 転位および $b=a\langle 111 \rangle$ 転位も確認されていることから、これらの転位が転位反応を起こし転位のネットワークを形成していると考えられている<sup>23, 40, 41, 44</sup>。サブバウンダリー内部の転位密度は $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{cm}^{-2}$ と比較的低い。 $\langle 001 \rangle$ 方位付近のNiAlの1273K付近の温度でのクリープ変形は $\{110\}\langle 011 \rangle$ すべり系の活動および $b=a\langle 001 \rangle$ 転位の上昇運動によって律速されていることが示唆される。

### 1.5.6 NiAlの延性および高温強度の改善

1.5.3節で記述したようにNiAlの主すべり転位は $b=a\langle 001 \rangle$ 転位であることから、



多結晶NiAlは室温で良好な延性を示さない。このため、第三元素添加および結晶粒の微細化によって多結晶NiAlの延性を改善する試みが行われている。多結晶NiAlの延性を改善する方法として、Von Misesの条件を満たす $b=a\langle 111 \rangle$ 転位の活動を促進させることが考えられる。しかし、MnおよびCrの添加によって $a\langle 111 \rangle$ すべりが室温で促進されることが明らかにされたが、室温での引張り延性は改善されていない<sup>45)</sup>。 $\langle 111 \rangle$ すべり系の追加によってVon Misesの条件を満足するのにも関わらず、NiAlの延性が改善されないのは、 $b=a\langle 111 \rangle$ 転位の易動度が一般的な塑性流動を与えるのに十分ではなく、 $\langle 111 \rangle$ すべり系の臨界分解せん断応力が破壊応力より高いことに原因があると考えられている<sup>2)</sup>。一方、結晶粒径を約 $20\ \mu\text{m}$ 以下に微細化することによって室温での延性が僅かに改善される報告がある<sup>46)</sup>。しかし、高温では微細粒組織が粗大化することが予想される。このように、多結晶NiAlの延性を向上させる試みは成功しているとはいえない。

一方、単結晶NiAlの室温での引張り延性はFig. 1-20に示されるように、 $\langle 001 \rangle$ 方位ではゼロであるが、 $\langle 110 \rangle$ 方位では1~2%程度の引張り延性が得られ、 $\langle 111 \rangle$ 方位でも同様の結果が報告されている<sup>31)</sup>。 $\langle 110 \rangle$ 方位のNiAlの延性はFe、GaおよびMoを微量に添加することによって室温での引張り延性が著しく改善されることが報

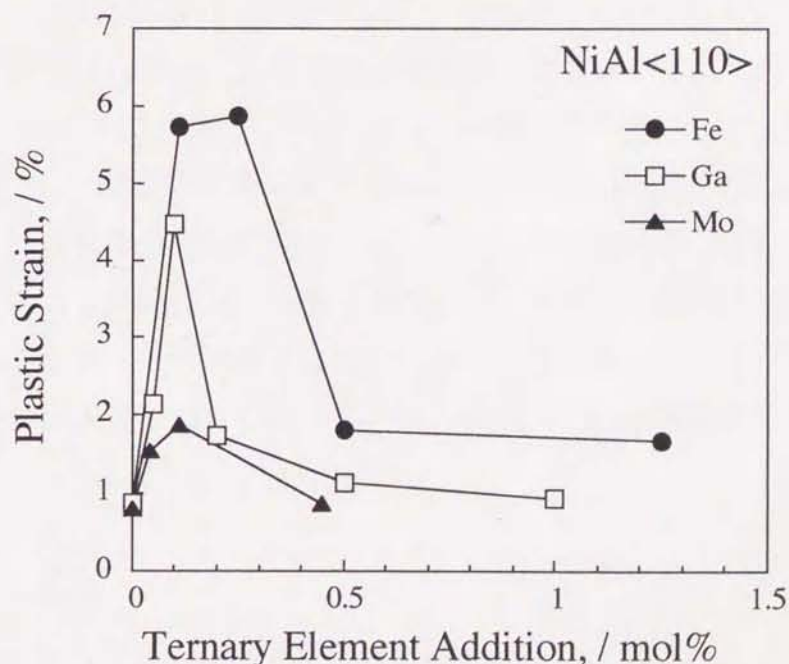


Figure 1-22: Tensile plastic strain in  $\langle 110 \rangle$ -oriented single crystals of NiAl with the indicated level of ternary additions.



告されている (Fig. 1-22)<sup>47)</sup>。NiAlにFeを0.25mol%添加することによって6%程度の引張り延性が得られ、この値は代表的なNi基超合金 (<001>方位に配向した単結晶) の室温での引張り延性に匹敵する<sup>21)</sup>。<001>方位に配向されたNiAl単結晶においても第三元素を微量に添加することによって延性の改善が確認されている<sup>2)</sup>。このことから、NiAlの実用化に際しては単結晶が用いられる可能性が高い。

第三元素添加による固溶強化、析出強化および分散強化による手法を用いてNiAlの高温強度を改善する試みが行われている。まずは固溶強化についてであるが、NiAlに対して固溶限が比較的大きい添加元素にはCo、Cu、Fe、Tiなどが報告されている<sup>36, 48-51)</sup>。これらの元素添加による固溶強化は低温では著しい効果を示すが、高温になるとその効果は低下する。比較的固溶強化の効果が優れているFeおよびTiでも<sup>52, 53)</sup>、1200Kの温度においてNiAlのクリープ速度を約1~1.5桁程度低下させる程度である。しかも、低ひずみ速度・低負荷応力側になるとほとんど改善の効果がみられない。一方、析出強化として寄与する添加元素のうち、周期表でVIaまたはVIIa族に含まれるRe、MoおよびCrは $\alpha$ 相としてNiAlに析出し、IVaまたはVa族に含まれるX=Ti、Hf、Ta、ZrおよびNbはHeusler ( $\beta'$ : Ni<sub>2</sub>AlX) 相またはLaves (NiAlX) 相をNiAlに析出することが報告されている<sup>36, 48-51)</sup>。また、分散強化にはAlN、HfC、TiB<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などがNiAlの強化剤として用いられている<sup>50, 51)</sup>。これら析出強化および分散強化によるNiAlの高温強度改善の効果は固溶強化に比べ優れており、特にHeusler相を析出したNiAl基単結晶合金のクリープ速度は1300Kの温度においてNiAlより約6桁も低い値を示し、代表的なNi基超合金に匹敵するクリープ強度を示す<sup>21)</sup>。また、強化の効果は低ひずみ速度・低負荷応力側でもほとんど低下しない。このように、NiAlの高温強度を改善するには固溶強化型より析出強化および分散強化型の元素を添加することが効果的であるが、欠点として析出物の高温での不安定性による高温強度の低下、および母相と析出物の界面の存在が原因となる延性・靱性の著しい低下が挙げられる。

## 1.6 本論文の目的

第1節で述べたように、高温下で使用される製品に、より高い温度で優れた物理的・機械的特性を有する材料を用いて製品の使用温度を上昇させることは、その製品の高性能・高効率化に大きく貢献する。現在、高温下で使用される製品にはNi基



超合金が主に使用されているが、製品の高性能・高効率化に伴いその使用温度は年々上昇し、Ni基超合金の使用限界温度（約1000℃）に到達している。このため、今後、製品にNi基超合金を用いる限り、使用温度の上昇は期待できない。このことから、Ni基超合金よりもより高い温度での使用が可能で、かつ優れた機械的特性を有する次世代の高温構造材料の開発が求められている。

本章第6節で紹介したように、次世代の高温構造材料として有望視されている材料の一つにNiAl金属間化合物がある。NiAlはNi基超合金に比べ融点が高く、密度が小さく、かつ熱伝導性および耐酸化性に優れていることから次世代の高温構造材料として有望視されているが、延性および高温強度がNi基超合金に比べ劣っている。今までの研究によって、単結晶NiAlに第三元素を微量添加することによって室温でも良好な引張り延性が得られることから、延性に関しては実用化への問題が解決されている。一方、高温強度に関しては単結晶化に加え、第三元素添加による固溶強化、析出強化および分散強化による改善が試みられており、特にHeusler相を析出させることによってNi基超合金に匹敵する高温強度が得られることが報告されている。しかし、このような析出強化および分散強化されたNiAl基合金は室温での延性・靱性が著しく低下し、実用化への大きな障害となっている。一方、固溶強化による改善は延性・靱性の低下が析出強化および分散強化に比べ少ないという優位性を持つが、強化の効果が析出強化・分散強化に比べ少なく高温で十分な強度が得られていない。NiAl基合金の実用化を目指す研究のアプローチとして、一つは析出強化・分散強化したNiAl基合金の室温での延性を改善すること、もう一つに優れた固溶強化の効果を示す添加元素を模索することの二つが考えられる。

著者らの今までの研究（本章第4節）によってIrはNiAlに対して固溶強化型の添加元素として働き、今までに報告されているNiAlの固溶強化による改善の効果を著しく上回る優れた高温強度の改善を示すことが明らかにされた。このことは、NiAlの延性を著しく低下させることなく優れた高温強度が得られる可能性を示唆し、今まで困難とされてきた優れた高温強度と室温での延性の両立の実現にとって大きな成果となることが期待される。また、Ir添加はNiAlに対して他の元素にはみられない優れた固溶強化の効果を示すことから、固溶強化による高温での強化機構に関する新たな知見が得られるという意味で学術的にも非常に興味深い。このことから、Ir添加によるNiAlの高温強度改善の効果を詳細に調べ、その強化機構を明らかにする



ことは非常に意義のあることである。そして、Ir添加による強化機構についての知見をもとにさらなるNiAlの高温強度の改善に挑戦し、より優れた高温強度を有するNiAl基合金の開発をすることで、工業経済の発展に寄与すべきであるとする。

そこで本研究では、まず始めに、第2章においてIr添加によるNiAlの高温強度改善の効果および延性能に及ぼす影響を単結晶試料を用いて詳細に調べる。つまり、NiAlの強度および延性能は結晶方位によって著しく異なることから、Ir添加した場合の強度および延性能の方位依存性を明確にしなければならない。また、ジェットエンジンのタービンブレードなどは単結晶状態で製品化されるので、Ir添加したNiAl単結晶の高温強度特性を評価する必要がある。第3章では、1273K付近の温度におけるNiAlの高温変形機構に関する知見を得るため、多結晶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を見積もる。つまり、Ir添加によるNiAlの強化機構を明らかにするには、まず、NiAlの高温変形機構を明らかにする必要がある。そこで、変形応力に占める内部応力と有効応力を見積もり、転位の運動を律速する抵抗がどちらの応力成分に支配的に働くのかを明らかにする。また、第3章ではNiAlの応力緩和挙動の解析方法として菊池の方法およびLiの方法を用いるが、今まで両解析方法を金属間化合物の応力緩和挙動に適用した例はない。このことから、NiAlの応力緩和挙動の解析に両方法を適用することの妥当性についても考察する。第4章では、第3章での結果をふまえ、Ir添加したNiAl合金の内部応力および有効応力を見積もりNiAlの両応力と比較することによってIr添加によるNiAlの高温での強化機構を明らかにする。第5章では、第4章で得られた知見をもとに、さらにNiAlの高温強度を改善するためIrおよびTiを複合添加したNiAl合金の高温強度特性を調べる。また、Ir添加およびTi添加によるNiAlの強化機構を比較する。第6章では、本研究で得られた結果を総括する。

## 1.7 参考文献

- 1) M. Gell, D. N. Duhal, D. K. Gupta and K. D. Sheffler: *J. Metals*, **39(11)**, (1987).
- 2) R. Darolia: *J. Metals*, **43** (1991), 44-49.
- 3) D. L. Anton, D. M. Shah, D. N. Duhal and A. F. Giamei: *J. Metals*, **39** (1989), 12-17.
- 4) *Intermetallic Compounds*, ed. J. H. Westbrook (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1967).



- 5) *Ordered Alloys-Structural Application and Physical Metallurgy*, ed. B. H. Kear, proceedings of the Third Bolton Landing Conference, Sep. 1969.
- 6) R. Flukiger: *Superconductor Material Science Metallurgy, Fabrication and Applications*, ed. S. Foner and Brian B. Schwartz (Plenum Press, 1981), 511-604.
- 7) J. Booker, R. M. Paine and A. J. Stonehouse: "Investigation of Intermetallic Compounds for Very High Temperature Applications," WADD TR 60-889 (1961).
- 8) H. A. Lipsitt: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, ed. C. C. Koch et al., Pittsburgh, PA: MRS (1985), 351-364.
- 9) C. M. Adam et al.: *Development of Iron Aluminide*, AFWAL/MLLM contract F33615-84-C-5110, Pratt & Whitney.
- 10) C. C. Law and M. J. Blackburn: *Rapidly Solidified Lightweight Durable Disk Material*, AFWAL/MLLM contract F33615-84-C-5067, Pratt & Whitney.
- 11) I. Baker and P. R. Munroe: *J. Metals*, **40(2)** (1988), 28-31.
- 12) K. Aoki and O. Izumi: *J. Japan Inst. Met.*, **43** (1979), 1190.
- 13) ニューマテリアル研究会：新素材・新材料のすべて、日刊工業新聞社、p62.
- 14) K. M. Axler, E. M. Foltyn, D. E. Peterson and W. B. Hutchinson: *J. Less-Common Met.*, **156** (1989), 213-219.
- 15) T. C. Chou: *J. Mater. Res.*, **5** (1990), 378-384.
- 16) K. N. Lee and W. L. Worrell: *Oxid. Met.*, **32** (1989), 357-369.
- 17) IrAlにNiを添加することによって $Al_2O_3$ の形成が促進されるという報告がある。
- 18) T. C. Chou: *J. Mater. Res.*, **5** (1990), 378-384.
- 17) T. Ono, A. Chiba, X. G. Li and S. Takahashi: *Mater. Trans. JIM*, **38** (1997), 171-174.
- 18) A. Chiba, T. Ono, X. G. Li and S. Takahashi: *Intermetallics*, **6** (1998), 35-42.
- 19) A. G. Fox and M. A. Tabbernor: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 669.
- 20) N. Rovic and Warlimont: *Physica Status Solidi (a)*, **44** (1977), 609.
- 21) R. Darolia, W. S. Walston, M. V. Nathal: *Superalloys 1996*, Proc. Int. Symp., 8th, Edited by Kissinger, R. D. Minerals, Metals & Materials Society, (1996), 561-570.
- 22) D. B. Miracle: *Acta Metall. Mater.*, **41** (1993), 649-684.
- 23) J. T. Kim and R. Gibara: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, ed. by L. Johnson, J. O. Stiegler and D. P. Pope, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **213** (1991), 261-266.



- 24) A. Ball and R. E. Smallman: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1349-1355.
- 25) R. J. Wasilewski, S. R. Butler and J. E. Hanlon: *Trans. Metal. Soc. AIME*, **239** (1967), 1357-1364.
- 26) R. R. Vandervoort, A. K. Mukherjee and J. E. Dorn: *Trans. Am. Soc. Metals*, **59** (1966), 930-944.
- 27) R. T. Pascoe and C. W. Newey: *Metal Sci. J.*, **2** (1968), 138-143.
- 38) S. Dymek, M. Dollar, S. J. Hwang and P. Nash: *Mater. Sci. Eng.*, **A152** (1992), 160-165.
- 29) R. D. Field, D. F. Lahrman and R. Darolia: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 2951-2959.
- 30) M. J. Mills, R. Srinivasan and M. F. Savage: *Interstitial Substitutional Solute Eff. Intermet.*, Proc. Int. Symp. 2nd, Edited by I. Baker, R. D. Noebe and E. P. George, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa., (1998), 99-113.
- 31) D. F. Lahrman, R. D. Field and R. Darolia: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, ed. by L. Johnson, J. O. Stiegler and D. P. Pope, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **213** (1991), 603-607.
- 32) H. L. Fraser, R. E. Smallman and M. H. Loretto: *Phil. Mag.*, **28** (1973), 651-665.
- 33) W. J. Yang and R. A. Dodd: *Metal Sci. J.*, **41** (1973), 41-47.
- 34) J. D. Whittenberger: *J. Mater. Sci.*, **22**, (1987), 394-402.
- 35) K. R. Forbes, U. Glatzel, R. Darolia and W. D. Nix: *Metall. Mater. Trans. A*, **27A** (1996), 1229-1240.
- 36) K. Vedula, V. Pathare, I. Aslanidis and R. H. Titran: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **39** (1985), 411-421.
- 37) M. V. Nathal: *Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, edited by C. T. Liu, R. W. Cahn and G. Sauthoff, (1992), 541-563.
- 38) M. Rudy and G. Sauthoff: *Mater. Sci. Eng.*, **81** (1986), 525-530.
- 39) J. Bevk, R. A. Dodd and P. R. Strutt: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 159-166.
- 40) K. R. Forbs: Ph. D. Dissertation, Stanford University, Stanford, CA, 1994.
- 41) X. Shi, T. M. Pollock, S. Mahajan and V. S. Arunachalam: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VII*, ed. by C. C. Koch, C.T. Liu, N. S. Stoloff and A. Wanner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, Massachusetts, **460** (1997), 493-498.
- 42) A. Ball and R. E. Smallman: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1517-1526.



- 43) R. D. Field, D. F. Lahrman and R. Darolia: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, ed. by L. Johnson, J. O. Stiegler and D. P. Pope, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **213** (1991), 255-260.
- 44) R. D. Field, D. F. Lahrman and R. Darolia: Acta Metall. Mater., **39** (1991), 2951-2959.
- 45) R. D. Field, D. F. Lahrman and R. Darolia: Acta Metall. Mater., **39** (1991), 2961-2969.
- 46) P. Nagpal and I. Baker: Scripta Metall. Mater., **24** (1990), 2381.
- 47) R. Darolia, D. F. Lahrman and R. D. Field: Scripta Metall. Mater., **26** (1992), 1007-1012.
- 48) I. Jung, M. Rudy and G. Santhoff: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **81** (1987), 263-274.
- 49) 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.
- 50) 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.
- 51) G. Sauthoff: *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), 51-63.
- 52) M. Rudy and G. Sauthoff: Mat. Sci. Eng., **81** (1986), 525-530.
- 53) P. H. Kitabjian, A. Garg, R. D. Noebe and W. D. Nix: Metall. Mater. Trans. A, **30A** (1999), 587-600.