

第2章 NiAl単結晶の高温強度に及ぼすIr添加の影響

2.1 緒言

NiAl金属間化合物は高い融点、低い密度、高い熱伝導度および優れた耐酸化性を有することから高温構造材料として有望視されている¹⁾。しかし、二元系NiAlのままでは低温で脆く、高温強度が低いことから第三元素添加によって延性および高温強度の改善を行う必要がある。NiAlの高温強度の改善においては、Ti、Hf、Zrのような遷移金属をNiAlに添加しNi₂AlX (β') ホイスラー相 (X=Ti、Hf、Zr) を析出させることが効果的とされ、Ni基超合金に匹敵するクリープ強度が得られる^{2, 3)}。しかし、このような析出強化型のNiAl基合金では常温での引張り延性・靱性が著しく低下することが問題である。そのため、延性・靱性を低下させることなく高温強度を改善するためにはNiAl (β) 相そのものの高温強度の改善が不可欠である。著者らは多結晶(Ir_{1-x}Ni_x)Al合金 (x=0~1) の機械的特性を調べることによって、Ir元素がNiAlにとって極めて効果的な固溶強化元素であることを明らかにした⁴⁾。この意味からもIr添加によるNiAlの高温強度の改善は実用化にとって重要であると考えられる。

しかし、NiAlの強度は結晶方位依存性が強く、Fig. 2-1に示されるようにhard方位と呼ばれる $\langle 001 \rangle$ 方位の強度はそれ以外の方位 (soft方位) の強度より高い値を示す^{5, 6)}。ここで、Fig. 2-1は0.2%流動応力の温度依存性を示した図で、hard方位およびsoft方位を図中の標準ステレオ三角形に示してある。このことから、Ir添加によって多結晶NiAlの強度が上昇するのは、結晶塑性学的に改善されるためではなく、凝固組織が変化するためとも考えられる。つまり、多結晶NiAlの個々の結晶粒の方位がFig. 2-2(a)の標準ステレオ三角形内の点で示されるようにランダムであったのが、Ir添加によってFig. 2-2(b)に示されるように $\langle 001 \rangle$ 優先方位をとり、たまたま $\langle 001 \rangle$ 優先方位の強度を測定したため、強度が上昇したとも考えられる。このことから、任意の結晶方位で強度を測定できる単結晶試料を用いて、Ir添加によるNiAlの強度改善の効果を評価する必要がある。

そこで、著者らはsoft方位の一つである $[\bar{2}23]$ 方位を有するIr添加したNiAl (以後soft-(Ni,Ir)Alと表記する) の圧縮強度および高温クリープ強度を、同じく $[\bar{2}23]$ 方位、また比較のためhard方位である $[001]$ 方位を有する二元系NiAl単結晶 (以後soft-NiAlおよびhard-NiAlとそれぞれ表記する) の強度と比較することによって、Ir添

加によるNiAlの高温強度改善の効果を明らかにする。また、クリープ変形挙動および転位観察から両合金の高温変形機構およびIr添加によるNiAlの強化機構についての知見を得る。ここで、二元系NiAl単結晶の場合、主すべり系である $\{110\}\langle 001\rangle$ すべりのシュミット因子を最大(0.499)とする方位が $[223]$ 方位であり、かつ $(\bar{1}10)[001]$ という一つのすべりのみによって変形が行われることが報告されている⁷⁾。このことから、soft方位に $[223]$ 方位を選ぶことによって、NiAlの高温変形挙動において多重すべりの影響が無視でき、かつIr添加がNiAlのすべり系に及ぼす影響につ

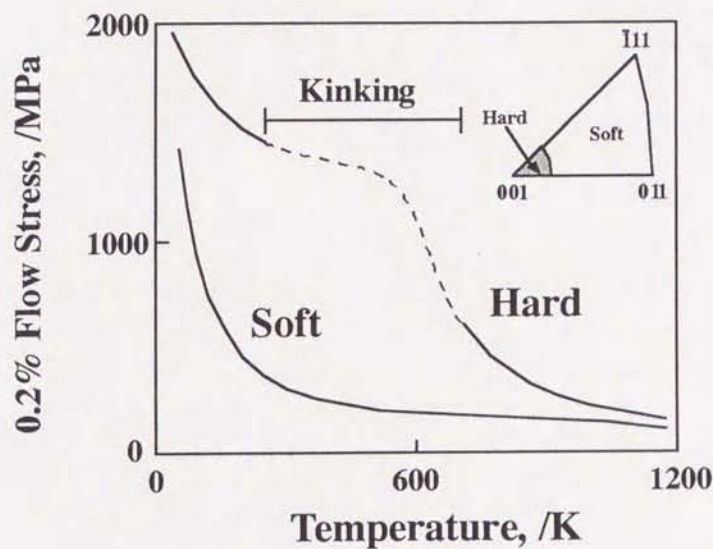


Figure 2-1: Schematic diagrams of 0.2% flow stresses of soft-NiAl single crystal and hard-NiAl single crystal as a function of temperature.

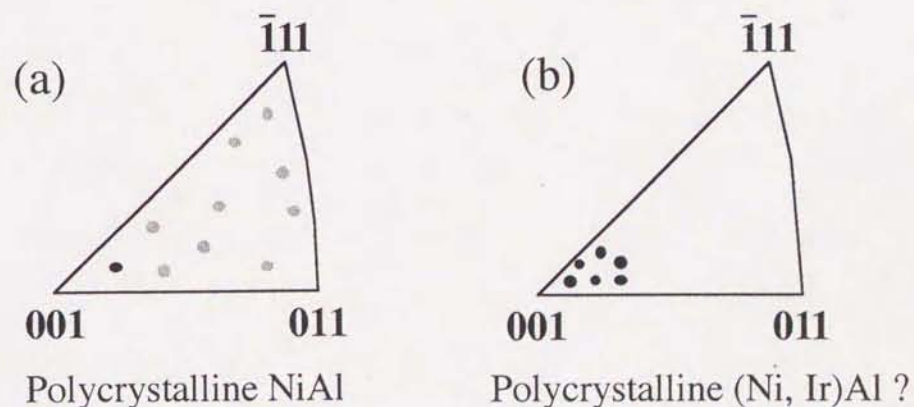
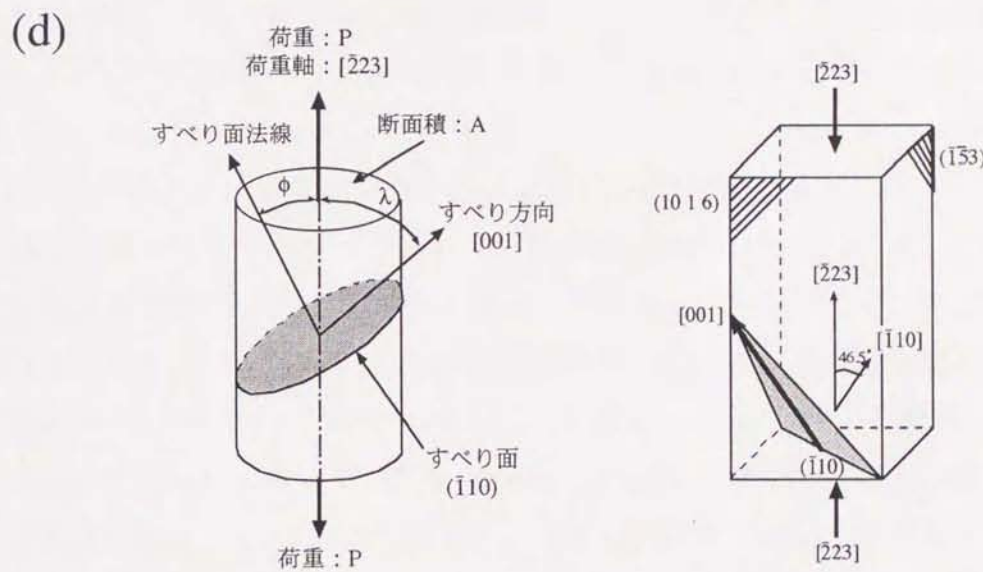
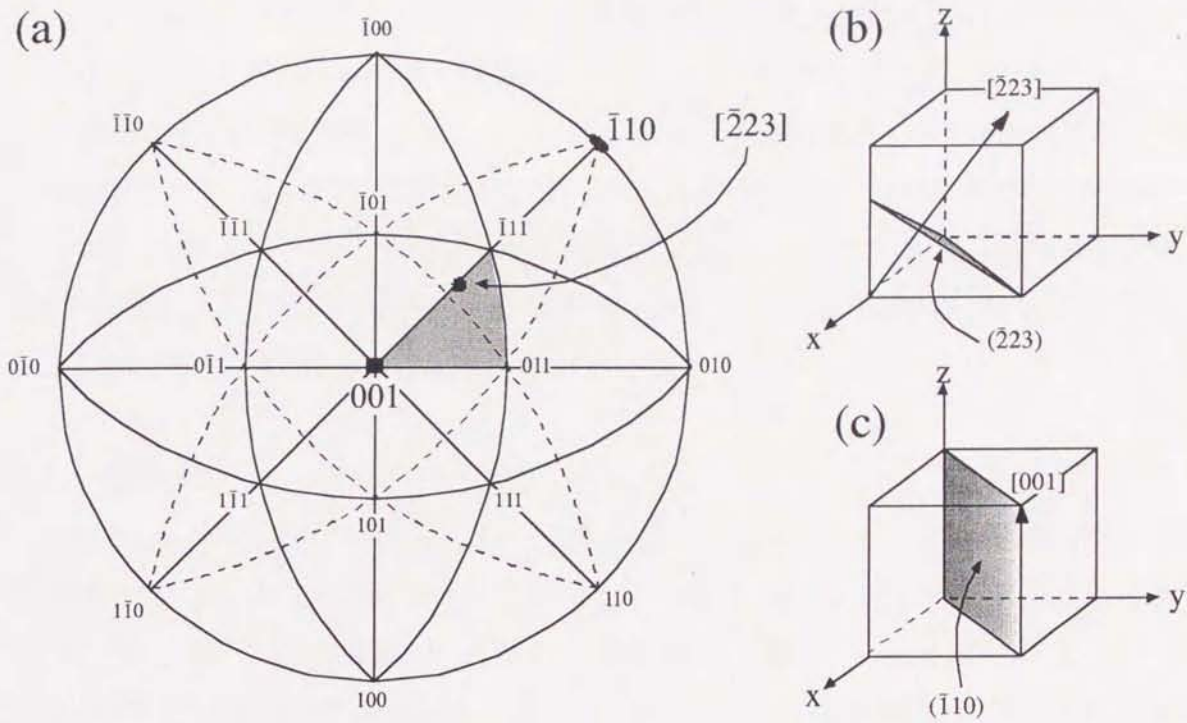


Figure 2-2: Orientations of crystals of (a) polycrystalline NiAl and (b) polycrystalline (Ni, Ir)Al ?.



$$\tau = (P/A) \cos\phi \cos\lambda$$

τ : 分解せん断応力
 $\cos\phi \cos\lambda$: シュミット因子

荷重軸	活動すべり系	シュミット因子
[223]	(110)[001]	0.499

Figure 2-3: (a) (001) standard projection of cubic lattice, (b) (223) plane and [223] direction, (c) [001] slip vector on (110) plane and (d) [223] loading axis and the calculated Schmid factor on the (110)[001] easy slip system.

いて考察し易いと考えられることから、本研究ではsoft方位に $[\bar{2}23]$ 方位を選択した。Fig. 2-3(a)は立方晶の(001)標準投影図で、グレーで塗りつぶされている標準ステレオ三角形内に $[\bar{2}23]$ 方位を示している。Fig. 2-3(b)は $(\bar{2}23)$ 面および $[\bar{2}23]$ 方向、Fig. 2-3(c)は $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系の $(\bar{1}10)$ すべり面および $[001]$ 方向を立方体単位胞を用いてそれぞれ示している。また、Fig. 2-3(d)は $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系に対する荷重P(荷重軸方位： $[\bar{2}23]$)の分解せん断応力 τ とシュミット因子 $\cos\phi\cos\lambda$ の関係を示している。右図は実際の角柱試料片における様子である。

2.2 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、公称化学組成Ni-50mol%AlおよびNi-50mol%Al-5mol%Irを有する丸棒インゴットをアルゴン雰囲気中の誘導溶解にて作製した。丸棒インゴットのサイズは直径が9mm、長さが150~200mmである。丸棒インゴットはアルゴン雰囲気中で浮遊帯域熔融(Flowing zone melting)法(加熱方式はNiAlは光学式、(Ni,Ir)Alは誘導式)を用いて単結晶に成長させた。結晶成長速度はNiAlが10mm/h、(Ni,Ir)Alが2mm/hである。その後、シリコニット炉を用いて1573K \times 172.8ksの均一化熱処理を施した。X線背面反射ラウエ法によりNiAlは $[\bar{2}23]$ および $[001]$ 結晶方位軸、(Ni,Ir)Alは $[\bar{2}23]$ 結晶方位軸を同定し、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た。試料形状を整えるためエメリー紙で800番まで表面研磨し試験片とした。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、圧縮試験を 10^{-3}Pa の真空中にて初期ひずみ速度 $1.7\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 、試験温度R.T.~1473K、また定荷重圧縮クリープ試験を 10^{-3}Pa の真空中、1273Kの温度で行った。両試験とも各試験温度に昇温後1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。高温変形機構およびIr添加による強化機構を調べるため、試験後の転位組織を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した。試験後の試料をワイヤーカット放電加工機を用いて $(\bar{1}10)$ 面に平行に厚さ約0.7mmに切出し、機械研磨により直径~3mm、厚さ約100 μm の薄膜とした。続いて、10vol%過塩素酸メタノール溶液を用いて、温度233~243K、電圧30Vの条件のジェット研磨にてTEM観察用の薄膜試料を作製した。加速電圧200kVの日立H-800透過型電子顕微鏡を用いて転位観察を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 圧縮試験

Fig. 2-4(a)、(b)および(c)はsoft-NiAl、soft-(Ni,Ir)Alおよびhard-NiAlをひずみ速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で種々の温度ごとに変形した時の真応力-真塑性ひずみ曲線である。Fig. 2-4(a)のsoft-NiAlは室温でも良好な圧縮延性が得られ、室温~873Kの温度では降伏後高い加工硬化を示し、加工硬化率はひずみの増加と共に徐々に低下するが、4~6%以上変形しても加工硬化状態が続く。しかし、1073K以上の温度になると降伏後、直ぐに定常変形に至る。一方、Fig. 2-4(b)のsoft-(Ni,Ir)Alも室温で良好な圧縮延性を示す。このことから、Ir添加によってsoft-NiAlの延性が著しく低下しないことが分かる。soft-(Ni,Ir)Alは室温~1073Kの温度では4~6%以上変形しても加工硬化を示し、1173K以上の温度で降伏後、直ぐに定常変形に至る。soft-(Ni,Ir)Alで定常変形が観察される温度はNiAlより約100K高い。定常変形とは変形によって増殖した転位の密度増加による加工硬化と転位の上昇運動または対消滅による回復過程が釣り合った状態である。このことから、Ir添加によって定常変形に至る温度域が上昇するのは、Ir添加によってNiAlの回復過程が抑制されるためと考えられ、自己拡散係数の低下を示唆している。また、Fig. 2-4(c)のhard-NiAlはsoft-NiAlと同じく1073K以上の温度で定常変形を示す。673K(No. 2)にみられる降伏後の軟化については後述する。

hard方位でNiAl単結晶を圧縮変形した場合、200K~700Kの温度範囲で試料表面に変形帯が観察され、一般にキンクと呼ばれている⁸⁻¹⁰⁾。変形帯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あり、応力-ひずみ曲線にガタガタと不規則な応力の変化が見られるのが特徴である。hard-NiAlの場合、変形初期は $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系の分解せん断応力がゼロのため主すべり系の活動が著しく抑制されるが、変形による僅かな結晶回転によって主すべり系が活動し、急激に変形が行われるため変形帯が生じると考えられている¹⁰⁾。本研究でも473Kと673Kの温度で変形したhard-NiAlの試料表面に従来の報告と一致する変形帯が観察された。その様子をFig. 2-5(a)に写真およびイラストで示す。しかし、試験後の試料表面に変形帯が観察されても、応力-ひずみ曲線に不規則な応力の変化が見られない場合が確認された。その例がFig. 2-4(c)の673Kの温度でのNo. 1とNo. 2である。No. 1は降伏後加工硬化が続き、No. 2は降伏後に軟化が起こりその後加工硬化が続いている。このよ

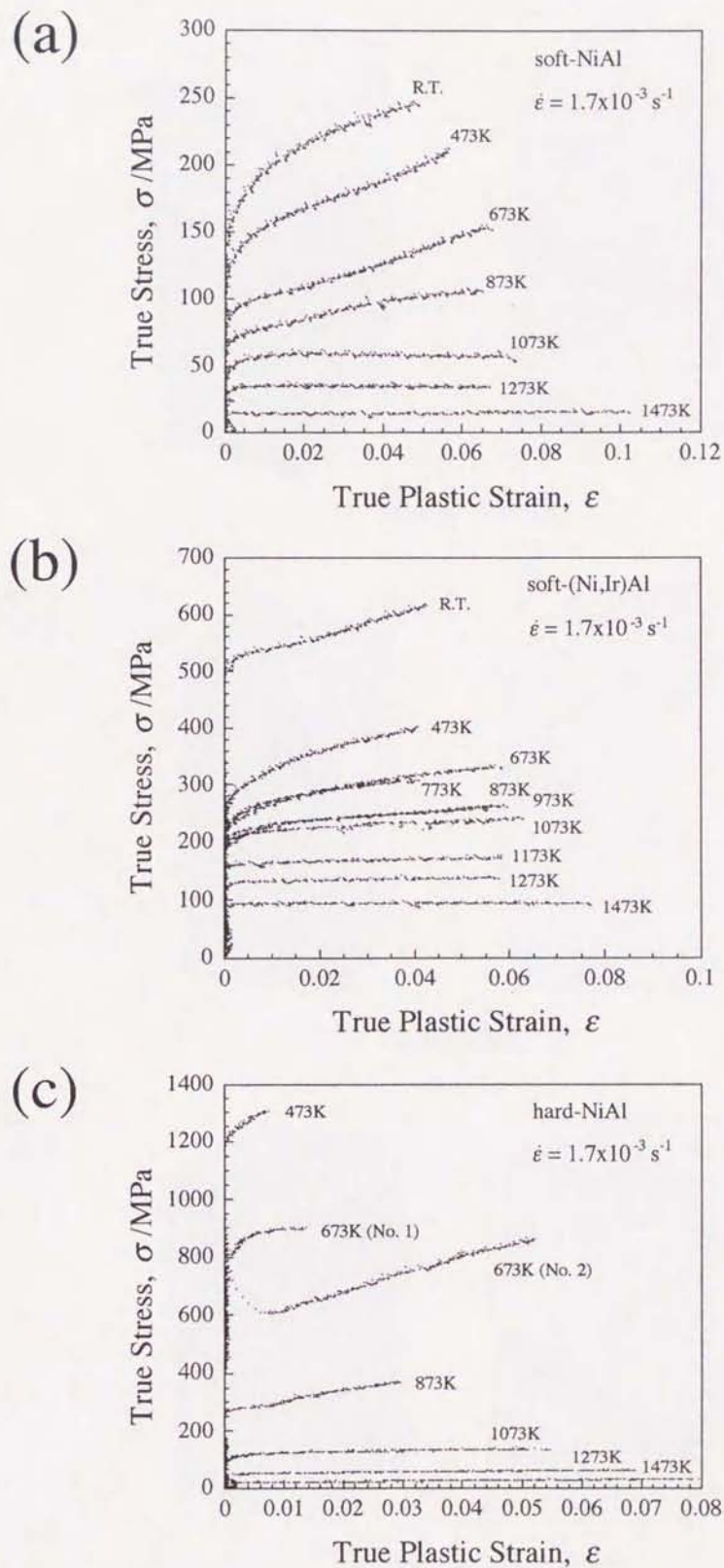


Figure 2-4: Compressive true stress-true plastic strain curves of (a) soft-NiAl single crystal, (b) soft-(Ni,Ir)Al single crystal and (c) hard-NiAl single crystal at strain rate $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at temperature up to 1473K.

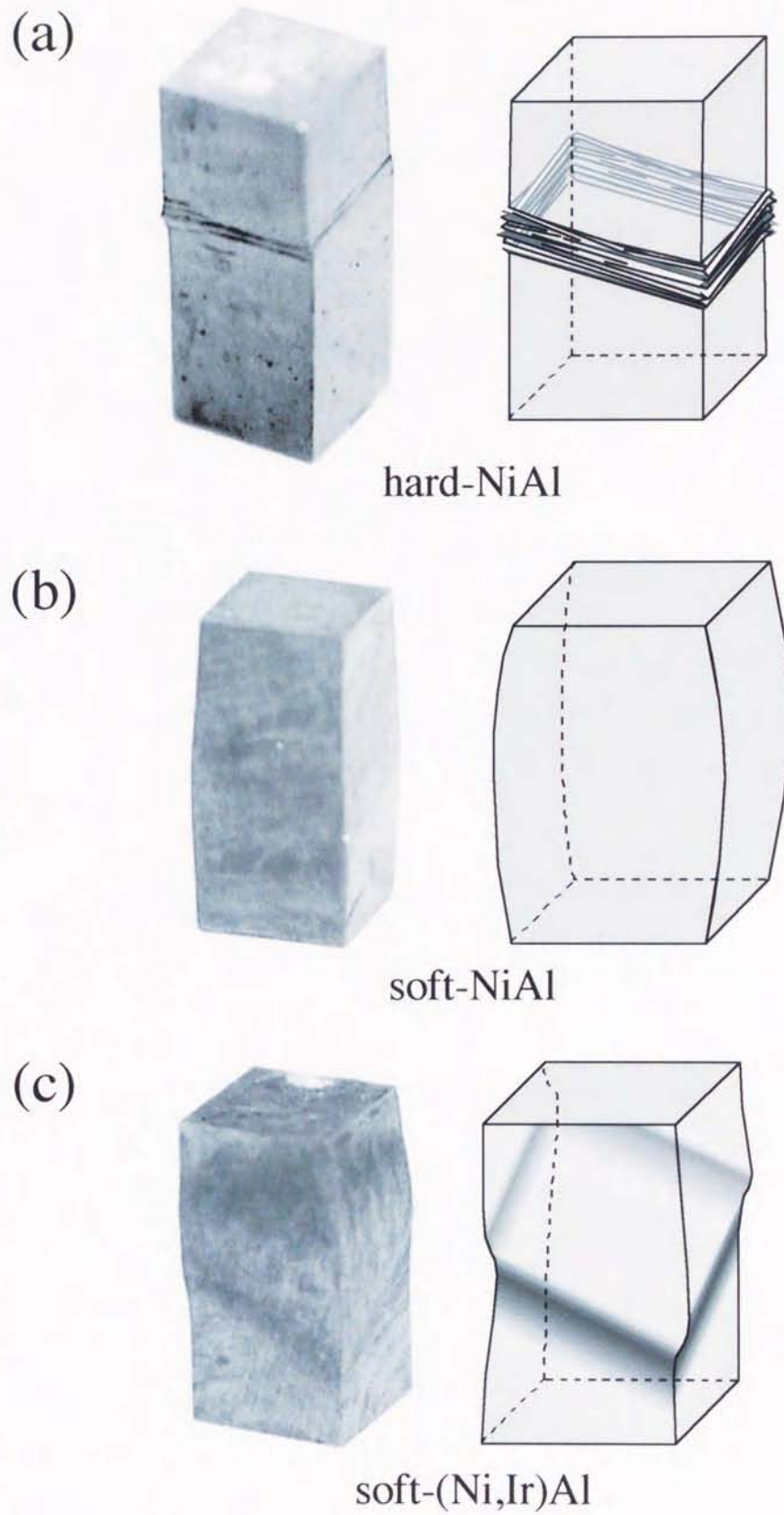


Figure 2-5: Optical photographs and schematic diagrams of (a) hard-NiAl, (b) soft-NiAl and (c) soft-(Ni,Ir)Al after localized deformation during compression.

うに、応力-ひずみ曲線に再現性がみられないのは、変形帯の形成が塑性不安定性に起因しているためと考えられる。参考までにFig. 2-5(b)に典型的なsoft-NiAlの変形後の試料の様子を示す。樽状に均一変形していることが分かる。

一方、soft-(Ni,Ir)Alでも673~1273Kの温度で変形した試験後の試料表面に局部的に変形した部分が観察された。その様子をFig. 2-5(c)に写真およびイラストで示す。soft-(Ni,Ir)Alの局部変形の形状は滑らかな曲線を描いており、hard-NiAlの変形帯とは異なり、応力-ひずみ曲線に不規則な応力の変化はみられない。変形帯の形成は転位のすべり運動による変形、およびそれに伴う結晶回転が困難であることを意味する。結晶学的にはsoft-(Ni,Ir)Alの $[223]$ 方位は $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系が活動しうる方位である。にもかかわらず、変形帯が観察されることから、Ir添加によってNiAlの $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系の活動が著しく抑制されていることが示唆される。

Fig. 2-6はsoft-NiAl、soft-(Ni,Ir)Alおよびhard-NiAlの0.2%流動応力の温度依存性を示している。soft-NiAlは室温でも170MPa程度の低い強度を示し、温度の上昇によって緩やかに低下していく。一方、soft-(Ni,Ir)Alの強度はsoft-NiAlと似た温度依存性を示すが、全温度範囲においてsoft-NiAlより約3~4倍高い強度を示す。

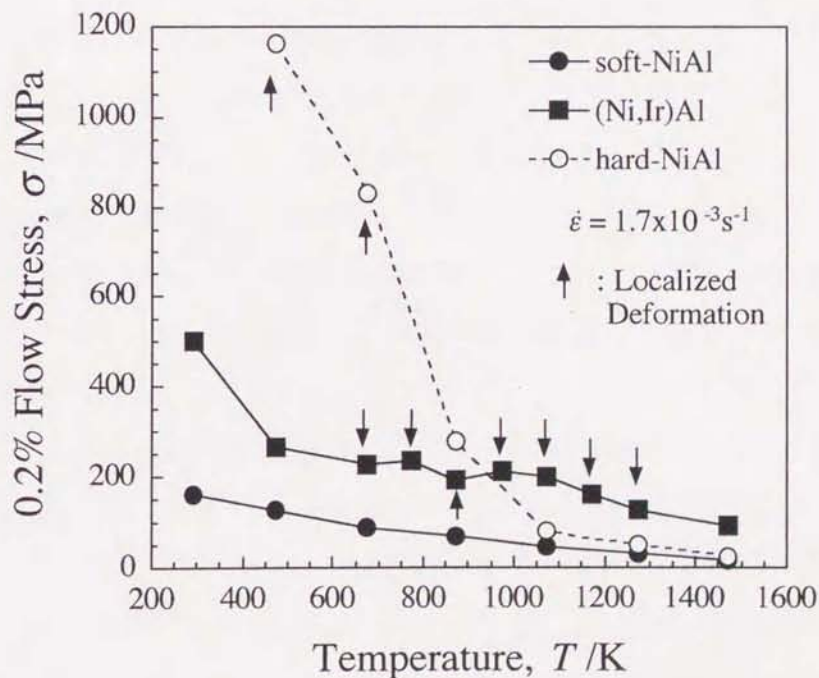


Figure 2-6: The 0.2% flow stresses of soft-NiAl single crystal, soft-(Ni,Ir)Al single crystal and hard-NiAl single crystal as a function of temperature.

また、hard-NiAlは室温から900K付近の温度まではsoft-(Ni,Ir)Alより高い強度を示すが、温度の上昇による低下がsoft-(Ni,Ir)Alより著しいことから、1000K以上の温度になるとsoft-(Ni,Ir)Alの強度を下回ることが分かる。そして、1273Kの温度以上になるとsoft-NiAlとほぼ同じ強度になる。Fig. 2-6の結果から、Ir添加によってNiAlの0.2%流動応力は凝固組織に関係ない結晶塑性学的な意味（例えば溶質元素Irによる転位の固着力または引きずり抵抗の増大、剛性率の上昇および拡散係数の低下など）において本質的に改善されることが明らかにされた。

2.3.2 クリープ試験

Fig. 2-7(a)はsoft-NiAlを1273Kの温度で10~30MPaの負荷応力で変形した時のクリープ曲線である。縦軸がクリープ速度、横軸がクリープひずみである。負荷応力が20MPaおよび30MPaでは変形初期に遷移クリープがほとんど見られず、クリープ速度はクリープ試験中にほとんど変化しない。変形初期の遷移クリープの欠落はクリープ変形中のひずみの増加による加工硬化が存在しないためと考えられ、このことから、高負荷応力のクリープ変形ではクリープ変形中に転位組織がほとんど変化しないことが示唆される。これとは対照的に、10MPaおよび14MPaの低負荷応力でのクリープ速度はひずみの増加と共に減少し、10%程度変形しても定常状態に至らない。このことから、低負荷応力のクリープ変形では転位のサブストラクチャーがクリープ変形中に発達していると考えられる。ここで、soft方位に配向されたNiAl単結晶の主すべり系は $\{110\}\langle 001\rangle$ であり^{9, 11)}、3つの $b=\langle 001\rangle$ 転位はお互いに90°の関係にある。従って、 $b=\langle 001\rangle$ 転位のうちの1つ（例えば $b=[001]$ 転位）は他の $b=\langle 001\rangle$ 転位（つまり $b=[010]$ および $b=[100]$ 転位）によって形成されない。そのため、 $b=\langle 001\rangle$ 転位同士の反応はエネルギー的に望ましくない¹²⁾。このように、 $b=\langle 001\rangle$ 転位はお互いに強い相互作用を持たないため、 $b=\langle 001\rangle$ 転位はNiAl中を自由にすべることが予想され、転位反応による発達したサブストラクチャーは形成されないと考えられる^{13, 14)}。このことから、低負荷応力で形成されるサブストラクチャーは $b=\langle 001\rangle$ 転位同士の転位反応によるものではなく、主に転位の上昇運動（回復過程）によって形成されると考えられる。また、10MPaの負荷応力では変形初期にひずみの増加と共にクリープ速度が増加する逆遷移クリープが観察されることから、NiAlの転位の運動は本質的に粘性的であることが示唆される。

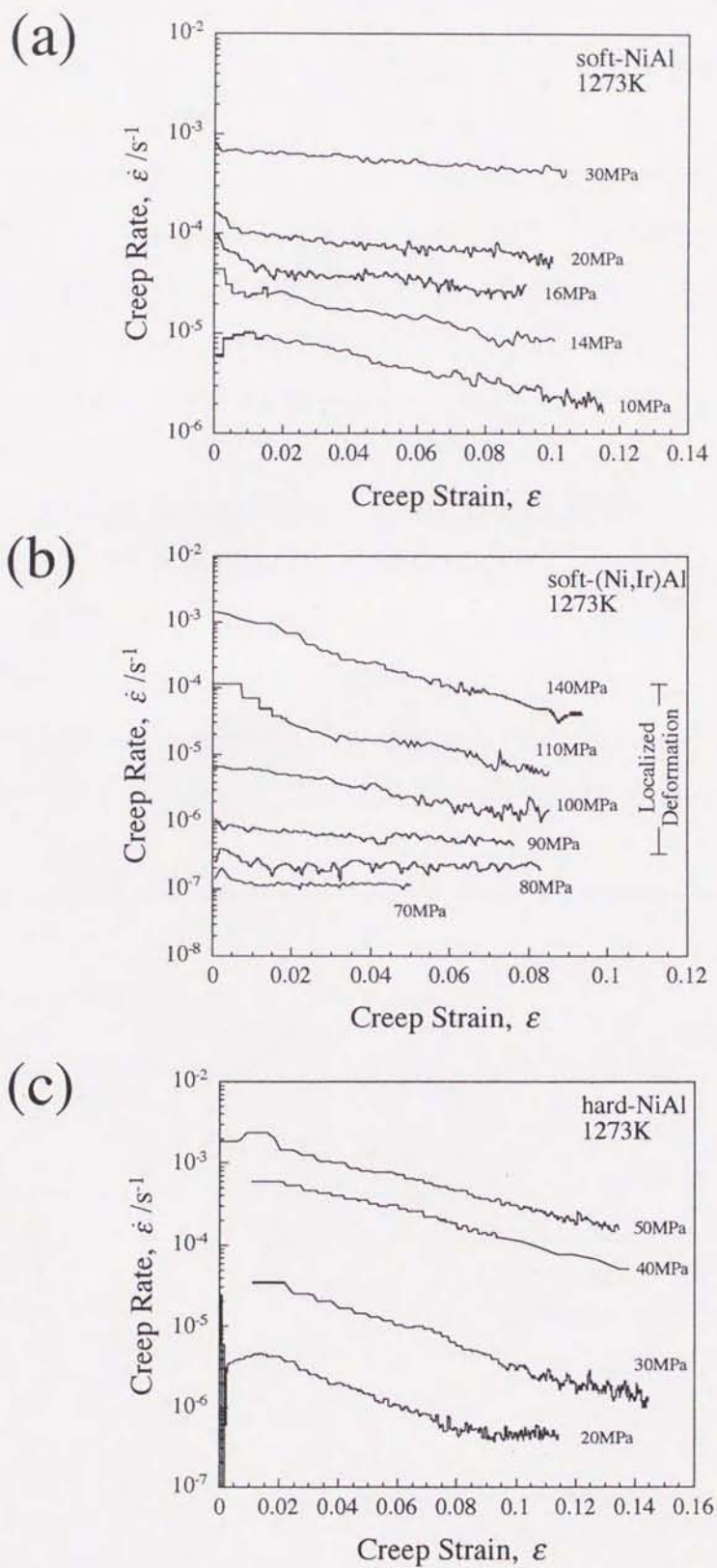


Figure 2-7: Logarithmic creep strain rate vs creep strain of (a) soft-NiAl single crystal, (b) soft-(Ni,Ir)Al single crystal and (c) hard-NiAl single crystal at 1273K.

Fig. 2-7(b)はsoft-(Ni,Ir)Alを1273Kの温度で70~140MPaの負荷応力で変形した時のクリープ曲線である。70MPaと80MPaの低負荷応力ではsoft-NiAlと同じく小さな逆遷移クリープが観察される。しかしsoft-NiAlとは異なり、クリープ速度は変形初期からほとんど変化しない。一方、高負荷応力では低負荷応力で見られた変形初期の逆遷移クリープは消滅し、クリープ速度はひずみの増加によって低下し、8%以上変形しても定常状態に至らない。このような高負荷応力におけるクリープ変形挙動から、soft-(Ni,Ir)Alもクリープ変形中に転位のサブストラクチャーが形成されることが示唆される。また、100MPa以上でのクリープ変形において、Fig. 2-5(b)と同様な不均一変形によるバンドが観察された。

Fig. 2-7(c)はhard-NiAlを1273Kの温度で20~50MPaの負荷応力で変形した時のクリープ曲線である。全負荷応力でひずみの増加によってクリープ速度が低下するクリープ変形挙動を示し、20MPaの負荷応力を除いて定常状態に至らない。また、20MPaの負荷応力では変形初期に逆遷移クリープが見られる。

Fig. 2-8は1273Kでのsoft-NiAl、soft-(Ni,Ir)Alおよびhard-NiAl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。定常クリー

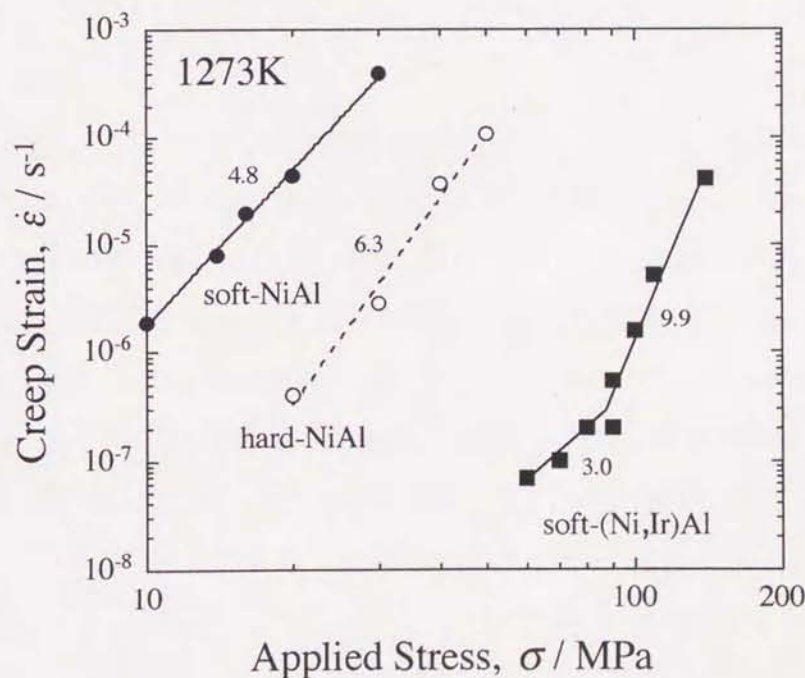


Figure 2-8: Logarithmic creep strain rate vs logarithmic applied stress of soft-NiAl single crystal, hard-NiAl single crystal and soft-(Ni,Ir)Al single crystal at 1273K.

プ速度 $\dot{\epsilon}_c$ はDornの式で表される。

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{ADbG^{1-n}\sigma_a^n}{kT} \quad (2-1)$$

A は定数、 D は拡散係数、 G は剛性率、 σ_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 値である。50MPaの負荷応力でそれぞれのクリープ速度を比較すると、soft-(Ni,Ir)Alはsoft-NiAlより5桁程度低いことが予想され、hard-NiAlと比較しても約3桁低い値を示す。僅か5mol%の第三元素添加によってこれほどまでにNiAlのクリープ強度が改善された例はない。このことから、NiAlのクリープ強度改善においてIr添加の効果は非常に優れていることが分かる。直線の傾きに対応する応力指数 n 値はsoft-NiAlで4.8、hard-NiAlで6.3と負荷応力によって変化しない。しかし、soft-(Ni,Ir)Alは90MPa以下の負荷応力で3.0、90MPa以上の負荷応力で9.9と負荷応力によって n 値が変化する。soft-(Ni,Ir)Alの n 値が9.9という値を示す応力域は、Fig. 2-7(b)で示されるように不均一変形を示す応力域と対応する。このことから、soft-(Ni,Ir)Alの n 値の変化は低応力側での均一変形によるクリープ挙動から高応力側での不均一変形によるクリープ挙動の遷移に対応していると思われる。

2.3.3 TEM観察

Fig. 2-9(a)および(b)はsoft-NiAlをひずみ速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 、温度473Kで圧縮変形した時の(a) $g=002/3g$ 、(b) $g=\bar{1}\bar{1}0/3g$ の明視野像である。ビーム方向は $[1\bar{1}0]$ 方向に平行なので、TEM観察用薄膜試料の表面は $(\bar{1}10)$ 主すべり面に平行である。両図とも長い転位が観察されることから、これらの転位は $(\bar{1}10)$ 主すべり面上をすべっていると考えられる。また、傾斜実験により転位のバーガースベクトルはFig. 2-9(a)は $b=[001]$ 、Fig. 2-9(b)は $b=[100]$ または $[010]$ であることが予想される。このことから、473Kの温度で変形したsoft-NiAlは $(\bar{1}10)$ 面上をすべる $b=\langle 001 \rangle$ 系の転位によって変形が行われていると考えられる。

Fig. 2-10(a)および(b)はsoft-(Ni,Ir)Alをひずみ速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 、温度473Kで圧縮変形した時の(a) $g=002/3g$ 、(b) $g=\bar{2}\bar{2}0/3g$ のウイークビーム像である。ビーム方向は $[1\bar{1}0]$ 方向に平行なので、薄膜試料の表面は $(\bar{1}10)$ 主すべり面に平行である。傾斜実験により、Fig. 2-10(a)および(b)の転位は $b=[001]$ 転位および $b=[010]$ または $[100]$ 転位であることが明らかにされた。仮にsoft-(Ni,Ir)Alの転位が $(\bar{1}10)$ 面上をすべっている

のなら、Fig. 2-9のように長い転位が観察されるはずである。しかし、Fig. 2-10(a) および(b)にはそのような長い転位は観察されず、刃状転位成分を有する短い転位が多く観察される。このような転位組織から、473Kの温度でのsoft-(Ni,Ir)Alの転位は $(\bar{1}10)$ 主すべり面以外の他のすべり面（例えば $\{010\}$ 面）をすべっていることが予想される。

Fig. 2-11(a)、(b)および(c)はsoft-(Ni,Ir)Alを1273Kの温度、負荷応力140MPaでクリープ変形した後の転位組織である。Fig. 2-11(a)、(b)および(c)は同じ領域を観察しており、観察面は $(\bar{1}10)$ 主すべり面である。(a)は明視野像、(b)および(c)はそれぞれ $g=00\bar{2}/2g$ および $g=110/2g$ のウィークビーム像である。(a)で観察される転位の内、Fig. 2-11(d)の模式図に示される転位1および転位2に注目すると、(b)では転位1が観察されるが転位2は消滅しており、逆に(c)では転位1が消滅し転位2が観察される。また、転位1はFig. 2-9の転位のように長く観察され、転位2はFig. 2-10のように短い。これらの知見から、転位1のすべり系は $(\bar{1}10)[001]$ であり、転位2のすべり系は転位1とすべり面およびパーガスベクトルが異なる $\{010\}[100]$ または $\{010\}[010]$ と推測される。転位1と転位2のすべり系の関係を図示するとFig. 2-11(e)の様になる。つまり、転位1はNiAlの主すべり面である $(\bar{1}10)$ 面上をすべり、転位2は $(\bar{1}10)$ 面に交差している $\{010\}$ 二次すべり面上をすべっていると推察される。このように、soft-(Ni,Ir)Alでは $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系と共に $\{010\}[100]$ または $\{010\}[010]$ 二次すべり系の活動が予想される。つまり、Ir添加によってNiAlの主すべり系の活動が抑制され、かつ二次すべり系の臨界分解せん断応力 (CRSS) が相対的に低下する結果、二次すべり系も活動すると考えられる。

Fig. 2-12(a)および(b)に転位1の $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系および転位2の $\{010\}[100]$ または $\{010\}[010]$ 二次すべり系のすべり方向およびすべり面を立方体単位胞を用いて示す。ただし、転位2については6つあるすべり系の内、代表として $(010)[100]$ を示している。また、Fig. 2-11より(d)の転位1および2が交差して重なっている部分（以後、転位3と表記する）は(b)と(c)の両方で観察されることから、両転位間には引力型の相互作用が働き転位反応を起こしていることが考えられる。転位1 ($b_1=[001]$) および転位2 ($b_2=[100]$ または $[010]$) が引力型の相互作用を及ぼし、転位3を形成するには式(2-2)の関係を満たす必要がある。

$$|b_1|^2 + |b_2|^2 \geq |b_3|^2 \quad (2-2)$$

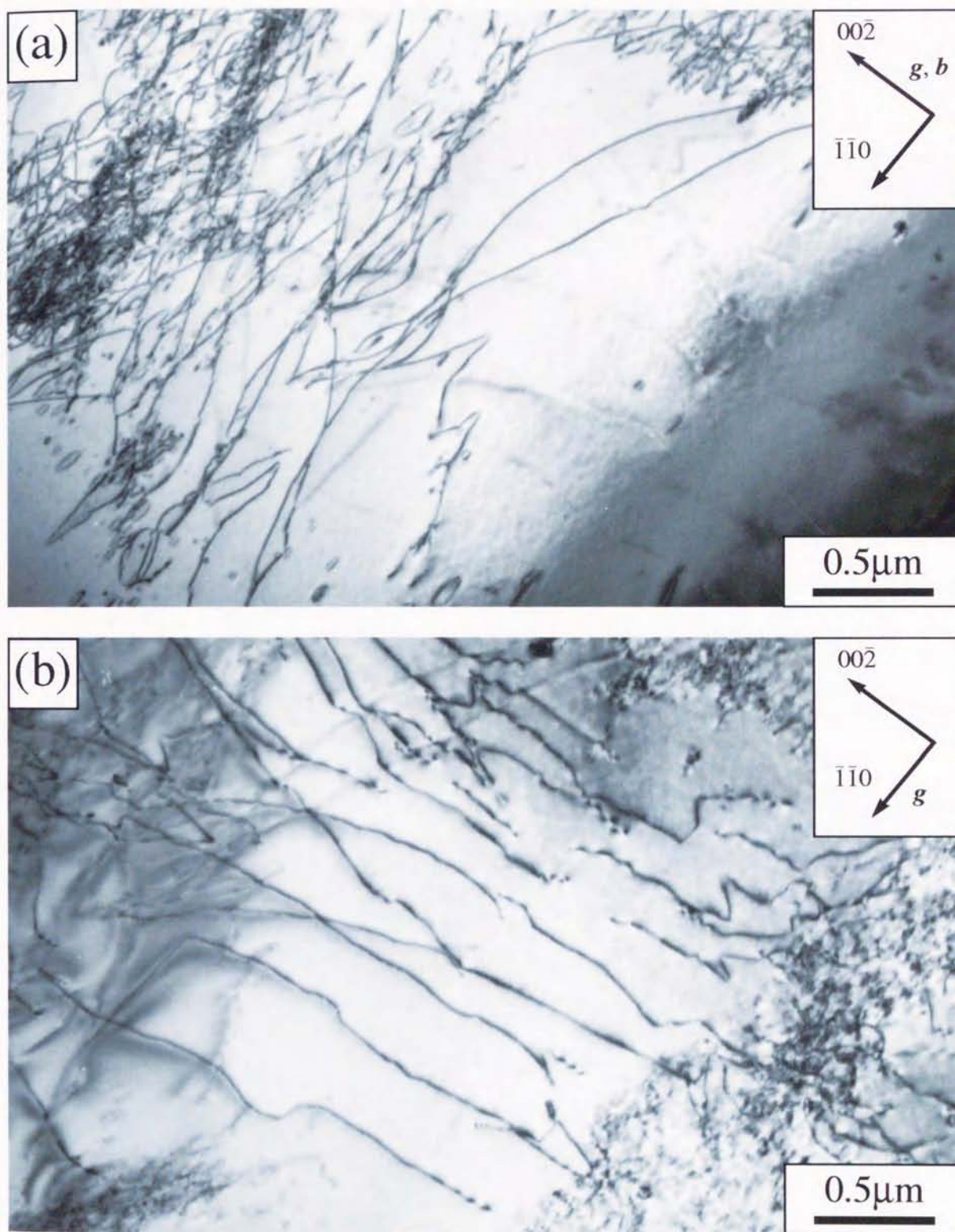


Figure 2-9: TEM bright-field images of the dislocation structure induced after the compressive test of the NiAl single crystal, taken using condition of (a) $g=00\bar{2}/3g$ and (b) $g=\bar{1}\bar{1}0/3g$. The compressive test was conducted at 473K to strains of 14% at a strain rate of $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

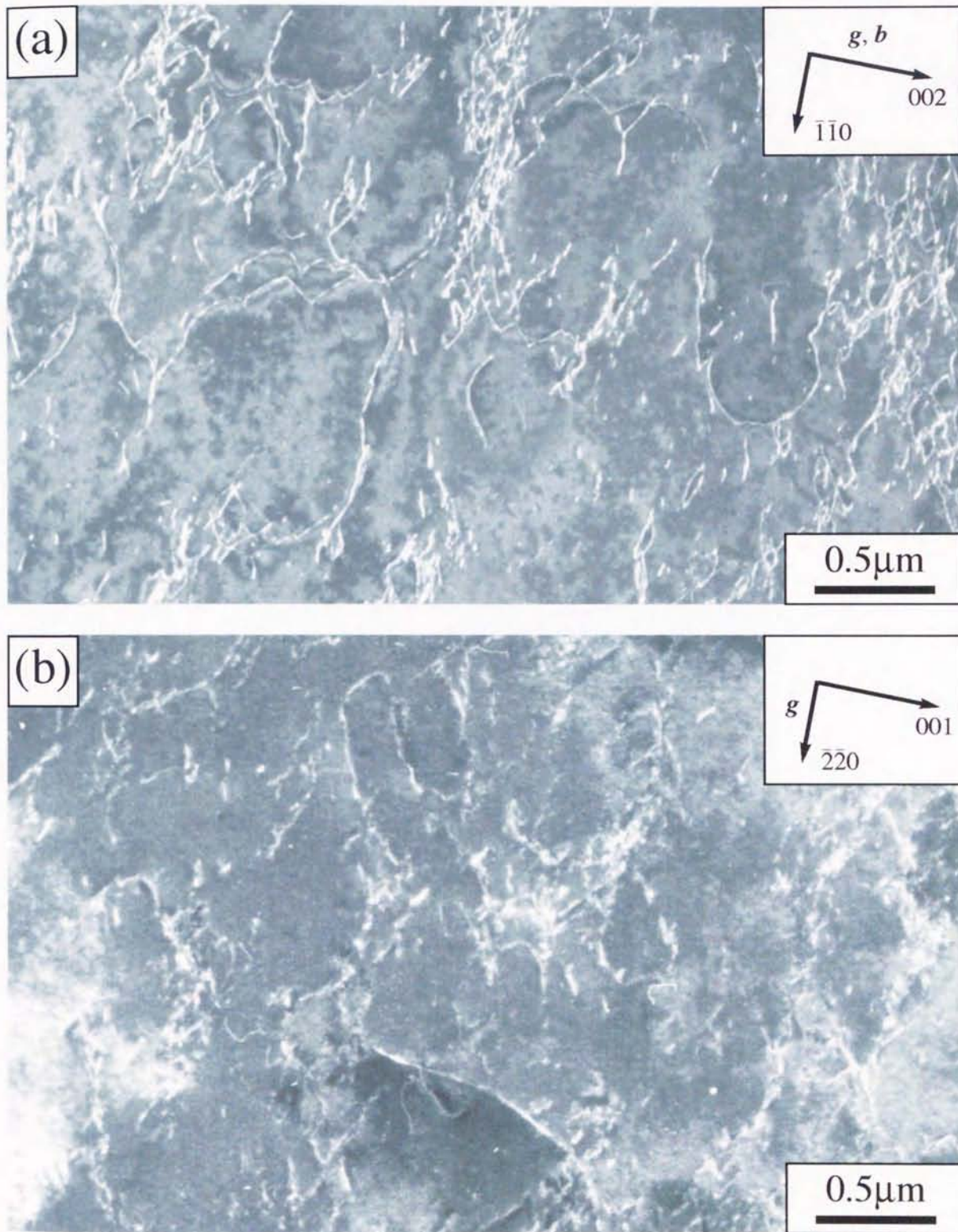


Figure 2-10: TEM weak-beam images of the dislocation structure induced after the compressive test of the soft-(Ni,Ir)Al single crystal, taken using condition of (a) $g=002/3g$ and (b) $g=\bar{2}\bar{2}0/2g$. The compressive test was conducted at 473K to strains of 8% at a strain rate of $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

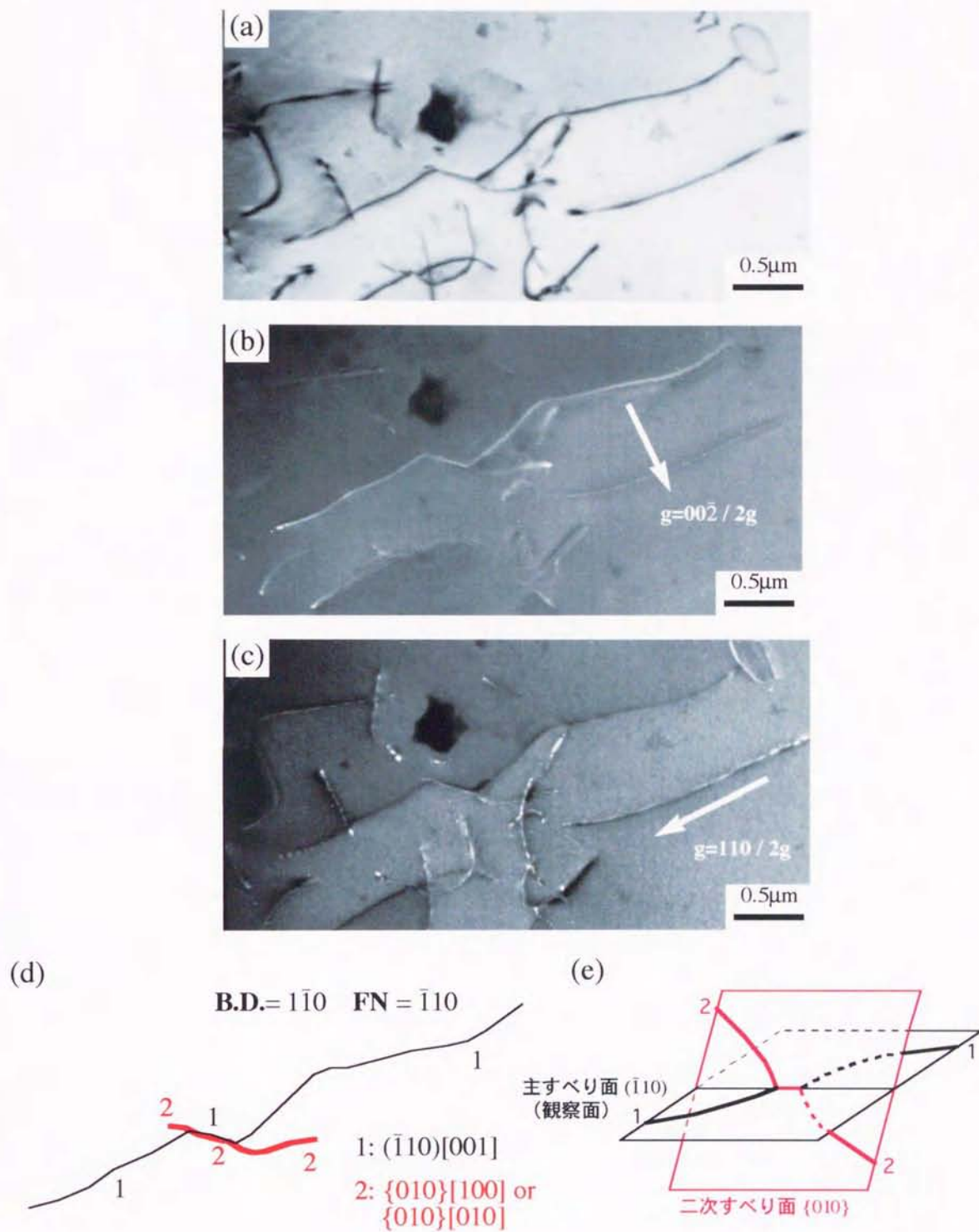
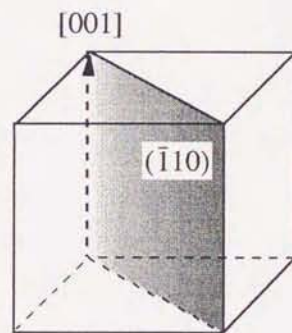


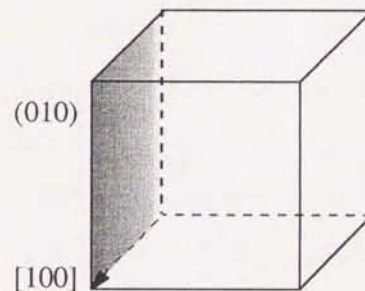
Figure 2-11: TEM images of the dislocation structure taken from the sample of soft-(Ni,Ir)Al single crystal crept at 1273K at 140MPa. (a) is the bright field image, (b) and (c) are the weak-beam images taken using condition of (b) $g=00\bar{2}/2g$ and (c) $g=110/2g$, and (d) and (e) are schematic configuration of dislocations.

ここで、 $b_3 = b_1 + b_2$ である。また、転位2は荷重軸方位に対してシュミット因子が主すべり系の次に高い値を示すすべり系によって活動すると考えられる。このような観点から、転位2および転位3のすべり系についてTable 2-1の結果を用いて考察してみたい。Table 2-1は $(\bar{1}10)[001]$ 主すべり系の転位（転位1）と $\{010\}[100]$ または $\{010\}[010]$ 二次すべり系の転位（転位2）との反応によって生成される転位（転位3）、および転位2の $[\bar{2}23]$ 荷重軸方位に対するシュミット因子をNo. 1~8にまとめたものである。最初の項目は転位2のすべり面およびバーガースベクトル (b_2) の組み合わせである。その右隣には転位1と転位2の転位反応によって形成される転位3のバーガースベクトル (b_3) およびその大きさ ($|b_3|^2$) を示している。そして、その右隣には式(2-2)より得られる転位1と転位2の相互作用、転位3の性質および転位2の $[\bar{2}23]$

(a) 転位1

 $(\bar{1}10)[001]$

(b) 転位2

 $\{010\}[100]$ or $\{010\}[010]$

※ここでは4つある $\{010\}\langle 001 \rangle$ 系のうち $(010)[100]$ を示している。

	すべり系	すべり面	すべり方向
(a) 転位1	$(\bar{1}10)[001]$	$(\bar{1}10)$	$[001]$
(b) 転位2	$\{010\}\langle 001 \rangle$	$\{010\}$	$[100]$ or $[010]$

Figure 2-12: The slip vector and slip plane of (a) $(\bar{1}10)[001]$ easy slip system and (b) $\{010\}[100]$ or $\{010\}[010]$ secondary slip systems.

Table 2-1: 転位1 ($b_1 = a [001]$) と転位2 ($b_2 = a [100]$ または $[010]$) との反応によって生成される転位3 (b_3) および $\{010\}[100]$ または $\{010\}[010]$ 二次すべり系 (転位2) の $[\bar{2}23]$ 荷重軸方位に対するシュミット因子。ただし、反応前は $|b_1|^2 + |b_2|^2 = 2a^2$ である。

No.	転位2 すべり面	b_2	転位3 $b_3 (= b_1 + b_2)$	$ b_3 ^2$	転位1と転位2 の相互作用	転位3 の性質	シュミット 因子
1	($0\bar{1}0$)	$a [100]$	$a[101]$	$2a^2$	引力型	可動転位	0.235
2	(001)	$a [100]$	$a[101]$	$2a^2$	引力型	不動転位	0.353
3	(010)	$a [\bar{1}00]$	$a[\bar{1}01]$	$2a^2$	引力型	可動転位	0.235
4	($00\bar{1}$)	$a [\bar{1}00]$	$a[\bar{1}01]$	$2a^2$	引力型	不動転位	0.353
5	($\bar{1}00$)	$a [010]$	$a[011]$	$2a^2$	引力型	可動転位	0.235
6	($00\bar{1}$)	$a [010]$	$a[011]$	$2a^2$	引力型	不動転位	0.353
7	(100)	$a [0\bar{1}0]$	$a[0\bar{1}1]$	$2a^2$	引力型	可動転位	0.235
8	(001)	$a [0\bar{1}0]$	$a[0\bar{1}1]$	$2a^2$	引力型	不動転位	0.353

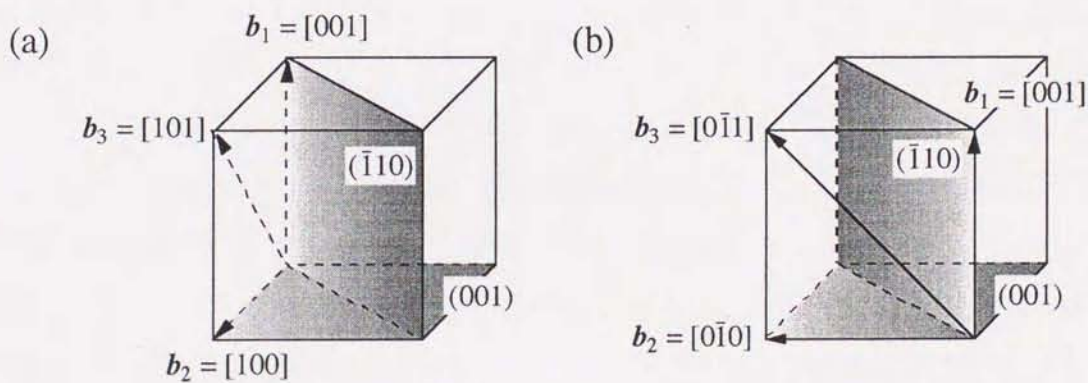


Figure 2-13: (a) $(\bar{1}10)[001]$ easy slip system, $(001)[100]$ secondary slip system and $b_3=[101]$ dislocation and (b) $(\bar{1}10)[001]$ easy slip system, $(001)[0\bar{1}0]$ secondary slip system and $b_3=[0\bar{1}1]$ dislocation.

荷重軸方位に対するシュミット因子を示している。転位1とNo. 1~8で示される転位2の反応によって形成される転位3の $|b_3|^2$ はすべて $2a^2$ であることから、No. 1~8の転位2は転位1と引力型の相互作用を及ぼし合うことが分かる。また、転位反応によって形成される転位3は転位2のすべり面によって不動転位または可動転位という2つの可能性があることが分かる。そこで、転位2の $[223]$ 荷重軸方位に対するシュミット因子を比較すると、すべり系によって0.353または0.235という2つの値が得られ、0.353というより高い値を示すすべり系はTable 2-1のNo. 2, 4, 6および8のすべり系であることが分かる。このことから、Fig. 2-11の転位2のすべり系は $(001)[100]$ または $(001)[0\bar{1}0]$ であると予想され、転位3は $b_3=a\langle 011 \rangle$ のバーガースベクトルを有し、いずれも不動転位であることが推測される。Fig. 2-13(a)および(b)にその様子を図示する。転位3のバーガースベクトルは転位1および転位2のすべり系のどちらのすべり面にもものっていないことが分かる。このような不動転位の形成はクリープ変形中の加工硬化に寄与する。このことから、Fig. 2-7(b)の高応力側のクリープ曲線でみられるクリープ速度の低下は、不動転位の形成による加工硬化が原因であると考えられる。

Ir添加によるNiAlの高温強度改善機構を考える上で、Ti添加のように³⁾、Ir溶質元素による転位の溶質雰囲気引きずり抵抗について考察することは重要ではある。しかし、Ir添加がNiAlの転位芯の構造に及ぼす影響について考えることも必要である。Scrollらによるmolecular static計算を用いたNiAlの転位芯の構造に関する研究によると¹⁵⁾、 $\{010\}\langle 001 \rangle$ すべり系では刃状転位はほとんど動けないが、 $\langle 001 \rangle$ らせん転位は主すべり面 $\{011\}$ から $\{010\}$ 面へ主に交差すべりできるので、 $\{010\}\langle 001 \rangle$ すべり系はsoft方位に配向されたNiAlの塑性変形に寄与できることが報告されている。実際、このような交差すべりがNiAlで観察されている¹¹⁾。B2型結晶構造の場合、 $\{010\}$ 面は $\{110\}$ 面より原子が緩く積み込まれているため、転位が $\{010\}$ 面上をすべるとき $\{110\}$ 面より大きな格子摩擦抵抗(パイエルス応力)を生じる。このため、通常、転位は $\{110\}$ 面をすべると考えられている。しかし、Ir添加によってNiAlの転位芯の構造が変化することによって、 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 主すべり系の活動が困難になり、相対的に $\{010\}\langle 001 \rangle$ すべり系が活動し易くなることが考えられる。つまり、Fig. 2-14(a)の破線の丸で示される大きな局部的ひずみ場を有するNiAlの転位芯がIr添加によって緩和され、転位芯が $(\bar{1}10)$ すべり面以外(例えば $\{010\}$ 面)に分解すると、 $(\bar{1}10)$ 面

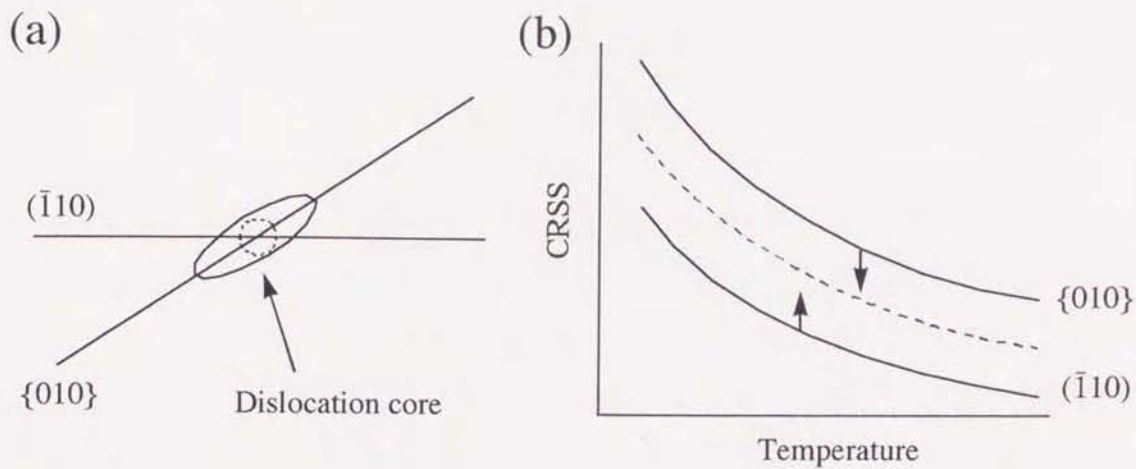


Figure 2-14: (a) dislocation core of NiAl and (b) temperature dependence of CRSS for $\{\bar{1}10\}$ and $\{010\}$.

の転位のすべり運動は著しく抑制され、一方、 $\{010\}$ 面の転位は動き易くなるため、すべり面が $\{\bar{1}10\}$ 面から $\{010\}$ 面に変化することが予想される。そして、Fig. 2-14(b)に示されるように、 $\{\bar{1}10\}[001]$ すべり系のCRSSの上昇、および $\{010\}\langle 001 \rangle$ すべり系のCRSSの低下が起こり、結果としてNiAlの変形応力の増大、および2つのすべり系が同時に活動することが考えられる。このことから、NiAlのIr添加による高温強度強化機構としてIr溶質元素による転位の溶質雰囲気引きずり抵抗と同様に、転位芯が変化することもNiAlの強化に強く関係していると考えられる。

2.4 小括

- (1) soft-(Ni,Ir)Al単結晶の0.2%流動応力は室温から1673Kの温度範囲において soft-NiAlより約3~4倍高い値を示す。このことから、Ir添加によってNiAlの0.2%流動応力は凝固組織に関係ない結晶塑性学的な意味において本質的に改善されることが明らかにされた。
- (2) 673~1273Kの温度範囲において、圧縮変形後のsoft-(Ni,Ir)Al単結晶の試料表面に不均一変形によるバンドが観察される。soft-NiAl単結晶は全温度範囲で均一に変形し、バンドは観察されない。
- (3) NiAlにIrを添加することは、NiAlのクリープ強度を改善するのに極めて効果的である。50MPaの負荷応力でそれぞれのクリープ速度を比較すると、soft-(Ni,Ir)Alはsoft-NiAlより5桁程度低いことが予想され、hard-NiAlと比較しても

約3桁低い値を示す。

- (4) soft-NiAl単結晶のクリープ挙動は、低負荷応力では変形初期に逆遷移クリープを示し、クリープ速度はひずみの増加によって減少し、10%程度変形しても定常状態に至らない。soft-NiAlの低負荷応力のクリープ変形では $b=\langle 001 \rangle$ 転位同士の転位反応によるものではなく、主に転位の上昇運動（回復過程）によって形成される転位のサブストラクチャーがクリープ変形中に発達していると考えられる。一方、高負荷応力では変形初期に遷移クリープがほとんど見られず、クリープ速度はクリープ試験中にほとんど変化しない。このことから、高負荷応力のクリープ変形ではクリープ変形中に転位組織が全く変化しないことが示唆される。
- (5) soft-(Ni,Ir)Al単結晶のクリープ挙動は、低負荷応力では変形初期に小さな逆遷移クリープが観察され、クリープ速度は変形初期からほとんど変化せず、直ぐに定常状態に至る。一方、高負荷応力では低負荷応力で見られた変形初期の逆遷移クリープは消滅し、クリープ速度はひずみの増加でによって低下し、8%以上変形しても定常状態に至らない。このことから、高負荷応力では転位のサブストラクチャーが形成されることが示唆される。しかし、soft-(Ni,Ir)AlのサブストラクチャーはNiAlのそれとは異なり、転位反応による転位の編目構造の形成によるサブストラクチャーと考えられる。
- (6) soft-NiAlの転位は473Kでは $(\bar{1}10)$ 面以外のすべり面（おそらく $\{010\}$ 面）をすべり、1273Kでは $(\bar{1}10)$ 面および (001) 面をすべっていることが転位観察の結果から示唆される。このことから、soft-NiAlのすべり系は変形温度によって変化することが考えられる。 $\{010\}$ 面をすべる $b=\langle 001 \rangle$ 転位は $\{110\}$ 面をすべるときより易動度が低い。このため、soft方位を有するNiAlの高温強度が著しく増加すると考えられる。

2.5 参考文献

- 1) R. Darolia: J. Metals, **43** (1991), 44-49.
- 2) R. S. Polvani, W. S. Tzeng and P. R. Strutt: Metall. Trans. A, **7A** (1976), 33-39.
- 3) P. H. Kitabjian, A. Grag, R. D. Noebe, and W. D. Nix: Metall. Mater. Trans. A, **30A** (1999), 587-600.
- 4) A. Chiba, T. Ono, X. G. Li and S. Takahashi: Intermetallics, **5** (1997), 22-77.

- 5) R. J. Wasilewski, S. R. Butler and J. E. Hanlon: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 1357-1364.
- 6) R. D. Field, D. F. Lahrman and R. Darolia: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 2951-2959.
- 7) K. R. Forbes: *Ph. D. thesis, Stanford University*, 1994, 42-44.
- 8) A. Ball and R. E. Smallman: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1349-1355.
- 9) R. T. Pascoe and C. W. A. Newey: *Phys. Stat. Sol.*, **29** (1968), 357-366.
- 10) H. L. Fraser, F. E. Smallman and M. H. Loretto: *Phil. Mag.*, **28** (1973), 651-665.
- 11) A. Ball and R. E. Smallman: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1517-1526.
- 12) U. Glatzel, K. R. Forbes and W. D. Nix: *Phil. Mag. A*, **67(2)** (1993), 307-323.
- 13) K. R. Forbes: *Ph. D. thesis, Stanford University*, 1994, 68-80.
- 14) K. R. Forbes, U. Glatzel, R. Darolia, and W. D. Nix: *Metall. Mater. Trans. A*, **27A** (1996), 1229-1240.
- 15) R. Schroll, V. Vitek and P. Gumbsch: *Acta Mater.*, **46(3)** (1998), 903-918.

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

B2型NiAl金属間化合物は1911Kと高い融点を有し、耐酸化性に優れており、Ni基超合金より密度が小さく(5.9Mgm^{-3})、高い熱伝導性を有す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^{1, 2)}。しかしNiAlは室温付近では高い強度を示すが、CsCl型という結晶構造のため温度が上昇すると急激に強度が低下し^{3, 4)}、約 $0.4T_m$ (T_m : 融点の絶対温度)以上の温度では十分なクリープ強度が得られない⁵⁻⁷⁾。このことが、NiAlの優れた高温構造材料としての優位性を低下させる原因の一つとなっている。NiAlの高温強度を改善するためには、NiAlの高温での変形機構に関して十分な知見を得ることが必要である。

いままでのNiAlの高温変形挙動に関する研究によると⁸⁻¹³⁾、化学量論組成近傍のNiAlのクリープ曲線はひずみの増加によってひずみ速度が低下する通常の遷移クリープを経て定常クリープに至る。応力指数 n 値が4.5~6.0を示し、みかけの活性化エネルギー Q 値がNiAl中のNiの拡散またはNiの自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。そしてクリープ変形後の転位組織がサブバウンダリーを形成することなど、NiAlの変形挙動は純金属型であることを示唆する報告が多くみられる。純金属の変形挙動では転位は自由飛行的に運動し、転位の上昇運動による回復過程が変形を律速し、変形応力はほぼ内部応力に等しいと考えられている¹⁴⁾。一方、転位運動の*in-situ*観察¹⁵⁾や原子論的シミュレーションによる転位芯構造に関する研究¹⁶⁾によると、NiAlの $\langle 001 \rangle$ 転位が極めて遅くすべり運動していることや $\langle 001 \rangle$ 転位芯がすべり面に対し非平面的に拡張していることが報告されている。このような微視的な転位の様子からNiAlの転位運動を推測すると、NiAlの転位は本質的に粘性的な性質を有することが予想される。このことは上述したようにNiAlが純金属型の変形挙動を示すことと矛盾する。この点について菊池らが興味深い報告をしている。菊池らは不規則合金に関して応力指数が純金属型を示す $n=5$ であっても、転位は粘性的に運動し、転位の粘性運動が変形を律速している場合があることを指摘し、変形機構を考察する場合有効応力の存在を無視することはできないとしている¹⁷⁾。このことからNiAlの場合もクリープ変形での応力指数を根拠にして、変形の律速機構および転位の運

動様式を推測することは不十分である。

材料を変形する際に必要な変形応力は転位の運動に対して抵抗力となる内部応力 σ_i および転位を動かすのに有効に働く有効応力 σ_e からなる。したがって変形応力に占める内部応力と有効応力の関係を知ることにより、その材料の変形機構についての知見が得られる。本研究の目的は菊池ら¹⁸⁾およびGuptaとLi¹⁹⁾によって提唱されている応力緩和挙動の解析方法を用い、NiAlの変形応力に占める内部応力と有効応力の値を知ることにより、NiAlの変形の律速機構を明らかにすること、さらに可動転位の活性化体積を見積もることにより、NiAlの高温変形機構についての知見を得ることである。

3.2 実験方法

99.9mass%Niおよび99.99mass%Al地金を非消耗タングステン電極を用いたアーク溶解によりアルゴン雰囲気中にて溶解し、公称化学組成Ni-50mol%Alポタンインゴットを作製した。続いて、シリコニット炉を用いて 10^{-4} Paの真空中、 $1473\text{K} \times 1209.6\text{ks}$ 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

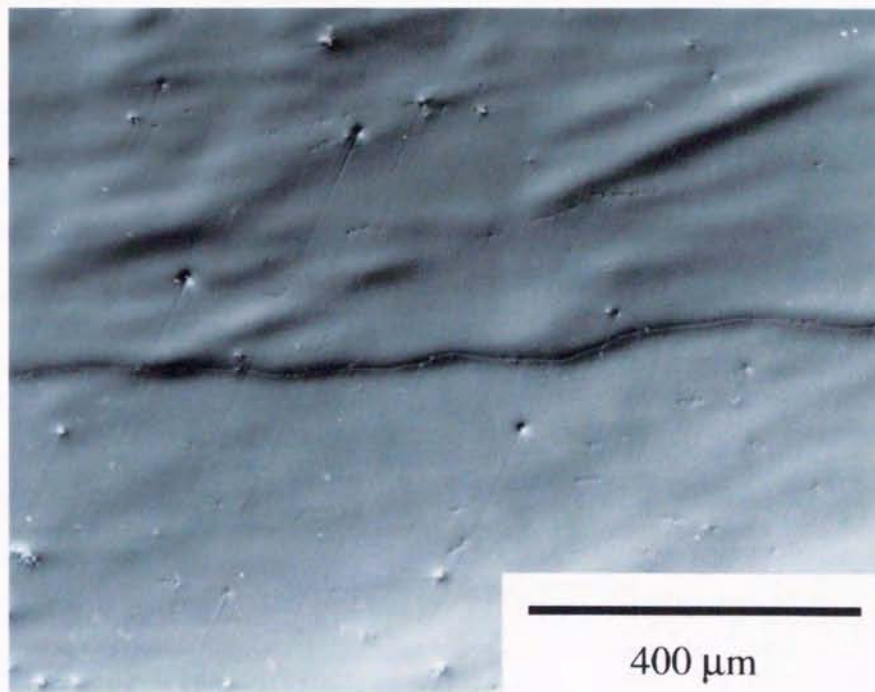


Figure 3-1: Optical micrograph of NiAl.

2x2x5mm³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。溶体化処理後のNiAlの微細組織をノマルスキー型微分干渉顕微鏡を用いて観察した。その組織写真をFig. 3-1に示す。溶体化処理後のNiAlの微細組織は单相の粗大な柱状晶組織であり、角柱試験片長手方向にほぼ平行に伸びている。図中にみられる点状のものは凝固中に形成されたボイドである。

応力緩和試験はインストロン社製8562型電気機械式クリープ疲労試験機を用いて行った。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。10⁻³Paの真空中にて初期ひずみ速度3.0x10⁻⁴~1.5x10⁻⁵s⁻¹、試験温度1223~1373Kの範囲で、試料の圧縮塑性ひずみが2~3%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。

3.3 実験結果

3.3.1 高温変形挙動

Fig. 3-2(a)、(b)、(c)および(d)に、それぞれ1223K、1273K、1323Kおよび1373Kで種々のひずみ速度で変形させたときの真応力-真ひずみ曲線を示す。それぞれの真応力-真ひずみ曲線は降伏後急激な加工硬化を示した後に、ひずみとともに加工硬化率が低下する。ひずみ速度が3.0x10⁻⁵s⁻¹以下では定常変形になるが、ひずみ速度が1.5x10⁻⁴s⁻¹以上では定常変形に至らない。

種々のひずみ速度で圧縮変形し、塑性ひずみが2~3%に達した時点でクロスヘッドを停止させた後の応力緩和曲線(外部応力の時間変化)を各試験温度ごとにFig. 3-3(a)、(b)、(c)および(d)に示す。NiAlの高温における応力緩和挙動はAl-Mg合金¹⁸⁾などの不規則合金に比べ緩和初期の応力の低下が遅く、応力緩和が比較的ゆっくりと長時間かけて行われることが分かる²⁰⁾。ひずみ速度が低下するにしたがってその傾向は顕著になる。

3.3.2 菊池の方法による応力緩和挙動解析

菊池らは高温変形において転位が粘性運動する場合、応力緩和試験より緩和開始初期の応力緩和速度が外部応力と比例する領域を利用して平均内部応力の測定ができることを報告している¹⁸⁾。以後この方法を菊池の方法と呼ぶ。そこで菊池の方法

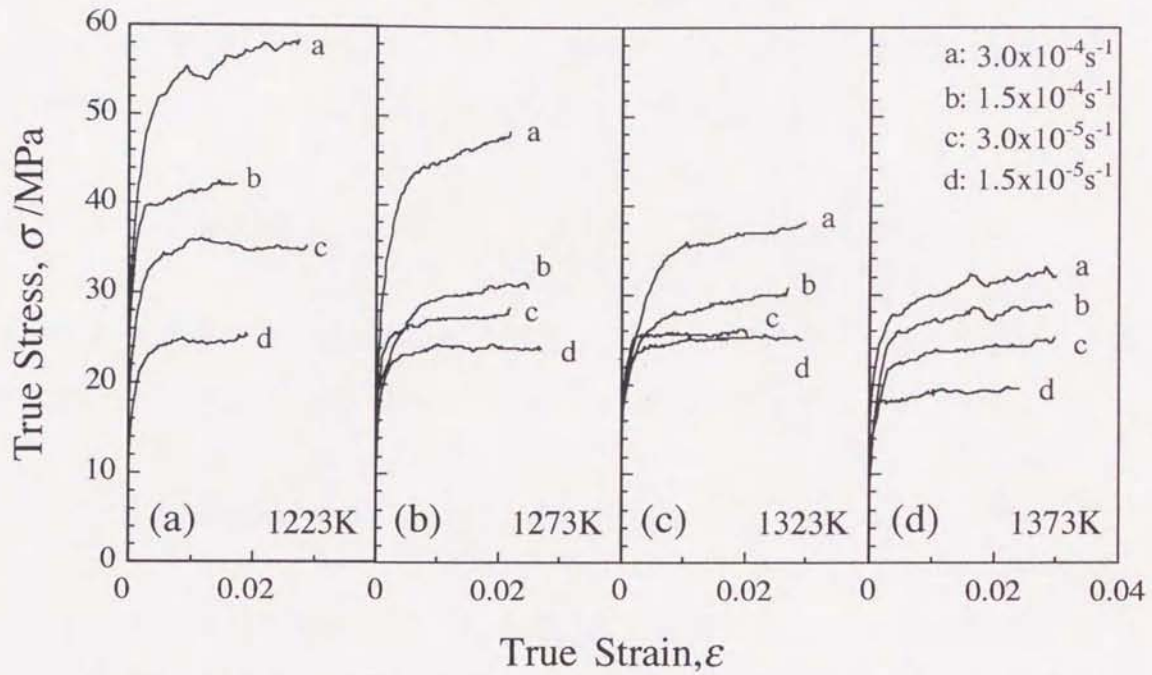


Figure 3-2: Compressive true stress-true strain curves of NiAl at various strain rates at (a) 1223K, (b) 1273K, (c) 1323K and (d) 1373K.

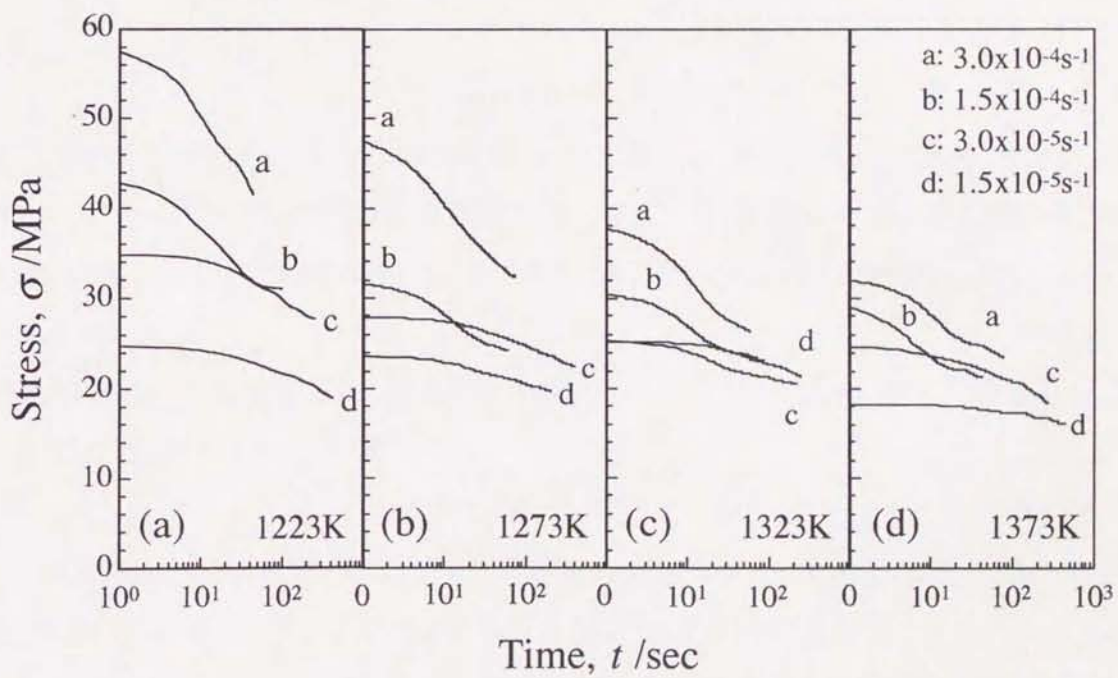


Figure 3-3: Stress relaxation curves for NiAl at various strain rates at (a) 1223K, (b) 1273K, (c) 1323K and (d) 1373K.

を用いてNiAlの変形応力に占める内部応力と有効応力の値を見積もる。

応力緩和中は試料を含む試験機系の弾性変形は試料の塑性変形に置き換わるため、試料の塑性ひずみ ε_p と試験機系の弾性ひずみ ε_e の和は一定である。

$$\varepsilon_p + \varepsilon_e = (\text{constant}) \quad (3-1)$$

またフックの法則より、

$$\varepsilon_e = \sigma / E_a \quad (3-2)$$

ここで E_a は試料を含む試験機系全体の弾性定数、そして σ は外部応力である。式(3-1)および(3-2)より式(3-3)が導かれる。ここで $\dot{\sigma}$ は応力緩和速度である。

$$\dot{\varepsilon}_p = -\dot{\varepsilon}_e = -\dot{\sigma} / E_a \quad (3-3)$$

塑性ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_p$ はOrowanの式²¹⁾によって与えられる。

$$\dot{\varepsilon}_p = \phi \rho_m b \bar{v} \quad (3-4)$$

ここで ϕ は幾何学因子であり、 ρ_m は全運動転位密度、 b はバーガースベクトルの大きさ、そして \bar{v} は転位の平均速度である。式(3-3)および(3-4)より式(3-5)が導かれる。

$$\dot{\sigma} = -E_a \phi \rho_m b \bar{v} \quad (3-5)$$

応力と転位の平均速度の関係がJohnstonとGilman²²⁾によって式(3-6)の様に示されている。

$$\bar{v} = B(\sigma_e)^{m^*} = B(\sigma - \sigma_i)^{m^*} \quad (3-6)$$

ここで B は単位有効応力当たりの平均速度、 σ_i および σ_e はそれぞれ内部応力および有効応力、そして m^* は有効応力指数である。転位が粘性運動している場合、有効応力指数 m^* 値は1に近い値を示すことから¹⁷⁾、式(3-6)の m^* を1とする。

$$\bar{v} = B(\sigma - \sigma_i) \quad (3-7)$$

応力緩和中に運動転位密度 ρ_m および内部応力 σ_i が変化しないと考えた場合、式(3-5)および(3-7)より式(3-8)が得られる。

$$\dot{\sigma} = -E_a \phi \rho_m b B(\sigma - \sigma_i) \quad (3-8)$$

式(3-8)の関係からNiAlの内部応力を見積もる方法をFig. 3-4に示す。Fig. 3-4は1323Kでひずみ速度 $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で試験した試料の応力緩和速度と外部応力の関係を示した図であり、 σ_s は応力緩和開始直前の変形応力である。応力緩和速度が外部応力に比例して低下する現象が応力緩和初期からみられる。菊地の方法にならい、式(3-8)より応力緩和初期の直線部分を $\dot{\sigma} = 0$ となる σ 値まで外挿した値が内部応力 σ_i と

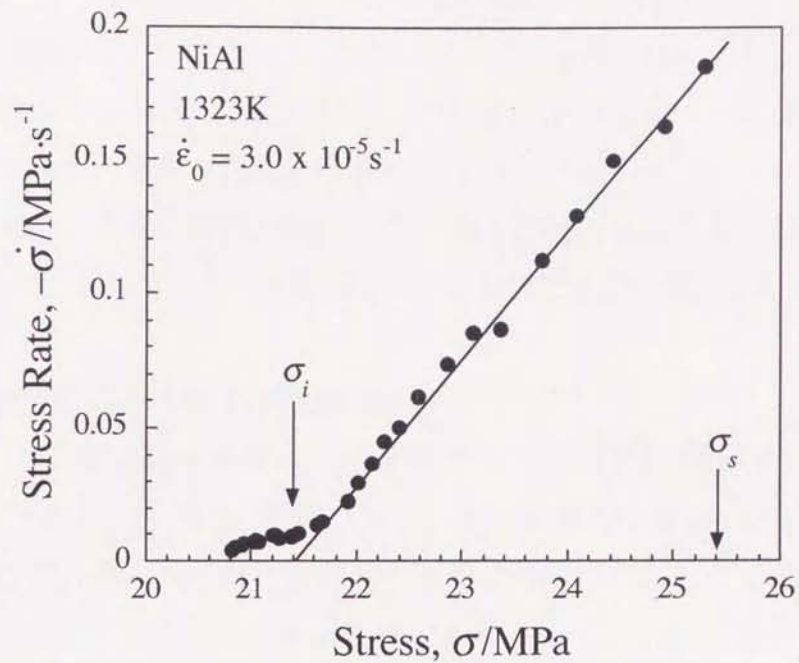


Figure 3-4: Relation between stress relaxation rate and applied stress during stress relaxation for NiAl deformed at 1323K at an initial strain rate of $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

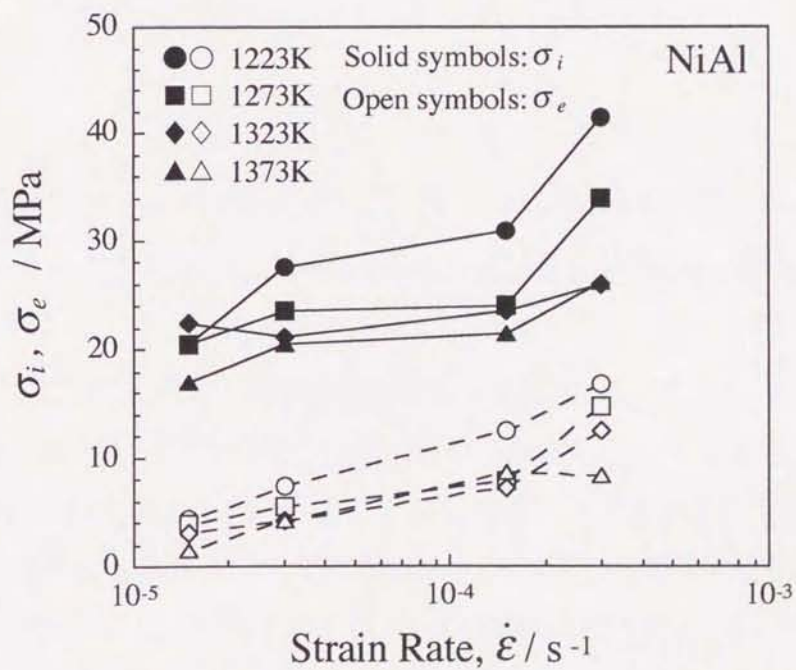


Figure 3-5: Internal stress and effective stress as a function of strain rate for NiAl estimated from Kikuchi's method: Solid symbols are internal stresses, and open symbols are effective stresses: (●, ○) 1223K; (■, □) 1273K; (◆, ◇) 1323K; (▲, △) 1373K.

なる。またこのときの有効応力 σ_e は応力緩和開始直前の変形応力から内部応力を差し引いた値である。このようにして求められたNiAlの内部応力および有効応力のひずみ速度依存性を各温度ごとにFig. 3-5に示す。黒ぬり印が内部応力、白抜き印が有効応力を表している。本研究の試験範囲内ではNiAlの変形応力に有効応力が存在することが確認できる。両応力値はひずみ速度の低下および温度の上昇によって減少する傾向を示すが、1323K以上の温度になるとその減少傾向はわずかになる。

3.3.3 Liの方法による応力緩和挙動解析

GuptaとLi¹⁹⁾は応力緩和挙動から有効応力指数 m^* 値を間接的に見積もる方法²³⁾(以後この方法をLiの方法と呼ぶ)を用いてbcc金属および合金の m^* 値を求め、同時に変形応力に占める内部応力と有効応力を求めている。そこで本研究ではLiの方法を用いてNiAlの m^* 値および変形応力に占める内部応力と有効応力の値を見積もる。

式(3-5)および(3-6)より式(3-9)が得られる。

$$\dot{\sigma} = -E_a \phi \rho_m b B (\sigma - \sigma_i)^{m^*} \equiv -K' (\sigma - \sigma_i)^{m^*} \quad (3-9)$$

ここで $K' = E_a \phi \rho_m b B$ である。 K' 、 σ_i 、 m^* が一定であると仮定して式(3-9)を時間 t について積分すると、

$$\sigma - \sigma_i = K(t+a)^{-m'} \quad (3-10)$$

ここで $m' = 1/(m^* - 1)$ 、 $K = [K'(m^* - 1)]^{-m'}$ 、そして a は積分定数である。式(3-10)をさらに微分することによって、応力緩和速度 $\dot{\sigma}$ と緩和時間 t の関係が得られる。

$$\dot{\sigma} = m' K(t+a)^{-m'-1} \quad (3-11)$$

Fig. 3-6は1323Kで初期ひずみ速度 $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で試験した試料の応力緩和速度と緩和時間の両対数プロットである。Fig. 3-6の曲線を式(3-11)で回帰することによって、 m^* 値および定数 a を見積もることができる。 m^* 値および定数 a が分かると、式(3-10)より導き出される式(3-12)を用いて、応力緩和曲線上の任意の2点から内部応力 σ_i を計算できる。ここで σ_1 および σ_2 は、緩和時間 t_1 および t_2 でのそれぞれの外部応力である。

$$(\sigma_1 - \sigma_i) / (\sigma_2 - \sigma_i) = \{(t_1 + a) / (t_2 + a)\}^{-m'} \quad (3-12)$$

式(3-11)および(3-12)によって求められた m^* 値、 a 、および σ_i が適切な値であるな

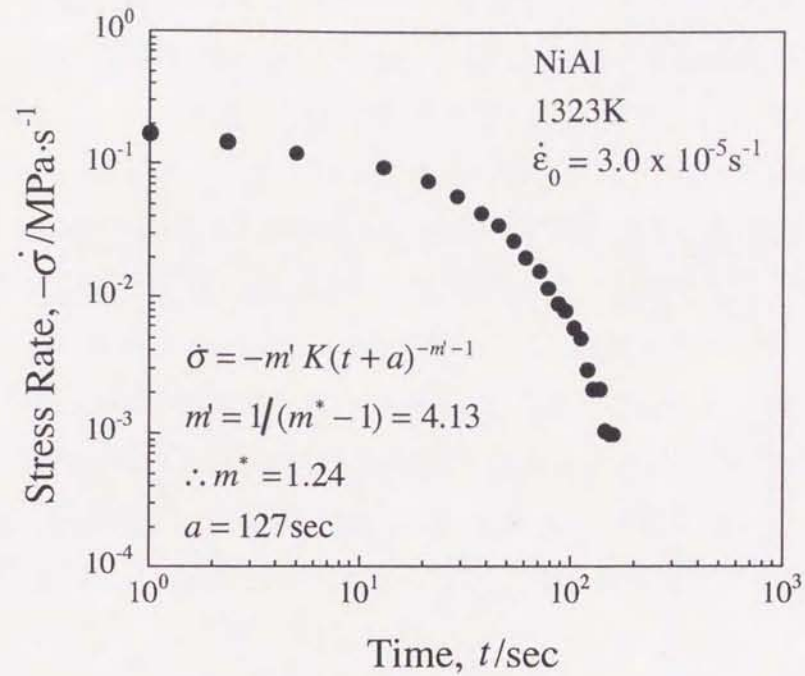


Figure 3-6: Log-log plot between stress relaxation rate and time of NiAl deformed at 1323K at an initial strain rate of $3.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

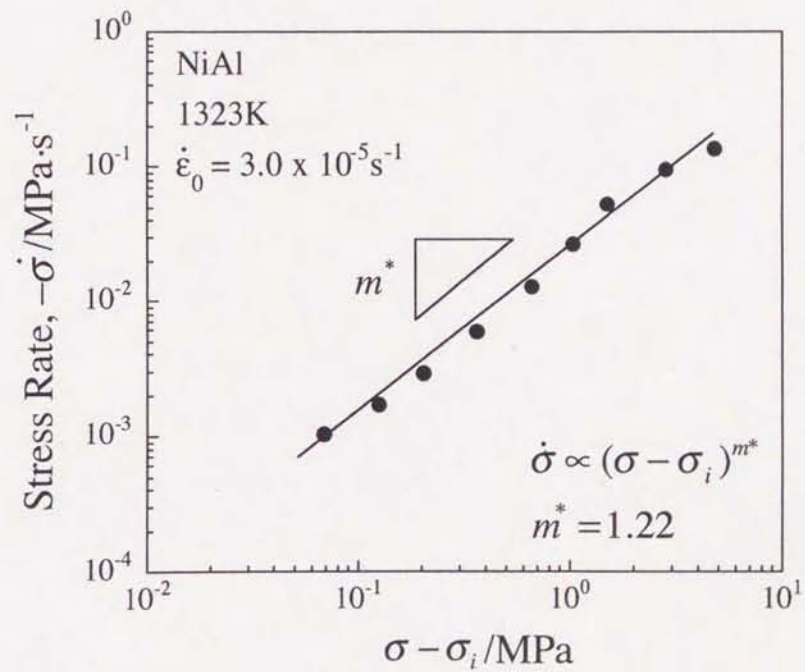


Figure 3-7: Relation between stress relaxation rate and effective stress of NiAl in log-log scale.

らば、それらの値は式(3-9)および(3-10)の関係を満たすはずである。Fig. 3-7は応力緩和速度と有効応力の関係を示した図で、式(3-9)から直線の傾きはFig. 3-6の回帰によって求められた m^* 値と一致するはずである。また、Fig. 3-8は有効応力と $t+a$ の関係を示した図で、式(3-10)より直線の傾きは $-1/(m^*-1)$ に等しいはずである。Fig. 3-7およびFig. 3-8の結果から、式(3-11)および(3-12)によって求められた m^* 値、 a 、および σ_i が式(3-9)および(3-10)の関係を十分満たすことが分かる。

このようにして求められたNiAlの内部応力および有効応力のひずみ速度依存性をFig. 3-9に、またそれぞれのひずみ速度および温度ごとの有効応力指数 m^* 値をTable 3-1に示す。Fig. 3-9の結果と菊池の方法によって求められたFig. 3-5の結果を比較すると、それぞれの内部応力および有効応力はかなり良い一致を示すことが分かる。またNiAlの m^* 値は1.2~1.4と、ほぼ1に近い値を示すことが分かる。

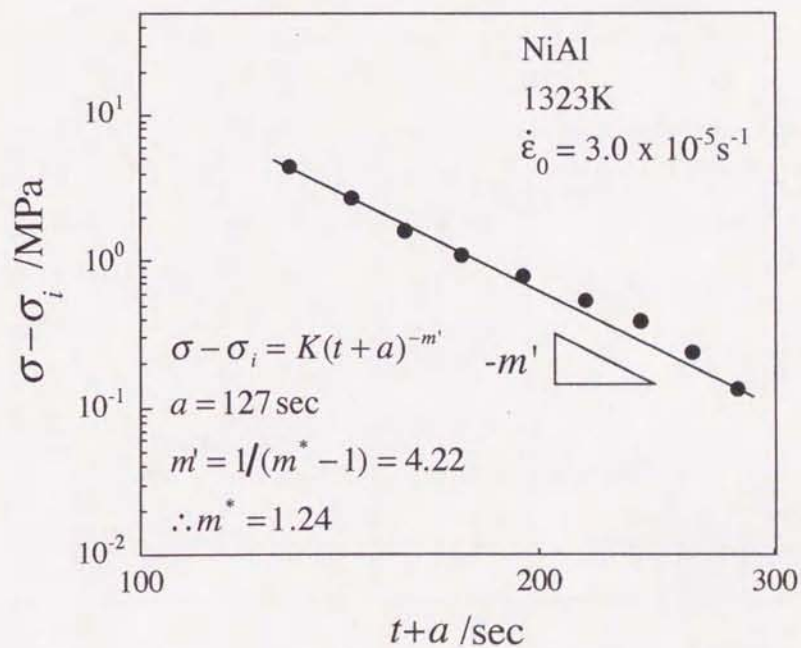


Figure 3-8: Relation between effective stress and $t+a$ of NiAl in log-log scale.

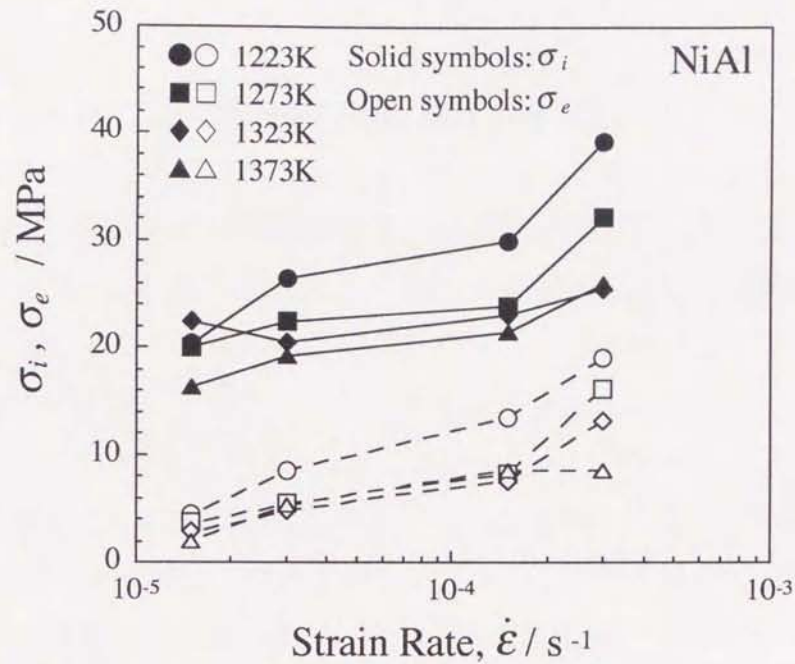


Figure 3-9: Internal stress and effective stress as a function of strain rate for NiAl estimated from Li's method: Solid symbols are internal stresses, and open symbols are effective stresses: (●, ○) 1223K; (■, □) 1273K; (◆, ◇) 1323K; (▲, △) 1373K.

$\dot{\epsilon}_0 / \text{s}^{-1}$	m^*			
	1223K	1273K	1323K	1373K
3.0×10^{-4}	1.3	1.2	1.2	1.2
1.5×10^{-4}	1.4	1.2	1.2	1.2
3.0×10^{-5}	1.3	1.3	1.2	1.2
1.5×10^{-5}	1.2	1.2	1.3	1.3

Table 3-1: Effective stress exponents, m^* , in NiAl estimated from Li's method.

3.4 考察

3.4.1 菊池の方法による応力緩和挙動解析の有効性

本研究では、菊池およびLiの方法を用いてNiAlの変形応力に占める内部応力と有効応力の値を求めている。結果的には両法によって求められた内部応力と有効応力の一致の程度は良い。両法は緩和中の運動転位密度 ρ_m および内部応力 σ_i が一定であるという仮定の下で応力緩和挙動を解析する。このことから本研究では、NiAlの応力緩和挙動の解析にこの仮定が妥当であるかどうかを明らかにしなければならない。

菊池の方法は ρ_m および σ_i が緩和初期で変化しないと考えて応力緩和挙動を解析する。NiAlの応力緩和挙動の解析に菊池の方法を適用する場合、この仮定が妥当であるかについて考察する必要がある。そこで、応力緩和直後の塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_p$ を式(3-13)で示されるDornの式で見積り、実測値と比較することによって仮定の妥当性を検討する。

$$\dot{\epsilon}_p = AD(Gb/kT)(\sigma/G)^n (b/d)^p \quad (3-13)$$

ここで D は拡散係数、 G は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさ、そして d は結晶粒径である。 A 、 n (応力指数)、 p はそれぞれ変形条件(挙動)によって定まる定数(無次元)である。変形が主に転位運動によって行われるとき $p=0$ であり、このときの律速機構が上昇運動(回復)の場合 $n=5$ 、すべり運動の場合 $n=3$ と考えられている²⁴⁾。式(3-13)より見積られる $n=5$ または 3 のときの塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{pc}$ と、実測される応力緩和直後の塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{pe}$ を比較することによって、緩和直後の内部状態が推測できる。式(3-13)の D に Hancock らによる 1373K での NiAl 中の Ni の自己拡散係数(約 $10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)²⁵⁾、 σ に緩和直後の外部応力、そして A は $\dot{\epsilon}_{pc}$ に大きく影響を及ぼさない値と考え $A=1$ と仮定すると、 $\dot{\epsilon}_{pc}$ は $n=5$ のとき約 10^{-12}s^{-1} 、 $n=3$ のとき約 10^{-5}s^{-1} となる。一方、1373K での緩和直後の応力緩和速度 $-\dot{\sigma}$ (約 $0.1 \sim 1 \text{MPa} \cdot \text{s}^{-1}$) を用いて式(3-3)より求められる $\dot{\epsilon}_{pe}$ は約 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{s}^{-1}$ となる。ただし E_a は $E_a^{-1} = E^{-1} + s \cdot l^{-1} \cdot k_m^{-1}$ (E : NiAl のヤング率、 k_m : 試験機のばね定数、 s : 試料の断面積、 l : 試料の高さ)より求めた。応力緩和試験から得られた $\dot{\epsilon}_{pe}$ は $n=3$ のときの $\dot{\epsilon}_{pc}$ とほぼ等しく、 $n=5$ のときの $\dot{\epsilon}_{pc}$ よりはるかに大きいことが分かる。このことから、NiAl の初期の応力緩和は主に転位のすべり運動によってまかなわれており、上昇運動(回復)による寄与は少

ないと考えられる。すなわち、緩和初期において ρ_m および σ_i の変化は無視できることを示す。全ての応力緩和挙動において同様な結果が得られることから、菊池の方法を用いてNiAlの応力緩和挙動を解析することは適切であると言える。

3.4.2 Liの方法による応力緩和挙動解析の有効性

Liの方法は ρ_m および σ_i が緩和挙動全体で一定であると考えて応力緩和挙動を解析する。3.4.1で緩和初期の転位回復は無視できることが示されたが、応力緩和速度が著しく低下する緩和後期では転位回復による影響を考慮しなければならない。そこでNiAlの応力緩和挙動について、緩和後期の転位回復がどの程度Liの方法の解析結果に影響を与えるかについて考察する。

Fig. 3-10に1323Kでひずみ速度 $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で試験した試料の応力緩和(外部応力-時間)曲線を示す。実測された応力緩和曲線をLiの式から導かれる応力緩和の理論式、すなわち式(3-10)を時間 t で積分し、必要なパラメータを代入した式(3-10')

$$\sigma = \sigma_i + [E_a \phi \rho_m b B (m^* - 1)(t + a)]^{-m} \quad (3-10')$$

に回帰させると、Fig. 3-10の実線で示される理論曲線が得られる。ここで、式(3-

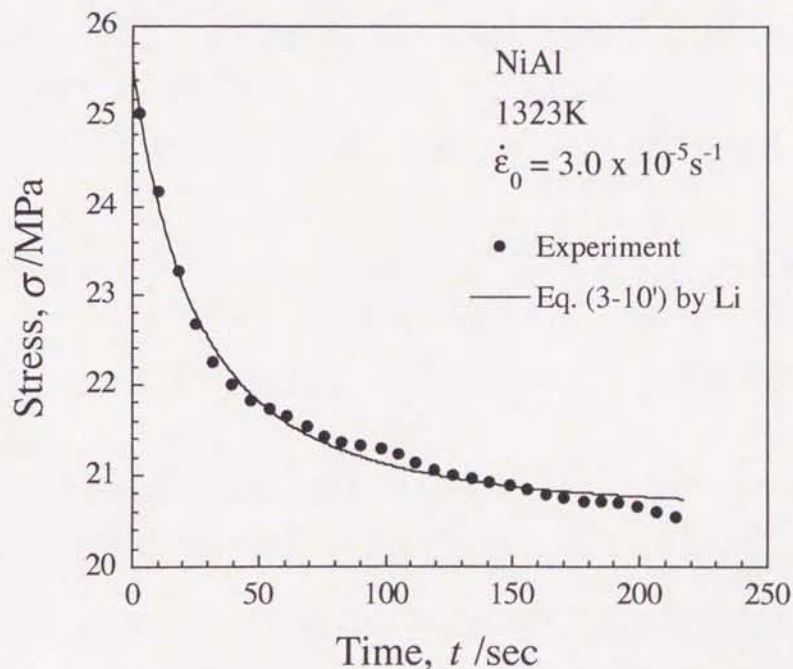


Figure 3-10: Stress relaxation curves of NiAl deformed at 1323K at an initial strain rate of $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. The calculated curve obtained by equation (10') is also shown.

10')による回帰曲線は緩和初期(~5秒)の実測値を用いて求められたものであり、緩和開始直後から200秒の間で実測値と良く一致することが分かる。これは緩和初期で求めた回帰パラメータが、緩和時間内で時間に依存せず一定値を持つことを示唆する。すなわち、運動転位密度 ρ_m の低下する回復現象が、1323Kの温度で緩和時間0~200秒の範囲で無視できることを示している。1373Kにおいても同様な結果が得られることが確認されたことから、本研究でのNiAlの応力緩和挙動の解析にLiの方法を用いることは有効であると言える。

3.4.3 活性化体積の見積もり

Fig. 3-11はFig. 3-5の結果から得られた内部応力と変形応力の関係を示した図である。内部応力と変形応力の比 σ_i/σ_s はそれぞれの温度で応力域は異なるものの、高応力側で約0.7の値を示し、変形応力が低下するにしたがって1に近づく傾向を示す。純金属型の高温変形では $\sigma_i/\sigma_s \approx 1$ となり、合金型の高温変形では σ_i/σ_s 値はほぼ0.5前後の値となることが知られている²⁴⁾。NiAlの σ_i/σ_s はその中間の値を示すことから両方の変形機構が共存し、NiAlの変形を律速していると考えられる。しかし、変形応力の低下によって1に近づくことから、低応力側では純金属型の変形機構がより支配的になることが示唆される。NiAlの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ものであるので、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 の関係が式(3-14)で与えられる²⁷⁾。

$$\dot{\epsilon} = A \exp(-H/kT) \quad (3-14)$$

ここで A は定数、 k はボルツマン定数である。式(3-14)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。

$$H = -kT^2 \left(\frac{\partial \sigma_e}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \cdot \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_e} \right)_T \quad (3-15)$$

$$v = - \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma_e} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma_e} \right)_T \quad (3-16)$$

式(3-16)より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、活性化体積が見積もられることが分かる。Fig. 3-12は式(3-16)によって求められた活性化体積を有効応力で整理したものである。ただし活性化体積はNiAlの転位のバーガースベクトルの大きさ $b = a \langle 001 \rangle$ ($a = 0.2887 \text{ nm}$) で無次元化している。Fig. 3-12より

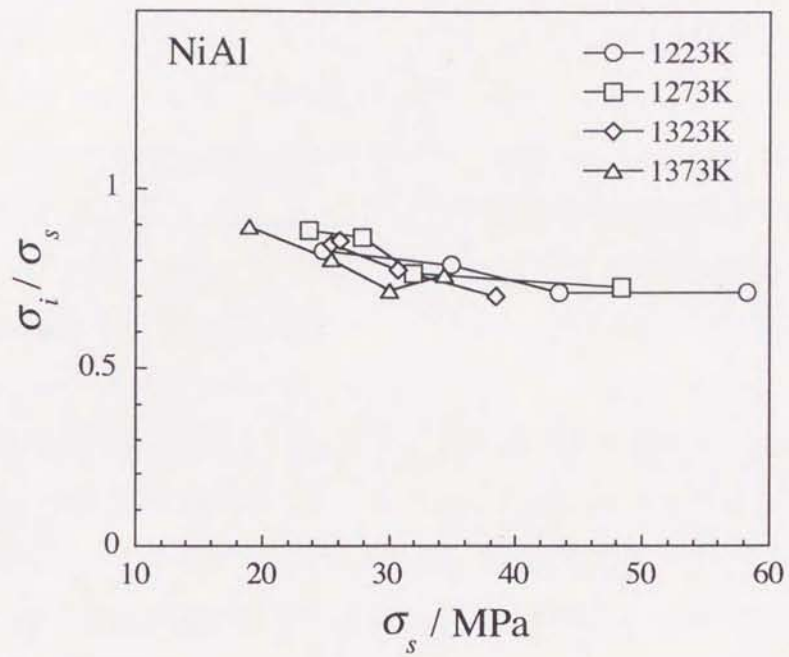


Figure 3-11: Internal stress levels as a function of flow stress in NiAl at various temperatures.

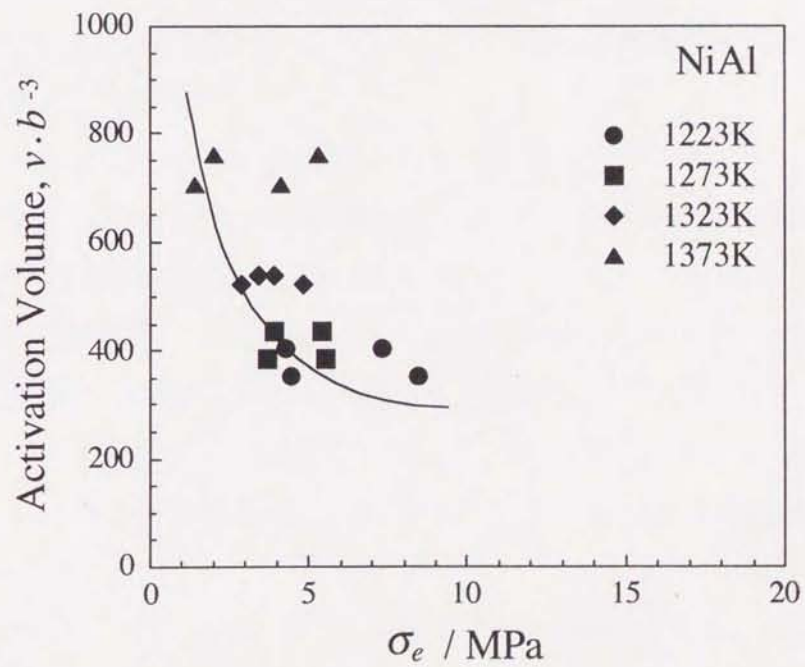


Figure 3-12: Relationship between activation volume and effective stress in NiAl.

NiAlの活性化体積は $10^2 \sim 10^3 b^3$ の範囲内にあることが分かる。Conrad²⁷⁾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。NiAlの結晶構造はB2型(CsCl型)のためすべり面は稠密充填面でない。また $\langle 111 \rangle$ 方向に最隣接しているNiとAl原子は強固に共有結合しているが、 $\langle 001 \rangle$ 方向の第二隣接原子同士の結合は弱いため²⁸⁾、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。このようなNiAlの結晶学的な性質により運動転位は著しい格子摩擦抵抗を受け、転位は粘性的に運動し、その抵抗は有効応力として働くことが予想される²⁹⁾。しかしその場合の活性化体積は $10^1 \sim 10^2 b^3$ 程度である²⁷⁾。本研究で見積られた1223~1373Kでの有効応力はらせん転位上のジョグの引きずりによる抵抗であることが、活性化体積の値から示唆される。このことから高温でのNiAlの運動転位はパイエルスポテンシャルに起因する格子摩擦抵抗よりむしろジョグの引きずりによる抵抗によって粘性運動していると考えられる。

3.5 小括

- (1) NiAlの初期の応力緩和は主に転位のすべり運動によってまかなわれており、上昇運動(回復)による寄与は少ないことから、NiAlの応力緩和挙動解析に菊池の方法を用いることは適切である。
- (2) 1223K~1373Kの温度領域におけるNiAlの応力緩和試験では、緩和時間が200秒以内であれば転位回復の影響は無視でき、この温度領域での応力緩和挙動解析の手法としてLiの方法は有効である。
- (3) 1223K~1373Kの温度領域において、菊池およびLiの方法によって求められたNiAlの変形応力の内部応力と有効応力は比較的良好一致を示す。また、いずれの方法によっても内部応力 σ_i と変形応力 σ_s の比 σ_i/σ_s が約0.7~0.9の値を示すことから、クリープ変形機構として純金属型と合金型の両方が共存することが考えられる。
- (4) 1223K~1373Kでの可動転位の活性化体積は $10^2 \sim 10^3 b^3$ であり、これはらせん転位のジョグの引きずり抵抗に対応している。このことから、高温でのNiAlの運動転位はパイエルスポテンシャルに起因する格子摩擦抵抗ではなく、ジョグの引きずり抵抗によって粘性運動をされると考えられる。

3.6 参考文献

- 1) R. Darolia: *J. Metals*, **43** (1991), 44-49.
- 2) D. B. Miracle: *Acta Metall. Mater.*, **41** (1993), 649-684.
- 3) A. Ball and R. E. Smallman: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1349-1355.
- 4) R. T. Pascoe and C. W. A. Newey: *Metal Sci. J.*, **2** (1968), 138-143.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) Y. Tan, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki: *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **57** (1993), 582-590.
- 9) R. R. Vandervoort, A. K. Mukherjee and J. E. Dorn: *Trans. Am. Soc. Metals*, **59** (1966), 930-944.
- 10) W. J. Yang and R. A. Dodd: *Metal Sci. J.*, **7** (1973), 41-47.
- 11) J. D. Whittenberger: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 393-402.
- 12) J. D. Whittenberger: *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 235-240.
- 13) A. Chiba, T. Ono, X. G. Li and S. Takahashi: *Intermetallics*, **6** (1998), 35-42.
- 14) J. Cadek: *Creep in Metallic Materials*, Institute of Physical Metallurgy of the Czechoslovak Academy of Sciences, Brno, Czechoslovakia, (1988) 115-159.
- 15) B. Ghosh and M. A. Crimp: *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), 467-472.
- 16) D. Farkas, R. Pasianot, E. J. Savino and D. B. Miracle: *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), 223-228.
- 17) S. Kikuchi, T. Tani and M. Adachi: *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **41** (1977), 1265-1271.
- 18) S. Kikuchi, K. Tomita, Y. Motoyama and M. Adachi: *Keikinzo*, **30** (1980), 480-484.
- 19) I. Gupta and J. C. M. Li: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2323-2330.
- 20) 比較に用いたAl-Mg合金の試験条件は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度、融点で規格化した値は0.67 (NiAlは0.64~0.72) と、ほぼNiAlの試験条件と一致する。
- 21) E. Orowan: *Proc. Phys. Soc.*, **52** (1940), 8-22.
- 22) W. G. Johnston and J. J. Gilman: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 129-144.
- 23) J. C. M. Li: *Can. J. Phys. Soc.*, **45** (1967), 493-509.
- 24) H. Oikawa: *Nippon Kinzoku Gakkai Kaihou*, **32** (1993), 398-403.
- 25) G. F. Hancock and B. R. McDonnell: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **4** (1971), 143-150.
- 26) S. Kikuchi, Y. Motoyama and M. Adachi: *Keikinzo*, **30** (1980), 449-455.
- 27) H. Conrad: *J. Metals*, **16** (1964), 582-588.
- 28) A. G. Fox and M. A. Tabbemor: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 669-678.
- 29) K. R. Forbes: Ph. D. Dissertation, Stanford University, Stanford, CA, (1994).