

## 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

#### 5.1 緒言

著者らの研究によって、Ir元素はNiAlのNiと置換することによって全率固溶し、NiAlに対して固溶限が比較的大きい添加元素の中で最も優れた固溶強化の効果を示すことを見出した<sup>1)</sup>。第2章では、[223]方位を有するIr添加したNiAl単結晶の機械的特性を評価したところ、室温でも良好な延性を示し、1273Kのクリープ強度は析出強化・分散強化したNiAl基合金に匹敵することが分かった。このことから、Ir添加したNiAlは室温での良好な延性および優れた高温強度を兼ね備える、今までにないNiAl基合金であるといえる。そして第3章および第4章より、Ir添加はNiAlの変形応力に占める内部応力と有効応力のうち内部応力を著しく増加させることによって、優れた高温強度を得ていることが明らかにされた。と同時に、Ir添加による有効応力の増加は内部応力の増加に比べると微少であり、Ir添加量を増やしても有効応力はほとんど増加しないことも分かった。NiAlの高温強度を今まで以上に向上させるには内部応力のさらなる増加はもちろんのこと、有効応力も増加することが望ましいと考えられる。今までの報告によると、NiAlに対する固溶限が2.5~3.0mol%と限られてはいるが、NiAlの高温強度の改善で優れた固溶強化の効果を示す元素にTiがある。NiAl単結晶（結晶方位は[111]）の1273Kの温度におけるクリープ速度は、2.5mol%のTi添加によって約3桁低下することが報告され、Ti添加によるNiAlの強化機構として溶質雰囲気引きずり抵抗の増大が提唱されている<sup>2)</sup>。このことから、Ti添加によってNiAlの高温強度が改善されるのは、有効応力の増加が大きく寄与していることが予想される。つまり、高温でのNiAlの変形応力に対してIr添加は内部応力の増加、Ti添加は有効応力の増加にそれぞれ効果的であると考えられる。また、IrはNiAlのNiサイトに置換し<sup>3)</sup>、TiはAlサイトに置換することが示されている<sup>4)</sup>。そこで著者らは、IrとTiをNiAlに複合添加することによってそれぞれの固溶強化の効果が合わさり、著しいNiAlの高温強度の改善が得られるのではないかと考えた。

本研究は始めに、NiAlにTiを単独添加したNi(Al,Ti)およびIrとTiを複合添加した(Ni,Ir)(Al,Ti)の圧縮強度およびクリープ強度を調べることによって、Ti単独添加および複合添加によるNiAlの高温強度改善の効果を明らかにする。また、Ni(Al,Ti)お

よび(Ni,Ir)(Al,Ti)の応力緩和挙動の解析を行い、定常変形応力に占める内部応力および有効応力を見積もる。そして、高温変形挙動および転位観察の結果から、Ti単独添加および複合添加によるNiAlの強化機構に関する知見を得る。

## 5.2 実験方法

99.9mass%Ni地金、99.9mass%Ir粉末、99.99mass%Al地金および99.9mass%スポンジTiを用いて、公称化学組成Ni-47.5mol%Al-2.5mol%TiおよびNi-5mol%Ir-47.5mol%Al-2.5mol%Ti（以後、Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)とそれぞれ記す）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 $10^{-4}$ Paの真空中で1573Kx1209.6ks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。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。微細組織観察用の試料は角柱試料片を冷間埋込樹脂に埋め込み、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたバフ研磨によって試料表面を鏡面に仕上げた。X線回折により格子定数および第二相析出の有無を確認した。X線回折に用いる粉末試料は角柱試料片をステンレス容器にて小片に粉碎し、その後メノウ乳鉢にて擦り潰した300メッシュ以下の粉末を用いた。粉末化によるひずみを取り除くため、シリコニット炉を用いて $10^{-4}$ Paの真空中、1273Kx10.8ksのひずみ取り焼鈍を行った。対陰極にCuK $\alpha$ 単色X線を用い、印加電圧および印加電流は40kV、30mA、測定角度範囲は $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ で測定を行った。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。圧縮試験、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 $10^{-3}$ Paの真空中にて行った。圧縮試験は初期ひずみ速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で873~1673Kの温度範囲、また定荷重圧縮クリープ試験は1173~1423Kの温度範囲、そして応力緩和試験を $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度、1273と1373Kの温度範囲で行った。各試験とも所定の試験温度に昇温後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。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。

### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 組織観察およびX線回折

Fig. 5-1(a)および(b)に溶体化処理後のNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の微細組織を示す。Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)共に粒径約200~400  $\mu\text{m}$ の等軸結晶粒で、第二相の析出は確認されない。図中に見られる黒い点は試料作成中に生じた凝固欠陥である。Fig. 5-2に溶体化処理後のNiAl<sup>1)</sup>、Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)のX線回折結果を示す。黒丸印はB2 (CsCl) 型のピークを示しており、下の数字は面指数である。Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の回折パターンはNiAlと同様にB2型規則相を示すピークのみである。組織観察およびX線回折の結果から、Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)はB2型規則構造を持つ単相組織であることが分かる。

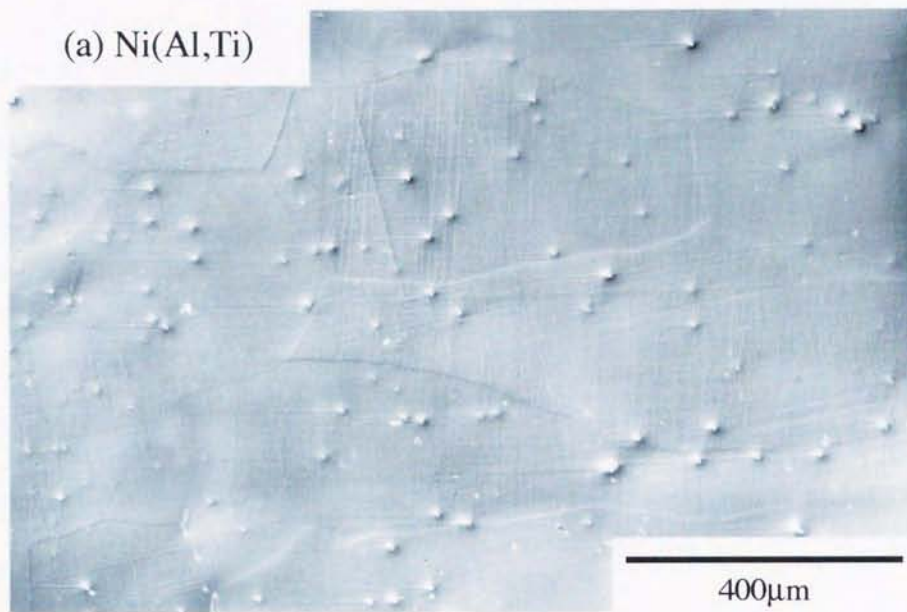
#### 5.3.2 圧縮試験

Fig. 5-3(a)および(b)はNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)をひずみ速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で圧縮変形した時の真応力-真ひずみ曲線である。Ni(Al,Ti)は1073Kの温度、(Ni,Ir)(Al,Ti)は1273Kの温度からそれぞれ定常変形が得られる。

Fig. 5-4はFig. 5-3(a)および(b)より得られるNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の0.2%流動応力の673K~1673Kでの温度依存性である。比較のため、二元系NiAlおよび(Ni,Ir)Alの0.2%流動応力の温度依存性を併記する<sup>5)</sup>。全温度範囲に渡って(Ni,Ir)(Al,Ti)の0.2%流動応力が最も優れており、1273Kの温度でNiAlの約6倍、Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)Alの約2倍の強度を示す。このことから、NiAlの0.2%流動応力を改善する上でIrとTiの複合添加は極めて効果的であることが分かる。また、Ni(Al,Ti)と(Ni,Ir)Alの0.2%流動応力を比較すると、それぞれの強度は約1150K付近の温度を境に逆転しており、1150Kの温度より低温側ではTi添加、高温側ではIr添加した合金の強度が優れている。

一般に低温では、転位は熱振動によるエネルギーと外力による仕事(有効応力)によってパイエルス障壁や孤立した溶質原子のような短範囲の障害物を乗り越えて運動する。この時のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は次のように表現される<sup>6)</sup>。

(a) Ni(Al,Ti)



(b) (Ni,Ir)(Al,Ti)

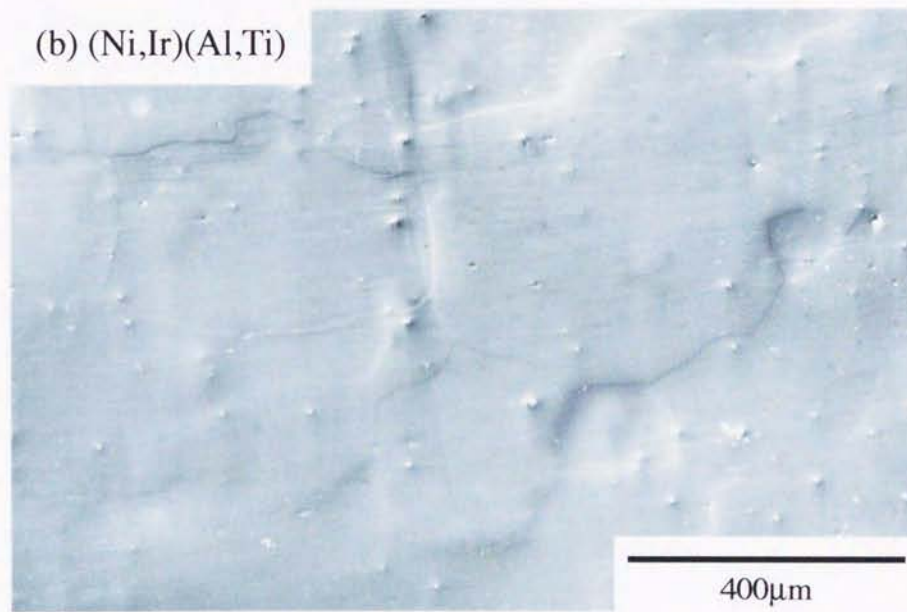


Figure 5-1: Optical micrographs of (a) Ni(Al,Ti) and (b) (Ni,Ir)(Al,Ti).

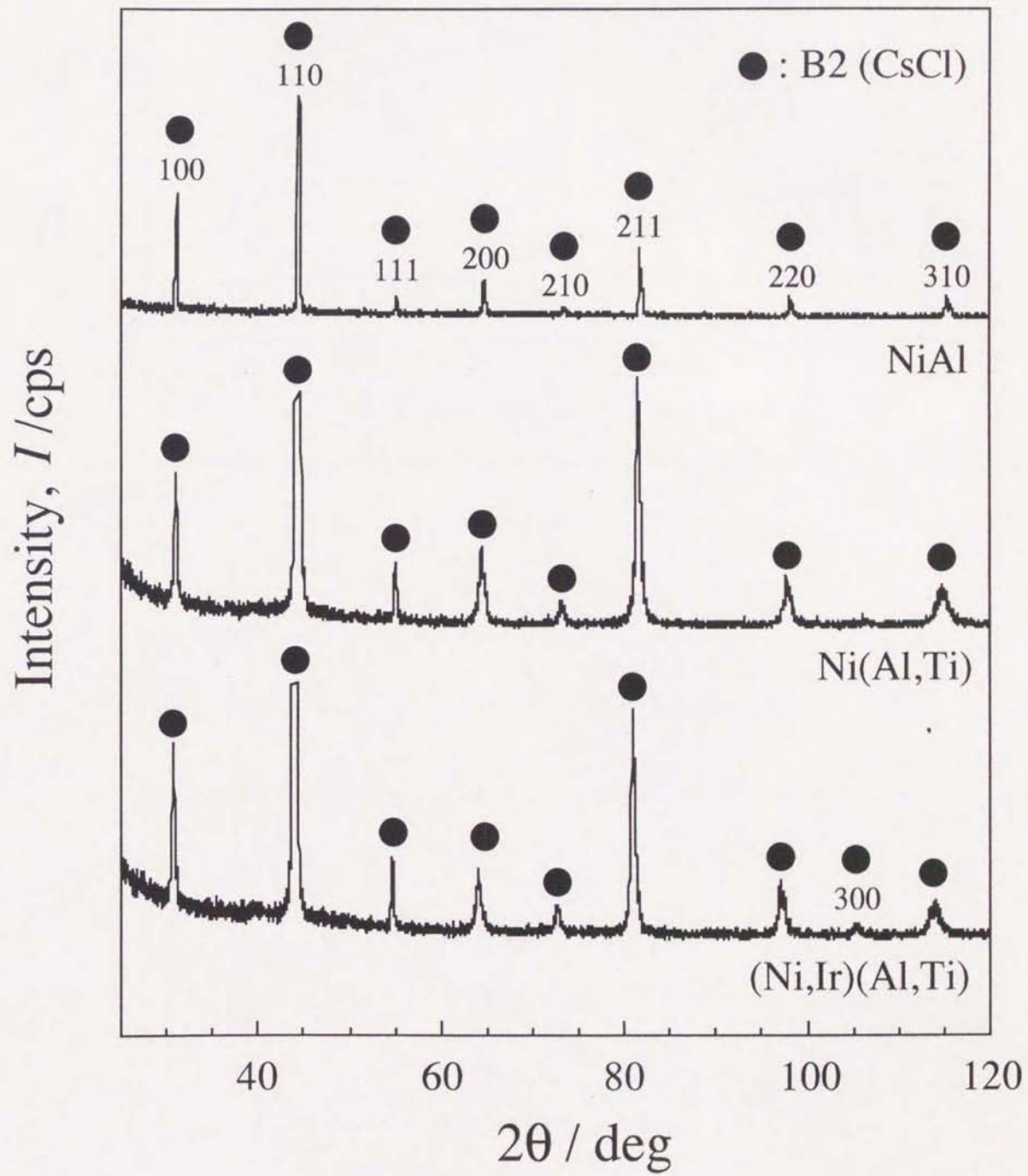


Figure 5-2: X-ray diffraction patterns of NiAl, Ni(Al,Ti) and (Ni,Ir)(Al,Ti).

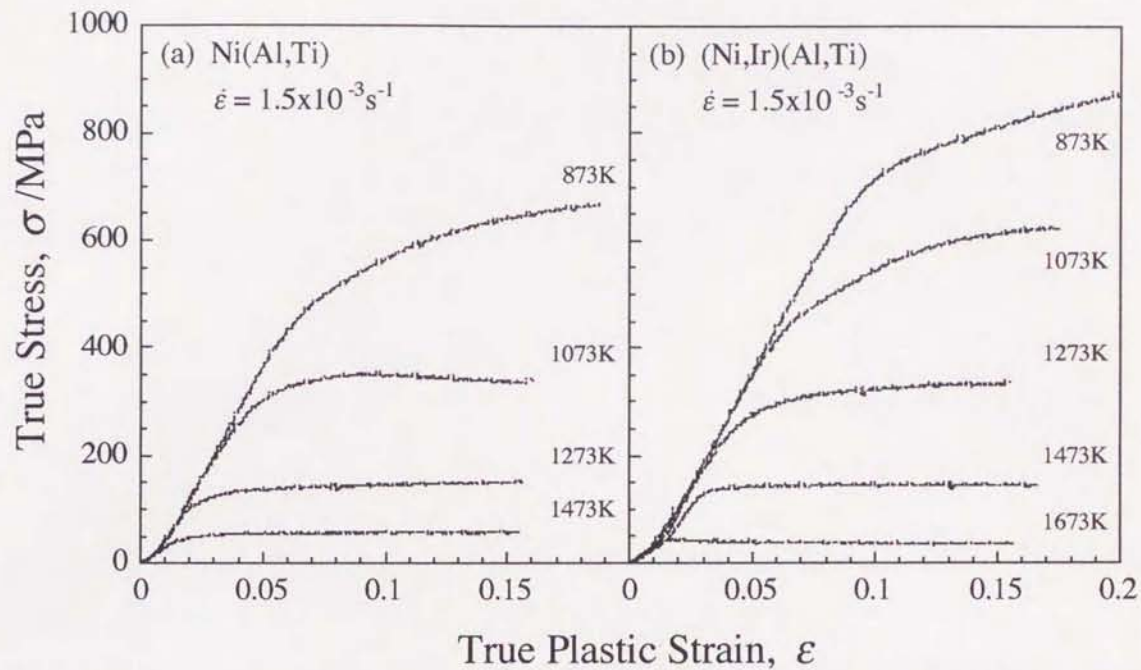


Figure 5-3: Compressive true stress-true strain curves of (a) Ni(Al,Ti) and (b) (Ni,Ir)(Al,Ti) at strain rate  $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

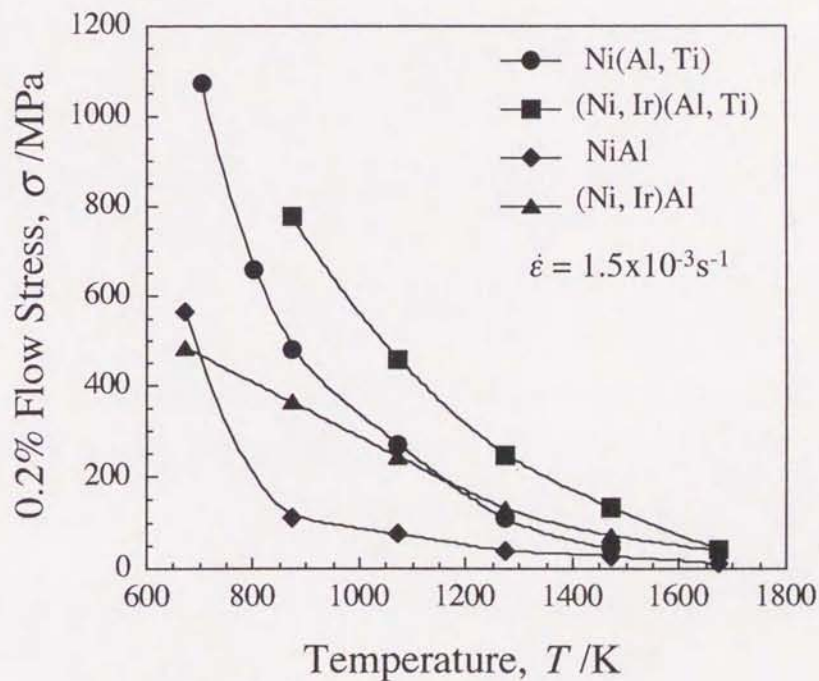


Figure 5-4: 0.2% flow stresses of Ni(Al,Ti), (Ni,Ir)(Al,Ti), NiAl and (Ni,Ir)Al as a function of temperature.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G(\sigma_e)}{k_b T}\right) \quad (5-1)$$

$\dot{\epsilon}_0$ は定数、 $k_b$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。 $\Delta G(\sigma_e)$ は転位が短範囲の障害物を乗り越えるのに必要な活性化エネルギーで、有効応力 $\sigma_e$ の関数である。なお、有効応力と降伏応力 $\sigma_y$ の間には次の関係がある。

$$\sigma_y = \sigma_i + \sigma_e \quad (5-2)$$

$\sigma_i$ は熱振動のみでは乗り越えられない長範囲の障害物による変形抵抗（内部応力）である。また、熱振動によって与えられるエネルギー $\Delta G$ は式(5-3)で示される。

$$\Delta G = k_b T \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right) \quad (5-3)$$

式(5-3)は低温ほど熱振動によるエネルギーが小さいことを示しており、このことから、低温ほどより大きな有効応力が必要であることが分かる。

一方、高温（ $0.4T_m$ 以上の温度、 $T_m$ は融点の絶対温度）では、熱振動による $\Delta G$ が短範囲の障害物を乗り越えるのに必要な活性化エネルギーを十分に満たすため、低温変形で必要とされた有効応力はなくなる<sup>7)</sup>。そして、原子の拡散が十分な速さで起きるため、転位は拡散の助けを借りて運動できる。この時のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は次式で表わされる。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma_y}{E}\right)^n D \quad (5-4)$$

$D$ は拡散係数、 $E$ はヤング率、 $n$ は応力指数である。式(5-4)の $D$ は式(5-5)で示される。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \quad (5-5)$$

$D_0$ は定数、 $Q_d$ は拡散の活性化エネルギー、 $R$ は気体定数である。式(5-4)および(5-5)より、高温変形での降伏応力と温度およびひずみ速度の関係が得られる。

$$\ln\left(\frac{\sigma_y}{E}\right) = \frac{Q_d}{nRT} + \frac{1}{n} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 D_0}\right) \quad (5-6)$$

すなわち、高温での降伏応力 $\sigma_y$ はヤング率 $E$ および拡散の活性化エネルギー $Q_d$ によって定まることが分かる。

Fig. 5-4より、NiAlにとってTi添加は1000K以下での強化、そしてIr添加は1200K以上での強化に有効であることが分かる。このことから、Ti元素は有効応力の増加に寄与する短範囲の障害物として有効に作用し、Ir元素はNiAlのヤング率を

上昇させる効果および/または拡散の活性化エネルギーを上昇させる効果に優れていることが示唆される。

Fig. 5-5はTiおよびIr溶質原子の固溶によるNiAlの室温における格子定数の変化を示している。TiはIrに比べNiAlに対する固溶限が3.0mol%程度と限られているため、それ以上の溶質濃度での格子定数の比較は行えない。しかし、溶質濃度が2.5mol%でのTiおよびIrによるNiAlの格子定数の変化を比較すると、明らかにTiによる格子定数の変化が大きいことが分かる。NiAlに対するTiおよびIrの寸法因子 $\eta$ （ここで、 $\eta=(1/a) \cdot (da/dC_s)$ と定義されており、 $a$ は格子定数および $C_s$ は溶質濃度である）はそれぞれ $\eta_{Ti}=1.8 \times 10^{-3}$ および $\eta_{Ir}=9.6 \times 10^{-4}$ と見積もられ、TiはIrの約2倍の寸法因子を示すことが分かる。CottrelとJaswon<sup>7, 8)</sup>は転位速度 $v$ と溶質雰囲気引きずり抵抗 $\tau_d$ の間に式(5-7)の関係を導いた。

$$\tau_d = \frac{v}{B_d} = \frac{68vC_sNG^2\eta_b^2R^6b}{D_lk_bT} \quad (5-7)$$

$B_d$ は刃状転位の易動度で、 $C_s$ は溶質原子のモル濃度、 $N$ は単位体積当たりの原子数、 $G$ は剛性率、 $\eta_b$ は寸法因子、 $R$ は溶質原子の大きさ、 $b$ はバーガースベクトルの大き

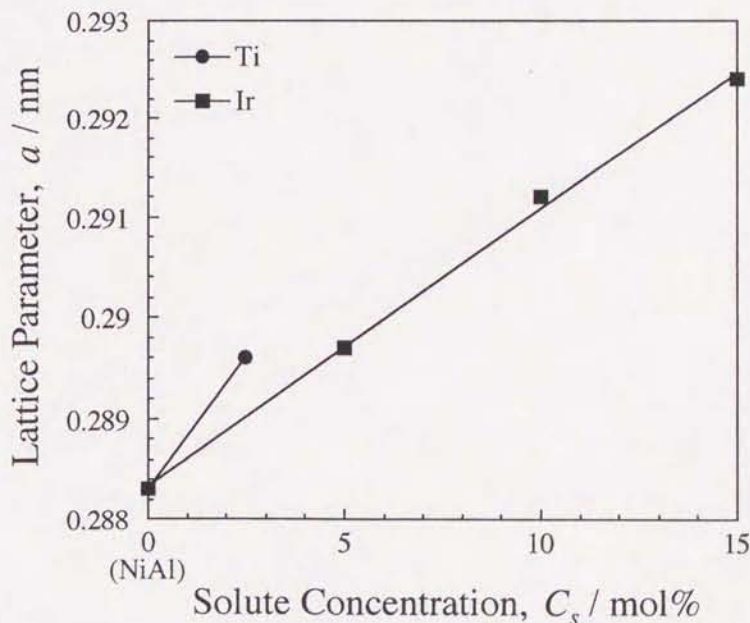


Figure 5-5: Solute concentration dependence of lattice parameter of Ni(Al,Ti) and (Ni,Ir)Al.



さである。式(5-7)より溶質雰囲気引きずり抵抗は寸法因子の二乗に比例することが分かる。このことから、NiAlに対してTi添加はIr添加に比べ約4倍の溶質雰囲気引きずり抵抗を室温において示すことが示唆され、これは有効応力が約4倍増大することを意味する。本研究ではFig. 5-4から分かるようにNi(Al,Ti)と(Ni,Ir)Alの室温での0.2%流動応力は測定していないため、室温での両合金の有効応力を比較することはできない。しかし、673Kの温度でそれぞれの有効応力を比較すると、Ni(Al,Ti)の有効応力は(Ni,Ir)Alの約2倍と見積もられる。この値は温度の上昇による寸法因子の低下を考慮すると、妥当な結果であると考えられる。

### 5.3.3 クリープ試験

Fig. 5-6(a)および(b)は1273Kで種々の負荷応力で変形させたときのNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)のそれぞれのクリープ曲線で、縦軸がクリープ速度、横軸がクリープひずみである。Ni(Al,Ti)は負荷応力が80MPa以下では変形初期に逆遷移型のクリープ曲線を示した後、直ちに定常クリープに至る。また、100MPa以上では変形初期に正遷移クリープを示し、クリープひずみが3%程度になると定常クリープを示す。一方、(Ni,Ir)(Al,Ti)は200MPa以下では変形初期に逆遷移型のクリープ曲線を示した後、直ちに定常クリープに至る。しかし、250MPaの負荷応力になると正遷移クリープを示し、クリープ変形が進んでも遷移段階が長く続き、クリープひずみが7%を超えても定常クリープに至らない。

Fig. 5-7はNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)を1273K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。比較のため、二元系NiAlおよび(Ni,Ir)Al<sup>5)</sup>のデータを併記する。定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_c$ はDornの式で表される。

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{ADbG^{1-n}\sigma_a^n}{kT} \quad (5-8)$$

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値である。第三元素添加によるNiAlのクリープ速度の改善の効果を60MPaの負荷応力で比較すると、Ti添加によって約1桁半低下し、Ir添加および複合添加によって3桁程度低下することが分かる。また、(Ni,Ir)Alおよび(Ni,Ir)(Al,Ti)のクリープ速度は負荷応力が100MPa以下ではほぼ一致するが、100MPa以上になると(Ni,Ir)Alの応力指数が3.6から8.0へと変化するため、高応力側では(Ni,Ir)(Al,Ti)がより低いクリープ速度を示す。このように、(Ni,Ir)(Al,Ti)は低

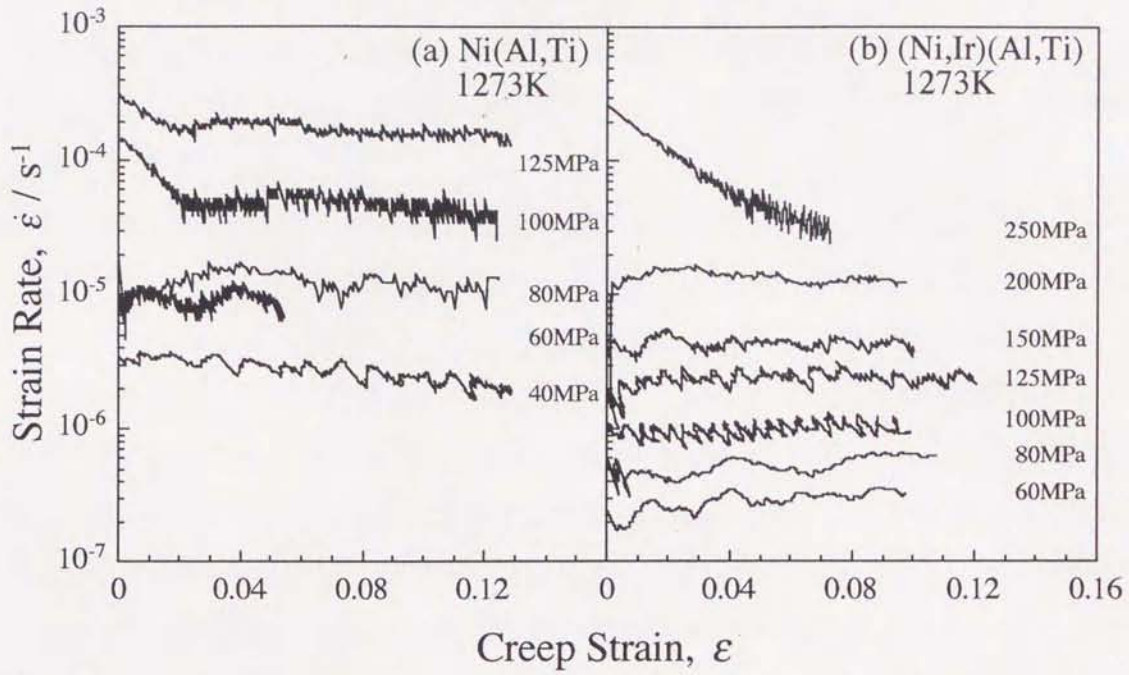


Figure 5-6: Logarithmic creep strain rate vs creep strain of (a) Ni(Al,Ti) and (b) (Ni,Ir)(Al,Ti) at 1273K.

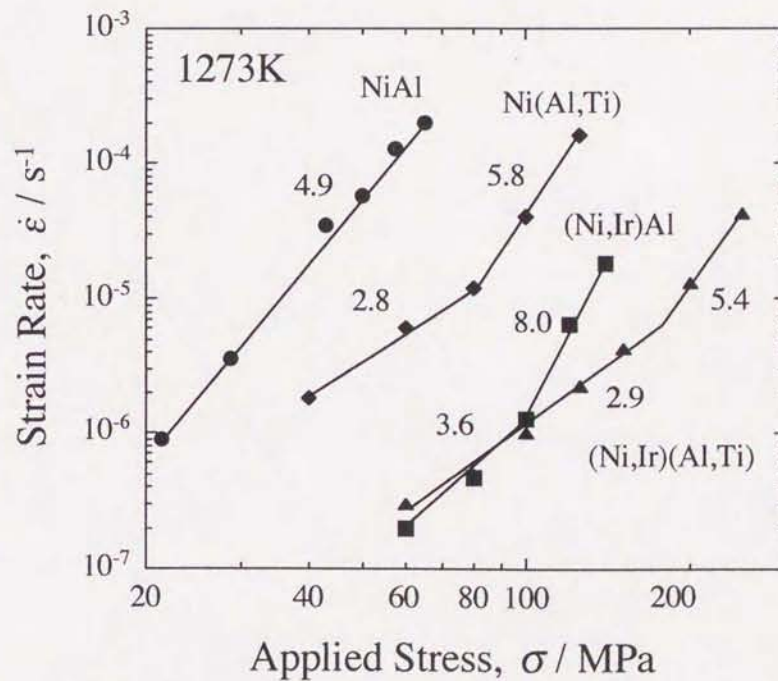


Figure 5-7: Logarithmic creep strain rate vs logarithmic applied stress of Ni(Al,Ti), (Ni,Ir)(Al,Ti), NiAl and (Ni,Ir)Al at 1273K.

負荷応力から高負荷応力にかけて最も低いクリープ速度を示すことから、NiAlのクリープ強度を改善する上でIrとTiの複合添加は極めて有効であることが分かる。また、(Ni,Ir)Alの応力指数が100MPaを境に3.6から8.0へ変化する原因については転位観察の所で考察する。

Fig. 5-8は、負荷応力が80MPaの時のNiAl、(Ni,Ir)Al、Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)のクリープ速度の温度依存性である。この直線の傾きから、クリープのみかけの活性化エネルギー $Q_c$ 値を見積もることができる。その値を図中に示す。それぞれの $Q_c$ 値は、二元系NiAlが約300kJ/mol、Ti添加した合金が約400kJ/mol、Ir添加および複合添加した合金が約500kJ/molである。つまり、NiAlの $Q_c$ 値はTi添加で約100kJ/mol、Irおよび複合添加で約200kJ/mol上昇することが分かる。NiAlの $Q_c$ 値は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 $Q_{self}$ にほぼ等しい<sup>10)</sup>。また、自己拡散係数 $D_{self}$ は自己拡散の活性化エネルギー $Q_{self}$ を用いて式(5-9)で示される。

$$D_{self} = D_0 \exp\left(\frac{-Q_{self}}{kT}\right) \quad (5-9)$$

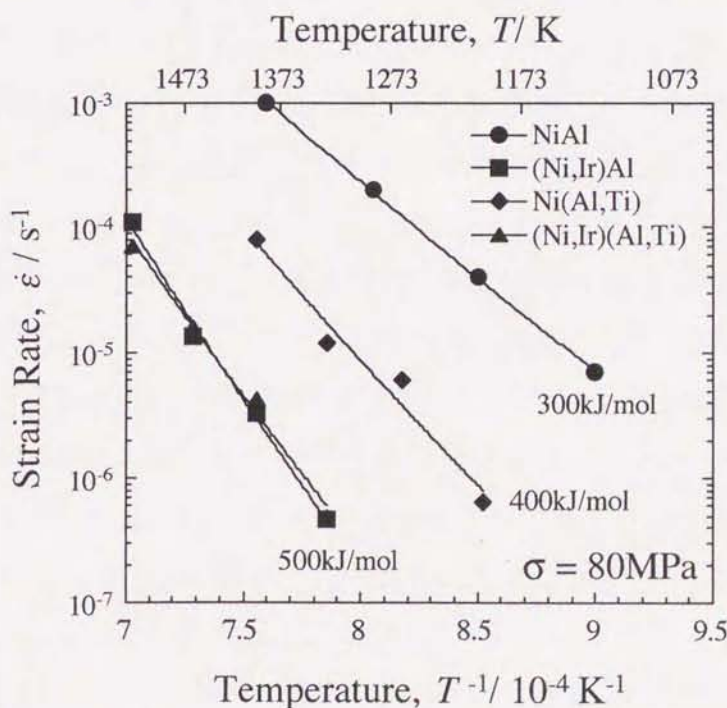


Figure 5-8: Temperature dependence of creep strain rate of Ni(Al,Ti), (Ni,Ir)(Al,Ti), NiAl and (Ni,Ir)Al.

このことから、IrまたはTi単独添加および複合添加によってクリープのみかけの活性化エネルギーが上昇するのは、NiAlの自己拡散係数の低下が示唆され、特にIr単独添加および複合添加による効果はTi単独添加に比べ優れていることが分かる。合金や化合物の高温変形で自己拡散係数が問題となるのは、転位の非保存運動（刃状転位の上昇運動など）のように空孔の移動（自己拡散）を必要とする場合である。一方、相互拡散係数が問題となる高温変形は、転位が溶質雰囲気を伴って移動するような原子の移動（相互拡散）を必要とする場合である<sup>7)</sup>。Fig. 5-7およびFig. 5-8の結果より、負荷応力が80MPaのときのNiAlのクリープ変形はIr単独添加、Ti単独添加および複合添加による自己拡散係数の低下によって抑制されていることが示唆される。

#### 5.3.4 応力緩和挙動

第三元素添加による固溶強化には転位の溶質雰囲気引きずり抵抗および上昇運動の抑制が考えられている。クリープ変形に必要な変形応力は内部応力と有効応力の和で与えられ、溶質元素による引きずり抵抗が大きくなると有効応力が増加し、上昇運動が困難になると内部応力が増加することによってクリープ変形応力が増大すると考えられる。このことから、変形応力に占める内部応力と有効応力を見積もることによって、その材料の強化機構についての知見を得ることができる。そこで著者らは応力緩和試験を行い、その応力緩和挙動を菊池の方法<sup>11)</sup>を用いて解析することによって、変形応力に占める内部応力と有効応力を見積もった。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、ここではその結果について報告する。

Fig. 5-9(a)および(b)に1273Kおよび1373Kで種々のひずみ速度で圧縮変形させたときのNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の真応力-真塑性ひずみ曲線を示す。この直後にクロスヘッドを停止させ応力緩和試験を行っている。両合金の真応力-真塑性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し、Ni(Al,Ti)では温度1073Kのひずみ速度 $1.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 、(Ni,Ir)(Al,Ti)は温度1073Kのひずみ速度 $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ を除いて定常変形に至ることが分かる。Fig. 5-10(a)および(b)にNi(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の応力緩和曲線（外部応力の時間変化）を示す。この応力緩和曲線から応力緩和速度を求め、応力緩和速度と外部応力の関係から内部応力を見積る。

(a)

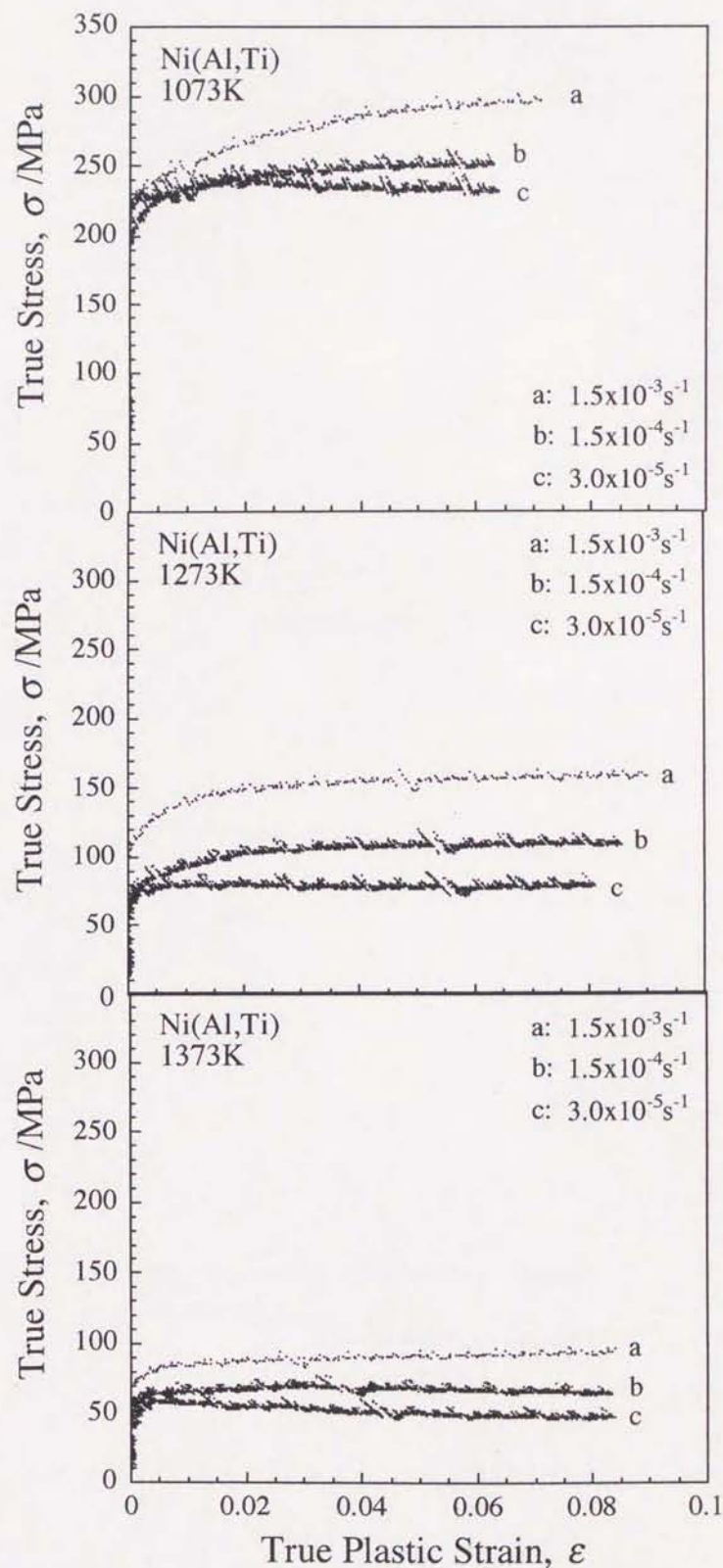
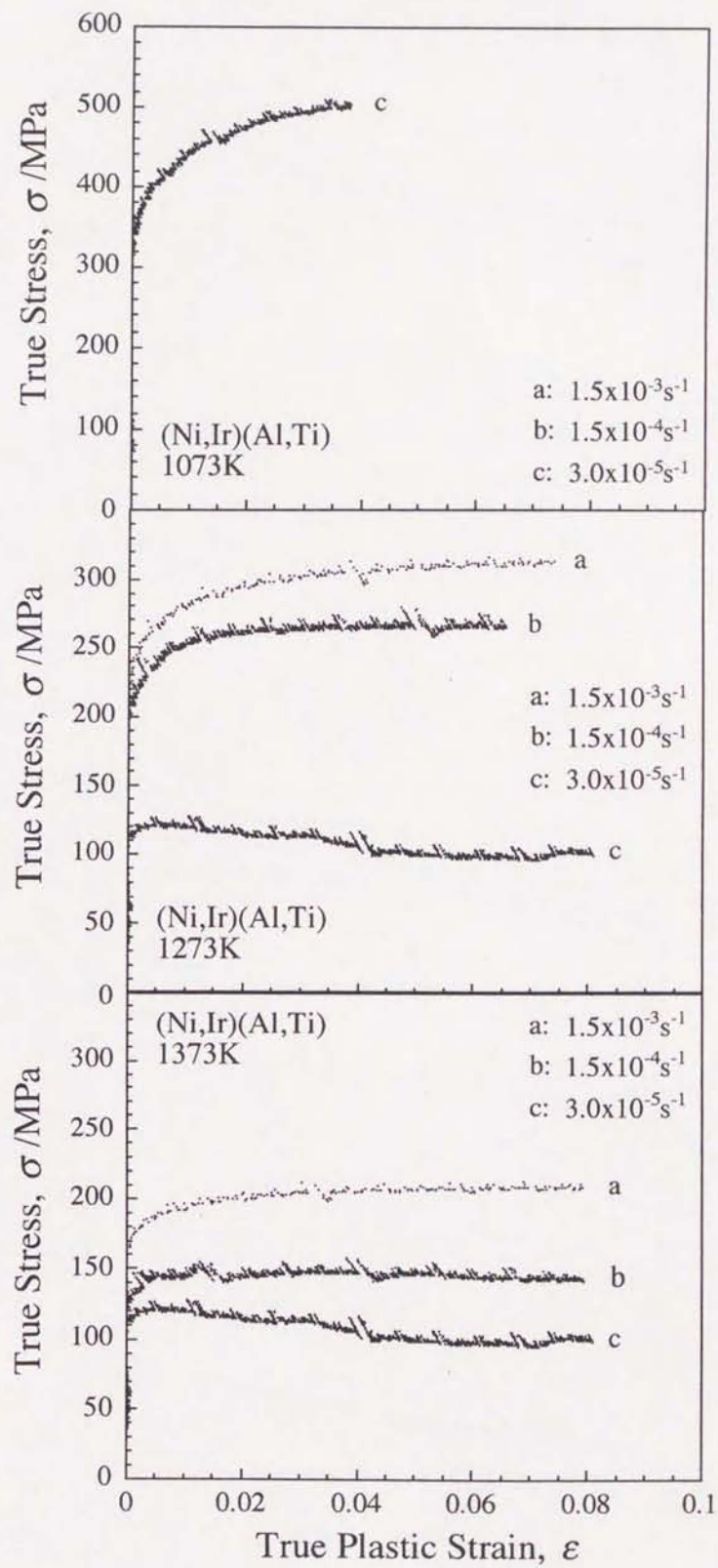


Figure 5-9: Compressive true stress-true strain curves of (a) Ni(Al,Ti) and (b) (Ni,Ir)(Al,Ti) at various strain rates at 1073, 1273 and 1373K, obtained just before the stress relaxation experiments start.

(b)



(a)

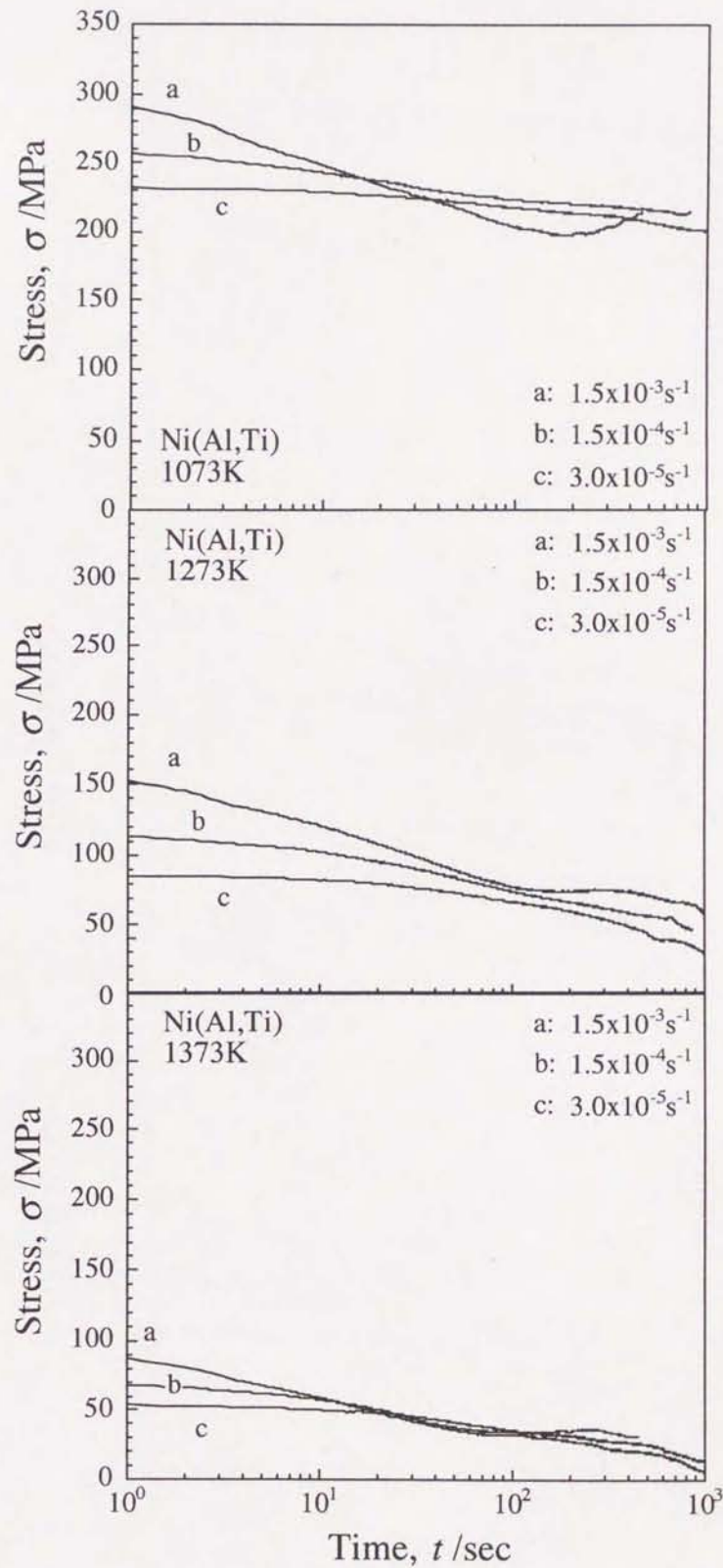


Figure 5-10: Stress relaxation curves of (a) Ni(Al,Ti) and (b) (Ni,Ir)(Al,Ti) at various strain rates at 1073, 1273 and 1373K.

(b)

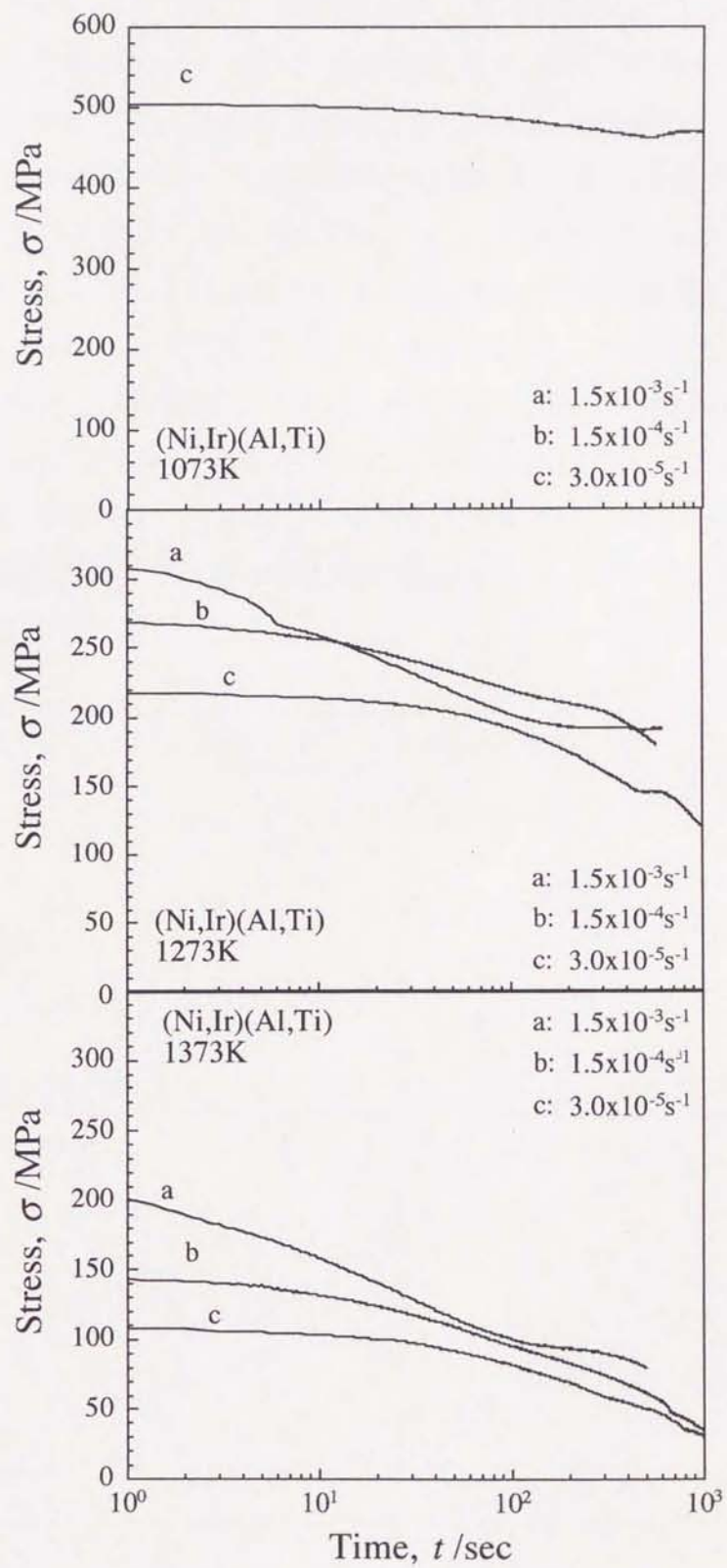




Fig. 5-11にNiAl, (Ni, Ir)Al, Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の温度1273Kおよび1373Kにおける内部応力 $\sigma_i$  (黒印) と有効応力 $\sigma_e$  (白抜き印) のひずみ速度依存性を示す。全ての合金で、ひずみ速度の上昇によってそれぞれの内部応力および有効応力が増加する傾向が見られる。また、内部応力は著しい温度依存性を示すが、有効応力の温度依存性は僅かに観察される程度である。Fig. 5-12にNiAl, (Ni, Ir)Al, Ni(Al,Ti)および(Ni,Ir)(Al,Ti)の温度1273K、ひずみ速度 $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ における内部応力 $\sigma_i$  (黒印) と有効応力 $\sigma_e$  (白抜き印) を示す。第三元素添加によってNiAlの内部応力および有効応力は共に上昇するが、特に内部応力の上昇が著しい。このことから、Ir単独添加、Ti単独添加および複合添加によってNiAlの高温クリープ強度が改善されるのは、内部応力の増加が大きく寄与しているといえる。内部応力はTi添加、Ir添加そして複合添加の順に増加するが、有効応力の増加は添加元素によらずほぼ同じである。

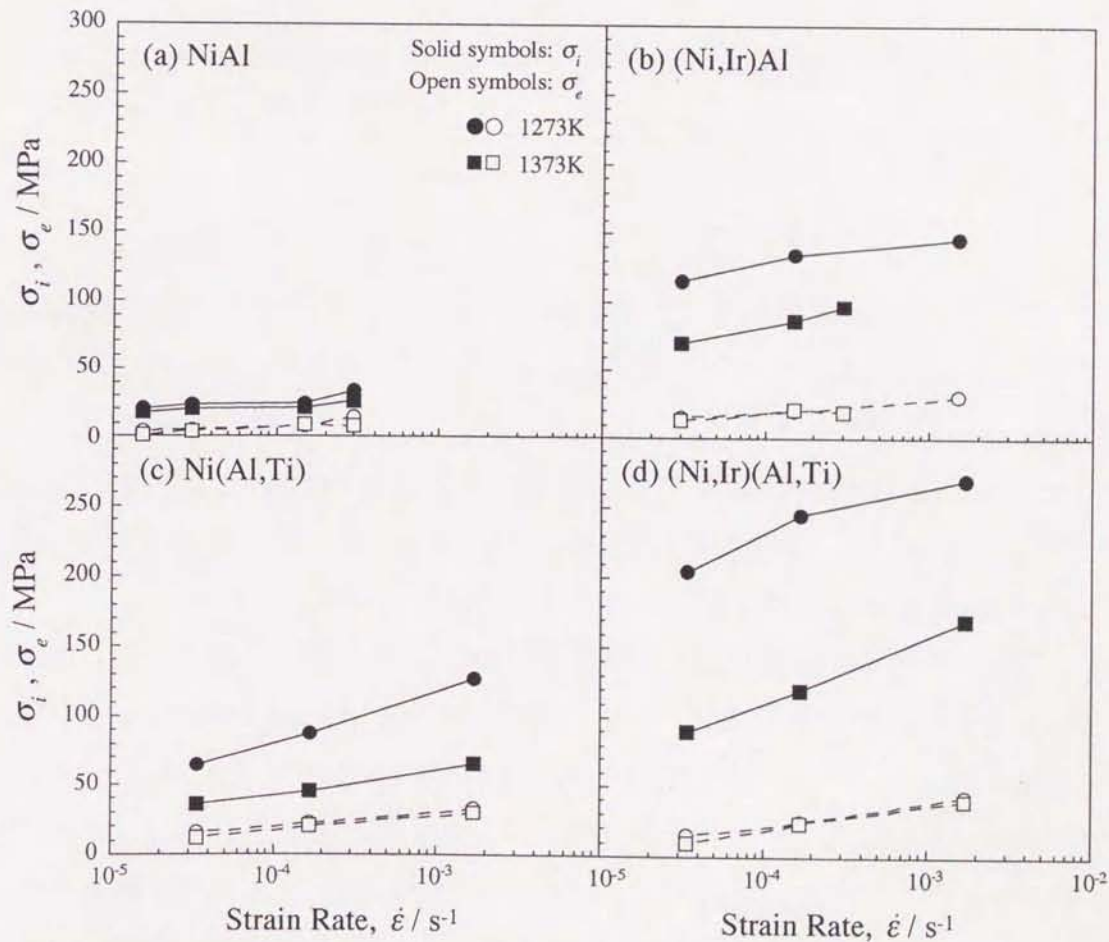


Figure 5-11: Internal stress and effective stress as a function of strain rate for (a) NiAl, (b) (Ni,Ir)Al, (c) Ni(Al,Ti) and (d) (Ni,Ir)(Al,Ti), estimated from Kikuchi's method.

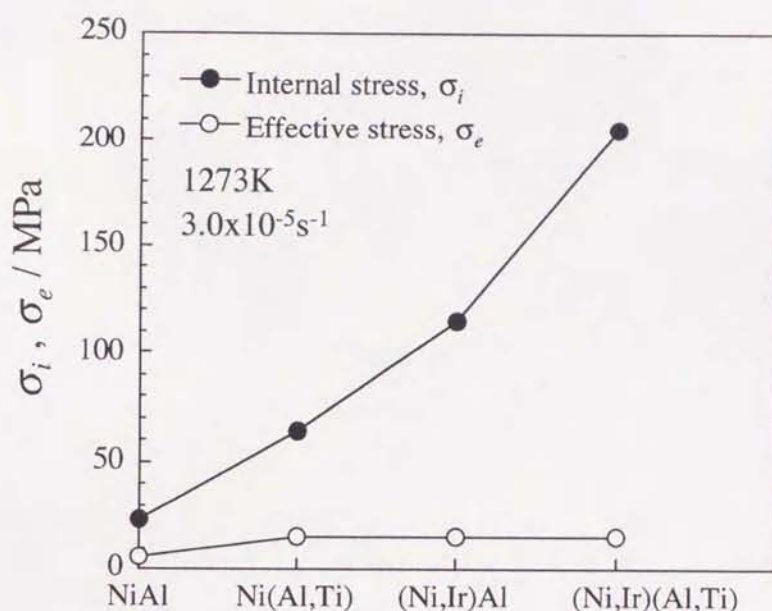


Figure 5-12: Internal stress and effective stress for NiAl, (Ni,Ir)Al, Ni(Al,Ti) and (Ni,Ir)(Al,Ti) at 1273K at  $3.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ .

### 5.3.5 転位観察

Fig. 5-7より(Ni,Ir)Alと(Ni,Ir)(Al,Ti)のクリープ速度は低応力側ではほぼ一致するが、(Ni,Ir)Alの応力指数が100MPaを境に3.6から8.0へ変化するため、高応力側で大きなずれが生じる。この原因についての知見を得るため、高応力側でクリープ変形した場合に相当する両合金の転位組織を観察した。Fig. 5-13(a)が(Ni,Ir)Al、Fig. 5-13(b)が(Ni,Ir)(Al,Ti)の転位組織である。(Ni,Ir)Alではサブバウンダリーが形成され、その内部にもすべり転位が観察される。一方、(Ni,Ir)(Al,Ti)では低応力側で典型的なランダムに分布した転位が高応力側でも観察され、サブバウンダリーは確認できなかった。サブバウンダリーは転位の規則配列であることから、転位のランダム分布に比べ内部応力の低下に寄与する。このため、(Ni,Ir)Alは(Ni,Ir)(Al,Ti)に比べ高応力側でクリープ速度が速くなる、つまりクリープ強度が低下すると考えられる。第2章では、Ir添加によってNiAlの容易すべり系の活動が抑制され、二次すべり系が活動することが示された。また、第4章では、容易すべり系の転位と二次すべり系の転位の転位反応によって形成されたと思われる網目構造を有

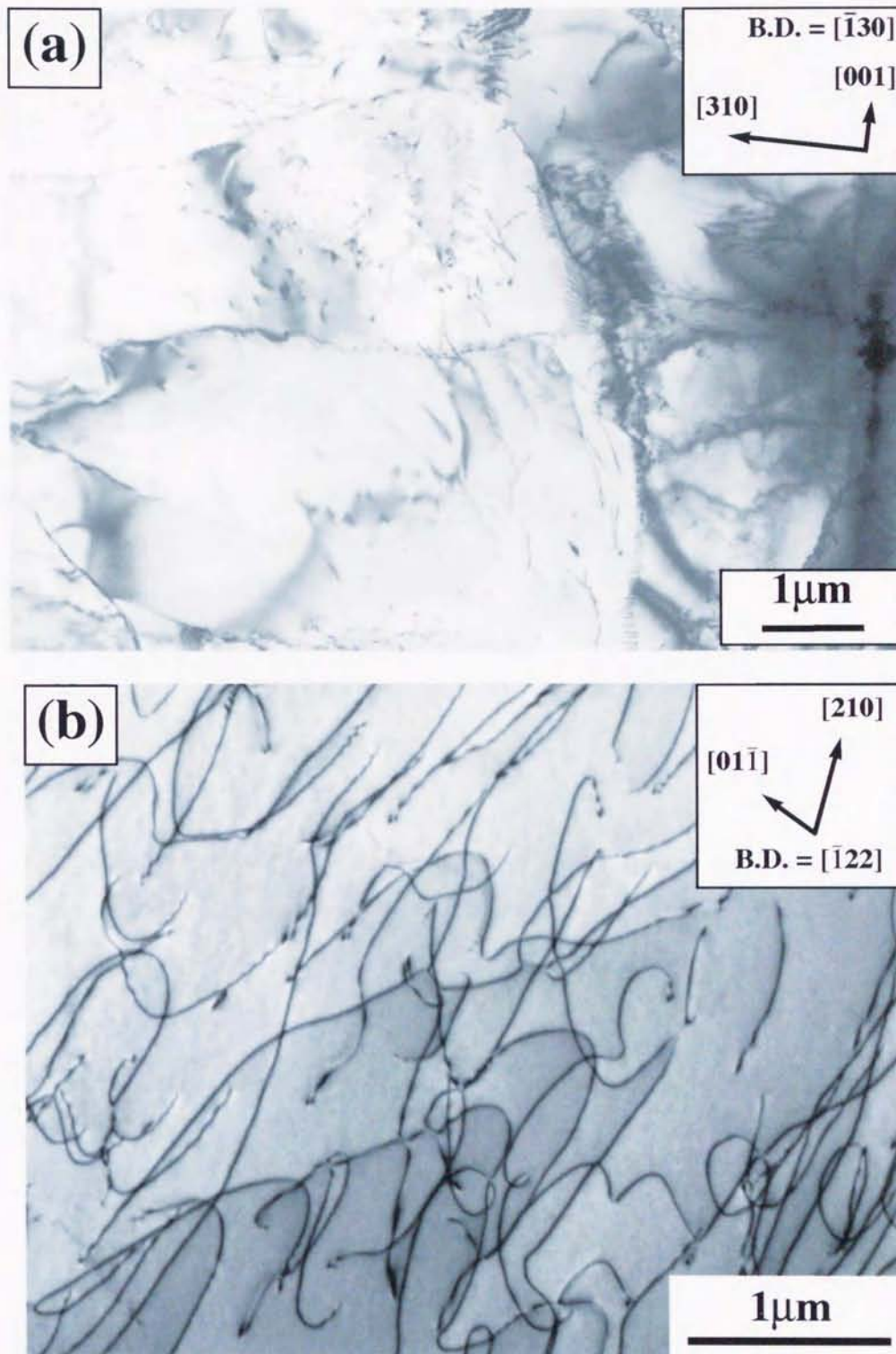


Figure 5-13: Bright field images of (a) (Ni,Ir)Al and (b) (Ni,Ir)(Al,Ti) at 1273K at high applied stresses.

する発達したサブバウンダリーが(Ni,Ir)Alで形成されることが分かった。このことから、Ir添加はNiAlの容易すべり系の活動を抑制するが、二次すべり系の活動までは抑制する効果はなく、そのため、高応力側のクリープ変形では多重すべりによる転位反応が発生し、サブバウンダリーが形成されると考えられる。しかし、(Ni,Ir)(Al,Ti)では高応力側でもサブバウンダリーが形成されないことから、IrとTiの複合添加はNiAlの容易すべり系に加え二次すべり系の活動も抑制する効果があることが示唆される。

#### 5.4 小括

- (1) NiAlにとってTi添加は1000K以下での強化、Ir添加は1200K以上での強化に有効である。
- (2) IrとTiの複合添加によってNiAlの降伏応力は著しく上昇する。
- (3) 1273K付近の温度では、Ti添加および複合添加した合金の定常変形応力は主に内部応力が支配的である。
- (4) 複合添加した合金のクリープ強度は低応力側ではIr添加と変わらないが、高応力側では複合添加した合金で大きくなる。
- (5) 高応力側での転位組織は、Ir添加した合金はサブバウンダリー、複合添加した合金はランダムに分布した転位が見られる。このような転位組織の違いがクリープ強度の違いの原因であると考えられる。
- (6) サブバウンダリーは転位の規則配列であるため、ランダム分布に比べ内部応力の低下に寄与する。このため、高応力側で(Ni,Ir)Alのクリープ速度が上昇する。
- (7) 複合添加によって高応力側でのクリープ変形時に形成されるサブバウンダリーが形成され難くなる。これは二次すべり系の活動の抑制を示唆する。

#### 5.5 参考文献

- 1) A. Chiba, T. Ono, X. G. Li and S. Takahashi: *Intermetallics*, **6** (1998), 35-42.
- 2) P. H. Kitabjian, A. Garg, R. D. Noebe and W. D. Nix: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 587-600.
- 3) H. Hosoda, K. Inoue and Y. Mishima: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI*, ed. by J. A. Horton, I. Baker, S. Hanada, R. D. Noebe and D. S. Schwartz, *Mat. Res. Soc.*

- Symp. Proc., Boston, Massachusetts, **364** (1994), 437-442.
- 4) K. J. Lee and P. Nash: *J. Phase Equilibria*, **12** (1991), 551-562.
  - 5) 小野元、千葉晶彦、花田修治：日本金属学会会報『まてりあ』、**40(3)**、(2001)、41-45.
  - 6) 丸山公一、中島英治：高温強度の材料科学、内田老鶴圃、(1997) 215-217.
  - 7) ただし、高温では原子の拡散が容易に起きることから、転位は短範囲の障害物を引きずりながら運動することが可能になる。このため、高温では溶質雰囲気引きずり抵抗が有効応力として働くと考えられている。
  - 8) A. H. Cottrell: "Dislocation and plastic Flow in Crystals", Oxford University press (1953), 139.
  - 9) A. H. Cottrell and M. A. Jaswon: *Proc. Phys. Soc.*, **A199** (1949), 104.
  - 10) 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.
  - 11) S. Kikuchi, K. Tomita, Y. Motoyama and M. Adachi: *Keikinzoku*, **30** (1980), 480-484.

## 第6章 総括

NiAl金属間化合物はNi基超合金に比べ高融点、低密度であり、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。しかし、高温強度がNi基超合金に比べ劣っていることから、NiAlの高温強度の改善が求められている。著者らの今までの研究によって、NiAlの高温強度の改善にIr添加が効果的であることが明らかにされている。そこで本研究は、Ir添加によるNiAlの高温強度改善の効果を単結晶を用いて詳細に調べ、クリープ挙動、応力緩和挙動および転位観察からIr添加によるNiAlの強化機構についての知見を得ることによって、さらなるNiAlの高温強度の改善を目指すことを目的として行ったものである。

本論文は6章から構成される。第1章は緒言であり、本研究の背景および目的について述べている。さらに、NiAlの機械的特性およびその改善について概説し、特に今までの高温強度の改善の手法の問題点を指摘している。

第2章では、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た。5mol%のIr添加によって、NiAlの0.2%流動応力は室温~1673Kの温度範囲で約3~4倍高い値を示し、1273Kのクリープ速度は5桁程度の低下が見込まれる。また、Ir添加による室温での延性能の低下はみられず、4%以上の塑性ひずみを得られる。Ir添加したNiAlは変形後の試料表面に不均一変形による変形帯が見られ、転位観察の結果、容易すべり系と共に二次すべり系の活動が観察される。このことから、Ir添加によるNiAlの強化機構として容易すべり系の活動の抑制が示唆された。

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った。また、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考察した。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、1273K付近の温度での応力緩和挙動解析の手法として菊池およびLiの方法は有効であることを証明した。NiAlの高温変形機構は純金属型と合金型の両方が共存し、可動転位の活性化体積から、高温でのNiAlの可動転位はジョグの引きずり抵抗によって粘性運動することが示された。

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に関する知見を得た。Ir添加によるNiAlの高温クリープ強度の著しい改善は、内部応力の増加が大きく寄与している。Ir添加によってNiAlのクリープのみかけの活性化エネルギーが約200kJ/mol上昇することから、Ir添加は溶質元素を引きずる転位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に関係する自己拡散係数を低下させる効果に優れていると考えられる。

第5章では、第4章で得られた知見をもとに、さらなるNiAlの高温強度の改善を目指し、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た。また、Ir単独添加、Ti単独添加および複合添加によるNiAlの強化機構をそれぞれ比較・検討した。複合添加によるNiAlの圧縮強度改善の効果は、873K~1473Kの温度範囲でIrまたはTi単独添加に比べ約2倍である。また、NiAlにとってTi単独添加は1000K以下での強化、Ir単独添加は1200K以上での強化に有効である。このことから、Tiは有効応力、Ir添加は内部応力を増加させるのに優れた添加元素であることが示唆された。NiAlの1273Kにおけるクリープ強度の改善に関しては、複合添加はIr単独添加に比べ高応力側でのクリープ速度の低下に効果的であり、結果として、より広い応力範囲で優れたクリープ強度を示すNiAl基合金が得られた。クリープ変形後の高応力側での転位組織は、Ir単独添加したNiAlはサブバウンダリー、複合添加したNiAlはランダム分布した転位が観察される。サブバウンダリーの形成は転位のランダム分布に比べ内部応力を低下させる。このような転位組織の違いが、高応力側でのクリープ強度の違いの原因であると考えられる。応力緩和挙動の解析から、Ti単独添加および複合添加による1273Kの温度でのNiAlの変形応力の著しい増大は、内部応力の増加の寄与が大きいことが明らかにされた。

以上をまとめると、Ir添加、Ti添加および複合添加によるNiAlのクリープ強度の改善は、クリープ変形応力に占める内部応力の増加が大きく寄与しており、内部応力が増加する機構は容易すべり系の抑制に起因する不動転位の形成、自己拡散係数の低化による転位回復の抑制、およびサブバウンダリー形成の抑制による転位の応力場の上昇であることが本論文で明らかにされた。また、優れた高温強度および室温での良好な延性を兼ね備えるNiAl基合金を開発した点で、本論文はNiAl基合金の実用化に大きく貢献しているといえる。

## 謝辞

本研究は岩手大学工学部 能登宏七教授のもとで行われました。日頃のご指導、ご配慮に厚く御礼申し上げます。

研究全般にわたり終始懇切丁寧にご指導して頂き、かつ公私にわたる温かいご配慮を賜りました岩手大学工学部 千葉晶彦助教授に衷心より感謝の意を捧げます。また、多くの有益なご助言、ご忠告を頂きました岩手大学工学部 亀田和夫教授、片桐一宗教授並びに中村満助教授に感謝の意を申し上げます。そして、本研究の遂行と発展に多くのご協力を賜りました東北大学金属材料研究所 花田修治教授に深く感謝の意を表します。

単結晶試料の作製において昼夜を問わず多大なご協力を頂きました東北大学金属材料研究所 菅原孝昌氏、旋盤・フライス盤の使用の際懇切丁寧にご教授賜りました岩手大学工作センター 高橋政雄氏、透過電子顕微鏡の操作においてご指導頂きました岩手大学電子顕微鏡室 上山あや子氏、そして試料作製においてお世話になりました岩手大学工学部 佐藤昌也氏に深く感謝致します。

最後に1995～2001年の間に千葉晶彦助教授のもとで共に学び・遊びました、数えきれない程の学生および院生の皆様方の多大なご協力に心から感謝致します。