



Title	Ni ₃ (Al,Nb) 単結晶の張引変形におよぼすNb濃度の影響
Author(s)	福地, 正明; 渡辺, 勝也; 山下, 徹
Citation	北海道大學工學部研究報告, 117, 1-10
Issue Date	1984-01-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41826
Type	bulletin (article)
File Information	117_1-10.pdf



[Instructions for use](#)

Ni₃(Al,Nb)単結晶の張引変形におよぼす Nb 濃度の影響

福地 正 明 渡 辺 勝 也 山 下 徹*

(昭和58年9月30日受理)

The Effects of Nb Concentration on the Tensile Properties of Ni₃(Al,Nb) Single Crystals

Masaaki FUKUCHI, Katsuya WATANABE and Tohru YAMASHITA
(Received September 30, 1983)

Abstract

To investigate the mechanical properties of directionally solidified eutectic Ni₃Al (γ')-Ni₃Nb(δ), the effects of Nb concentration on the tensile properties of Ni₃(Al,Nb) single crystals was studied in the temperature range of 25° to 650°C. The positive temperature dependence of yield stress of the γ' phase is substantially unchanged by the addition of Nb. The influence of the crystal axis on the yield stress is negligible small, this is in contrast to the influence of temperature and Nb concentration. The temperature for maximum yield stress, T_p , decreases with increase in Nb concentration, and at 8 at % Nb, which is the equivalent concentration of the γ' phase in the eutectic alloy, T_p is about 350°C. At temperatures lower than T_p , the operative primary slip system is (111) [$\bar{1}01$] and a pronounced solid solution hardening with Nb is observed. The slip system changed to (001) [$\bar{1}10$] at temperatures higher than T_p and the yield stress decreases with increasing Nb concentration.

1. 緒 言

一方向凝固によって層状整列組織としたNi₃Al (γ')-Ni₃Nb(δ) 共晶合金は300°C以下の温度で脆性ではあるが、高温強度、クリープ強度、疲労寿命、熱疲労性などに優れており、タービン用の高温部材などとして期待される¹⁾。しかしながらこの合金の強化機構や低温での脆性の原因などについては明らかでなく、またこれらを検討するうえで基礎となる γ' 相と δ 相についても機械的性質には不明な点が多い。 γ' 相に関しては、 γ' - δ 共晶合金中で約8at%のNbを固溶している²⁾ので共晶合金の性質を明らかにするためにはこのNbを固溶した γ' 相の性質をより正確に把握しておく必要がある。

γ' 相の結晶構造はL1₂型の規則化面心立方晶であり³⁾、一方向凝固 γ' - δ 共晶合金中では $\langle 110 \rangle$ が成長軸である⁴⁾。温度上昇とともに強度が増すのでNi基超合金の多くが γ' 相を主要構成相の一

つにしている¹⁾。このため γ' 相の機械的性質に関する研究は多く、その結晶塑性学的な全容は転位挙動の細部を除いてはほぼ明らかにされており²⁾、以下のように説明される。 $\{001\}$ 面上の逆位相境界 (APB) エネルギーが $\{111\}$ 面上のそれよりも低いので $\{111\}$ から $\{001\}$ への交差すべりが熱活性化によって生じる。そのために $\{111\}$ すべりが温度上昇とともに困難になり強度は温度上昇と共に増加 (強度の正の温度依存) する。さらに高温では $\{111\}$ すべりに替って $\{001\}$ すべりがより活動し易くなり、強度は通常の温度依存 (負の温度依存) を示す。すべり系が変化する温度域で強度は最大になり、最大強度を示す温度は T_p (ピーク温度) と呼ばれる。化学量論的組成の γ' 相は単結晶化が困難である³⁾ ため、単結晶化の容易な Ti, W, Nb などを添加した γ' 相についてこの強度の正の温度依存が調べられてきた。しかし組成依存の欠陥量あるいは固溶量の観点から γ' 相の強度や正の温度依存におよぼす添加元素濃度の影響を調べた研究は少なく⁴⁾、 γ' - δ 共晶合金中の γ' 相の性質を評価する資料が不足している。

タービンブレード材としての一方向凝固共晶合金では成長軸にたいする引張挙動が最も重要である。本研究では $\langle 110 \rangle$ 引張応力下での γ' 相の降伏強度や正の温度依存あるいは T_p 温度にたいする Nb 固溶の影響を調べて共晶合金中での γ' 相の引張特性を明らかにし、一方向凝固 γ' - δ 共晶合金の成長軸にたいする引張変形挙動を検討する一助とした。

2. 実験方法

2.1 試料

$\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$ 擬二元系⁵⁾ の γ' 相に固溶する Nb は Al と置き換わり、その組成は $\text{Ni}_{75}(\text{Al}_{25-x}\text{Nb}_x)$ で与えられ、共晶合金中の γ' 相の組成は $x \sim 8$ である。99.9% の Ni と Nb および 99.99% の Al をアルゴン雰囲気下で高周波溶解し、0, 5.0, 6.25 at % Nb の 3 組成の合金とした後 Bridgman 法により⁶⁾ 単結晶化した。Nb を含まない単結晶は Ni_3Al の組成では得ることができなかったが、 $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ の組成では単結晶化が可能であった。これを 0 at % Nb 合金とした。得られた単結晶の寸法は直径が 5 mm、長さは 100 mm 程度である。Nb が固溶すると単結晶化は容易になり、直径 10 mm のものも得られた。均質化処理は 1,050°C で行ない、高 Nb 合金ほど焼鈍時間を長くし、6.25 at % Nb 合金では 1,500 時間とした。格子定数は 0, 5.0, 6.25 at % Nb でそれぞれ 3.567, 3.586, 3.589 Å であった。

丸棒単結晶からクリスタルカッターと放電加工機を用いて引張用の試験片を切り出し、エミリー紙により形状を整え、パフ研磨と電解研磨により鏡面に仕上げた。試験片の寸法は平行部が $2 \times 1.2 \times 20 \text{ mm}^3$ 、つかみ部の幅は約 5 mm、全長は 35 mm である。研磨後、真空容器内で 900°C \times 24 h の焼鈍を行なった。

2.2 引張試験

引張試験は大気中の室温から 650°C の温度域で行なった。試験機には島津製作所製オートグラフ (IS-500 型) を使用し、クロスヘッド速度は 0.5 mm/min で試験片の初期歪速度は $4.2 \times 10^{-4} / \text{sec}$ である。種々の歪で試験を中断し、変形にともなうすべり線の変化をノマルスキー型光学顕微鏡で観察し、トレース解析から活動したすべり面を決定するとともにラウエ法で結晶の回転を測定してすべり方向を決定した。

種々の軸方位の試験片を用いて剪断応力-剪断歪曲線の方位依存を検討し、軸方向が $\langle 110 \rangle$ の場合の応力-歪曲線を推定した。また Nb 固溶量の影響を求めて共晶合金中の γ' 相に相当する 8 at % Nb 合金の変形挙動を推定した。6.25 at % Nb 合金ではほぼ $\langle 110 \rangle$ を引張軸とした試験片も得

れていると認められる。2次すべり線が観察されるのはA, B軸方位では変形の後期と温度が T_p 付近の場合で、かつつかみ部近傍の局所に限られるが、C軸方位では観察される頻度が高い。

Fig. 2は1次すべり系で処理した5 at % Nb合金の剪断応力-剪断歪曲線の一例で、A, B, C軸方位の室温と500°Cの場合について示した。1次のすべり系は C_2 試料の500°Cが(001) $[\bar{1}10]$ であるが、それ以外は(111) $[\bar{1}01]$ である。室温の場合、各軸方位の臨界剪断応力(0.2%降伏応力に相当する剪断歪での値とした)は15~17 kg/mm²の範囲にあり、軸方位による差は小さい。しかし加工硬化率は A_1 および B_1 軸方位では低いながら C_1 軸方位では高く、このことはC軸方位で2次のすべり線がよく観察されたことと関係しているだろう。500°Cの場合、 A_2 と B_2 軸方位の1次のすべり系は室温の場合と同様に(111) $[\bar{1}01]$ であり、臨界剪断応力はそれぞれ38.5と36 kg/mm²でその差は小さく、加工硬化曲線の形も似ているが、室温よりも応力は著しく上昇している。一方500°Cの C_2 軸方位のすべり系は(001) $[\bar{1}10]$ であり、臨界剪断応力は31 kg/mm²で他の2方位よりも低く、また降伏点降下現象を示す。 C_2 軸方位以外にも{001}すべりが1次で活動する高温の場合には降伏点降下を示し、それは0および6.25 at % Nb合金の場合にも同様であった。

5 at % Nb合金の臨界剪断応力と温度の関係を各軸方位についてFig. 3に示した。図中の□, ○, △印は剪断系を(111) $[\bar{1}01]$ として計算した場合で、各軸方位とも剪断応力は正の温度依存性を示し、それぞれ異なる温度で最大となる。しかしAおよびB軸方位は650°Cで、またC軸方位は500°Cと650°Cでの変形が{001}すべりによるものであった。■, ●, ▲印はこれら4点の(001)

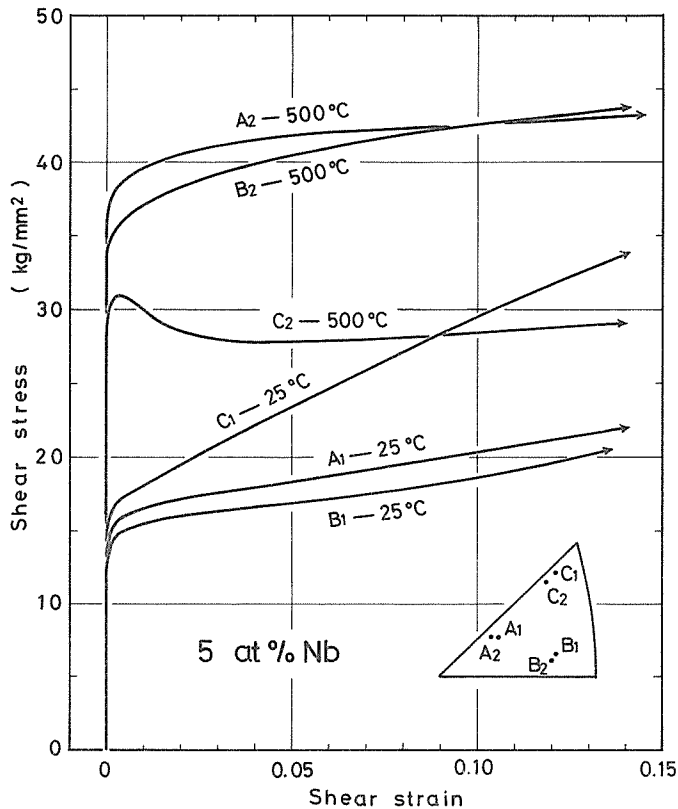


Fig. 2 Shear stress-shear strain curves at 25 and 500°C for 5.0 at % Nb single crystals.

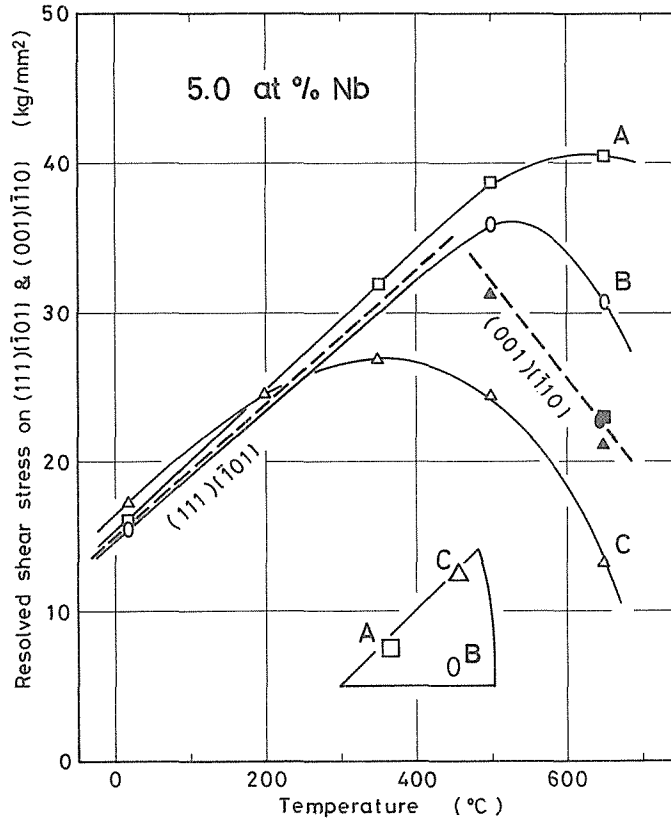


Fig. 3 Temperature dependence of resolved shear stress for different tensile axis.

$[\bar{1}10]$ にたいする剪断応力で、 650°C では全ての軸方位が $(001)[\bar{1}10]$ すべり系にたいしてほぼ一致した剪断応力を持っていることが明らかである。同様に室温の $(111)[\bar{1}01]$ すべり系にたいする剪断応力の軸方位による差は無視できるが、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ での剪断応力は軸方位による差が大きい。これは巨視的に観察された1次のすべり系によって剪断応力を求めたことによると思われる。各軸方位の T_p 近傍の温度はすべり面が $\{111\}$ から $\{001\}$ に変化する温度であるから、たとえ巨視的に $\{111\}$ すべりが観察されたとしても微視的には $\{001\}$ すべりが活動を開始していると考えられる。 T_p が最も低温側に位置している C 軸方位は $\{001\}$ すべりがより低温から巨視的に観察される。厳密に $\{111\}$ すべりだけが活動するならば Fig. 3 の $300\sim 600^\circ\text{C}$ の剪断応力は A と B 軸方位では低く、C 軸方位では高くなるであろう。単純に低温では正の温度依存を示す $\{111\}$ すべりだけが、また高温では負の温度依存を示す $\{001\}$ すべりだけが活動すると仮定すると剪断応力と温度の関係は軸方位とは無関係に Fig. 3 中に示した2本の破線と与えられ、その交点を T_p とすることができる。

$L1_2$ 型構造を持ち、強度の正の温度依存を示す合金では $\{001\}$ 面上の APB エネルギーは $\{111\}$ 面上のそれよりも低いために、 $\{111\}$ 面上の転位は部分的に $\{001\}$ 面に交差すべりして不動転位となる (Kear-Wilsdorf 機構⁹⁾)。このため $\{111\}$ 面上を運動する転位はピン止めされ、強度は上昇する。Takeuchi と Kuramoto⁹⁾ は交差すべりの頻度が Schmid 因子と熱活性化によるので、強度は温度上昇とともに増し、かつ応力軸方位に依存するとした (T-K モデル)。T-K モデルによ

ればN値は交差すべりにたいする相対的駆動力を与えることになる。 $\{111\}$ 面上の転位はAPBを挟んだ2本の $\frac{1}{2}\langle\bar{1}01\rangle$ 型規則格子部分転位に分解しており、さらに複雑な積層欠陥(CSF)が安定に存在できるなら、この $\frac{1}{2}[\bar{1}01]$ 部分転位はCSFを挟んだ2本の $\frac{1}{6}\langle 112\rangle$ 型規則格子部分転位に分解することが期待される⁹⁾。交差すべりの過程ではこの $\frac{1}{6}\langle 112\rangle$ 部分転位は一旦収縮しなければならない。Lall, Chin および PoPe¹⁰⁾はこの部分転位を収縮させる応力成分は交差すべりを促進し、拡張させる応力成分は交差すべりを防げると考えた(LCPモデル)。LCPモデルでは変形が引張で行なわれるか、圧縮で行なわれるかによって強度の正の温度依存が異なった現われ方をすることが予想され、Ezzら¹¹⁾はその確認実験を行なっている。LCPモデルによればQ値は $\frac{1}{6}\langle 112\rangle$ 部分転位の収縮にたいする相対的駆動力を与える。現在のところ γ' 相の強度の正の温度依存については以上のように理解されているが、転位の芯構造が交差すべりに重要な影響を持っている¹²⁾。

T-Kモデルに従うならばN値が大きいほど、またLCPモデルに従うならば引張応力下ではQ値が大きいほど $\{111\}$ すべりが困難になって強度が高くなるから、T-KモデルならA,B,C軸方位順、LCPモデルならC,B,A軸方位の順に剪断応力は上昇することになる。Fig. 3で示した室温の剪断応力はB,A,C軸方位の順に大きくなるが、AとB軸方位の応力差はわずかであり、より低温での剪断応力はT-Kモデルに従う可能性がある。このことはN値が大きい軸方位ほどより低温で $\{001\}$ すべりが観察され(Table 1), T_p が低温側に位置すること(Fig. 3)とも矛盾しない。またFig. 2で示したようにAとB軸方位の剪断応力-剪断歪曲線は酷似しているが、C軸方位のそれとは異なる。AおよびB軸方位のN値が近接しているのにたいしてQ値はB,C軸方位で近い値となっているので応力-歪曲線の形も主としてN値に支配されていると考えることができる。

剪断応力と温度の関係はFig. 3の2本の破線でほぼ近似できると考えられるので、各温度での $\langle 110\rangle$ 軸方位の降伏応力の値は求めることができる。また $\langle 110\rangle$ 軸方位のN値(Table 1)はB軸方位のそれに最も近いので、その応力-歪曲線はB軸方位の剪断応力-剪断歪曲線に基づいて求めることにした。

3.2 Nb 固溶の影響

0および6.25 at % Nb合金の臨界剪断応力と温度の関係におよぼす軸方位の影響も5 at % Nb合金の場合と同様に処理し、その結果をFig. 4に臨界剪断応力と組成の関係として各温度について示した。○印と●印はそれぞれ(111) $[\bar{1}01]$ と(001) $[\bar{1}10]$ すべり系にたいする剪断応力である。Nbの

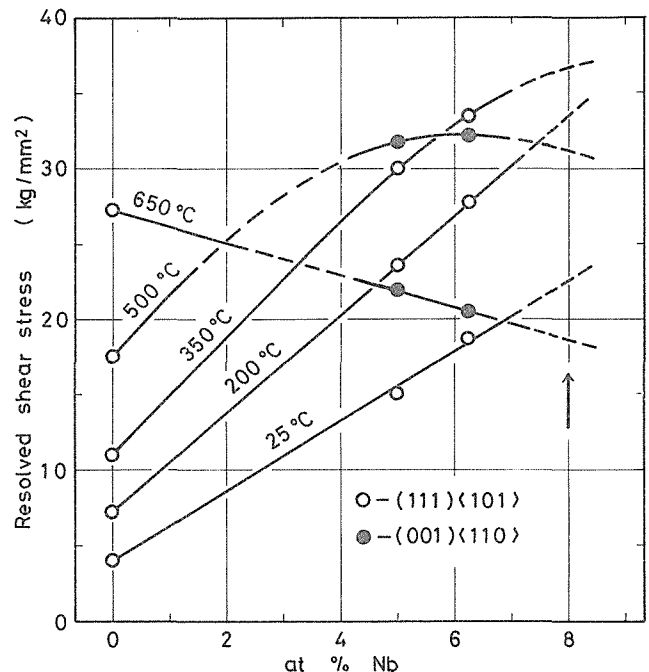


Fig. 4 Effect of Nb concentration on resolved shear stress.

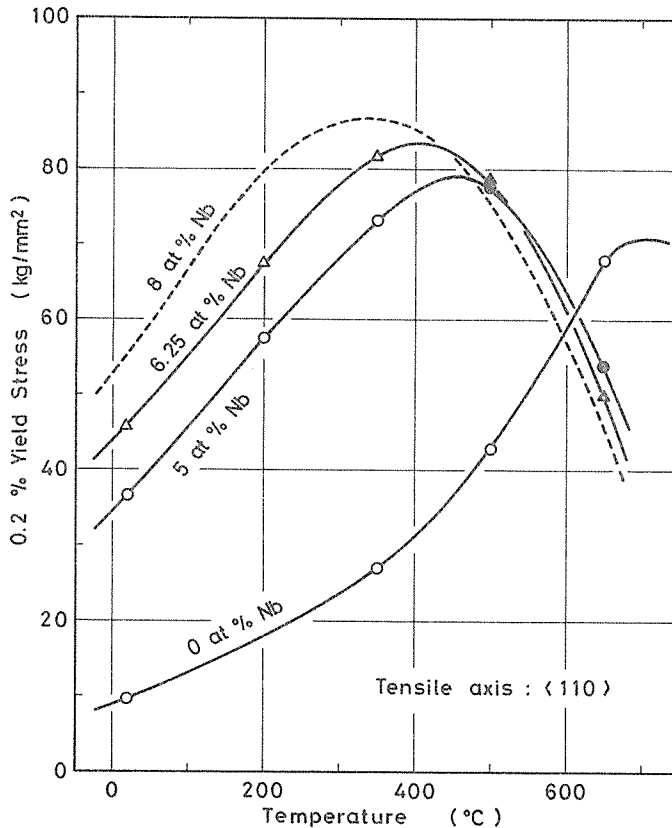


Fig. 5 Temperature dependence of estimated 0.2 % yield stress for the tensile axis $\langle 110 \rangle$.

固溶によって $\{111\}$ すべりの剪断応力は上昇し、 $\{001\}$ すべりの剪断応力は低下する。Fig. 5 に引張軸が $\langle 110 \rangle$ の場合の降伏応力と温度の関係を示した。図中の点線は 8 at % Nb 組成について予想される関係である。Nb 濃度が高いほど $\{111\}$ すべりによる降伏応力は上昇するのにたいして $\{001\}$ すべりによる降伏応力は低下するので T_p は低温側へ移動する。Nb を含まない γ' 相の T_p は Copley と Kear¹³⁾ の結果を参考にすると 700°C 程度と考えられる。 T_p と組成の関係を Fig. 6 に示した。 T_p は Nb 濃度に依存して低下し、8 at % Nb 組成では 350°C 程度になることが予想される。

Nb の固溶による T_p の変化は強度の正および負の温度依存におよぼす固溶 Nb の相対的な効果によって決められる。Fig. 4 に示した固溶硬化率は室温で 1 at % Nb 当たり 2.3 kg/mm² であるのにたいして 200°C では 3.1 kg/mm² である。高温ほど硬化率が高いのは固溶 Nb が強度の正の温度依存を促進することを意味している。Nb は APB エネルギー増大元素として考えられている¹⁰⁾ から $\{111\}$ 面上の分解転位の幅は Nb の固溶によって収縮し、交差すべりが容易になって強度の正の温度依存が強まるであろう。このことは積層欠陥が γ' 相の固溶硬化に関与していることを示唆するとともに、APB エネルギーの上昇は $\{001\}$ 面上の積層欠陥を収縮し、 $\{001\}$ すべりを容易にするであろうから、高温での Nb 固溶による剪断応力の低下も都合よく説明する。低温での固溶硬化と高温での固溶軟化により T_p は降下するが、650°C での固溶軟化率は 1 at % Nb 当たり 1.

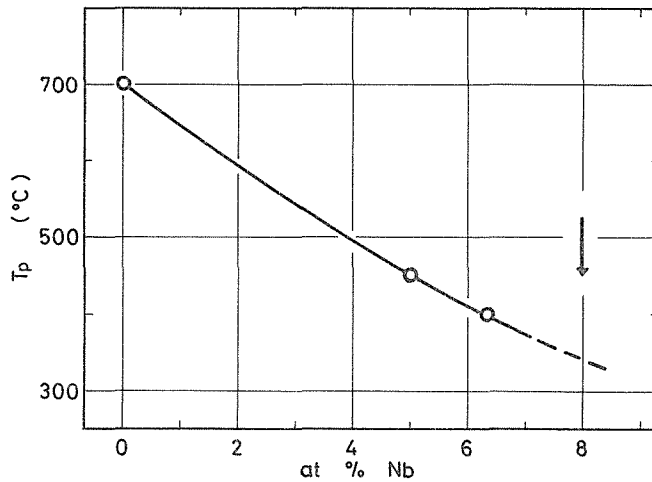


Fig. 6 Concentration dependence of peak temperature (T_p).

1 kg/mm²程度であるから固溶硬化に比べて T_p 降下への固溶軟化の寄与は小さい。Nb 固溶による{001}の剪断応力の低下が小さくても、{111}の剪断応力の上昇が大きければより低温から{001}すべりが活動可能になり、 T_p は降下する。Nbの固溶によって格子定数はほぼ直線的に増大し、またおそらく剛性率も変化するであろうから、 γ' 相のNbによる固溶硬化の要因としてAPBエネルギーによる効果の他に原子寸法因子や剛性率の効果も考えられる。

3.3 γ' - δ 共晶合金の機械的性質にたいする検討

Fig. 7には上記の結果から推定される0,5,0,6.25 at % Nb合金の〈110〉軸方位にたいする室温と500°Cの応力-歪曲線を破線で示した。また6.25 at % Nb合金の〈110〉軸方位の実測結果と層間隔が約6 μ mの一方方向凝固 γ' - δ 共晶合金の成長軸にたいする応力-歪曲線は実線で示した。6.25 at % Nb合金の応力-歪曲線に関する推定と実測は室温および500°Cともほぼ一致しており、本研究で行なったその他の組成にたいする推定もほぼ正しいと判断される。共晶合金中の組成に相当する8 at % Nbの γ' 相の降伏応力は室温では55 kg/mm²、500°Cでは75 kg/mm²程度であり、1次のすべり系は350°C以下では(111) [$\bar{1}$ 01]、以上では(001) [$\bar{1}$ 10]で降伏点降下を伴うことが予想される。

室温での共晶合金の巨視的降伏応力は105 kg/mm²程度で γ' 相の約2倍の強度があるが、降伏点近傍で破断し、脆性的に振舞う。しかし350°C以上で塑性を示し始め、500°CではFig. 7に示したように約90 kg/mm²で降伏点降下し、その後やや加工硬化しながら変形が進行する。降伏後の変形は γ' 相のすべりと δ 相の双晶による¹⁴⁾。降伏点降下は強化相とされている δ 相の双晶変形開始によって生じると考えられているが明らかではない。Thompsonら¹⁵⁾は共晶合金中の γ' 相の剪断応力を室温では17.5 kg/mm²と見積っている。Fig. 4から推定される値は約23 kg/mm²で、彼らの値よりも30%程度高いが、共晶合金中の γ' 相の強度は室温および500°Cとも共晶合金のそれよりも低く、 δ 相の双晶変形応力は共晶合金の降伏応力よりも高いことが期待される。500°Cの場合には γ' 相と共晶合金の降伏応力の差は小さく、かつ応力-歪曲線の形も似ているので共晶合金の変形挙動は γ' 相に支配されているようにも思われる。BhowalとMetzger¹⁶⁾は共晶合金の強度が温度上昇とともに低下することから、共晶合金中の γ' 相が強度の正の温度依存を示さない可

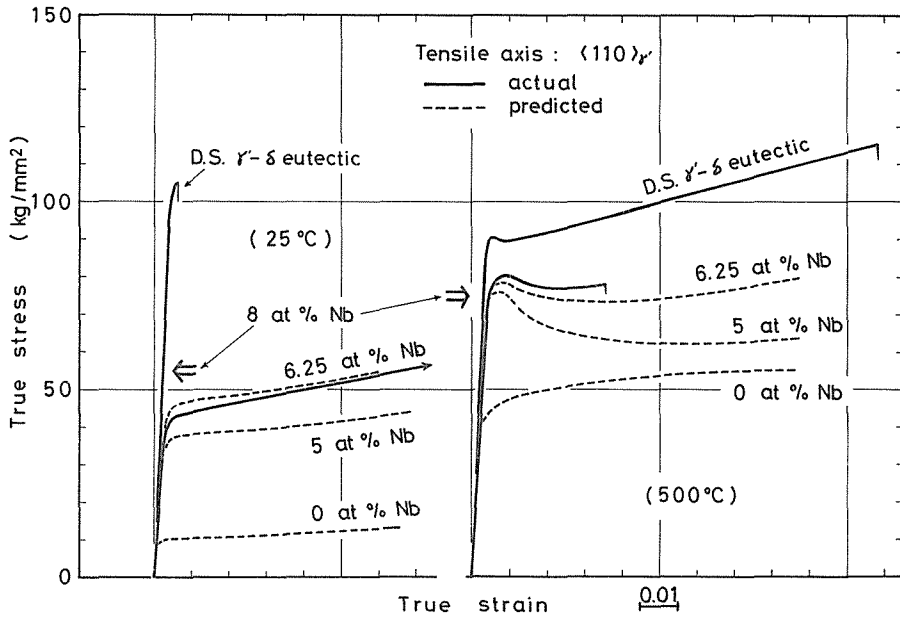


Fig. 7 Flow Curves for Ni₃(Al, Nb) and γ' - δ eutectic alloy at 25 and 500°C.

能性を示唆しているが、Fig. 5 は正の温度依存の存在を示し、かつ T_p は約 350°C で、この温度は γ' - δ 共晶合金が脆性から延性へ遷移する温度にはほぼ一致する。共晶合金の脆性が γ' 相の性質と関係するならば、 T_p 以下の温度で強度が正の温度依存を示す γ' 相の $\{111\}$ すべりの特異性が共晶材の脆性を引き起していると考えられる。 γ' - δ 共晶合金と組織が類似した $\gamma(\text{Ni})$ - δ 共晶合金¹⁷⁾ が室温で延性を示すのは脆性の原因となる γ' 相がないことによるとも考えられる。

一方 δ 相の機械的性質は γ' 相以上に不明な点が多い。共晶合金の降伏強度が線形の複合則で与えられるなら、Fig. 7 から δ 相の降伏応力は室温では 170 kg/mm²、500°C で 100 kg/mm² 程度になる。しかし本研究と並行して行なった δ 相に関する結果では引張による降伏応力は γ' 相に比べてはるかに低く、双晶変形による降伏点降下も見られなかった¹⁴⁾ 一方向凝固 γ' - δ 共晶合金の機械的性質には δ 相以上に γ' 相の性質が影響しているように思われる。

4. 結 論

一方向凝固 γ' - δ 共晶合金の機械的性質を検討するために、Ni₃Al 単結晶の引張変形挙動におよぼす Nb 固溶の影響を室温から 650°C の温度域で調べて共晶合金中の γ' 相に相当する 8 at.% Nb を含む γ' 相の強度やその温度依存性を推定した。その結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) Nb を固溶した γ' 相の 0.2% 降伏応力は温度上昇とともに高くなる強度の正の温度依存を示し、強度が最大になる温度 (T_p) が存在する。
- (2) T_p は Nb の固溶によって低下し、8 at.% Nb 組成では約 350°C である。
- (3) T_p 以下の温度では Nb による固溶硬化が著しく、室温の $\langle 110 \rangle$ 軸方位の降伏応力は 10 kg/mm² (0 at.% Nb) から 55 kg/mm² (8 at.% Nb) まで直線的に上昇する。
- (4) 巨視的に観察される 1 次のすべり系は Nb の固溶で変化せず、 T_p 以下の温度では $\{111\} \langle \bar{1} 01 \rangle$ であり、 T_p 以上では $\{001\} \langle \bar{1} 10 \rangle$ である。

(5) 剪断応力は温度と Nb 固溶量に大きく影響されるが、それに比べて軸方位の影響は少ない。

参 考 文 献

- 1) たとえば 小池典夫；工業材料，第 24 巻第 6 号，67 (1976)
- 2) R. S. Mints, G. F. Belyaeva and Yu. S. Malkov；Russian J. Inorg. Chem., 7, 1236 (1962)
- 3) M. Hansen；Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 118 (1958)
- 4) 福地正明，渡辺勝也；北海道大学工学部研究報告，No. 110, 99 (1982)
- 5) M. Yamaguchi, V. Vitek and D. P. Pope；Phil. Mag., 43 A, 1027 (1981)
- 6) B. R. McDonnell, R. T. Pascoe, G. F. Hancock and C. W. A. Newey；J. Mat. Sci., 2, 365 (1967)
- 7) K. Aoki and O. Izumi；Phys. stat. sol., 38(a), 587 (1976)
- 8) B. M. Kear and H. G. F. Wilsdorf；Trans. AIME, 224, 382 (1962)
- 9) S. Takeuchi and E. Kuramoto；Acta Met., 21, 415 (1973)
- 10) C. Lall, S. Chin and D. P. Pope；Met. Trans., 10 A, 1323 (1979)
- 11) Salah S. Ezz, D. P. Pope and V. Paidar；Acta Mat., 30, 921 (1982)
- 12) M. Yamaguchi, V. Paidar, D. P. Pope and V. Vitek；Phil. Mag., 45 A, 867 (1982)
- 13) S. M. Copley and B. H. Kear；Trans. AIME, 239, 977 (1967)
- 14) 福地正明，渡辺勝也；日本金属学会分科シンポジウム予稿，「金属間化合物の塑性」，1 (1982)
- 15) E. R. Thompson, F. D. George and E. M. Breinan；In Situ Composites, vol. 2, National Materials Advisory Board, Washington D. C., 71 (1973)
- 16) P. R. Bhowal and M. Metzger；Met. Trans., 9 A, 1027 (1978)
- 17) W. R. Hoover and R. W. Hertzberg；Met. Trans., 2, 1283 (1971)