HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	一方向凝固Ni3Al-Ni3Nb共晶合金とその構成相の熱膨張
Author(s)	福地, 正明; 渡辺, 勝也
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 99-106
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41736
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_99-106.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第110号（昭和57年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 110 (1982)

一方向凝固 Ni_3Al-Ni_3Nb 共晶合金とその構成相の熱膨張

福地正明　渡辺勝也

（昭和57年6月15日受理）

Thermal Expansion of the Directionally Solidified Ni_3Al-Ni_3Nb Eutectic Alloy and Its Constituent Phases

Masaaki FUKUCHI and Katsuya WATANABE

(Received June 15, 1982)

Abstract

The thermal expansion behavior of directionally solidified $\gamma'(Ni_3Al)$-$\delta(Ni_3Nb)$ eutectic alloys were studied. The coefficient of thermal expansion of γ' single phase crystal, which has a cubic structure, decreased close to that of the eutectic alloy with the increasing Nb dissolution in γ'. The crystalline structure of the δ phase is orthorhombic. An anisotropy was observed in the expansion. The largest expansion was in the crystalline direction of [100] which was the growth direction of the phase in the eutectic alloy, [001] was intermediate, and the smallest was [010].

It was found that a linear rule of mixture holds for the coefficients between the eutectic and its constituent phases at temperatures up to 500°C. At temperatures higher than 800°C this rule can no longer hold, because thermal stress developed by the difference in thermal expansion between the two constituents passes a critical value. The thermal stability of eutectic lamellar structure is discussed in relation to the thermal stress.

1. 緒　　言

金属間化合物には融点が成分金属よりも高く，融点まで長範囲規則度を保つことなどの理由により，高温強度が高く，耐クリープ性が良好なものが多い。このため高温用の構造材として注目されているが，常温での靱性にとぼしく，化合物単体での使用が制限されている。この脆性を克服して金属間化合物を耐熱材料として実用化するには，Ni_3Al[1]や $(Co, Fe)_3V$[2]の例に見られるように微量元素の添加や組成偏倚などの手法によって化合物自体の脆性改善を計るか，あるいは複合化による利用があろう。体積率で60%もの Ni_3Al を含む Ni 基超合金の Mar-M200[3]などは後者の例になると考えられる。

一方向凝固 $\gamma'(Ni_3Al)$-$\delta(Ni_3Nb)$ 共晶合金はタービン翼材開発の過程から生れ，現在最も優れた高温強度を示す材料の一つとして知られている。しかしながらこの合金の示す諸性質は構成

金属工学科　金属工学第四講座

相の γ' 相と δ 相の性質との関連で充分に理解されておらず，また構成相自体の性質についても組成依存など不明な点が多い。本研究では耐熱性を要求される材料にとって重要な性質である熱膨張を取り上げ，まず γ' 相と δ 相の熱膨張特性を明らかにしたうえで，一方向凝固した γ'-δ 共晶合金の熱膨張挙動を個々の構成相のそれとの関連で検討した。

本共晶合金は擬二元 Ni_3Al-Ni_3Nb 系の合金として扱え，共晶組成は約 64 at % Ni_3Nb，共晶温度は約 1280℃である。[4] この合金を一方向凝固すると層状整列組織が得られ，凝固速度を変えることにより層間距離を制御できる。組織の成長方向は〔110〕γ'//〔100〕δであり，界面は (111) γ'// (010) δとなっている。[5] γ'(Ni_3Al) 相の結晶構造は $L1_2$ 型の規則化した面心立方晶であり，共晶合金中では約 8 at %Nb(32 at % Ni_3Nb)もの多量の Nb を Al と置換して固溶している。化学量論的組成での融点は 1390℃であるが，Nb を固溶すると共晶温度まで低下する。Ni_3Al は温度上昇とともに強度が増す特異な機械的性質[6] のために耐熱材料の構成相としては格好の素材と考えられるが，多量の Nb を固溶した場合については不明である。 γ' 相の機械的性質に及ぼすNbの影響については別に報告する。δ(Ni_3Nb)相の結晶構造は β-Cu_3Ti 型の斜方晶系であり，[7] 融点は 1400℃で共晶合金中では多少 Al を固溶する(1 at % Al 程度とされている[4,8])。本共晶合金や γ(Ni)-δ,[9] γ'/γ-δ[10] 共晶合金の一方向凝固材では δ 相は強化相であると考えられているが，単独では極めて脆弱である。また δ 相自体の性質に関する資料は少ない。[11]

2. 実 験 方 法

2. 1 試　　料

0，2.5，5.0，7.5 at % Nb をAl と置換させた γ' 相，共晶合金（68 at % Ni_3Nb）および δ 相（75 at % Ni）の計 6 種類の合金を作製した。Nb 無添加の γ' 相の組成は単結晶化を容易にするため 76 at % Ni とした。99.9% の Ni と Nb および 99.99% Al を各合金組成に配合し，アルゴン中で高周波溶解して 4～5 mm ϕの合金鋳造材を得た。この一部を黒鉛鞘中の高純度アルミナ管(内径 5 mm)に装入し，水冷装置を内装して温度勾配を約 80℃/cm としたシリコニット炉中を 8 mm/h の速度で降下させて一方向凝固した。この操作により γ' 相と δ 相は単結晶化し，共晶合金は整列組織になった。作成したすべての δ 相単結晶にはかなりの量の薄板状の {211} 双晶が存在したが，ほぼ〔100〕方向に成長しており，δ 相の結晶成長の優先方向は〔100〕であると思われた。この方向は共晶合金中の δ 相の成長方向に相当する。δ 相は斜方晶系で，20℃での格子定数は a=5.118 Å，b=4.249 Å，c=4.539 Å であった。γ' 相の格子定数は 0，2.5，5.0，

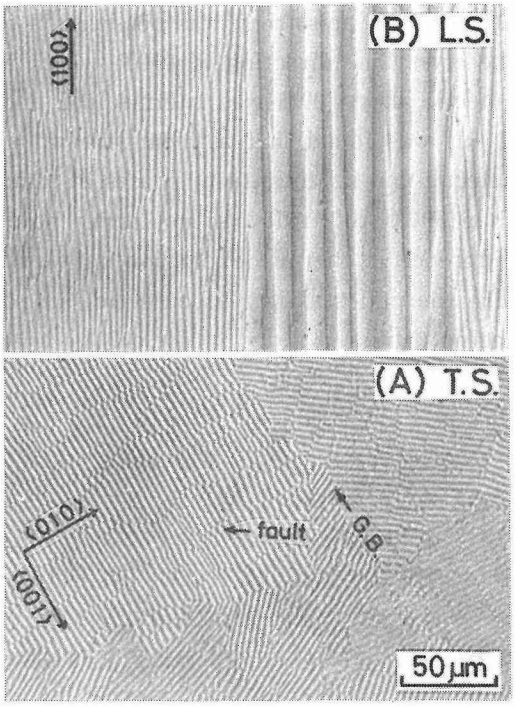

Photo. 1 Microstructures of directionally solidified γ'-δ eutectic alloy.
(A) ; Transverse section.
(B) ; Longitudinal section.

7.5 at % Nb でそれぞれ 3.567, 3.575, 3.591, 3.596 Å であり，Nb 固溶により増大した。γ' 相の単結晶では成長の優先方位は認められなかった。一方向凝固した共晶材の組織を Photo. 1 に示す。Photo. 1 (A) は成長軸にたいする横断面の，(B) は縦断面の組織である。粒界および多量のいわゆる fault と呼ばれる段違い組織が観察されるが，層状組織は成長軸にほぼ平行である。層間距離は約 6 μm，δ 相の体積分率は 45% であった。共晶合金中の γ' 相の格子定数は 3.600 Å，δ 相の格子定は a=5.119 Å，b=4.238 Å，c=4.533 Å であった。

2. 2　熱膨張の測定

上記 6 種の合金について理学電機製超高温熱膨張計を使用して，真空中 2.5℃/min の降温速度で融点近くの温度から室温までの熱膨張曲線を求めた。5 ℃おきにデジタル電圧計で差動電圧を計測したタンタルの標準体にたいする示差長変化から膨張曲線を求め，数値微分により線膨張係数を決定した。試料長は鋳造材および一方向凝固材から切り出して 30.00 mm とした。単結晶および整列化した共晶材は成長軸方向の熱膨張を測定した。γ' 相は立方晶なので熱膨張の異方性はないが，δ 相は斜方晶系であり，結晶軸方向によって熱膨張には差があると考えられる。そこで δ 相については格子定数の温度依存から結晶軸方向の熱膨張を求めた。200 メッシュ以下に粉砕した δ 相の粉末を用いて真空下で 20 から 700℃の温度域の格子定数を (412)，(420)，(223) 回折線を使って測定した。理学電機製水平ゴニオメーター付超高温 X 線回折装置を使い，Fe をフィルターとした Co-Kα 線を X 線とした。

3. 結 果 と 考 察

3. 1　γ' (Ni_3Al) 相の熱膨張

γ' 相の熱膨張は Nb の固溶とともに低下した。鋳造材の線膨張係数 (α) と温度 (T) の関係を Fig. 1 に示す。融点までの熱膨張は格子振動と熱欠陥の形成によっているが，Fig. 1 中の実線は 50℃から 500℃の温度域で求めた α-T の関係を示す回帰直線 (図中に実験式を示した) であって熱振動項を実験的に近似している。直線の勾配は Nb 濃度が増すと低下するが，このことは Nb による固溶硬化と関係していよう。800℃以上での α はこの直線から大きく偏倚する。この偏倚 ($\Delta\alpha$) を熱空孔の形成によるものとすると，$\Delta\alpha$ と空孔形成エネルギー (E_f) の関係は次式で表わせる[12]。

$$\Delta\alpha = \frac{\gamma E_f A}{3RT^2} \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right)$$

ここで γ は合金の平均原子体積にたいする空孔体積の比であり，γ' 相にたいしては稠密構造なので $\gamma \fallingdotseq 1$ とする。R はガス定数，A は空孔形成のエントロピー項で空孔濃度 (C_v) は $C_v = A\exp(-E_f/RT)$ である。$\ln(\Delta\alpha \cdot T^2)$ と 1/T の関係はほぼ直線関係を示した。その勾配から求めた E_f と組成の関係も Fig. 1 中に示した。E_f は Nb の固溶とともに僅かに低下する。7.5 at % Nb を固溶した γ' 相の E_f は 20.0±0.3 kcal/mol，生成する空孔量は 1000℃で 10^{-3}，融点近くで 10^{-2}前後になったが，Nb 無添加の γ' 相の空孔濃度と大差はない。B-2 型構造 (規則化した体心立方構造) の金属間化合物では純金属と比較して多量の熱空孔の形成が観測されており，CoGa[13] の場合には融点で 10^{-1} にも達して熱膨張にたいする影響は大きい。多量の空孔形成は組成依存の欠陥との関係で論じられており，B-2 型構造ばかりでなく組成幅を持つならば他の結晶構造の金属間化合物にも予想されることである。[14] 純金属では融点近くで 10^{-3} 程度であるから γ' 相の場合にも B-2 型金属間化合物と同様にかなり多量の空孔を形成するといえる。Ni_3Al の組成依存の欠陥は Ni 側，Al

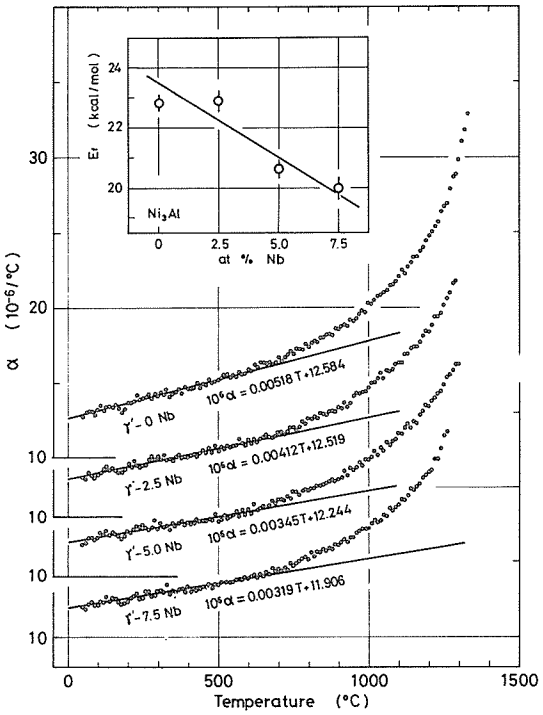

Fig. 1 Temperature dependence of thermal expansion coefficient (α) and composition dependence of vacancy formation energy (E_f) for γ' phases.

側ともに置換型であるが, Nb を固溶した場合も格子定数が増大することから置換型と考えられる。空孔型に比べて置換型の組成依存の欠陥が熱欠陥挙動に与える影響は低く, E_f および C_v の Nb 依存性が顕著でないと思われる。Fig. 1 が示すように熱空孔の形成が著しくなるのは Nb 濃度によらず 800℃以上の高温である。組織の不安定性, クリープ性など拡散のともなう現象は 800℃以上で活発化するであろう。なお鋳造材と単結晶による熱膨張挙動の差は認められなかった。

3. 2 δ (Ni_3Nb) 相の熱膨張

本実験で使用した δ 相単結晶の熱膨張は鋳造材に比べて一段と大きかった。また鋳造材の熱膨張曲線は試料によって異なった。Fig. 2 は単結晶および鋳造材の線膨張係数と温度の関係を示したもので, 鋳造材の α の温度依存は単結晶に比べて著しく低い。この場合単結晶試料の成長方向はほぼ〔100〕であったので（図中に方位を示した), 得られた膨張係数はほぼ a 軸に関するものである。一方鋳造材は多結晶体であり, 測定方向に a, b, c 軸が混在していることが鋳造材の低膨張率の原因であると考えられる。このことから a 軸に比べて b, c 軸の熱膨張は小さいことが予想される。

粉末試料の格子定数は温度上昇とともに増大し, 707℃では a＝5.162 Å, b＝4.271 Å, c＝4.571 Å になった。格子定数の温度依存から求めた結晶軸方向の線膨張を 20℃を基準とした膨張率として Fig. 3 に示した。同図には熱膨張計から求めた〔100〕方向の膨張率も示した。単結晶の熱膨張には双晶の影響が考えられるが, Fig. 3 が示すように格子定数から求めた a 軸の膨張率にほぼ一致した。明らかに δ 相の熱膨張には異方性があり, 熱膨張率は a 軸が最も大きく, 次いで c 軸で, b 軸

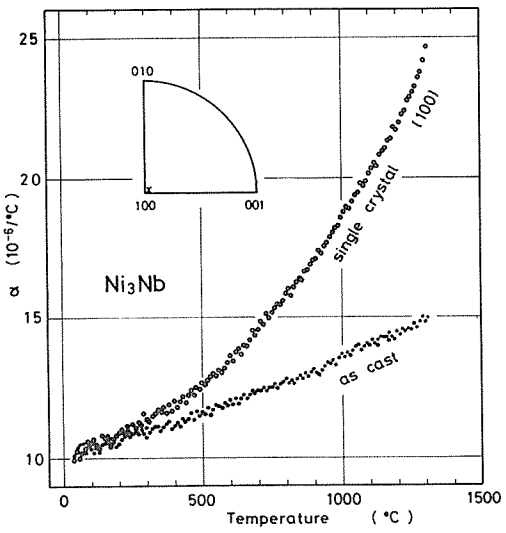

Fig. 2 Temperature dependence of thermal expansion coefficient of δ phase.
(○) ; Single crystal, measured direction is [100].
(●) ; As cast alloy.

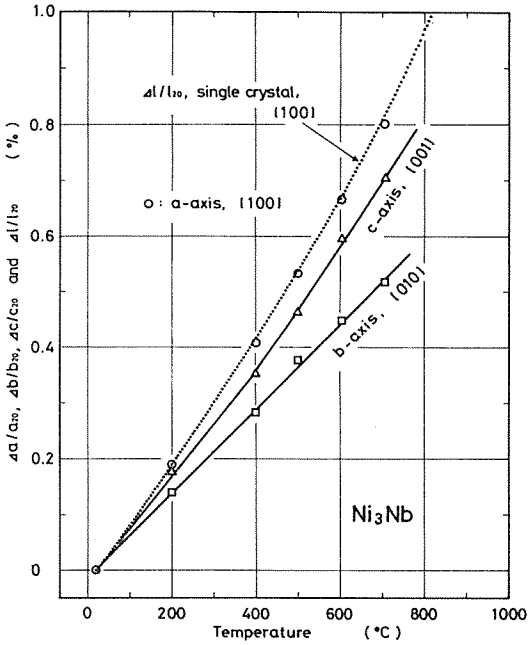

Fig. 3 Lattice thermal and dilatometric expansion of δ phase.

は最も小さい。(010)面は稠密面であるが，b 軸が低膨張率であることは稠密面間の結合力が強いことを示しており，ヌープ硬さがこの方向で最も硬い[11]こととも一致している。

熱膨張計による b 軸，c 軸方向の測定が行なえなかったことと，700℃以上の高温で格子定数が求められなかったことのために本論文では δ 相の熱空孔形成に関する定量的な検討はできないが，Fig. 2 に示した鋳造材の α-T の関係が融点近くまでほぼ直線的であることはδ相に生成する熱空孔が特に多量ではないことを示唆している。多量空孔の形成は組成依存の欠陥と関係しているから，γ' 相に比べて δ 相の組成幅が狭いことは空孔形成を困難にしている遠因とも考えられる。

3. 3 一方向凝固 γ'-δ 共晶合金の熱膨張

一方向凝固共晶材の成長軸方向にたいする熱膨張曲線およびその構成相であるγ'相と δ 相の熱膨張曲線を Fig. 4 にまとめて示した。共晶合金中の γ' 相と δ 相の a 軸すなわち共晶材中の δ 相の成長方向の熱膨張の差は少なく，共晶材の成長軸方向の熱膨張はこの両者の中間であるが，高温では γ' 相よりも δ 相に近いことなどが明らかである。

Fig. 5 にこれら合金の成長軸方向のαと組成の関係を示した。32 at % Ni_3Al を共晶合金中の γ' 相の組成とし，δ 相に固溶する Al の熱膨張への影響を無視して δ 相の体積分率 V が 45%の組成位置に共晶材の α を印した。すなわち図中の点線は α と V の関係を示している。α と V の関係は 500℃以下の温度では直線的に変化するが，800℃以上では直線関係を示さず共晶材のαが最も低い。このことは Fig. 4 で共晶材の膨張曲線が δ 相の a 軸のそれに近づくことに関係している。また α と V の直線関係からのずれは 1000℃近傍で最も大きい。高温で α-V の関係が直線性を示さないのは主に γ' 相と δ 相の熱膨張差から生じる熱応力に起因すると考えられる。

本共晶合金の組織は photo. 1 に見られるように 2 相並列の複合状態にあり，この場合素材 A, B 間の結合が完全で内部応力が無視できれば，複合材の膨張係数 α_c は一般に次式の線形複合則に従

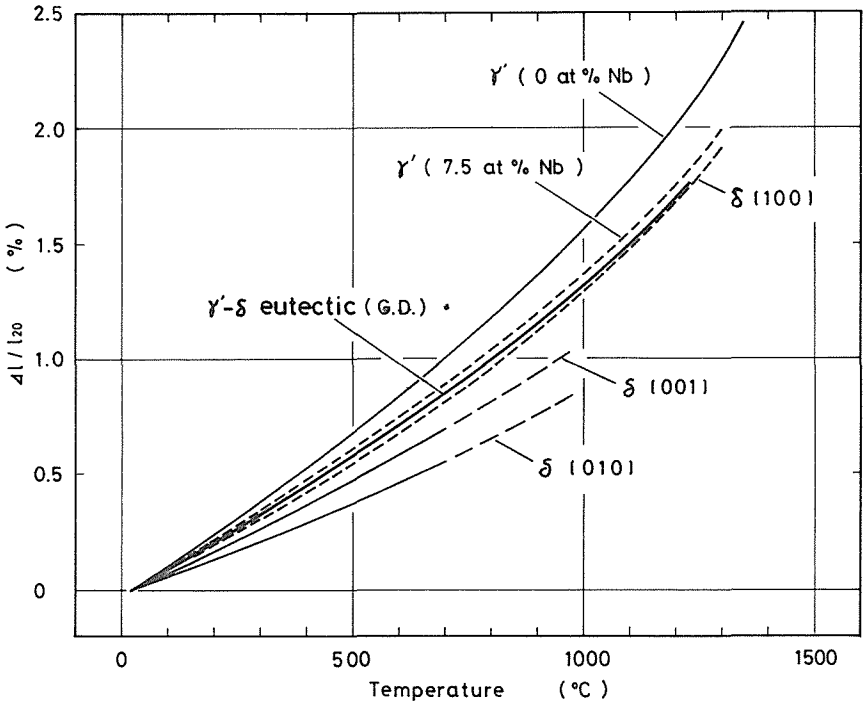

Fig. 4 Thermal expansion in the growth direction of directionally solidified γ'-δ eutectic alloy and its constituent phases.

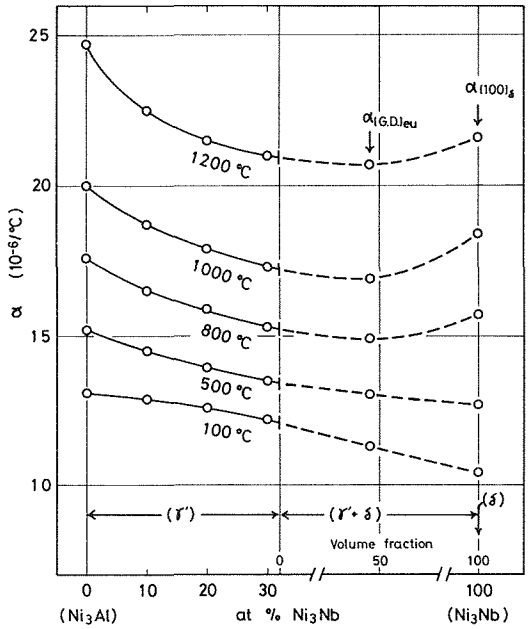

Fig. 5 Relation between coefficient of thermal expansion and composition of pseudo-binary alloys.

う。

$$\alpha_c = V_A \cdot \alpha_A + V_B \cdot \alpha_B$$

Fig. 5 は熱応力が 500℃以下の温度では無視できるが，800℃以上では大きくて，α の単純な加成性が成立しないことを示している。耐熱性の一つの条件である組織の熱的安定性にとって重要なのは，この応力で母相の γ' 相が変形するか否かであろう。熱応力の定量的評価は fault 等の合金組織の複雑さと δ 相の熱膨張の異方性のために複雑であるが，ごく単純に合金内では力の釣合が成り立っていると仮定するならば，熱膨張に異方性のない γ' 相に生じる熱応力 $\sigma_{\gamma'}$ は熱膨張による歪量（$\Delta l/l_0$）を用いて次式によって求められよう。

$$\sigma_{\gamma'} = E_{\gamma'} \left\{ \left(\frac{\Delta l}{l_{20}} \right)_{eu.(G.D.)} - \left(\frac{\Delta l}{l_{20}} \right)_{\gamma'} \right\}$$

$(\Delta l/l_{20})_{eu(G.D.)}$ は共晶合金の成長軸方向の膨張率で，$E_{\gamma'}$ は γ' 相の弾性係数である。Davies と stroff[15] は室温から 500℃の温度域での Ni_3Al のヤング率を $1.85 \sim 1.65 \times 10^4$ kg/mm² としている。Nb 固溶の影響と温度依存を考慮して $E_{\gamma'} = 1 \sim 2 \times 10^4$ kg/mm² とすると，室温から 1000℃までの温度差で γ' 相に生じる熱応力は 4 ないし 9 kg/mm² 程度の圧縮応力である。Nb 固溶の γ' 相にたいする引張試験と高温硬度の測定結果から共晶合金中の γ' 相の 1000℃での降伏応力は 10 kg/mm² 前後と予想され，1000℃以下ではこの値よりも高い。このことから 1000℃以下の温度では熱応力によって γ' 相がすべり変形する可能性は低い。一方 Fig. 5 から明らかなように γ' 相と δ 相の b 軸方向の熱膨張の差は極めて大きく，b 軸の影響が最も大きい fault 部(photo.1)で発生する局部的熱応力は γ' 相の極部変形に寄与する可能性も予想される。しかし組織形態が示すように δ 相は厚くないので（[010] 方向の長さは～3 μm である）共晶材全体としては γ' 相と δ 相の接触距離が最も長い a 軸の影響が大きく，この方向の熱膨張が γ' 相のそれに近いことが組織の熱的安定性の高いことと関係していよう。1000℃以上の温度では Fig. 1 に示したように γ' 相の熱空孔が多量になり，拡散変形を容易にするであろう。高温では弾性係数も低下していようから，界面の連続性を保ち熱応力が緩和される条件では再び線形の複合則が成り立つことになる。Fig. 5 で α と V の直線関係からのずれが 1000℃で最大になるのはこの理由によると思われる。

室温と 1000℃の間で熱サイクル実験を行なった結果，共晶材の巨視的降伏応力および室温の破断応力がそれによって上昇する傾向が見られた。熱応力による構成相の加工硬化の観点からも興味ある現象と考えられる。

4. 結　　言

γ' (Ni_3Al) 相と δ (Ni_3Nb) 相の熱膨張特性を調べ，これら金属間化合物の積層材と考えられる一方向凝固 γ'-δ 共晶合金の成長軸方向の熱膨張挙動を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1)　γ' 相の熱膨張は Nb の固溶とともに低下し，共晶合金の熱膨張に近づく。800℃以上では熱空孔の形成が熱膨張を加速する。空孔の形成エネルギーは Nb の固溶とともに 23 から 20 kcal/mol へ僅かに低下する。

(2)　δ 相は結晶軸方向によって熱膨張の差が大きく，a, c, b 軸の順に膨張率は低下する。この中で a 軸方向の熱膨張は γ' 相のそれに最も近い。熱空孔の形成は γ' 相に比べて低く，熱膨張への影響は小さい。

(3)　一方向凝固共晶材の成長軸方向の熱膨張は γ' 相および δ 相の同方向への熱膨張の中間の値

をとる。このとき共晶材と構成相間の線膨張係数には500℃以下では線形複合則が成り立つ。構成相間の熱膨張差によって生じる熱応力は800℃以上の高温では無視できないが，界面剝離を引き起すほど大きいとは思われない。しかし δ 相のb軸は低膨張率であるため，fault 部では γ' 相の局部変形が生じる可能性があろう。

参 考 文 献

1) 青木　清，和泉　修；日本金属学会誌，**43**，1190（1979）
2) C. T. Liu and H. Inouye; Met. Trans., **10A**, 1515 (1979)
3) S. M. Copley and B. H. Kear; Trans. Am. Inst. Min. Engrs, **239**, 984 (1967)
4) R. S. Mints, G. F. Belyaeva and Yu. S. Malkov; Russian J. Inorg. Chem. **7**, 1236 (1962)
5) E. R. Thompson and F. D. Lemkey; Trans. ASM, **62**, 140 (1969)
6) 竹内　伸；日本金属学会会報，**18**，249（1979）
7) B. C. Giessen and N. J. Grant; Acta Met., **15**, 871 (1967)
8) J. Cisse and R. G. Davies; Met. Trans., **1**, 2003 (1970)
9) R. T. Quinn, R. W. Kraft and R. W. Hertzberg; Trans. ASM, **62**, 38 (1969)
10) F. D. Lemkey and E. R. Thompson; NMAB 308-II, **2**, 105 (1973)
11) 福地正明，渡辺勝也；日本金属学会誌，**46**，12（1982）
12) 福地正明，渡辺勝也；日本金属学会誌，**43**，1091（1979）
13) A. H. van Ommen, A. A. H. J. Waegemaekers, A. C. Meleman, H. Schlatter and H. Bakker; Acta Met., **29**, 123 (1981)
14) R. J. Wasilewski, S. R. Butler and J. E. Hanlon; J. Appl. phys., **39**, 4234 (1968)
15) R. G. Davies and N. S. Stoloff; Trans. AIME, **233**, 714 (1965)