



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	両サイト置換型元素Crを含むNi ₃ Al単結晶の変形挙動
Author(s)	三浦, 誠司; 三島, 良直; 鈴木, 朝夫
Citation	日本金属学会誌, 56(10), 1214-1220 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.56.10_1214
Issue Date	1992-10-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75129
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 56(10) 1214.pdf



両サイト置換型元素 Cr を含む Ni_3Al 単結晶の変形挙動

三浦 誠司* 三島 良直* 鈴木 朝夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 10 (1992), pp. 1214-1220

Deformation Behaviour in Ni_3Al Single Crystals Containing Cr Being Substituted for Both Al- and Ni-Sites

Seiji Miura*, Yoshinao Mishima* and Tomoo Suzuki**

*Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama

**Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Okayama, Meguro-Ku, Tokyo

The temperature, orientation and strain-rate dependences of strength are investigated in single crystal-line $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ (74 at%Ni-22 at%Al-4 at%Cr) in which Cr substitutes both Ni and Al sites. It is found that the solid solution hardening evaluated at 77 K by Cr addition is small and that the activation energy for the thermally activated cross slip yielding the mechanical anomaly becomes slightly larger by the addition. In the temperature range and for an orientation near $[111]$ where cube slip governs the plastic deformation, the athermal component of the critical resolved shear stress (CRSS) is evaluated to be as small as 40 MPa, whereas the thermal component at 0 K is estimated to be 2250 MPa being as large as the value reported for the Ni-rich Ni_3Al single crystals. For an orientation near $[001]$, where the octahedral viscous flow governs the plastic behaviour, the activation energy for the steady-state deformation is evaluated to be 317 kJ/mol which is in good agreement with the value for diffusion of Cr in Ni_3Al . It is also found that the oxidation resistance of $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ is superior to $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5.0\text{Ti})$ but is inferior to $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5.0\text{Si})$. It is concluded, therefore, that the stoichiometry of $\text{Ni}_3\text{Al-Cr}$ cannot be made unequivocally.

(Received March 26, 1992)

Keywords: plastic behaviour, Ni_3Al , single crystal, chromium addition, strain-rate, orientation

I. 緒 言

Ni_3Al はニッケル基耐熱合金の強化相として極めて重要な役割を果たしており、その研究は多結晶、単結晶を問わず多数行われてきた。しかし、添加元素の影響を調べる上で対象としてきたものは遷移金属元素であり、かつ Al サイト置換のものに限られてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。実用的に極めて重要な Fe, Co, Cr などの Ni サイト置換、もしくは両サイト置換型元素を添加した Ni_3Al の研究報告は数えるほどしかない⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾。特に Cr は耐熱合金に耐食性、耐酸化性を付与する添加元素として実用ニッケル基耐熱合金には 8~12% 添加され⁽²⁾、当然 γ' 側にも相当量分配される⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。Cr を含む Ni_3Al の機械的性質の研究は工学的にも非常に重要度の高いものである。

Cr 添加の効果は金属結晶学・合金化学的側面からも非常に興味深い元素である。すなわち、3 元組成化合物の化学量論組成をどのように定義するかという問題とつながっているからである。Shindo らによれば、化学量論組成の

Ni 量、すなわち 75 at%Ni の Ni_3Al 合金では、Cr のほとんどが Al サイトに置換していることを ALCHEMI 法で確認している⁽¹²⁾。Ni-Al-Cr 3 元状態図によれば、 Ni_3Al に添加した Cr は、Ni サイト、または Al サイトのいずれかに、もしくは不足している両方のサイトに置換できる⁽¹³⁾。このことは Al サイトに置換する元素を添加した場合とは異なり、Cr を添加した Ni_3Al では化学量論組成を一義的に定義することが不可能であることを意味する。

著者らのグループでは、これまで種々の L_{12} 型金属間化合物やその合金を用いて、化学量論組成からのずれの機械的性質におよぼす影響を評価してきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。これらによれば、化学量論組成は低温変形応力、強さの正の温度依存性、クリープ強度などに対して特異点となっている。(001)すべり変形応力に対しても化学量論組成からのずれは大きな影響を持つ⁽¹⁷⁾。しかし、化学量論組成が特異点であることの原因は未だ十分に解明されていない。Ni, Al 両サイトに置換することが可能な Cr の場合、Al サイト置換型元素に対して定義した方法を拡張して、(Ni+Cr)もしくは(Al+Cr)のいずれかの化学量論組成からのずれを

* 東京工業大学精密工学研究所

** 東京工業大学工学部金属工学科

もって Cr 添加 Ni_3Al の化学量論組成からのずれとすることができない。また、 Ni_3Al に Cr を添加したときの格子定数変化率が小さいので⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、機械的性質への寄与と置換位置との関係も Al サイト置換型元素と比べて様々に変化することが予想される。

(111) 粘性すべりによる高温定常変形はクリープ変形と同様の拡散律速である⁽³⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾。金属間化合物における拡散の研究はまだその端緒についたばかりで、 L1_2 型金属間化合物 Ni_3Al 中の Cr の拡散についての報告も非常に少ない⁽²¹⁾。 L1_2 格子中の占有位置が互いに隣接していない小量成分元素の拡散が多量成分の拡散に比べて桁違いに遅いことが最近報告されている⁽²²⁾⁽²³⁾。両サイト置換型元素 Cr はいかなる隣接位置でも容易に移動し得るが、Al サイトに入ることで Al の拡散を阻害し、高温強度を高める効果を持つ可能性もある。Al サイト置換型元素を添加した $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ のクリープ強度は添加元素の単体の融点と強い相関性がある⁽³⁾⁽²⁴⁾。Cr の融点も 2163 K と比較的高いので、良好な高温変形強度が期待できる。

以上のように、Cr を添加した Ni_3Al の機械的性質を明らかにすることは実用的にも重要であり、また Ni_3Al の特性をこれまでとは異なった側面から観察することで、より深い知見を得ることが可能である。特に、Ni が 75 at% 以下で、かつ Al が 25 at% 以下の組成の単結晶を用いることによって、(001) すべりに特異な現象が期待できるので、本研究では、 Ni_3Al に 4.0 at% の Cr を添加して、Ni サイトの組成が 74 at% Ni, 1 at% Cr, Al サイトの組成が 22 at% Al, 3 at% Cr という構成を持つと考えられる $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ (74 at% Ni, 4 at% Cr) 単結晶を作成し、その機械的性質の温度、歪速度および応力軸方位依存性について調べた。

II. 実験方法

Ni-Al 2 元状態図の Ni_3Al 近傍は、包晶反応が存在するため、単結晶作成が事実上不可能である。Cr を添加して Ni_3Al 単結晶が得られることは Morinaga らによって試みられている⁽²⁵⁾。Cr を添加した Ni_3Al の機械的性質は多結晶を用いた Thornton らの、また単結晶のクリープ特性に関する Hsu らの報告があるだけである⁽⁶⁾⁽⁸⁾。今回の実験の目的の一つである (001) すべりに対する Cr の特殊な効果の有無を明らかにするためには、さきに述べたように Ni, Al 両位置に Cr が存在する組成、すなわち $(\text{Ni}, \text{Cr})_3(\text{Al}, \text{Cr})$ という組成を持つ単結晶を作成する必要がある。Ni-Al-Cr 3 元系状態図の Ni コーナーは Taylor と Floyd⁽¹¹⁾ や著者らのグループ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ によって報告されている。これらの状態図を参考にして、単結晶作成の可能な組成を捜すための予備実験を行った。

予備実験試料は Cr 添加量を 4 at% に固定し、75 at% Ni を中心として Ni 量を変化させた Ni_3Al 合金である。溶解

Table 1 Various orientation factors affecting the plastic behaviour in $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ single crystals currently investigated.

Mirror index	S_o	S_c	S_r	R	N
A $[-1, 6.605, 7.752]$	0.4557	0.3982	0.3394	0.874	0.745
B $[-1, 6.727, 30.30]$	0.4773	0.1713	0.1461	0.359	0.306

S_o = Schmid factor for (111)[$\bar{1}01$] slip

S_c = Schmid factor for (001)[$\bar{1}10$] slip

S_r = Schmid factor for (010)[$\bar{1}01$] slip

$R = S_c/S_o$, $N = S_r/S_o$

原料は、純度 99.95% の電解ニッケル、99.99% の金属アルミニウム、および 99.99% の金属クロムである。73.5 at% Ni-22.5 at% Al-4.0 at% Cr より Ni 量が多い $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ 合金の As Cast 試料はデンドライトがよく発達しており、 $\text{NiAl } \beta$ 相などの第 2 相は均質化後も認められなかった。また、示差熱分析の結果からも溶融点以外の析出、固溶反応などは現れないことが確認できた。

以上の結果に基づき、単結晶化の過程での組成の揺らぎによる第 2 相の晶出を防ぐため、単結晶組成を限界組成より Ni 量を少し多めにした 74.0 at% Ni-22.0 at% Al-4.0 at% Cr と決定した。単結晶の作製ならびに基本的な実験は既に述べたと同様の方法を用いた⁽²⁶⁾⁻⁽³¹⁾。得られた単結晶の重量減は 0.2% 以下であり、再溶解による組成変動はほとんどない。均質化熱処理は石英管中に真空封入して 1473 K で 48 h 行い、さらに 1523 K において 2 週間保持した後、炉冷した。試験片は圧縮軸方位の異なる A および B の 2 つの方位について、約 3 mm × 3 mm × 6 mm の形状に切り出した。各圧縮軸方位の幾何学的因子を Table 1 に示す。

III. 実験結果

各圧縮軸方位における応力-歪曲線は、既に著者らが報告した $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})$ ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ ⁽³⁰⁾、 Ni_3Ge ⁽³¹⁾ と同様の温度、歪速度および方位依存性を示す。いずれの方位でも低温から温度の上昇に伴って、変形応力および加工硬化係数は増加していくのに対して、歪速度依存性はほとんどない。変形応力が最大となる温度 T_p 以上では、それぞれの方で異なった応力-歪曲線となっている。 $[\bar{1}11]$ に近い A 方位では高温で顕著な歪速度依存性が認められる。 $[001]$ に近い B 方位では、 T_p 付近では加工硬化係数がほとんど 0 であるが、より高温では顕著な降伏現象とそれに続く定常変形が認められ、歪速度依存性もかなり大きい。

応力-歪曲線から求めた 0.2% 流動応力の温度依存性を Fig. 1 に示す。A 方位の T_p 温度はおおよそ 900 K であり、それ以上の高温において 0.2% 流動応力は温度の上昇に伴って急激に減少して行く。B 方位の T_p はそれより高く、おおよそ 1100 K であり、それ以上の高温において 0.2% 流

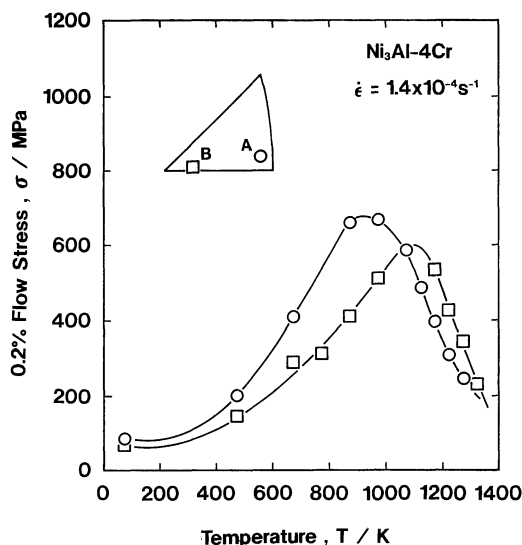


Fig. 1 Temperature and orientation dependences of 0.2% flow stress in $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ single crystals.

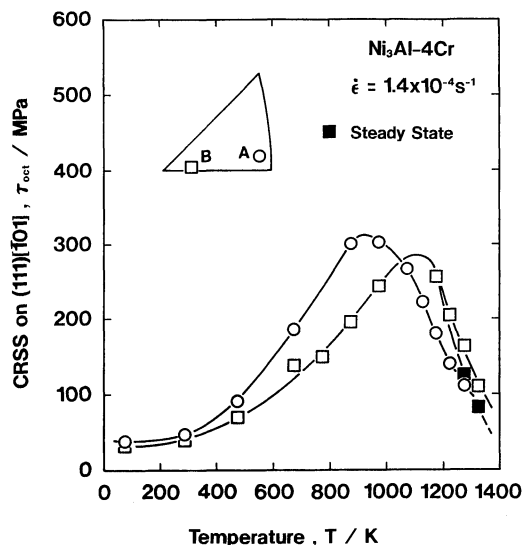


Fig. 2 Temperature and orientation dependences of CRSS for the (111) $[\bar{1}01]$ slip system in $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ single crystals.

動応力は急激に低下する。

圧縮試験後のすべり線を観察した結果、 T_p 以下の低温領域では A, B いずれの方位においても (111) すべり系が活動している。 T_p 以上の温度の A 方位では (001) すべり系が、また T_p 以上の温度の B 方位は (111) すべり系が活動している。これは $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ 単結晶の挙動と一致している⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。以下では、強さが正の温度依存性を持つ Regime I、 T_p 以上で (001) すべりが変形を律速する Regime II、および T_p 以上の (111) すべりが変形を律速する Regime III の 3 つに分けて考察する。

IV. 考 察

1. Regime I における (111) すべりの臨界分解せん断応力の方位依存性および温度依存性

Fig. 2 は A, B 各方位を応力軸方位とした場合の変形応力を、(111) $[\bar{1}01]$ すべり系への分解せん断応力 (RSS) の温度依存性として示したものである。L1₂ 型金属間化合物の強さの正の温度依存性は次式のように表される⁽³⁾⁽³²⁾⁽³³⁾。

$$\tau_{\text{oct}} = \tau_{0(\text{oct})} \cdot (1 - BT) + A_0 \cdot \exp(-U/RT) \quad (1)$$

Fig. 2 によれば、 $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ では 77 K の変形応力 $\tau_{\text{oct}(77)}$ は方位によらずほぼ一致しており、 $\tau_{0(\text{oct})}$ には $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ ⁽³⁰⁾ や Ni_3Ge ⁽³¹⁾ に存在するような方位依存性がないこと、温度が高くなると顕著な強さの正の温度依存性が出現し、応力の方位依存性が明瞭になることが認められる。既往の Ni_3Al や $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ のデータ⁽³⁾ との比較から、4 at% の Cr を添加しても、低温変形応力は 2 元化合物のそれとほとんど同じレベルにあり、固溶体強化を示さないこと、強さの正の温度依存性の程度も殆ど影響を受けないことが明

らかである。

Cr の添加による Ni_3Al の $\tau_{0(\text{oct})}$ の固溶体強化についてはこれまでほとんど報告がない。Thornton らは、室温での $\text{Ni}_3\text{Al-2Cr}$ 多結晶の強さを Ni_3Al と比較して、Cr 添加による固溶体強化はほとんど認められないと述べている⁽⁶⁾。 Ni_3Al の低温変形応力 $\tau_{0(\text{oct})}$ は、化学量論組成からのずれによる欠陥強化と⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、第 3 元素添加による固溶体強化の影響を受ける⁽³⁴⁾。固溶体強化の程度は主に添加元素の原子サイズに依存する。Cr の添加による Ni_3Al の格子定数変化は非常に小さい⁽¹⁸⁾。Cr 添加による固溶体強化が小さいのはこのためである。

著者らは広い組成範囲の Ni_3Al に 2 at% Cr を添加した多結晶を用いて、変形応力におよぼす化学量論組成からのずれについて調べた⁽¹⁹⁾。その結果を Fig. 3 に示す。2 at% Cr を添加した Ni_3Al では、Ni 量が 75 at%、(Al+Cr) 量が 25 at% の組成で $\sigma_{0(\text{oct})}$ は最低値を示し、ここが化学量論組成に相当することは明白である。このとき、Cr は Al サイト置換であると見なすことができるであろう。Fig. 3 にはそれほど明確ではないが、(Ni+Cr) 量が 75 at%、Al 量が 25 at% の組成に特異点が存在し、第 2 の化学量論組成と見なせる。

換言すれば、両サイト置換元素を添加した 3 元組成化合物には 2 つの化学量論組成が存在し、2 元組成化合物ではこの 2 つの化学量論組成が 1 つに縮退していることとなる。化学量論組成からのずれによる欠陥強化に注目して見れば、Cr を 4 at% 添加した Ni_3Al の強さの最低値は 75Ni-21Al-4Cr の組成であり、ここが第 1 の化学量論組成点である。この研究で用いている $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ 合金 (74.0

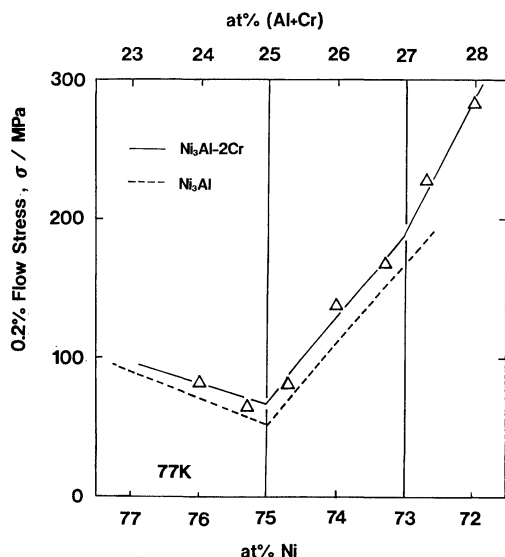


Fig. 3 Effect of deviation from stoichiometry on the 0.2% flow stress evaluated at 77 K for $\text{Ni}_3\text{Al-2Cr}$ polycrystals being compared with that in binary Ni_3Al .

at%Ni-22.0 at%Al-4.0 at%Cr)は、3 元組成における 2 つの化学量論組成の中間に位置していることになるであろう。

Fig. 3 には Ni_3Al 2 元合金の $\sigma_{0(\text{oct})}$ の組成依存性をも併記しているが⁽¹⁴⁾、Cr 添加による極くわずかな固溶体強化が認められる。これらの結果を基に、74 at%Ni を含む $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ 単結晶に対応する組成の多結晶 $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ の $\sigma_{0(\text{oct})}$ を推定すると 140 MPa 程度となる。ここで得られた単結晶の $\tau_{0(\text{oct})}=35$ MPa と比較すると、その比は約 4.0 となり、シュミット則やテイラー因子を考慮するとおおむね一致していると言える⁽³⁾⁽³²⁾。

$\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ 合金の各圧縮軸方位における強さの正の温度依存性の見かけの活性化エネルギー U は、A 方位では 13.5 kJ/mol、B 方位では 17 kJ/mol と求められる。Takeuchi-Kuramoto モデルによれば、活性化エネルギーの方位依存性はシュミット因子比の N 値依存性で評価することが可能である⁽³⁾⁽³¹⁾。すなわち、[001]方位に比べて $[\bar{1}11]$ 方位の N 値が小さくなることから、強さの正の温度依存性は $[\bar{1}11]$ の方が顕著に現れるのである。このために、低温における応力 $\tau_{0(\text{oct})}$ は方位依存性を持たないのに対して、温度上昇に伴って増加する応力は顕著な方位依存性を示し、シュミット則を満足しなくなる。このことは従来から他の L_{12} 化合物でも認められている⁽²⁾⁽³⁾⁽¹⁷⁾。

つぎに、この活性化エネルギーの値の妥当性について議論する。Thornton らの結果によると⁽⁶⁾、75 at%Ni を含む $\text{Ni}_3(\text{Al}, 2\text{Cr})$ 多結晶の応力の温度依存性は、化学量論組成の Ni_3Al 合金とはほぼ同程度であり、見かけの活性化エネルギーもほとんど等しい。 Ni_3Al の活性化エネルギーは化

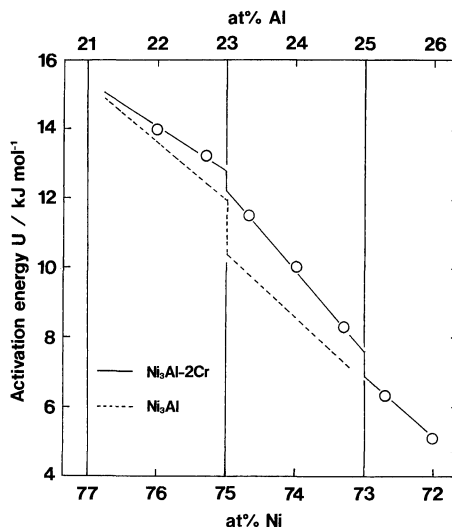


Fig. 4 Effect of deviation from stoichiometry on the activation energy, U , in Regime I in $\text{Ni}_3\text{Al-2Cr}$ polycrystals, compared with that in binary Ni_3Al .

学量論組成からのずれおよび第 3 元素添加によって大きく変化することが報告されている⁽¹³⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。

著者が報告した $\text{Ni}_3\text{Al-2Cr}$ 多結晶、および 2 元素 Ni_3Al の強さの正の温度依存性の活性化エネルギー U におよぼす化学量論組成からのずれの影響を Fig. 4 に示す⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾。見かけの活性化エネルギー U は Al 量の増加とともに低下している。この間に、75 at%Ni および 25 at%Al において 2 つの化学量論組成点を通過している。そして、Ni-Al 2 元系では化学量論組成で活性化エネルギーが不連続性となる傾向を持つが、Cr を添加した 3 元合金においては 2 箇所でも不連続となるのが分かる。Fig. 4 に示した活性化エネルギーの組成依存性からは、Fig. 3 に示した低温変形応力の場合のように、Cr の置換挙動を明確に議論することはできない。なお、全体の傾向として見れば、他の遷移金属元素添加の場合と異なり⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾、Cr の添加により活性化エネルギーは僅かに上昇する。

2. Regime II における (001) すべり変形応力の温度および歪速度依存性

(111) すべり系が支配する温度領域の変形挙動は、強さの正の温度依存性を示す Regime I、強さの負の温度依存性を示す Regime III とともに、多結晶 Ni_3Al を用いて広い組成範囲で調べることができる⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。これに対して、Regime II における (001) すべり変形は限られた応力軸方位・温度・歪速度領域においてのみ発現するので、その変形挙動を調べるためには単結晶を用いる以外に道がない。また、第 3 元素の種類や量にはほとんど影響されず、もっぱら化学量論組成からのずれにのみ影響される (001) すべりの非熱的応力成分の理解には⁽³⁾⁽¹⁷⁾、Cr のような両サ

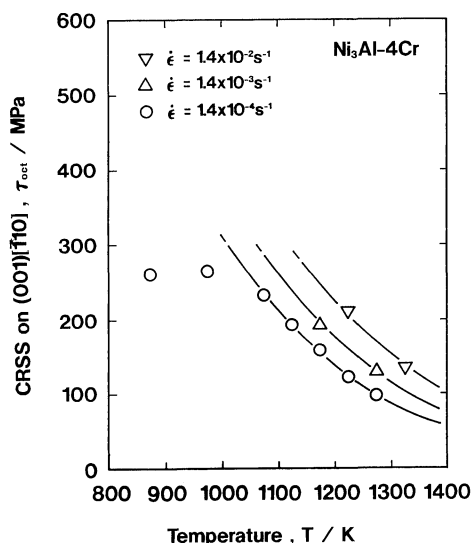


Fig. 5 Effect of strain rate on CRSS for (001) $[110]$ slip system in $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ single crystals with orientation A at temperatures above T_p (in Regime II).

イト置換型の元素の添加は有効である。

Fig. 5 は、本研究で得た $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ 単結晶の A 方位の 0.2% 流動応力が最大となる温度 T_p 以上での変形応力を、(001) $[-110]$ すべり系への分解せん断応力に換算して、歪速度と温度の依存性として示したものである。顕著な応力の負の温度依存性と正の歪速度依存性が見られる。

(001) すべりにおけるせん断応力 τ_{cub} は熱的応力成分 τ'_{cub} と非熱的応力成分 $\tau_{\text{G(cub)}}$ との和として表される。熱的応力成分 τ'_{cub} は、パイエルス機構によって律速されているとして、せん断歪速度 $\dot{\gamma}$ のもとでの臨界分解せん断応力 τ_{cub} は次式で表される⁽³⁾⁽¹⁷⁾。

$$\begin{aligned}\tau_{\text{cub}} &= \tau_{\text{G(cub)}} + \tau'_{\text{cub}} \\ &= \tau_{\text{G(cub)}} + \tau_{\text{cub}}^0 \cdot (1 - T/T_c)^2\end{aligned}\quad (2)$$

ここで、 $1/T_c = -k/H_c \cdot \ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)$ であり、 τ_{cub}^0 , $\dot{\gamma}_c$ および H_c は常数である。この合金では、(001) すべりの熱的応力成分 τ'_{cub} が 0 となる温度 T_c が高温に移動しており、 $\tau_{\text{G(cub)}}$ を直接決定することができない。しかし、 $\tau_{\text{G(cub)}}$, T_c , τ_{cub}^0 , $\dot{\gamma}_c$ および H_c の値はこれまでと同様に多変量解析から求められる。Fig. 5 の実線はこうにして求めたパラメータを使って評価したものであり、データ点とよく一致している。ここで各パラメータについて、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ およびその他のデータと比較する。

非熱的応力成分 $\tau_{\text{G(cub)}}$ は、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ の約 150 MPa⁽²⁶⁾ に対して、約 40 MPa と非常に低くなっている。既往のデータから、 $\tau_{\text{G(cub)}}$ は第 3 元素およびその量にはほとんど依存せず、もっぱら化学量論組成からのずれに影響されることが分かっている。化学量論組成より Ni-rich 側では 100~140 MPa, Al-rich 側では 200~250 MPa である⁽³⁾⁽¹⁷⁾。 $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ で得た $\tau_{\text{G(cub)}}$ の値はこれらのいずれよ

りも小さい。 $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ の 0 K での有効せん断応力 $\tau_{0(\text{cub})}$ は約 2250 MPa である。この値は $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ の約 500 MPa⁽²⁶⁾ に比べて非常に大きい⁽³⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁶⁾。なお、 $\tau_{\text{G(cub)}}$ が小さく、 τ_{cub}^0 が大きいと同時に、 T_c が高いという挙動は Ni-rich 側の Ni_3Al の挙動と一致している⁽³⁾⁽¹⁷⁾。

H_c と $\dot{\gamma}_c$ はそれぞれ約 840 kJ/mol, $1.6 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ であり、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ の 70 kJ/mol, $1.31 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ よりかなり大きい。これらは (001) すべりの律速機構に直接結びつくパラメータであるが、(001) すべりの温度および歪速度依存性が結晶学的理由に起因するものか否かは今後の課題である。

(001) すべり変形応力の温度依存性の観点から、Cr 添加 Ni_3Al 合金の化学量論組成について見ると、明らかに本合金は Ni-rich 側合金としての振舞いをしている。先に示したように、Ni, Al とともに化学量論組成に満たない Cr 添加合金について、Fig. 3 に示した (111) すべり変形の非熱的応力成分を見れば、Al-rich 側合金として振舞っており、また Fig. 4 に示した強さの正の温度依存性の活性化エネルギーについて見れば、両者の中間的な挙動をしていることとなる。

Ni, Al の両元素の量が共に化学量論組成より少なく、Al サイトを占有する傾向の強い元素を添加した場合は、Al は Ni のサイトに追いやられることになる。この場合は添加元素は Al より Ni との相互作用が強いことになる⁽¹³⁾。これに対して、Ni および Al の双方いずれとも同程度の相互作用を持つ元素は、例えば Cr の場合、いずれの原子位置でも占めることが出来るようになる⁽¹³⁾。 L1_2 型結晶構造の (001) 面は、Ni 原子だけから構成されている面と、等しい数の Ni 原子と Al 原子で構成されている面の 2 種類の面が交互に積層することで構成されている。(001) すべり変形はこの積層間で生じることとなる。今後、Cr の添加量を変えた種々の単結晶の塑性変形挙動を系統的に調べて行くことが、パイエルス機構によって律速され、化学量論組成からのずれに大きく依存している (001) すべり変形の本質を探るための一つの方法であろう。Cr を添加しても格子常数が大きく変化せず、固溶体強化も小さいことは、得られた実験結果を考察する上で好ましいことであろう。

3. Regime III における (111) 粘性すべり変形応力の温度および歪速度依存性

著者らが既に報告しているように、Regime III での $\{111\}$ すべりによる変形方程式は、定常クリープ速度式と同様の次式で表すことができる⁽³⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾。

$$\dot{\gamma} = K_0 (\tau_{\text{oct}}^*)^n \cdot \exp(-E/kT) \quad (3)$$

ここで、 τ_{oct}^* は定常変形応力、 E は活性化エネルギー、 K_0 および n は常数である。 $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ 単結晶でも、圧縮軸を $[001]$ 近傍とした B 方位では T_p 以上の温度領域 Regime III で (111) すべりが変形を律速している。Regime III にお

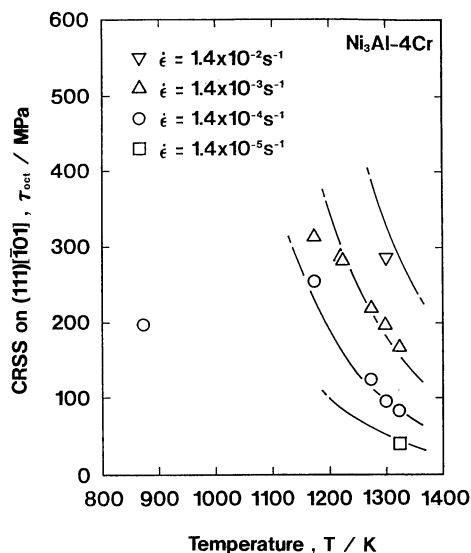


Fig. 6 Effect of strain rate on CRSS for the (111)[101] slip system in Ni_3Al -4Cr single crystals with orientation B at temperatures above T_p (in Regime III).

ける応力-歪曲線の特徴は顕著な高温降伏現象とそれに続く定常変形であり、Al 置換型元素 X を添加した $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$, Ni_3Ge および $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ など L_{12} 型金属間化合物単結晶で普遍的に認められる現象である⁽²⁷⁾⁻⁽³¹⁾。

Fig. 6 は定常変形応力の (111)[101] への分解せん断応力 (CRSS) と温度との関係を示したものである。式 (3) にもとづいて、活性化エネルギー E および応力指数 n を求めると、 $E=317 \text{ kJ/mol}$, $n=3.68$ となる。Fig. 6 における実線は、これらのパラメータにもとづいて計算したものであるが、データ点とのよい一致がみられる。応力指数 n はこれまでに報告されているものとはほぼ同程度の値である。 L_{12} 型金属間化合物 Ni_3Al 中の Cr の拡散の活性化エネルギーとして 380 kJ/mol が得られている⁽²¹⁾。(111) 粘性すべりに対して得られた活性化エネルギー E の値 317 kJ/mol は妥当な値であると判断できる。なお、データはまだ多くないが、定歪速度試験や定荷重試験 (クリープ試験) による L_{12} 型金属間化合物単結晶の高温変形挙動の総合的評価は著者らによって行われている⁽³⁷⁾。

Curwick によって得られた単結晶データを利用して⁽³⁸⁾、著者らは、Al サイト置換型元素 W, Ta, Mo, Nb, Ti を添加した $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ の高温変形抵抗の組成依存性を評価した。これによれば、添加元素の単体の融点が高いほど高温変形抵抗は増加することを示し、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ 格子中の不純物拡散が高温変形に密接に関わることを示唆した⁽³⁾⁽²⁴⁾。その際、Curwick は定常変形応力を求めているので、便宜的に、一定の歪速度下 ($2.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) で、0.2% 流動応力が 200 MPa となる温度 $T_{200 \text{ MPa}}$ を指標として高温強度の評価を行った。Fig. 7 にその図を再録する。彼の採

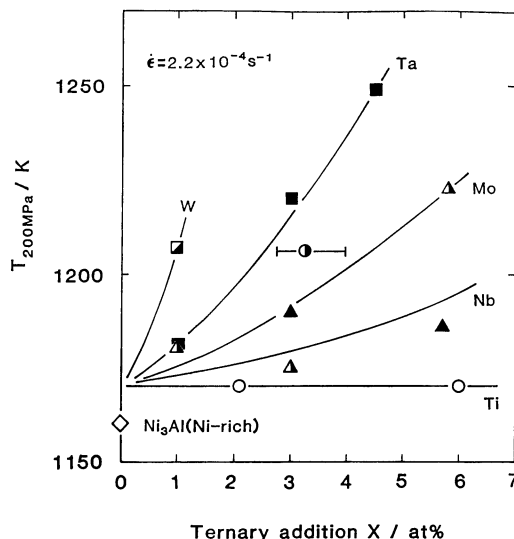


Fig. 7 Relation between the temperature at which 0.2% flow stress becomes 200 MPa , $T_{200 \text{ MPa}}$, and the concentration of ternary element in $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ single crystals, reproduced from the previous work⁽³⁾⁽²⁴⁾. The present result on Ni_3Al -4Cr is shown by the half-filled circle.

用した歪速度に比較的近い歪速度 ($1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) で得た本合金のデータをこの図中に追加してある。Cr 単体の融点は 2163 K であり、Nb の融点より低く、Ti の融点より高い。Cr と Fig. 7 に示した添加元素とは置換挙動が異なるので同じ図上へ重ねることの問題は残るが、Cr 添加合金の $T_{200 \text{ MPa}}$ は Nb 添加合金よりも高く、さらに融点の高い Mo や Ta 添加合金と同程度である。 Ni_3Al への Cr の添加は耐酸化性を高めるだけではなく、高温強度の改善にも有効に寄与していることになる。

安田らは Ni_3Ge 中の Ni と Ge の拡散係数を求め⁽²²⁾⁽²³⁾、格子中の占有位置が互いに隣接していない Ge の拡散が Ni に比べてけた違いに遅いことを報告している。このことを参考にすると、 Ni_3Al 格子中で両サイトに置換している Cr は、いかなる隣接位置でも容易に移動し得るが、Al サイトに入ることで Al の拡散を阻害するような効果を持つ可能性も考えられる。金属間化合物における拡散の研究はまだその端緒についたばかりであり、より詳細な Cr を添加した Ni_3Al 系合金の研究を、化学量論組成のずれの観点から行うことが必要である。さらに多くの拡散データの蓄積が望まれる。

4. 耐酸化性

本実験で用いた Ni_3Al -4Cr 単結晶の高温における圧縮試験の後の試料表面の酸化の程度は、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ に比べて良いものの、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 2.5\text{Si})$ や $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5.0\text{Si})$ は良好ではない。この合金の耐酸化性がさほど良好でない理由は典型的な実用耐熱合金と比べて Cr 添加量が $1/2 \sim 1/3$ 程度に過

ぎないことによる。

V. 結 言

従来、単結晶を得るために添加してきた Al 置換型元素ではなく、両サイト置換型元素である Cr を添加した $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ (74 at%Ni-22 at%-4 at%Cr) 単結晶を用いて、強さの温度、方位、ならびに歪速度依存性を圧縮試験により調べ、以下の結論を得た。

(1) 77 K における変形応力に方位依存性はなく、また Cr 添加による固溶体強化は極めて小さい。

(2) 強さの正の温度依存性の活性化エネルギー U は Cr の添加によって大きな変化は生じない。

(3) (001) すべり変形における非熱的応力成分は 40 MPa と低レベルにあり、一方熱的応力成分の温度依存性は急峻である。Ni 過剰側組成の $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ の挙動と類似している。

(4) (111) 粘性すべりによる定常変形の活性化エネルギー E は 317 kJ/mol であり、この値は Ni_3Al 中の Cr の拡散の活性化エネルギーとほぼ一致する。

(5) 融点の高い元素を添加するほど Ni_3Al の高温強さが改善されるという従来の結果を基準としたとき、Cr の添加は高温特性の改善に極めて効果的である。

(6) Al サイト、Ni サイトの両方に置換できる Cr を添加した 3 元組成の Ni_3Al では、75 at%Ni の組成と 25 at%Al の組成の 2 箇所に化学量論組成を定義することが出来る。同一の合金でも、(111) すべり変形の非熱的応力成分、強さの正の温度依存性の活性化エネルギー、(001) すべり変形の各応力成分の組成依存性など対象によって、個々の特性の特異点となる化学量論組成は変化する。

(7) $\text{Ni}_3\text{Al-4Cr}$ の耐酸化性は $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ と比べて良いものの、Si を添加した $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5.0\text{Si})$ より劣る。

文 献

- (1) S. J. Liang and D. P. Pope: *Acta Met.*, **25**(1977), 485.
- (2) D. P. Pope and S. S. Ezz: *Intl. Met. Rev.*, **29**(1984), 136.
- (3) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: *ISIJ Intl.*, **29**(1989), 1.
- (4) P. A. Flinn: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**(1960), 145.
- (5) J. R. Nicholls and R. D. Rawlings: *J. Mater. Sci.*, **12**(1977), 2456.
- (6) P. A. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston: *Met. Trans.*, **1**(1970), 207.
- (7) R. D. Rawlings and E. A. Staton-Bevan: *J. Mater. Sci.*, **10**(1975), 505.
- (8) S. E. Hsu, C. H. Tong, T. S. Lee and T. S. Liu: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, MRS Symp. Proc., vol. 133, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Kock, MRS, Pittsburgh, (1989), 275.
- (9) Y. M. Hong, Y. Mishima and T. Suzuki: *ISIJ Intl.*, **29**(1989), 78; *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, MRS Symp. Proc., vol. 213, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Kock, MRS, Pittsburgh, (1989), 429.
- (10) Y. Mishima, Y. M. Hong and T. Suzuki: *Mater. Sci. & Eng.*, **146**(1991), 123.
- (11) A. Taylor and R. W. Floyd: *J. Inst. Met.*, **81**(1952-1953), 451.
- (12) D. Shindo, M. Kikuchi, M. Harabayashi, S. Hanada and O. Izumi: *Trans. JIM*, **29**(1988), 956.
- (13) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Met.*, **32**(1984), 289.
- (14) O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: *Met. Trans. A*, **12A** (1981), 1647.
- (15) T. Suzuki, Y. Oya and S. Ochiai: *Met. Trans. A*, **15A**(1984), 173.
- (16) S. Miura, T. Hayashi, Y. Mishima and T. Suzuki: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, MRS Symp. Proc., vol. 213, Ed. by L. Johnson, J. O. Stiegler and D. P. Pope, MRS, Pittsburgh, (1991), 623.
- (17) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Z. Metallkd.*, **80**(1989), 157.
- (18) Y. Mishima, S. Ochiai and T. Suzuki: *Acta Met.*, **33**(1985), 1161.
- (19) 三島良直, 三浦誠司, 岩本 淳, 鈴木朝夫: 未発表, 東京工業大学, (1991).
- (20) T. Hayashi, M. Takekawa, S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Intermetallic Compounds—Structure and Mechanical Properties*, Proc. 6th Jpn. Inst. Met. Intl. Symp., Jpn. Inst. Met., Sendai, (1991), 421.
- (21) 鄭 承 富, 南 楚 宣 俊, 山 根 寿 巳, 小 平 孝 史, 平 尾 桂 一: 日本金属学会春期大会講演概要, (1990), 94.
- (22) 安田秀幸, 中嶋英雄, 小岩昌宏: 日本金属学会春期大会講演概要, (1990), 93.
- (23) 安田秀幸, 中嶋英雄, 小岩昌宏: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 470.
- (24) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Z. Metallkd.*, **80**(1989), 164.
- (25) M. Morinaga, K. Sono, T. Kamimura, K. Ohtaka and N. Yukawa: *J. Appl. Cryst.*, **21**(1988), 41.
- (26) 三浦誠司, 落合鍾一, 大矢義博, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **51**(1987), 400.
- (27) 落合鍾一, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **51**(1987), 608.
- (28) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *New Materials and Processes for the Future*, Proc. Japan Intl. SAMPE Symp., vol. 1, Ed. by N. Igata et al., SAMPE, Tokyo, (1989), 168.
- (29) 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1200.
- (30) 三浦誠司, 小池基行, 王 昆, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1207.
- (31) 三浦誠司, 小池基行, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 11号掲載.
- (32) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Z. Metallkd.*, **80** (1989), 48.
- (33) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Z. Metallkd.*, **80**(1989), 112.
- (34) Y. Mishima, S. Ochiai, M. Yodogawa and T. Suzuki: *Trans. JIM*, **27**(1986), 41.
- (35) Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamao, M. Yodogawa and T. Suzuki: *Trans. JIM*, **27**(1986), 648.
- (36) S. Ochiai, Y. Mishima, M. Yodogawa and T. Suzuki: *Trans. JIM*, **27**(1986), 32.
- (37) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: *Mater. Sci. & Eng.*, **146**(1991), 245.
- (38) L. R. Curwick: Ph. D. Dissertation to University of Minnesota, (1972).