



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	10 at%Tiの添加によって単結晶化したNi ₃ Siの変形挙動
Author(s)	三浦, 誠司; 小池, 基行; 三島, 良直 他
Citation	日本金属学会誌, 56(11), 1343-1351 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.56.11_1343
Issue Date	1992-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75132
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 56(11) 1343.pdf



10 at%Ti の添加によって単結晶化した Ni₃Si の変形挙動

三 浦 誠 司* 小 池 基 行†
三 島 良 直* 鈴 木 朝 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 11 (1992), pp. 1343-1351

Deformation Behavior in Ni₃Si Single-Crystallized by Addition of 10 at%Ti

Seiji Miura*, Motoyuki Koike*,
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, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo

The plastic behavior of Ni₃(Si, Ti) single crystals with 10 at%Ti is investigated, and the effects of temperature, strain-rate and crystallographic orientation with respect to stress axis are examined. An appreciable orientation dependence of critical resolved shear stress (CRSS) is found at 77 K, where the CRSS increases as the orientation shifts from [001] toward $[\bar{1}11]$. The apparent activation energy for the positive temperature dependence of strength, U , is evaluated to be 7.1 to 7.7 kJ/mol which is smaller than Ti free Ni₃Si and is in good agreement with that expected from the data in polycrystals. For orientation near [001], where the octahedral viscous flow governs the steady-state deformation following characteristic yield drop, the stress exponent is found to be about 7 which is considerably higher than the values of 3.5-5 in other L1₂ compounds. The decrement in CRSS by the yield drop is unusually small as compared to the other L1₂ single crystals. The activation energy for the steady-state deformation is evaluated to be comparable to the value for diffusion of Si in Ni₃Al. A good oxidation resistance of the alloy is also made clear in the present work.

(Received March 26, 1992)

Keywords: Ni₃Si, plastic behavior, single crystal, nickel-silicon-titanium ternary alloy, activation energy

I. 緒 言

Ni₃Si は L1₂ 型金属間化合物の中で最も早く強さの正の温度依存性が見出された化合物であるにも拘らず⁽¹⁾, 多結晶の実験結果が幾例か報告されているだけである⁽²⁾⁽³⁾. Si 被覆による Ni₃Al の耐酸化性や耐食性向上が試みられているように⁽⁴⁾, Ni₃Si 系合金は Ni₃Al 系合金に比べて, 耐酸化性に優れているだけではなく, 強さの正の温度依存性が大きいこと⁽⁵⁾, 比強度を高くできる可能性があることなどが注目され, Ni₃Si の強度や延性についての研究が行われるようになってきた⁽⁶⁾⁽⁷⁾. 高温用材料への実用化の可能性を探るためには, 単結晶を用いて高温変形挙動を詳細に研究する必要がある. また, L1₂ 型金属間化合物の塑性変形挙動の本質をより詳細に把握するためにも, Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Ge と同様に単結晶を用いた研究を Ni₃Si についても行う必要がある.

L1₂ 型金属間化合物 Ni₃Si は Ni-Si 2 元系状態図上で

77~75.5 at% の Ni 量の範囲内に安定相領域を持つが, 2 つの高温相の存在によって液相から直接単結晶を得ることはできない⁽⁸⁾. 本論文では, Ti を添加することによって単結晶化に成功した Ni₃(Si, 10Ti) の高温変形機構を調べ, さきに報告した Ni₃(Al, 5Ti)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, Ni₃(Al, 2.5Si)⁽¹¹⁾ や Ni₃(Al, 5Si)⁽¹²⁾ 単結晶の変形挙動との比較を行い, Ni₃Al に認められる高温変形機構が L1₂ 型金属間化合物に共通の機構であるか否かについて検討を行う. さらに, 既往の多数の Ni₃(Al, X) 単結晶データを総合的に解析・評価して得られた新しい知見⁽¹³⁾を補強するための基礎データの収集も目的としている.

II. 実 験 方 法

同質異形の固相変態を持ち, 液相から直接 L1₂ 型結晶構造の Ni₃Si 単結晶を得ることができないが⁽⁸⁾, Ni₃Al の場合と同様に, 第 3 元素の添加によって単結晶を得ることは可能であろう⁽⁶⁾. Ni₃Si に固溶する元素は限られてい

* 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

† 東京工業大学大学院生, 現在: ソニー(株)

るが、Ti は Ni_3Si に大きな固溶限を持つ唯一とによってよい遷移金属元素であることを Ochiai らが示している⁽¹⁴⁾。 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の単結晶化の可能な組成を決定するために、以下の予備実験を行った。

Fig. 1 は $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の単相領域を 3 元系組成図上に示したものである⁽¹⁵⁾。ここに示した各組成点はそれぞれ約 30 g の溶製を行った合金である。溶解原料は純度 99.99% の電解ニッケル、99.999% シリコンおよび 99.7% のスポンジチタンである。試料の作成法、熱処理方法などは前報の $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Si})$ と同様である。予備実験の結果、凝固時に第 2 相が析出することが判明した組成は Fig. 1 に黒丸で示した。均質化後も単相であり、単結晶の作成が可能であると考えられる組成は Fig. 1 において白丸で示した。なお、Fig. 1 のいずれの組成点でも均質化後は単相である。これより、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の相境界は、Takasugi らにより報告された点線よりも⁽¹⁵⁾、より低 Ni 側に張り出しているものと思われる。予備実験の結果から $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶の組成は 79 at%Ni-11 at%Si-10 at%Ti と決定した。

採用した実験方法は前報⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾と同様である。Tamman-Stober 法により $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ 単結晶を作成した。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。圧縮軸方位が [001] から離れた A 方位、[001] に近い B 方位となるように約 3 mm × 3 mm × 6 mm の形状の試験片を切り出した。試験片の方位に関する幾何学的因子を **Table 1** に示す。切り出した試料は電解研磨を施し、圧縮試験に供した。

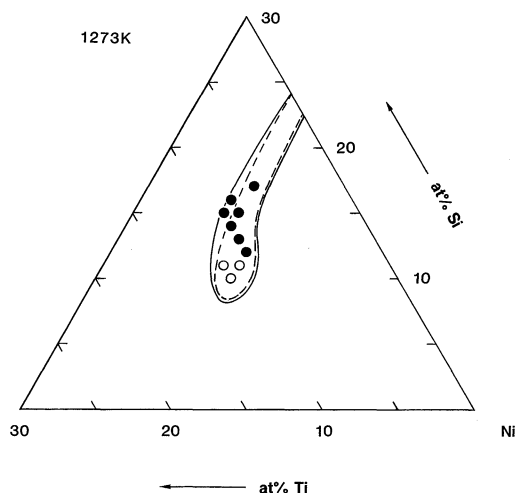


Fig. 1 Ni-corner of the Ni-Si-Ti ternary phase diagram showing the expected solubility robe for $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$. Also shown are compositions of the alloys used in the present work. Solid and open circles show the composition with and without second phase in as-cast specimen. The dotted line is the solubility limit reported by Takasugi *et al.*⁽¹⁵⁾

Table 1 Various orientation factors affecting the plastic behavior in $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ single crystals.

Mirror index	S_o	S_c	S_r	R	N
A [-1, 8.651, 11.17]	0.4661	0.3800	0.3711	0.815	0.796
B [-1, 2.554, 32.13]	0.4382	0.0776	0.0575	0.177	0.131

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

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

III. 実験結果

A, B 各方位を圧縮軸方位とした場合の応力-歪曲線の代表例を **Fig. 2** および **Fig. 3** に示す。両方位とも 77 K から 973 K までの温度範囲では強さの正の温度依存性を示し、強さの歪速度依存性はほとんど認められない。この領域を Regime I の領域とする。1073 K 以上の温度領域では両方位とも温度の上昇にしたがって強さが低下しており、同時に顕著な正の歪速度依存性を呈している。これは A 方位では (001) すべり系が変形を律速する Regime II に遷移したことになる。また、B 方位では降伏現象とそれに続く定常変形が観察され、(111) すべり系が関与する Regime III に遷移した特徴を有している。これらの挙動は本質的には他の L_{12} 型金属間化合物のそれと同じである⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾。ただし、Fig. 3 の応力-歪曲歪線に示すように、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ の高温変形の特徴は、降伏後の応力の低下が他の L_{12} 化合物のそれに比較して小さいことである。

これらの応力-歪曲歪線から求めた 0.2% 流動応力の温度依存性を **Fig. 4** に示す。A 方位における強さのピークを示す温度 T_p はおよそ 900 K であり、B 方位におけるピーク温度 T_p は A 方位より高く、およそ 1100 K である。**Table 2** には、圧縮試験後の 2 面解析から決定したすべり系と試験温度の関係を示す。ピーク温度以下の低温領域では A, B いずれの方位でも (111) すべり系が活動している。ピーク温度以上の温度になると、A 方位では (001) すべり系が、B 方位では (111) すべり系が変形を支配していることが分かる。

Fig. 5 は各方位における変形応力を (111)[$\bar{1}01$] の臨界分解せん断応力 CRSS に換算して、その温度依存性を示したものである。77 K において顕著な臨界分解せん断応力の方位依存性が存在し、応力の温度依存性を単純に 0 K に外挿してもその方位依存性は消失しない。

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

Regime I における応力の正の温度依存性は、次式で表現できる⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾。

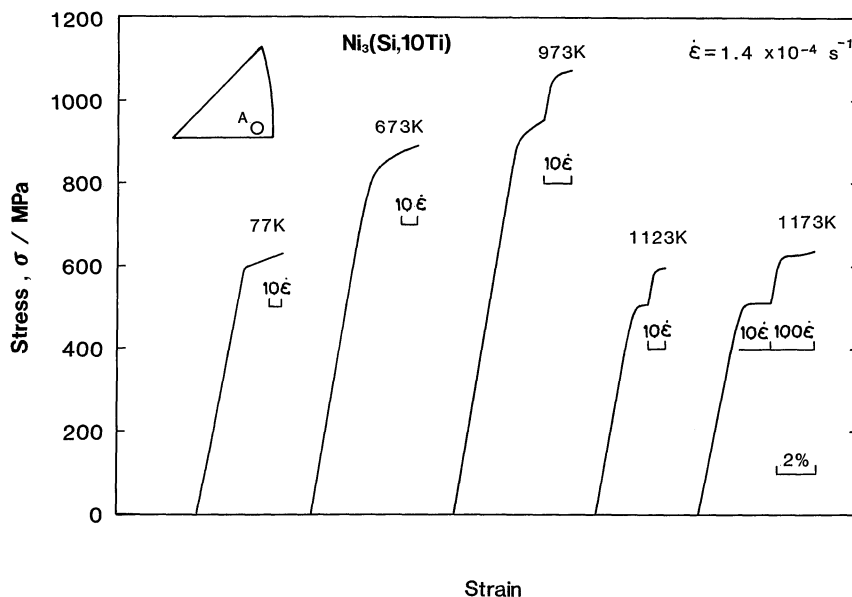


Fig. 2 Compressive stress-strain curves of $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ single crystals with orientation axis A being near $[001]$ deformed at various temperatures.

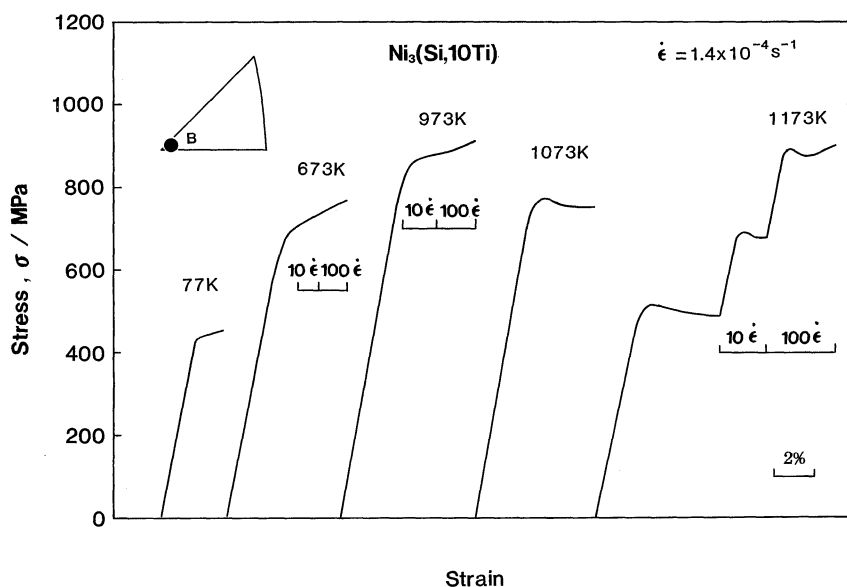


Fig. 3 Compressive stress-strain curves of $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ single crystals with orientation axis B being near $[001]$ deformed at various temperatures.

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

熱活性化過程による第2項は低温の変形応力にはほとんど寄与しない。実験上の制約から第1項における $\tau_{0(\text{oct})}$ を測定できないが、便宜的に 77 K におけるせん断応力 $\tau_{\text{oct}(77)}$ をもって $\tau_{0(\text{oct})}$ の指標とする。以下では第1項の $\tau_{0(\text{oct})}$ 、ならびに第2項の活性化エネルギー U の方位依存性について考察する。

Fig. 5 および Table 2 から分かるように、Regime I ではいずれの方位においても $(111)[\bar{1}01]$ すべり系が活動し

ているので、この RSS は臨界分解せん断応力 CRSS を意味する。Fig. 6 には $\tau_{\text{oct}(77)}$ を標準ステレオ三角形上に示した。この図から、 $\tau_{\text{oct}(77)}$ は応力軸が $[001]$ 近傍の場合に小さく、 $[011]$ 近傍が応力軸の場合に 50% 程度増加することが分かる。Takasugi らによる 78 at%Ni の $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ と 78 at%Ni の $\text{Ni}_3(\text{Si}, 7\text{Ti})$ の単結晶データを同様に整理した結果を Fig. 7, Fig. 8 にそれぞれ示す⁽¹⁵⁾。これらの図のいずれにおいても、 $[001]$ 方位、 $[011]$ 方位、 $[\bar{1}11]$ 方位の順に $\tau_{\text{oct}(77)}$ が大きくなっていく傾向が認めら

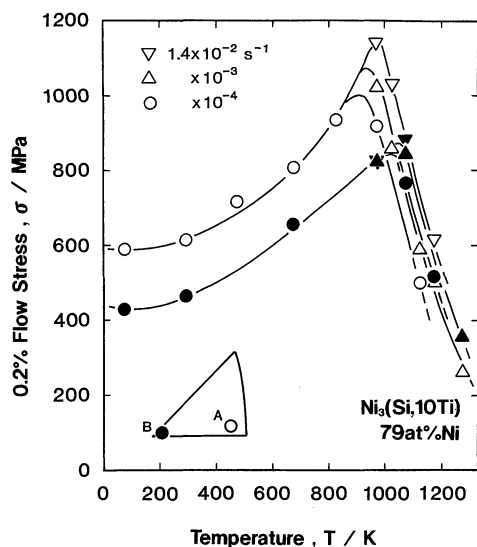


Fig. 4 Temperature and orientation dependences of flow stress in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ single crystals.

Table 2 Slip planes observed at various test temperatures in $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ single crystals.

Orientation	Temperature/K				
	77	673	973	1023	1073
A	(111)	(111)		(001)* (111)	
B	(111)* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	(111)	(111)* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)		(111)* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

* Slips with asterisk were predominant.

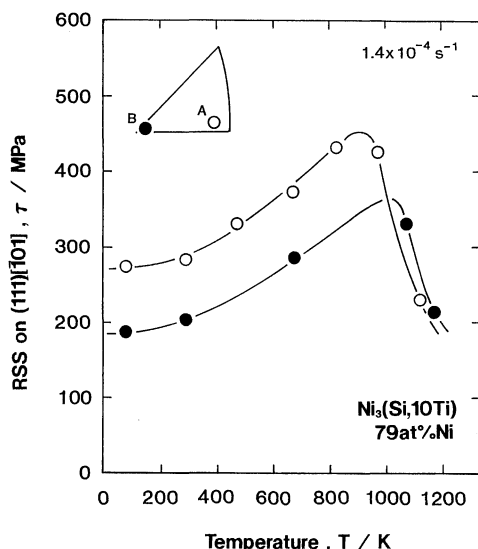


Fig. 5 Temperature dependence of RSS for the (111)[$\bar{1}\bar{0}\bar{1}$] slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ single crystals.

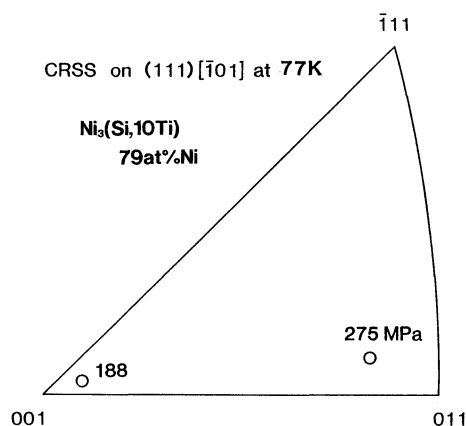


Fig. 6 Comparison of orientation dependence of CRSS for (111)[$\bar{1}\bar{0}\bar{1}$] slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ at 77 K.

れる。

これまで $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ などの L_{12} 型金属間化合物単結晶の $\tau_{\text{oct}(77)}$ の方位依存性について言及した研究は全く無い⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾。CRSS の方位依存性に関する実験は Jaoul らによる Al ⁽¹⁷⁾, Fe ⁽¹⁸⁾, Diehl による Cu ⁽¹⁹⁾ などの報告がある。これらの報告によると、CRSS は標準ステレオ三角形の中心部の方位では小さく、周辺部の方位では大きくなる傾向があるが、CRSS の値の変動はせいぜい20%以内である。hcp 結晶ほど完全ではないが、fcc 結晶はほぼシュミット則を満足しているといえる。これに対して、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の $\tau_{\text{oct}(77)}$ の方位による変化の幅は50%にも達する。

単結晶の圧縮試験では、すべり面が圧縮面に近づくように結晶回転が起きて、隣接するステレオ三角形内に応力軸が移行し、多重すべりをするようになる。回転方向は異なるが引張試験でも同様の現象が生じ、標準ステレオ三角形の周辺方位が強くなる傾向が一般的である。Fig. 6 から

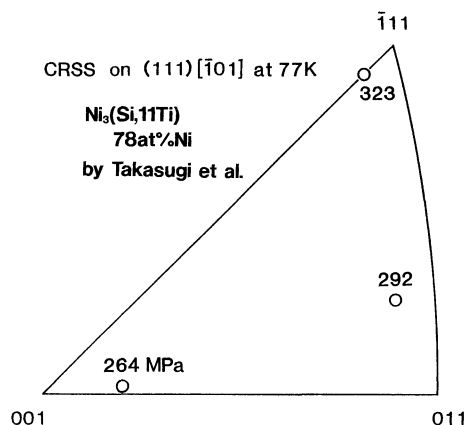


Fig. 7 Comparison of orientation dependence of CRSS for (111)[$\bar{1}\bar{0}\bar{1}$] slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ at 77 K after Takasugi *et al.*⁽¹⁵⁾

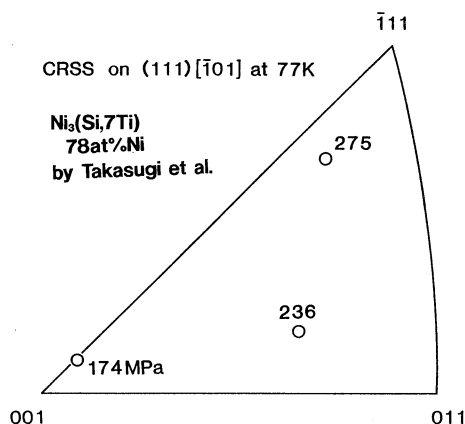


Fig. 8 Comparison of orientation dependence of CRSS for (111)[$\bar{1}01$] slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 7\text{Ti})$ at 77 K after Takasugi *et al.*⁽¹⁵⁾

Fig. 8 に示したように、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶においてはこのような傾向は全くみられず、逆に二重すべりの起き易い [011] 近傍、さらには多重すべりの発現する可能性の高い [001] 近傍を圧縮軸方位とする場合に、より低い値を示している。これは従来報告されている fcc 金属の変形応力の方位依存性とは全く異なった傾向である。したがって、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の $\tau_{\text{oct}(77)}$ の方位依存性を fcc 金属の CRSS の方位依存性と并列に扱うことはできない。

L1₂ 型金属間化合物の強さの正の温度依存性に方位依存性があることはよく知られている^{(13)(20)–(22)}。Takeuchi と Kuramoto は Kear-Wilsdorf 機構、すなわち (111) 面から (010) 面への交差すべりに対する (010) 分解せん断応力の寄与を考慮にいれて、交差すべりに起因する見かけの活性化エネルギー U に N 値依存性が現れることを示した⁽²³⁾。この N 値による方位依存性のために [001] から [$\bar{1}11$] に向けて、温度上昇に伴う変形応力の増加の程度が増すことになる。すなわち、温度が上昇するほどシュミット則から著しく偏奇していくことになる。この傾向はここで認められる $\tau_{\text{oct}(77)}$ の方位依存性の傾向と一致している。吉田ら⁽²⁴⁾と Takasugi ら⁽²⁵⁾は 4.2 K で $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の圧縮試験を行い、77 K と同程度の応力の方位依存性が存在すること、および転位構造の観察から [$\bar{1}11$] 方位では Kear-Wilsdorf 固着点が存在することを報告している⁽²⁴⁾。

しかし、77 K との間に強さの正の温度依存性の見られないことから、このような低温での変形応力に Takeuchi-Kuramoto モデルが関与しているとは考えにくい。Fig. 5 によると、応力が極大を示す温度 T_p 以下の Regime I における A 方位の CRSS は、B 方位に比べてどの温度においても 100 MPa 程度大きく、シュミット則を満たしていない。Fig. 9 は Takasugi らが報告した、78 at%Ni を含む $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ 単結晶の圧縮試験による (111)[$\bar{1}01$] すべり系の CRSS の温度依存性を示したものである⁽¹⁵⁾。本合

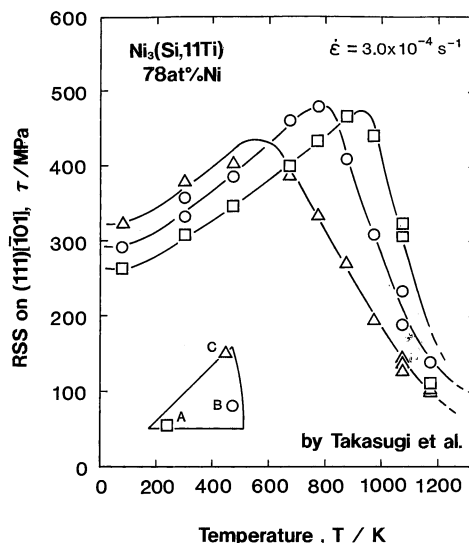


Fig. 9 Temperature dependence of RSS for the (111)[$\bar{1}01$] slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ after Takasugi *et al.*⁽¹⁵⁾

金の結果と同様に、やはり全温度範囲にわたってシュミット則を満足しないことが分かる。 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ や、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 系合金の結果とは大きく異なるものであるが⁽⁹⁾⁽¹²⁾、 Ni_3Ge は本合金と同様の傾向を示すことは興味深い。詳細については別報に譲る⁽²⁶⁾。このように、強さの正の温度依存性が現れる高温でも、低温変形応力の方位依存性はそのまま継続されている。したがって、この顕著な方位依存性の原因は式(1)の第1項に起因すると考える方が妥当である。この方位依存性の原因は規則構造に特有の複雑な転位分解と多重すべりによる転位反応との組合せから説明できる可能性がある⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

つぎに、式(1)の第2項の活性化エネルギー U の方位依存性について考察する。見かけの活性化エネルギーは、式(1)より $\Delta\tau = \tau_{\text{oct}} - (1 - BT) \cdot \tau_{0(\text{oct})}$ として $\ln(\Delta\tau)$ を T^{-1} に対してアレニウスプロットすることによって求められる。 $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ では、前述したように $\tau_{\text{oct}(77)}$ に大きい方位依存性が存在する。ここでは $\tau_{\text{oct}(77)}$ の方位依存性の発現機構は Takeuchi-Kuramoto モデルに関係しないと仮定して、各方位ごとに $\tau_{\text{oct}(77)}$ から求めた $\tau_{0(\text{oct})}$ を用いて $\Delta\tau$ を決定した。算出した見かけの活性化エネルギー U は圧縮軸方位を A 方位とする場合に 7.7 kJ/mol、B 方位とする場合に 7.1 kJ/mol である。同様にして Takasugi らによる 78 at%Ni の $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ のデータ⁽¹⁵⁾から求めた U の値は方位によらずほぼ 7.3 kJ/mol となる。 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ 単結晶では U は N 値に大きく依存していることが確かめられているが⁽¹³⁾⁽²³⁾、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ 単結晶の上述の方法で決定した U 値に顕著な方位依存性はない。

Ni_3Si は Ni-Si 2 元系状態図上で Ni 量 77~75.5 at% の範囲内で安定であり、その組成範囲内での Ni_3Si 多結晶の

強さの正の温度依存性の活性化エネルギーの組成依存性が報告されている⁽⁵⁾。これをここで用いた $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶の組成である 79 at%Ni に外挿すると約 10 kJ/mol となる。ここでの $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶の活性化エネルギーの値は 7~8 kJ/mol 程度であり、多結晶 Ni_3Si の活性化エネルギーとして算出される値より 2~3 kJ/mol 程小さい。この活性化エネルギーの差は Ni_3Si に Ti を添加したことの影響であると考えられる。 Ni_3Al に Ti を 10% 添加した場合、その強さの正の温度依存性の活性化エネルギーは同じ Ni 量の Ni_3Al のそれより約 5 kJ/mol 近く低下する⁽²⁹⁾。 Ni_3Si に Ti を添加した場合の U の変化についての基礎的なデータは得られていないが、Ti の添加は Ni_3Si の機械的性質に対しても Ni_3Al に対するそれと同様の影響を与えるものと考えられ、得られた $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶の活性化エネルギーは妥当な値であると結論できる。

Takeuchi-Kuramoto モデルでは (010) 面への分解せん断応力が大きな意味を持つ。ここで用いた $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 合金単結晶は $\tau_{\text{oct}(77)}$ の顕著な方位依存性を持っている。このために $[\bar{1}11]$ 近傍を応力軸とする方が (010) 面への分解せん断応力もより高くなり、これは見かけの活性化エネルギーを減少させる方向に働くので、方位依存性はより顕著になるはずである。しかし、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶の強さの正の温度依存性の活性化エネルギーには方位依存性が少ない。この矛盾の原因がデータ点の少なきなのか、それとも変形機構からくる本質的なものなのか、また後者とした場合に 77 K での CRSS の方位依存性がどのように拘ってくるかについてはさらに検討の必要がある。

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

先に $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ 単結晶の結果から、 $[001]$ より離れた方位を応力軸とする場合に高温変形を支配する (001) すべりのせん断応力 τ_{cub} は次式のように熱的応力成分 τ'_{cub} と非熱的応力成分 $\tau_{\text{G(cub)}}$ との和として表されることを示した。

$$\tau_{\text{cub}} = \tau_{\text{G(cub)}} + \tau'_{\text{cub}} \quad (2)$$

さらに、熱的応力成分 τ'_{cub} はバリエルス機構により律速されており、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⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽³⁰⁾。

$$\tau_{\text{cub}} = \tau_{\text{G(cub)}} + \tau_{\text{cub}}^0 \cdot (1 - T/T_c)^2 \quad (3)$$

ここで、 $1/T_c = -k/H_c \cdot \ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)$ である。

Fig. 10 に $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ 単結晶の T_p 以上での変形応力から換算した (001) $[\bar{1}10]$ すべり系への分解せん断応力 (RSS) の温度依存性および歪速度依存性を示す。A 方位では顕著な強さの負の温度依存性と正の歪速度依存性が見られるが、B 方位では (001) すべり系への分解せん断応力は臨界分解せん断応力に達していない。これは B 方位で (111) すべり系が活動しているためである。ここで用いた $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ 単結晶の圧縮軸方位 A はこれまで用いた

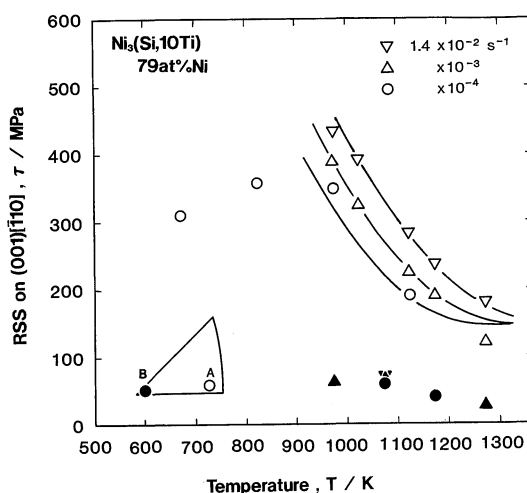


Fig. 10 Effect of strain rate on the temperature dependence of CRSS for the (001) $[\bar{1}10]$ slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ for the orientation A.

$\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ や 2 種類の $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 単結晶の A 方位に比べて $[011]$ 方位に寄っており、 R 値が小さい。このために、(001) すべり系から (111) 粘性すべり系への遷移温度 T_t が相対的に低く現れる。この遷移温度 T_t は (001) すべりの熱的応力成分 τ'_{cub} が 0 となる温度 T_c よりも低温となっている。すなわち、この合金では活動すべり系が (001) すべり系から (111) 粘性すべり系に移行してしまい、 $\tau_{\text{G(cub)}}$ を実験データ上から直接決定することができなくなる。しかし、式 (3) から $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 単結晶の (001) すべり変形応力に対して用いたと同様の方法で⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、 $\tau_{\text{G(cub)}}$ 、 T_c 、 τ_{cub}^0 、 $\dot{\gamma}_c$ および H_c の値を総合的に決定することができる。Fig. 10 における実験はこのようにして求めたパラメータから算出したものであり、実験点とよく一致を示している。Fig. 11 には Takasugi らによる 78 at%Ni の $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ のデータに対して⁽¹⁵⁾、同様な整理を行った結果を示す。この図でも得られたパラメータより算出した実線はデータ点とよく一致している。

これらのパラメータを他の L_{12} 型金属間化合物の値と比較する。 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の非熱的応力成分 $\tau_{\text{G(cub)}}$ は約 140 MPa であり、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ の 150 MPa⁽⁹⁾、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, 2.5\text{Si})$ の 185 MPa⁽⁶⁾ と比較して妥当な値である。また、Takasugi らの $\text{Ni}_3(\text{Si}, 11\text{Ti})$ 合金の非熱的応力成分 $\tau_{\text{G(cub)}}$ は約 130 MPa であり⁽¹⁵⁾、これも同様に妥当な値である。

$\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の 0 K での有効せん断応力 τ_{cub}^0 は、本研究結果、および Takasugi らの研究結果から⁽¹⁵⁾、それぞれ約 3500 MPa と約 2500 MPa と算出される。この値は $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ の 500 MPa⁽⁹⁾ に比べて非常に大きく、また Si を 2.5 at%、および 5.0 at% 含む $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 系合金単結晶の 1000~1400 MPa⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ よりもさらに大きい。

本研究で用いた 79 at%Ni を含む $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ 単結晶合金、Takasugi らの用いた 78 at%Ni を含む $\text{Ni}_3(\text{Si},$

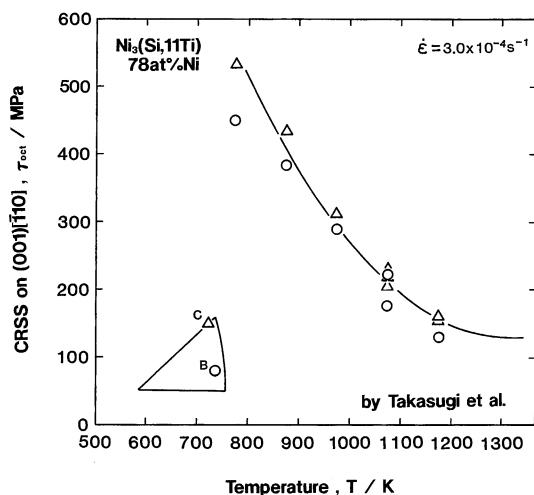


Fig. 11 Effect of strain rate on the temperature dependence of CRSS for the (001)[110] slip system in Ni₃(Si, 11Ti) after Takasugi *et al.*⁽¹⁵⁾

11Ti), および Ni₃(Si, 7Ti) 単結晶合金の (001) すべり変形挙動の特徴を要約すれば, $\tau_{G(\text{cub})}$ が小さく, τ_{cub}^0 が大きく, 応力の温度依存性が急峻なことである. この特徴は Ni-rich 側の Ni₃(Al, X) の (001) すべり変形挙動の特徴と同一であり⁽¹³⁾⁽³⁰⁾, Ni₃(Si, Ti) 単相領域が Fig. 1 に示すように Ni-rich 側に偏っており, 3 種類の単結晶とも Ni 過剰の組成を持っていることに対応している.

Ni₃(Si, Ti) の Regime I における $\tau_{0(\text{oct})}$ には方位依存性が認められるので単純に比較することはできないが, Ni₃(Al, 5Ti) や Ni₃(Al, Si) のそれより大である. したがって, Regime I の $\tau_{0(\text{oct})}$ と Regime II の τ_{cub}^0 には相関性があるように見える. しかし, 同じ Ni₃(Si, Ti) 系の中で比較すると, 77 K における変形応力 $\tau_{\text{oct}(77)}$ が若干低い本実験合金の方が Takasugi らが報告している Ni₃(Si, Ti) よりも高い τ_{cub}^0 を示しており, $\tau_{\text{oct}(77)}$ と相関があるとはいえず, Regime I の (111) すべり変形における固溶体強化と (001) すべり変形応力の間には直接的な関係はないようである. Regime I の (111) すべり変形応力は Ni₃Al と比較して, Ni₃Si の方が大きい.

Suzuki らは多結晶 Ni₃Si や Ni₃Al などについて 77 K の 0.2% 流動応力の化学量論組成からのずれの影響を報告している⁽⁵⁾. これによると, Ni-rich 側組成の Ni₃Si の応力は, 同じ Ni-rich 側の組成の Ni₃Al と比較して, 2~3 倍大きくなっている. したがって, (001) すべりの有効せん断応力 τ_{cub}^0 も $\tau_{0(\text{oct})}$ の挙動と同様に Ni₃Si が大きく, Ni₃Al が小さくなっていると考えて良いであろう. しかし, 固溶体強化の点で両者に相関性はなく, (001) すべり変形と (111) すべり変形に及ぼす固溶体強化機構は本質的に大きく異なるものと考えられる⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾⁽³⁰⁾.

本実験の結果から求めた H_c および $\dot{\gamma}_c$ は, それぞれ約 480 kJ/mol および $3.45 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ である. これらは

Ni₃(Al, 5Ti) の 170 kJ/mol および $1.31 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ よりかなり大きい. Ni₃(Al, 2.5Si) 単結晶では約 320 kJ/mol, $1.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, Ni₃(Al, 5Si) 単結晶では, 約 460 kJ/mol, $1.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であり, 近い値となっている. 結晶の構成要素としての Si の影響が現れている可能性がある. 残念ながら, Takasugi らによる 78 at%Ni の Ni₃(Si, 11Ti) 単結晶を用いた実験では, 歪速度依存性を調べていない⁽¹⁵⁾. したがって, 活性化エネルギー H_c および積分定数 $\dot{\gamma}_c$ を求めて本実験結果と比較することはできない.

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

(001)[110] への分解せん断応力 RSS の温度依存性を示した Fig. 11 では, B 方位を応力軸とした場合の RSS は CRSS の遙か下方にあり, (001)[110] 以外のすべり系が変形を支配している. Table 2 に示したとおり, これが (111) 粘性すべりであり, Regime III での変形であることは明らかである. これまで調べてきた Ni₃(Al, X) 単結晶の (111) 粘性すべりと同様に, 以後は定常変形応力を用いて Regime III での変形挙動を考察する. (111) 粘性すべりの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⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾⁽³¹⁾.

$$\dot{\gamma} = K_0 (\tau_{\text{oct}}^*)^n \cdot \exp(-E/kT) \quad (4)$$

Fig. 12 はこの定常変形応力の (111)[101] への分解せん断応力 RSS と温度との関係を示したものである. Fig. 13 は Takasugi らの 78 at%Ni の Ni₃(Si, 11Ti) のデータと⁽¹⁵⁾, これに近い歪速度で行った本実験データを比較したものであり, おおむね一致している. Regime III での (111) 粘性すべりによる変形方程式である式 (4) にもとづ

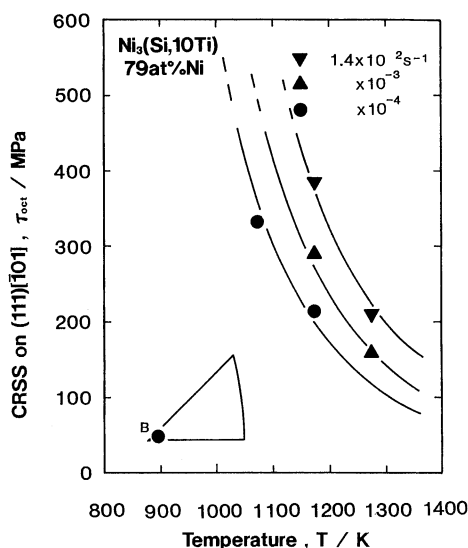


Fig. 12 Effect of strain rate on the temperature dependence of CRSS at the steady-state deformation in Regime III for the (111)[101] slip system in Ni₃(Si, 10Ti) for the orientation B.

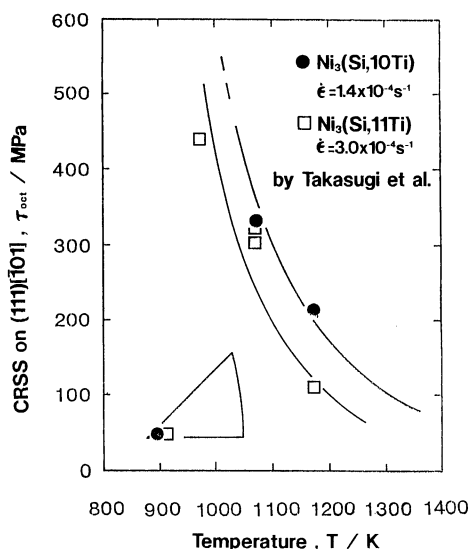


Fig. 13 Comparison of the temperature dependence of CRSS for (111)[101] at the steady state deformation in Regime III in $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ between the present work (79 at%Ni-11 at%Si-10 at%Ti) and the data reported by Takasugi *et al.* (79 at%Ni-11 at%Si-10 at%Ti) ⁽¹⁵⁾.

いて多変量解析法により応力指数 n 、活性化エネルギー E を求めると、 $n=6.88$ 、 $E=440$ kJ/mol となる。Fig. 12 および Fig. 13 に示した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り、データ点とよい一致を示している。

応力指数 n は一般に、純金属型のクリープで 5、合金型で 3 といわれており、これと比較して本実験で得られた n 値はかなり大きい。L1₂ 型金属間化合物のクリープ挙動の報告は断片的なものしかなかったが、著者らのグループは種々の第 3 元素 X を添加した $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ 多結晶の圧縮クリープ実験を行い、 n 値として 3.5~5.0 の値を報告している ⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾。

$\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ の活性化エネルギーの 440 kJ/mol という値は $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ 単結晶の 290 kJ/mol ⁽¹⁰⁾ に比べてかなり大きい。しかしながら、既に示したように $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 系単結晶の Regime III での変形の活性化エネルギーは 390 kJ/mol であり ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、これと比較的近い値となっている。また、 Ni_3Al 中の Si の拡散の活性化エネルギーとして報告されている 390 kJ/mol ⁽³⁵⁾ ともよい一致を示している。いずれにしても、金属間化合物の拡散データはまだ貧弱であり、基礎的データの充実が望まれる。また同時に、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 単結晶や Ni_3Si 多結晶などのクリープ挙動の詳細な実験を行い、その対応関係を確立する必要がある。

Fig. 14 は A, B 各方位を応力軸とした場合の、Regime II および Regime III における変形応力を (111)[101] 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。図中の実線は (111) 粘性すべりの定常変形応力を

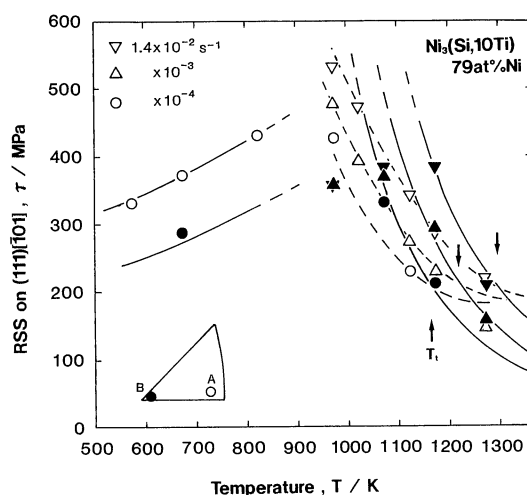


Fig. 14 Effect of strain rate on the temperature dependence of RSS in Regime II and that of the steady-state deformation for the (111)[101] slip system in $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ with the orientation A and B. Also shown are the strain-rate dependence of the transition temperature T_t from Regime II to Regime III.

(111)[101]への分解せん断応力 RSS に換算したもの、点線は(001)すべり変形応力を(111)[101]へのRSSに換算したものである。A方位では、Regime IIからRegime IIIへの遷移温度 T_t において、変形を支配するすべり面が(001)すべりから(111)すべりに遷移する。ここで用いた定常変形応力は0.2%流動応力とは異なるので、(001)すべりの変形応力-温度曲線との交点をすぐ T_t とするわけにはいかない。しかし、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ の高温降伏後の応力の減少量が少なく、0.2%流動応力と定常変形応力の差が少ないので、この交点を T_t を意味するものと見なしてもよいであろう。

この図で、高温側の実線と点線との交点の温度が $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件では約 1170 K であり、歪速度を 10 倍にした時の T_t はこれより 70 K ほど上昇している。実際に A 方位の $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の 1273 K でのデータは(001)すべり変形応力を示す点線より下方にはずれ、(111)すべりの CRSS を表す実線上にのっていると思われる。1273 K で試験を行った後の試験片の表面は酸化のためにすべり線の観察が不可能であり、直接すべり系を決定することはできない。しかし歪速度急変後に降伏現象が認められることなどから、すべり系の(001)→(111)遷移が起きていることは間違いない。

$\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ では、高温降伏後の応力の減少量が他の L1₂ 合金に比較して少なくなっていることは、先に指摘したとおりである。応力指数 n が他の L1₂ 合金より大きくなっていることと関連すると考えられるが、その理由について議論するだけの材料を現在のところ持ち合わせていない。今後、高温降伏現象そのものと、クリープ挙動とを関

連させて調べて行く必要がある。また、Regime I での (111) すべり変形応力にシュミット則からのずれが生じていることは先に述べたが、同じすべり系を持つ Regime III での方位依存性がどのようになっているかを知ること、変形機構の関連という点から非常に興味深い。この点を明らかにするために、種々の圧縮軸方位での変形挙動を Regime III 領域で調べることが望まれる。

4. 酸化挙動

本実験で用いた 11 at%Si を含む Ni₃(Si, 10Ti) 単結晶の高温圧縮試験後の試料表面は、最も高い 1273 K で試験した場合を除いて、すべり線観察が可能である。耐酸化性は Ni₃(Al, Si) 合金以上に良好である。

V. 結 言

4B 亜族元素を構成元素の 1 つとする Ni₃(Si, 10Ti) 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調べ、また同種単結晶合金の既往のデータを解析して、以下の結論を得た。

- (1) Ni₃(Si, 10Ti) 単結晶の低温における臨界分解せん断応力には顕著な方位依存性が認められ、強さは圧縮応力軸方位が [001] から [111] に向かうに従って大となる。この方位依存性は温度が高くなってもそのまま保存される。
- (2) (111) すべりが活動する領域での強さの正の温度依存性は Ti の添加により増大する。また、その活性化エネルギー U は 7.1~7.7 kJ/mol と見積もられ、これは従来の多結晶データの結果から見て妥当な値である。
- (3) Ni を 78 at%Ni 含む本合金の (001) すべり変形応力の温度依存性は、Ni-rich 側の Ni₃(Al, X) 単結晶の挙動と同じように急峻である。
- (4) (111) 粘性すべりによる定常変形の応力指数 n は 7 に近く、他の L1₂ 化合物のそれが 3.5~5.0 であるのに比較して極めて大きい。活性化エネルギー E は Ni₃(Al, Si) 系単結晶のそれと同程度の値であり、また Ni₃Al 中の Si の拡散の活性化エネルギー値ともよく一致している。
- (5) 高温降伏後の応力の減少量が他の L1₂ 合金に比較して少ないことは、応力指数が大きいこととともにこの合金の特徴となっている。
- (6) Ni₃(Si, 10Ti) の耐酸化性は良好である。

文 献

- (1) R. Lowrie: Trans. Met. Soc. AIME, **194**(1952), 1093.
- (2) P. H. Thornton and R. G. Davies: Met. Trans., **1**(1970), 549.
- (3) D. M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: Trans. JIM, **21**(1980), 237.
- (4) 平井伸治, 鶴田淳人, 上田重朋: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1180.
- (5) T. Suzuki, Y. Oya and S. Ochiai: Met. Trans. A, **15A**(1984), 173.
- (6) W. C. Oliver: *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. Koch, MRS, Pittsburg, (1989), 397.
- (7) T. Takasugi and O. Izumi: Acta Met., **33**(1985), 1247.
- (8) Y. Oya and T. Suzuki: Z. Metallkd., **74**(1983), 21.
- (9) 三浦誠司, 落合鐘一, 大矢義博, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **51**(1987), 400.
- (10) 落合鐘一, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **51**(1987), 608.
- (11) 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.
- (12) 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 投稿中.
- (13) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: ISIJ Intl., **29**(1989), 1.
- (14) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: Acta Met., **32**(1984), 293.
- (15) T. Takasugi, S. Watanabe, O. Izumi and N. K. Fat-Halla: Acta Met., **37**(1989), 3235.
- (16) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: Z. Metallkd., **80**(1989), 48.
- (17) B. Jaoul and I. Bricot: Rev. Met., **52**(1955), 629.
- (18) B. Jaoul and D. Gonzalez: J. Mech. Phys. Sol., **9**(1961), 16.
- (19) J. Diehl: Z. Metallkd., **47**(1956), 331.
- (20) S. J. Liang and D. P. Pope: Acta Met., **25**(1977), 485.
- (21) D. P. Pope and S. S. Ezz: Intl. Met. Rev., **29**(1984), 432.
- (22) S. Takeuchi and E. Kuramoto: Acta Met., **21**(1973), 415.
- (23) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: Z. Metallkd., **80**(1989), 112.
- (24) 吉田光彦, 高杉隆幸: 日本金属学会春期大会講演概要, (1991), 200.
- (25) T. Takasugi and M. Yoshida: Phil. Mag. A, **65**(1992), 613.
- (26) 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), 投稿中.
- (27) 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 283.
- (28) 小池基行, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1989), 262.
- (29) Y. Mishima, S. Ochiai, M. Yodogawa and T. Suzuki: Trans. JIM, **27**(1986), 41.
- (30) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: Z. Metallkd., **80**(1989), 157.
- (31) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: Z. Metallkd., **80**(1989), 164.
- (32) 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, Pittsburg, (1991), 623.
- (33) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: Mater. Sci. & Eng., **146**(1991), in press.
- (34) 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.
- (35) 南楚宣行, 山根寿巳, 小平孝史, 平尾桂一, 鄭承富: 日本金属学会春期大会講演概要, (1989), 193.