

2 元系化学量論組成 Ni_3Al の塑性変形

出村 雅彦

目次

第 1 章 序論	1
1.1 Ni ₃ Al について	1
1.1.1 単結晶の塑性変形	2
1.1.2 粒界脆性	6
1.1.3 新しい用途開発	9
1.1.4 Ni ₃ Al 研究の残された課題	11
1.2 一方向凝固	12
1.2.1 一方向凝固による延性化	12
1.2.2 浮遊帯域熔融法による一方向凝固技術	13
1.2.3 単結晶育成及び双結晶作製	14
1.3 目的と課題	16
1.4 本研究の構成	17
参考文献	18
第 2 章 2 元系化学量論組成 Ni₃Al 単結晶の塑性変形	23
2.1 緒言	23
2.2 実験方法	25
2.2.1 単結晶の育成	25
2.2.2 引張試験片	26
2.2.3 歪み速度急変試験	27
2.2.4 変形組織観察	27
2.3 結果	27
2.3.1 降伏及び加工硬化挙動	27
2.3.2 歪み速度急変に対する応力応答	32
2.3.3 TEM による変形組織観察	37
2.4 考察	38
2.4.1 降伏応力の結晶方位異方性	38
2.4.2 変形応力の歪み速度依存性	42
2.4.3 単結晶の塑性変形モデル	44
2.4.4 実験値を用いたモデルの定量評価	49
2.4.5 歪み速度急変に伴う遷移過程	55
2.4.6 加工硬化領域の変形	55
2.5 結言	57
参考文献	58

第 3 章	2 元系化学量論組成 Ni₃Al 双結晶の粒界破壊	61
3.1	緒言	61
3.2	実験および解析方法	62
3.2.1	粗大結晶粒の作製	62
3.2.2	双結晶引張試験片の作製	63
3.2.3	粒界性格の解析	63
3.2.4	引張試験	64
3.2.5	オージェ電子分光による粒界不純物分析	64
3.3	結果	66
3.3.1	双結晶の引張特性	66
3.3.2	強い粒界：Σ 1, Σ 3, Σ 9 粒界	69
3.3.3	脆い粒界：Σ 5, Σ 7, Σ 13a 及びランダム粒界	72
3.3.4	粒界のオージェ電子分光	74
3.4	考察	75
3.4.1	破壊過程	75
3.4.2	破壊特性と粒界性格	76
3.4.3	Ni ₃ Al の粒界エネルギー	78
3.4.4	粒界不純物の影響	80
3.5	結論	81
	参考文献	82
第 4 章	冷間圧延による Ni₃Al 箔の作製	85
4.1	緒言	85
4.2	実験方法	86
4.2.1	FZ 法による圧延供試材の作製	86
4.2.2	精密鋳造法による圧延供試材の作製	87
4.2.3	冷間圧延	87
4.2.4	加工組織観察及び集合組織測定	88
4.3	結果	88
4.3.1	冷間圧延	88
4.3.2	圧延加工組織と圧延集合組織	92
4.4	考察	98
4.4.1	一方向凝固 Ni ₃ Al の冷間圧延能	98
4.4.2	冷間圧延における塑性変形	99
4.5	結言	103
	参考文献	104
第 5 章	Ni₃Al 冷間圧延箔及び再結晶箔の機械的性質	107
5.1	緒言	107
5.2	実験方法	108

5.2.1	箔サンプル	108
5.2.2	冷間圧延箔の機械的性質	109
5.2.3	再結晶箔の機械的性質	111
5.3	結果	112
5.3.1	冷間圧延箔の機械的性質	112
5.3.2	再結晶箔の機械的性質	121
5.4	考察	127
5.4.1	冷間圧延箔の機械的性質	127
5.4.2	再結晶箔の機械的性質	133
5.5	結言	135
	参考文献	136
第 6 章	総括	137
	関連原著論文	141
	謝辞	143

第 1 章 序論

本研究では、一方向凝固法を基礎技術として、これまで作製が難しかった化学量論組成 Ni_3Al 単結晶及び双結晶を作製して塑性変形及び粒界破壊に関する研究を行った。さらに、一方向凝固材の延性に着目して、冷間圧延による Ni_3Al 箔の作製及びその評価に関する研究を行った。

1.1 Ni_3Al について

図 1.1 に Ni_3Al の結晶構造を示す。 Ni_3Al は fcc を基礎とする $L1_2$ 規則構造 (γ') を有し、この構造が融点まで安定な Berthollide 型化合物である [1]。図 1.2 に、Ni-Al 2 元系状態図を示す [2]。 Ni_3Al の化学量論組成は図 1.2 に点線で示した Ni-25at%Al で、Ni 過剰組成および Al 過剰組成側に γ' 単相域が存在する。ただし、融点直下の高温では Al 過剰組成側にほとんど固溶域はない [3]。 γ' 単相域のさらに Ni 過剰組成側には γ/γ' 2 相領域が広がる。この γ/γ' 2 相組織は、タービンプレードとして使用されている Ni 基超合金の基本的な組織となっている。

Ni_3Al は、構造材料として最も多く研究されてきた金属間化合物の一つである [4-15]。これは、降伏応力が温度の上昇とともに増大する特異な性質（逆温度依存性：図 1.3）のために高温強度が優れること、及び、Al 濃度が高く表面に安定したアルミ酸化膜が形成するために耐酸化性・耐食性に優れることによる [7]。初期には、タービンプレードに使用されている Ni 基超合金の強化相として注目され [16]、その後、 Ni_3Al (γ') 単相に関する研究が行われるようになった。 Ni_3Al の最大の欠点は粒界脆性である [17-19]。この欠点がボロン微量添加によって劇的に改善されることを東北大学の青木・和泉 [20] が発

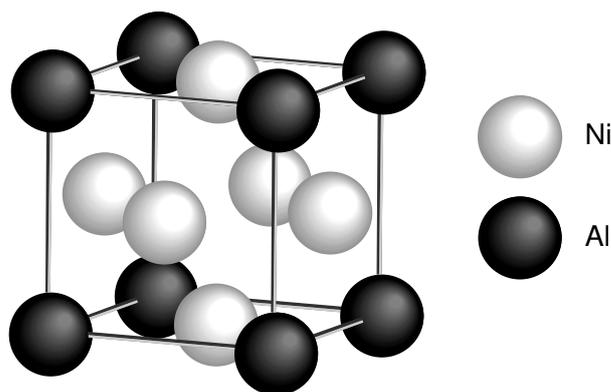


図 1.1: Crystal structure of Ni_3Al .

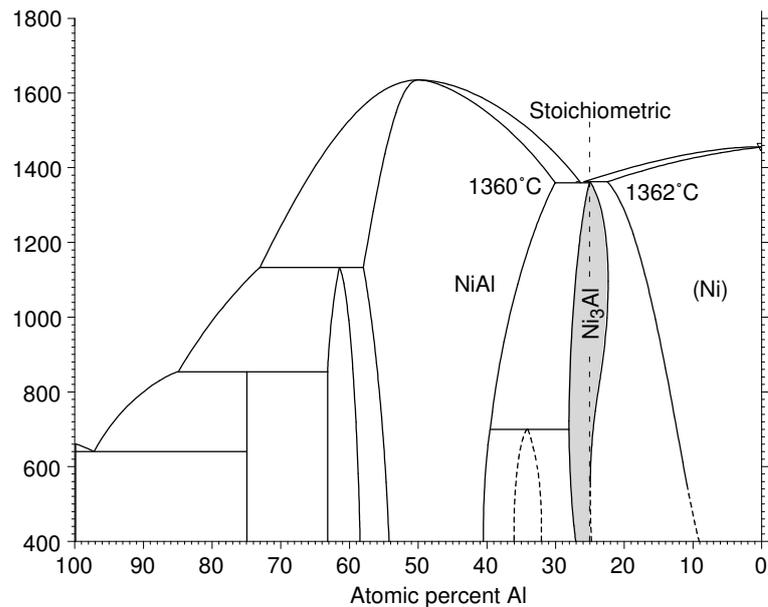


図 1.2: Ni-Al binary phase diagram [2].

見した。以後、基礎研究と実用化に向けた研究が加速した。その結果、米国オークリッジ国立研究所の Liu, Sikka [8,21] によって開発されたボロン添加合金は、熱処理炉のトレイや固定具、高温用ダイスとして使用されるまでに至っている。

これまで行われてきた Ni₃Al に関する基礎研究は 2 つに大別できる。一つは、単結晶の塑性変形に関する研究で、逆温度依存性の発現機構及び変形の律速過程を解明し、変形モデルを構築することを目的としたものである。もう一つは、粒界脆性に関する研究で、粒界破壊の原因を解明し脆性克服への指針を確立することを目的としたものである。以下では、これらについて既存の研究をまとめた。

1.1.1 単結晶の塑性変形

マクロな機械的性質

1957 年に Westbrook [16] は、Ni 基超合金の硬度が高温でも低下しない原因を調べる目的で、Ni 基超合金に含まれる金属間化合物や炭化物などの第 2 相について硬度の温度依存性を測定した。その中で、Ni₃Al が温度の上昇とともに硬くなる現象を見出した。その後、Davies&Stoloff [18] は、多結晶 Ni₃Al を用いた圧縮試験によって降伏応力が温度とともに増加することを確認した。この強度の逆温度依存性あるいは異常温度依存性と呼ばれる現象の発現機構に関して、これまでに単結晶を用いた詳細な研究が行われてきた [25–30]。ただし、Ni₃Al 単結晶の育成は特に化学量論組成において難しかったため [31,32]、第 3 元素を添加した 3 元系合金もしくは Ni 過剰組成の非化学量論組成単結晶が用いられ、2 元系化学量論組成の単結晶を用いた研究は未だに行われていない。

従来の研究から、Ni₃Al は、強度の逆温度依存性を示す温度領域において、次に上げるマクロな機械的性質を持つといわれている [12]。

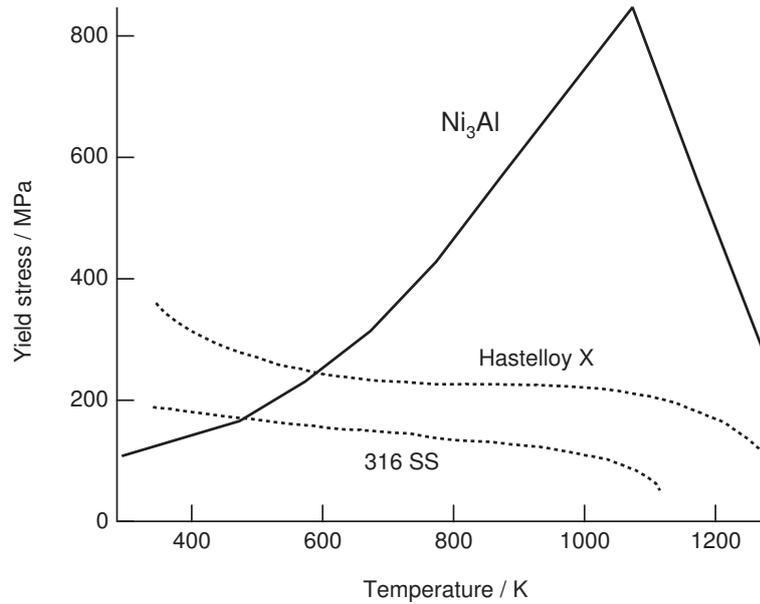


図 1.3: Temperature dependence of yield stress for Ni₃Al [22,23], Hastelloy-X and 316 stainless steel [24].

1. 加工硬化率が高い.
2. 降伏応力に結晶方位異方性及び引張-圧縮異方性が存在する.
3. わずかではあるが変形応力は歪み速度依存性を示す.

このうち、2. の降伏応力の異方性、3. の歪み速度依存性をもとに、逆温度依存性を示す温度領域における変形モデルが数多く提案されてきた。以下では、まず Ni₃Al の L1₂ 規則構造に由来する転位構造と Kea&Wilsdorf [33] が提案した転位の不動化機構 (KW 機構) についてまとめた。さらに、変形機構を議論する上で重要な降伏応力の異方性と歪み速度依存性に関して、これまでの研究を整理した。

Ni₃Al の転位構造と KW 機構による不動化

Ni₃Al は逆温度依存性を示す温度領域において、fcc 金属と同様、{111} 面上の ⟨110⟩ 方向すべりによって塑性変形する [25,34]。ただし、図 1.1 に示す規則構造を持つために完全転位のバーガスベクトルは $[\bar{1}01](111)$ となり、fcc における完全転位の 2 倍になる。Ni₃Al では、この完全転位が 2 本の規則格子部分転位 $1/2[\bar{1}01](111)$ に分解して活動していると考えられている。分解した 2 つの規則格子部分転位の間には、上下で規則構造が乱れる逆位相境界 (APB) が存在する。以上の分解は、

$$[\bar{1}01](111) \rightarrow 1/2[\bar{1}01](111) + APB + 1/2[\bar{1}01](111) \quad (1.1)$$

と表すことができる。

逆位相境界では Ni と Al の配列は乱れているが fcc 構造は維持されているので、この面欠陥は (111) 面以外の他結晶面上にも存在することができる。一般に L1₂ 規則構造をもつ A₃B 化合物 (格子定数 a) において、 $a/2\langle 110 \rangle$ 変位で生成される (hkl) 面上の逆位相

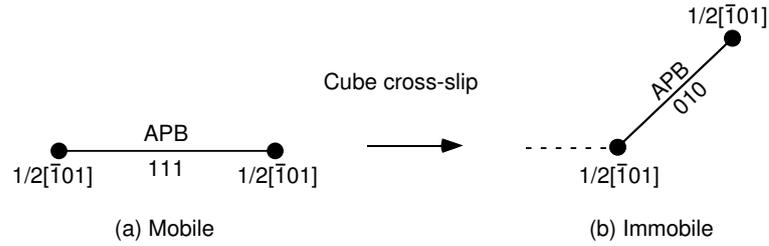


図 1.4: A schematic illustration of cube cross-slip in Ni_3Al . One of two superpartial $[\bar{1}01](111)$ cross-slips from (111) glissile plane onto (010) sessile plane on which the APB energy is lower.

境界エネルギー γ は,

$$\gamma = \frac{2Vh}{a^2\sqrt{N}}, N = h^2 + k^2 + l^2, h \geq k \quad (1.2)$$

のように与えられる [35]. ここで, V は第 1 近接関係にある AB 結合が AA と BB 結合に置き換わったことによるエネルギー増加分である. 式 1.2 によれば, $a/2[\bar{1}01]$ 変位による逆位相境界が (111) 面に形成されたときのエネルギー γ_{111} は $\frac{2V}{\sqrt{3}a^2}$ であるのに対し, (010) 面上に形成された場合のエネルギー γ_{010} は 0 になる. このように, 第 1 近接関係における原子種配列の乱れだけを考慮に入れると,

$$\gamma_{111} > \gamma_{010} \quad (1.3)$$

となる. つまり, 分解した 2 本の規則格子部分転位 (式 1.1) は, (111) 面上に存在するよりも, 図 1.4 に示すように, 一方が (010) 面に交差すべりした方が全体のエネルギーが低い. ところで, 逆温度依存性を示す温度領域においては, $\{100\}$ 面上の転位は容易にはすべり運動できない. 従って, 図 1.4 に示すような (010) 交差すべりした転位は不動化された状態になる. これが, いわゆる Kear-Wiltsdorf (KW) 機構 [33] と呼ばれる不動化機構である. (010) 交差すべりはらせん転位でしか起こらないため, KW 機構による不動化は直線状のらせん転位が変形組織に多数観察される特徴を持つ.

KW 機構は, $L1_2$ 規則合金の高い加工硬化率を説明するために Kear&Wiltsdorf [33] が提唱したものである. その後, 1973 年に Takeuchi&Kuramoto [26] が KW 機構を基礎として強度の逆温度依存性を説明するモデルを提案し, それ以降は, 逆温度依存性の発現機構として広く受け入れられている.

逆温度依存性の発現機構

Takeuchi&Kuramoto [26] は, Ni_3Ga 単結晶において, 圧縮試験によって得られた降伏応力が結晶方位異方性を示すことを見出し, 臨界分解せん断応力一定という Schmid 則が成立しないことを明らかにした. 彼等はこの結果が逆温度依存性の本質に関わる重要な特徴であると考えた. そこでこの結果をもとに, (010) 交差すべりが (010) せん断応力によって加速される熱活性化過程で起こると仮定して逆温度依存性を説明する TK モデルを提唱した. その後, $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Nb})$ [27] や $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ta})$ [28] で降伏応力の引張-圧縮異方性が見つかり, これも逆温度依存性固有の特徴と考えられた. この結果をもとに Paider,

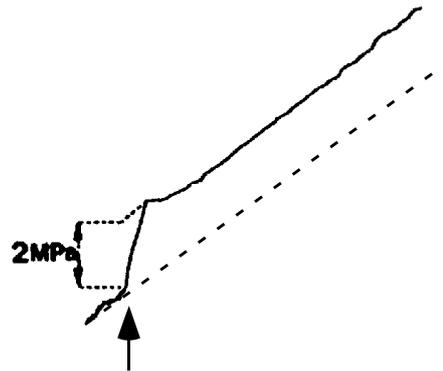


図 1.5: Stress response with strain-rate up-change, whose ratio is 54, in Ni₃(Al,Hf)B single crystals, reported by Ezz&Hirsch [30].

Pope&Vitek [36] は TK モデルを改良し、規則格子分解転位がさらに分解した複雑な芯構造を仮定した PPV モデルを提唱した。

この TK-PPV モデルは、現在のところ、Ni₃Al の逆温度依存性を説明する代表的なモデルと考えられている。しかし、このモデルが根拠としている降伏応力の異方性に関しては、合金組成によってその程度は様々で一致しない [12]。最も典型的な例としては、Ni₃(Al,Ti) において降伏応力に異方性がないという報告がある [37]。

変形の律速過程

変形の律速過程を議論する基盤となる変形応力の歪み速度依存性については、Thornton ら [34] が歪み速度急変試験によって多結晶における活性化体積を求めている。しかし、Copley&Kear [25] は Ni 過剰組成単結晶において、Takeuchi&Kuramoto [26] は Ni₃Ga において、歪み速度急変に伴う変形応力の変化は無視し得るほど小さいことを報告している。しかし、先述の TK モデル、TK-PPV モデルでは、歪み速度依存性について明示的に記述されていない。1990 年代に入ると、今度は、Ni₃(Al,Ta) 単結晶 [29] や Ni₃(Al,Hf)B 単結晶 [30] において変形応力が歪み速度にわずかに依存することが報告され始めた。例えば、図 1.1.1 に示すように、Ni₃(Al,Hf)B 単結晶においては、約 50 倍の歪み速度増加によって約 2 MPa というわずかな変形応力増加が報告されている（これは変形応力の値（100～150 MPa）の数%に該当する）。これらのわずかな歪み速度依存性をもとに、変形が転位の移動度に律速されるタイプの変形モデルが提案されている。例えば、Vitek ら [38,39] は TK-PPV モデルを修正し、変形応力のわずかな歪み速度依存性を説明できるモデルを提案した。しかし、これら移動度律速型変形モデルの根拠である変形応力のわずかな歪み速度依存性という実験結果については、合金組成によって不整合があり、ここでも第 3 元素の影響を否定できない。

まとめ～合金組成の影響～

既存の単結晶の研究は、第 3 元素添加合金か非化学量論組成のものに限られ、2 元系化学量論組成単結晶の性質は明らかになっていない。これまで報告されてきたマクロな機械的性質の中では、特に降伏応力の異方性及びわずかな歪み速度依存性について第 3 元素

の影響が疑われる。これらは、既存の TK-PPV モデルやこれを改良したモデルの根拠となっている重要な性質であり、第3元素や化学量論組成からのずれの影響を排した上で実験事実を確定する必要がある。そのためには、第3元素を添加しない2元系化学量論組成単結晶の研究が必要である。

1.1.2 粒界脆性

研究の流れ

Ni₃Al は、多くの金属間化合物と同様、室温延性に劣るという弱点がある [15]。Ni₃Al の場合、問題は粒界脆性である [17–19]。通常凝固した多結晶材料を引張変形すると、ほとんど延性を示さずに破壊し、破面には典型的な粒界破壊が観察される [19]。Davies&Stoloff [18] は、5% 程度圧縮変形した多結晶体を表面観察し、結晶粒内にはすべり線が観察され塑性変形していること、割れが粒界で発生していることを見出した。Aoki&Izumi [19] は、単結晶（組成：Ni-22.4at%Al）が100%以上の高い引張伸びを有することを示し、粒界脆性を克服すれば Ni₃Al を延性化できる可能性があることを明確にした。

1979年に Aoki&Izumi [20] は、Ni₃Al の粒界脆性がボロンの微量添加によって克服できることを発見した。これを契機に、1980年代から1990年代の前半にかけて、ボロン微量添加による延性化効果に関する研究が集中的に行われた [38, 40–48]。一連の研究で、Ni₃Al の粒界脆性は、鉄鋼材料や Ni 金属の場合とは異なり、硫黄やりんなどの不純物に帰因すると考えるのは難しいことが分かった [20, 49–51]。1992年から1994年にかけて George [52–54] は、Ni₃Al の粒界脆性が環境中の水分によって引き起こされること（環境脆化）、ボロンは環境脆化を抑制する効果があることを明らかにした。

ボロンの延性化効果に関する研究の他に、粒界性格の影響に関する研究も行われている。これまでに、 Σ 1（小角粒界）や Σ 3 対応粒界では亀裂が進展しにくいことを示唆する定性的な結果が得られている [55–57]。

1990年に平野 [58] は、浮遊帯域溶融（FZ）法で育成した一方向凝固材は、ボロンを添加しなくても、非常に高い延性が得られることを見出した。60%を超える破断延性が報告されており [59]、ボロン添加材の破断延性（54% [49]）と比べて、延性化効果が高い。また、ボロンの延性化が Ni 過剰組成においてのみ有効であるのに対して [49]、一方向凝固による延性化は化学量論組成 [58] や Al 過剰組成 [60] においても有効である。一方向凝固材による延性化は、 Σ 1 や低 Σ 値粒界が多いという特殊な粒界性格分布によってもたらされたものと考察されている [61]。一方向凝固に関しては、第 1.2 節に詳述した。

粒界脆性は様々な材料学的な因子に左右される。以下では、Ni₃Al の粒界脆性について、ボロンの延性化効果、環境、粒界性格、不純物といった因子の影響について既存の研究を整理した。

ボロンによる延性化効果

ボロンによる延性化効果の原因に関しては、(1) ボロン添加によって粒界結合力（結合エネルギー）が増大するという結合説 [40, 41, 44]、(2) ボロン添加によって粒界で

のすべり伝播が容易になるというすべり伝播説 [42, 43] という 2 つの立場から検討が進んできた。ボロン添加による粒界化学組成や微視的構造の変化を調べるために、電子顕微鏡観察 [45, 47–49, 62], オージェ分光分析 [49, 63], アトムプローブ電解イオン顕微鏡 [46, 64] など様々な手法が用いられてきた。その結果、ボロンが粒界に偏析していることは実験的に確立したものの、ボロンと Ni (もしくは Al) が共偏析するかどうか、ボロン偏析によって粒界に規則度の低下した領域が現れるようになるかどうかといった点に関しては、用いたサンプルや調べた粒界の種類によって異なる結果が報告されている。例えば、透過電子顕微鏡による研究では、粉末冶金法で作製したサンプルでボロン添加の有無によらず粒界に約 20 nm 厚さの不規則な第 2 相 (γ 相) が観察されるという報告 [62] がある一方で、アーク溶解後に均質化熱処理した材料 [45, 49] や再結晶材 [47] では第 2 相は観察されないという報告がある。他にも、ホットプレスで作製した小角粒界や $\Sigma 5$ 粒界では粒界近傍まで規則度の低下が見られないのに対し、再結晶法で作製した試料の (一般) 大角粒界では粒界近傍に 1.5 nm 厚さの不規則領域が観察されたという報告 [47] がある。現在、微視的粒界構造の観察からは、ボロンによる延性化効果の原因について決定的な結論は得られていない。マクロな機械的性質と微視的粒界構造とを同じ粒界について測定するために、ボロン添加した 2 元系合金 (Ni-24Al+0.05wt%B) [65] 及び 3 元系合金 (Ni-23at%Al-1at%Ta-0.27at%B) [48] において双結晶を用いた研究がある。ただし、これらはいずれも $\Sigma 5(210)[001]$ 傾角粒界についてのみ行った研究であり、全ての粒界性格においてマクロな機械的性質や微視的粒界構造との相関を議論するには至っていない。

環境の影響

金属材料では、環境から有害な不純物 (多くは水素や酸素などのガス元素) が侵入し、材料の強度、延性、韌性などが低下するいわゆる環境脆化がよく知られている。典型的な例としては、水素脆化が挙げられ、水素雰囲気中の引張試験や水素を電解チャージして引張試験を行った場合に、多くの金属で延性が低下することが知られている。Ni₃Al でも、ボロン微量添加材において、水素の電解チャージによって脆化するという報告 [66] や、 10^2 Pa から 10^4 Pa 程度の水素ガス雰囲気において脆化するという報告 [67] がある。

1992 年から 1994 年にかけて George ら [52–54] は、Ni₃Al の粒界脆性が環境中の水分によって引き起こされていることを実験的に明らかにした。初めに Zr を添加した 3 元系合金 (Ni-22.65at%Al-0.26at%Zr) [52] において、次に 2 元系 Ni 過剰組成合金 (Ni-23.4at%Al) [53] において、単結晶を圧延–再結晶して得られた等軸多結晶は、大気中に比べて乾燥酸素雰囲気の方が延性が明瞭に高いことを示した。2 元系 Ni 過剰組成合金については超高真空中での試験も行い、その結果、破断延性が大気中では 1~3% 程度であるのに対し、 10^{-8} Pa の真空中では約 40% と高いことを示した [54, 67]。さらに、破断延性の増加に伴って、破面には粒内破壊した領域が現れるようになることを見出した。George ら [10] は、Ni₃Al の環境脆化について、環境中の水分と試料表面の Al 原子との反応によって水素原子が発生し、これが粒界に発生した亀裂先端に集まることで脆化するという脆化機構を提案している。しかし、その詳細は明らかになっていない。

Nishimura らは、一方向凝固した化学量論組成 Ni₃Al 多結晶を真空中、大気中、水

中で試験して比べた結果、一方向凝固材では環境脆化が起こらないことを明らかにした [68]。後述のように一方向凝固材は $\Sigma 1$ や $\Sigma 3$ 粒界で多数占められており、これらの粒界では水素のトラップサイトが少ないためではないかと Nishimura は考察している。詳細は明らかではないものの、この結果は粒界性格によっては環境の影響が大きく異なることを示唆するものといえる。

粒界性格の影響

これまでの研究には、粒界は等しく脆いわけではなく、対応格子関係にある特定の Σ 粒界は割れにくいことを示唆するものがある。Hanada ら [55] は、再結晶化させた化学量論組成 Ni_3Al の曲げ試験において、亀裂が $\Sigma 1$ (小角粒界) 及び $\Sigma 3$ 粒界を避けるように進展することを見出した。この結果は、これら 2 種類の粒界は他の粒界に比べて割れにくいことを示唆する。Lin&Pope [56,57] は、急冷法で作製した $\text{Ni-24.8 at\% Al-0.2 at\% Ta}$ の帯状曲げ試験片を用いて、破壊した粒界の分布を Σ 値の関数として統計的に調べた。その結果、 $\Sigma 1$ 粒界と $\Sigma 3$ 対称粒界だけが割れにくく、非対称 $\Sigma 3$ 粒界を含む他の大角粒界は等しく割れやすいことを確認した。Meyers&Ardell [69] は、ボロンを添加しない Ni_3Al において、粒界を 2, 3 個しか含まない微小な円板型試験片の曲げ試験を行った。その結果、 $\Sigma 1$ 粒界は破壊しないが、 $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ 粒界及び Σ 値が 19 より大きい粒界は破壊することを見出した。また、後者で測定された粒界破壊応力が、粒界によって不可解な変動をすることも報告している。これら既存の研究は、破壊様式や破壊応力が Σ 値に依存するを示唆するものの、曖昧な点が多い。例えば、 $\Sigma 3$ 粒界についてはそれぞれの結果が整合していないように見える。粒界性格とマクロな破壊特性との相関を明らかにするには、双結晶を用いた研究が必要であることを示している。

不純物の影響

純度が高い原料を用い、粒界における硫黄やりん、酸素、窒素などの不純物の濃度がオージェ分光分析で検出限界以下であっても、通常凝固した Ni_3Al 多結晶はほとんど延性を示さずに粒界破壊する [49,51]。また、粒界に硫黄の偏析が検出できない急冷材と粒界に硫黄が明瞭に偏析しているステップアニーリング材のいずれにおいても同様に粒界破壊する [50]。以上から、現在のところ、 Ni_3Al の粒界脆性は、硫黄やりん、酸素などが原料や作製過程で混入することで引き起こされたものではないと考えられている。環境の影響で述べたように、外部環境から水素が侵入してくると、通常凝固した多結晶はボロン添加の有無によらず脆化する [66,70]。

まとめ～双結晶研究の必要性～

これまでにボロンの延性化効果に関して多くの研究がなされてきた。現在のところ、ボロンは環境脆化を抑制する働きがあるという考え方が主流となりつつあるものの、ボロンが粒界結合力を増大させるという説や粒界でのすべり伝播を容易にするという説について、定量的な議論はなされていない。ボロンが粒界の微視的構造に及ぼす影響について様々な実験が行われたものの、いまだに統一的な理解が得られないでいる。

表 1.1: Ni₃Al と競合材料との 400~800 °C の特性比較

材料	高温強度	耐食性・耐酸化性	室温延性
Ni ₃ Al	◎	○	○
SUS316 ステンレス鋼	○	△	◎
Ni 基鍛造合金ハステロイ X	○	△	○
Ni 基鑄造超合金	◎	△	△
NiAl	△	◎	×

以上の状況を打開するには、双結晶を用いて粒界破壊応力や破壊延性といったマクロな破壊特性と粒界微視的構造との相関を系統的に調査する必要があると考える。特に、ボロンを添加しない状態での単一粒界のマクロな破壊特性に関する研究が不足しており、2元系合金の双結晶研究が重要である。これまでに、ボロンを添加しない2元系合金においては、粒界性格によって粒界破壊挙動が異なることを示唆する結果が報告がある。しかし、粒界性格によって粒界破壊応力や破壊延性がどの程度影響されるかについては、定量的に分かっていない。これらが明らかになれば、Ni₃Alの粒界脆性に対する理解が深まるとともに、ボロン添加以外の延性化手法、具体的には一方向凝固による延性化の理由をはっきりさせることが出来る。

既存の粒界脆性に関する研究はNi過剰組成に集中していた。これは、ボロンによる延性化効果がNi過剰組成でのみ有効であることによる。既に述べたように2元系化学量論組成の単結晶を育成することは困難であり、双結晶の育成はさらに困難を極める。このため、ボロンを添加しない2元系化学量論組成の粒界破壊特性について、双結晶を用いた研究はこれまで行われていない。

1.1.3 新しい用途開発

競合材料との特性比較

Ni₃Alは、高温強度、耐食性・耐酸化性を高いレベルでバランスよく満足する耐熱材料といえる[15]。また、ボロン添加や一方向凝固法(第1.2項を参考のこと)によって室温延性を改善することが出来る。表1.1に競合する金属系材料との400~800°Cにおける定性的な特性比較を示す。SUS316ステンレス鋼やNi基鍛造合金ハステロイXと比較すると、同程度の室温延性を有し、高温強度と耐食性・耐酸化性で勝る。発電用や飛行機用タービン翼として実用化されているNi基鑄造超合金と比較すると、高温での降伏応力やクリープ強度はかなわないが[71,72]、室温延性や耐食性・耐酸化性の点で勝る。また、Al濃度がより高いNiAlと比較すると、耐食性・耐酸化性では劣るが、高温強度と室温延性は優れる。

表1.2にNi₃Alの特徴から考えられる用途をまとめた[15]。高温強度、耐酸化性・耐食性、室温延性が求められる用途としては、高温用ロール、押し出し治具などの熱間加工治具及び工具、ヒーティングエレメント、高温化学反应用容器やパイプなどが挙げられる。本章の冒頭で述べた、米国オークリッジ国立研究所開発合金の用途はまさにこの範疇

表 1.2: Applications of Ni_3Al in the bulk and foil forms.

Bulk form [15]

- High-temperature roll
 - Furnace roll
 - Casting roll
- Heat treating
 - Fixtures
 - Link belts for furnaces
 - Radiant burner tubes
- Chemical
 - Reaction vessels
 - Tube hangers
 - Pump impellers for slurries
- Forging
 - Forging dies
 - Die repair as weld overlay

Foil form

- Micro-scale systems
 - Microchemical reactor [73]
 - Microelectromechanical systems (MEMS) [74]
 - Micromachine
- Catalyst supports
 - Automobile exhaust gas cleaning system [75]
- Honeycomb panel
 - Outer panel for space plane

に入る [8,21]. すでに, バルク形状での用途開発は, 研究され尽くされた感がある.

耐熱金属箔としての用途

バルク形状以外の用途として, Ni_3Al を耐熱金属箔として利用するのは有望と考えられる. 箔状 Ni_3Al の用途開発についてバルク形状と比較して表 1.2 にまとめた. 現在用いられている耐熱金属箔は加工性に優れた代表的な耐熱合金であるステンレス鋼などの Fe 基合金やハステロイ X などの Ni 基鍛造合金に限られるが, 最近, いくつかの分野でさらに高温強度や耐酸化性・耐食性に優れた耐熱金属箔が求められるようになってきている. 例えば, マイクロ化学リアクターの分野では, SUS 316 ステンレス鋼箔を用いた高温化学反应用容器の試作が行われている [76]. しかし, SUS 316 ステンレス鋼箔は強度や耐食性の問題で上限温度が $600\text{ }^\circ\text{C}$ に限られ, 炭化水素・アルコールの水蒸気改質や熱交換機な

ど反応温度が 650 °C 以上の高温用反応容器材料としては使用できない。そのため、さらに優れた高温特性をもつ耐熱金属箔が必要とされている [73]。他に、自動車用排気ガス浄化用触媒の担体ではここ 10 年の間に耐熱金属箔（ステンレス鋼を改良した Fe 基合金：Fe-20Cr-5Al）の利用が増えてきた [75]。耐熱金属箔を利用したメタル担体は現在普及しているセラミック担体に比べて、(1) 熱応答性がよくコールドスタート時の排ガス浄化能力が高い、(2) 薄くできるために圧力損失が低くエンジンへの負荷が少ないという利点をもつ。現在、排ガス規制強化に対応するために現況の厚さ 30~50 μm よりもさらに薄い箔の利用が検討されているが酸化の問題が壁となっている。ここでも、より耐酸化性・耐食性に優れた耐熱金属箔が求められている [75]。

Ni₃Al 箔の作製

これまでボロン添加合金を用いて Ni₃Al 箔の作製を試みた例はあるが、成功例はない。Liu や Sikka の報告 [8,21] によると、ボロン添加合金は箔にまで圧延するほどには延性が十分ではなく、中間焼鈍を繰り返しても圧延によって厚さ 800 μm 以下の箔にするのは難しい。双ロール急冷法で厚さ約 30 μm の短いリボン状の箔が作製されているが、箔の厚さが一定せず、表面性状も良くない [77-79]。このような急冷法では、クラックなどの欠陥がない大面積箔を作製するのは難しいと考えられる。箔の作製には冷間圧延が望ましいが、このためにはボロン添加に代わる延性化手法が必要である。

ボロンを添加しない Ni₃Al については、2 元系 Ni 過剰組成単結晶を冷間圧延した研究がある [19,55,80]。Gottstein グループの報告では 80% まで冷間圧延している [80]。ただし、この研究は圧延集合組織の研究が主目的であり、箔もしくは板の作製については詳細に述べられていない。

1.1.4 Ni₃Al 研究の残された課題

単結晶の塑性変形に関する研究においても、粒界脆性に関する研究においても、第 3 元素を添加しない 2 元系化学量論組成合金を用いた研究が極めて少ない。そのため、Ni₃Al 本来のマクロな機械的性質は十分に明らかになっていないといえない。例えば、単結晶の塑性変形では、Ni₃Al の変形機構を議論する上で重要な性質である降伏応力の異方性や歪み速度依存性に関して第 3 元素の影響が懸念される。粒界脆性では、ボロン添加合金に関する研究が多く、ボロンを添加しない状態で粒界がどのような破壊特性を有しているかについては、定量的にほとんど分かっていない。このように、Ni₃Al の基礎的研究領域においては、2 元系化学量論組成合金の性質を明らかにすることが残された課題といえる。これに取り組むためには、2 元系化学量論組成の単結晶や双結晶を作製する必要がある。

実用的な観点では、バルク形状以外の新しい用途開発の一例として、耐熱金属箔としての利用が有望である。ここでの課題は、Ni₃Al 箔の作製である。これまでのところ、ボロン添加材では箔の作製に成功していない。ボロン添加に変わるより効果の高い延性化手法が必要となる。

本研究では、これらの課題に、FZ 法による一方向凝固技術を応用して取り組む。以下に、一方向凝固技術について詳述する。

1.2 一方向凝固

1.2.1 一方向凝固による延性化

Liu は 1988 年に掲載されたレビューにおいて、未発表研究としてボロンを添加しない 2 元系合金 (Ni-24at%Al) を一方向凝固すると、14% 程度にまで延性が改善されることを報告している [11]. その中では、一方向凝固材が柱状組織を有し、これに平行に引張試験した場合は垂直な応力が働く粒界の頻度が小さいために延性が発現すると分析している。その後、ボロン添加合金を一方向凝固すると、高温での酸素脆化を抑制できるという報告をしている [81] が、2 元系合金における室温延性改善についての続報はない。

1990 年に平野は、光学式 FZ 法によって一方向凝固した Ni₃Al は、ボロンを添加しなくても、破断伸びが 60% を越す著しい延性を有することを見出した [58]. 一方向凝固材は成長方向に伸びた柱状組織を有している [82-85]. 引張方向が成長方向に平行な場合だけでなく、垂直な場合でも 25% 以上の延性があり、また、いずれの引張方向においても破壊様式は粒内破壊であることを示した [59]. この結果は、一方向凝固材の延性が、Liu が指摘したような柱状組織という結晶粒形状に帰因するものではなく、粒界が本質的に割れにくいために生じていることを示唆する。その後の研究で、FZ 法で育成した一方向凝固材では $\Sigma 1$ (小角粒界) や $\Sigma 3$ 粒界の割合が高いことが明らかとなった [61,86]. 先述のように、これらの粒界は亀裂が進展しにくいことが報告されている [55-57]. また、実際にこれらの粒界がバルクと同程度以上の破壊応力を有していることを、本研究の第 3 章では双結晶を用いた引張試験により明らかにした [87]. 以上から、一方向凝固による延性化は、粒界性格を制御することで得られたものと結論できる。

ボロンによる延性化と比べると、一方向凝固法による延性化は、化学量論組成や Al 過剰組成においても有効であるという利点がある。図 1.6 に、FZ 法により育成した 2 元系一方向凝固材の破断伸びを Al 濃度の関数として示す (図では FZ-UDS と記す). 比較のために、Liu が報告したボロン添加合金のものについてもプロットしてある。ボロン添加材の破断伸びは Ni-24at%Al においては 50% を超えるが、Al 濃度の増加とともに急減に減少し、化学量論組成 (Ni-25at%Al) ではほとんど延性化効果は見られない。これに対して、FZ 法で育成した一方向凝固材は、化学量論組成において 60% を超える破断伸びが、Ni-26at%Al 以上の Al 過剰組成においても 20% の破断伸びが得られている。

第 1.1.2 項で述べたように、一方向凝固材は環境脆化に対しても強く、水分中で引張試験を行っても延性は低下しない [68]. また、有害元素と考えられる硫黄が粒界に存在しても、延性は低下しない [70].

以上のように、FZ 法による一方向凝固は延性化手法として優れており、例えば、冷間圧延によって箔を作製できる可能性もある。予備的な実験結果として、一方向凝固材は 25% 冷間圧延できることが報告されている [88].

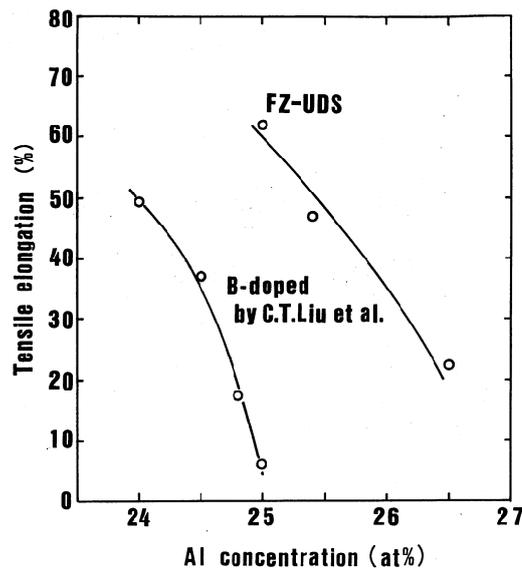


図 1.6: Tensile elongation of binary Ni_3Al polycrystalline ingots directionally solidified by a floating zone method as a function of Al contents, compared to Boron-doped Ni_3Al reported by Liu *et al.* [49].

1.2.2 浮遊帯域溶融法による一方向凝固技術

一方向凝固技術は、精密鋳造法やブリッジマン法など鋳型を用いるものと、浮遊帯域溶融法など鋳型を用いない方法に分けることができる（金属間化合物における一方向凝固技術に関しては Ref. [89] に詳しい）。鋳型を用いるとより大型のインゴットを作製できるが、鋳型界面で余計な核生成がおきやすく、また温度勾配を大きくとることが難しいことから、結晶性の良いインゴットを得ることは難しい。これは、特に単結晶を育成する場合には大きな欠点となる。これに対して、るつぼや鋳型の制約がない FZ 法では、固液界面での温度勾配を大きくすることが出来る。ただし、大型のインゴットを作製することは難しい。

本研究で用いた FZ 法は、棒状原料の下端を溶解して種結晶との間に浮遊帯を作り、原料棒、種結晶を回転しながら、ゆっくりと移動させることで一方向凝固を行う。FZ 法では、るつぼや鋳型がないために核生成サイトを固液界面だけに制限でき、また固液界面をモニター TV で観察しながら育成条件を制御できるため、かなり結晶性の良い一方向凝固材を育成することが出来る。加熱は高周波誘導加熱か集光加熱（光学式）による。集光加熱型の光源としては、ハロゲンランプ、キセノンショートアークランプがある。本研究では図 1.7 に示す、双楕円ハロゲンランプ集光加熱型 FZ 炉を用いた。この FZ 炉において育成条件として主に制御できる変数は、ハロゲンランプ出力と育成速度である。

本研究の第 4 章では、大型の一方向凝固材を作製するために、鋳造 Ni 基超合金で用いられているのと同じ精密鋳造法を用いた。精密鋳造法は、同じく鋳型を用いるブリッジマン法と比較してより高い温度勾配が得られ、比較的結晶性の高い一方向凝固材が得られる。

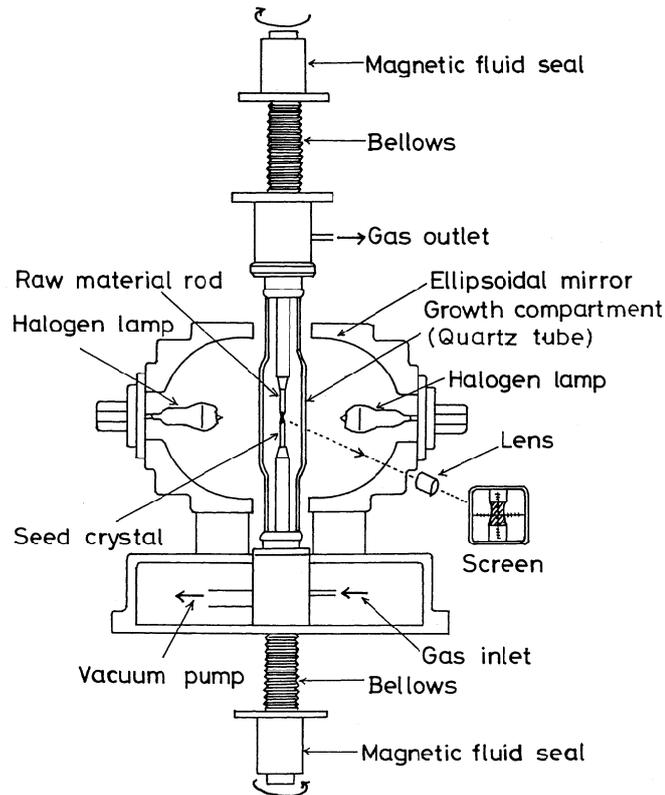


図 1.7: A schematic illustration of a floating zone furnace with focused double halogen lamp heating system.

1.2.3 単結晶育成及び双結晶作製

2 元系化学量論組成単結晶の育成

既に述べたように、2 元系化学量論組成 Ni_3Al の単結晶を育成するのは難しい。これは、 Ni_3Al が包晶反応で分解する分解溶解化合物であるために、凝固時に容易に核生成してしまうためである [31]。従来用いられてきたブリッジマン法では、凝固条件を精密に制御することが難しく、このような分解溶解化合物の単結晶を育成することは出来なかった。そのため、包晶反応を経由しない Ni 過剰組成 (Ni-22.4at%Al) 又は Hf, Ta や Ti などの第 3 元素を添加した 3 元系でしか単結晶が得られていなかった [19, 28, 30, 31, 90, 91]。

このような分解溶解化合物の単結晶育成には、るつぼや鑄型を用いない FZ 法が望ましい。本研究で用いたハロゲンランプ集光加熱型 FZ 炉では、凝固界面をモニターで確認しながら溶融部の温度を制御できるため、凝固条件を一定に保つことが比較的容易である。筆者らは、凝固速度が局所的に変動しないようにハロゲンランプの出力を制御することで、2 元系合金においてほぼ化学量論組成 (Ni-24.6at%Al~Ni-25.2at%Al) の単結晶を育成することに成功した [32, 92-95]。この単結晶は直径 10~12 mm, 長さ 150~170 mm であり、十分に引張・圧縮試験片を切り出すことができる。この単結晶試験片を用いて、本研究では Ni_3Al の塑性変形に関する実験を行った。

2 元系化学量論組成双結晶の育成

双結晶の作製法としては、単結晶育成を応用した凝固法、2つの単結晶を張り合わせる拡散接合法などが知られている。ボロン添加合金ではこの両者の方法で双結晶が育成された例がある [48,65]。しかし、2元系化学量論組成 Ni_3Al は単結晶育成が難しく、凝固法で双結晶を育成するのは難しい。また、ホットプレスによる拡散接合では、清浄で健全な界面を得るのは難しい [65]。これらの手法では、出来るだけ多くの種類の粒界についてマクロな粒界破壊特性を調べるのは容易ではない。

筆者らは、一方向凝固材が十分な延性を持つことに着目し、圧延-再結晶法によって粗大な結晶粒を育成することを試みた [96]。その結果、圧下率 2~3% というスキンプス圧延後に、1573 K という高温で再結晶させることで、粗大結晶粒をもつ板材を作製する技術確立した [97]。この粗大結晶粒板材は、図 1.8 に示すように、結晶粒径が最大で 10 mm と大きく粒界が板厚方向に貫通している。この粗大結晶粒板材から、サイズは微小ながら、双結晶試験片を切り出すことができる。本手法で得られる双結晶は、必ずしも粒界性格を正確に制御できているものではないが、統計的に多くの種類の粒界についてマクロな性質を研究する目的には向いている。

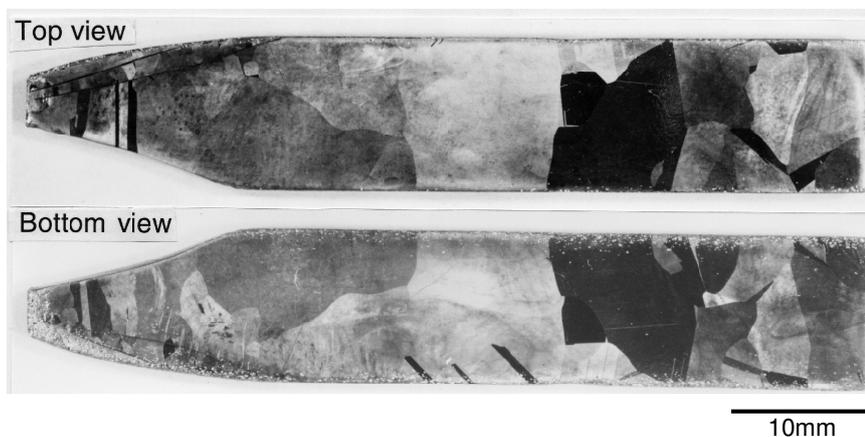


図 1.8: Recrystallized specimen after 2~3% cold reduction followed by heat treatment at 1573 K for 10 hours: (a) top view and (b) bottom view.

1.3 目的と課題

これまでの Ni_3Al に関する研究は、そのほとんどがボロンなど第3元素を添加した3元系合金について行われたもので、2元系化学量論組成に関しては未だによく分かっていない。問題は、2元系化学量論組成単結晶及び双結晶の作製が困難であることであった。本研究では、これらの問題を FZ 法を用いた一方向凝固技術によって解決し、2元系化学量論組成に関する基礎的研究を行うことを第一の目的とした。さらに、一方向凝固した2元系化学量論組成合金が高い延性を有することに着目し、冷間圧延によって、これまでボロン添加合金では実現していない箔を作製し、 Ni_3Al の新たな用途開発の可能性を検討することを第2の目的とした。

第一の目的である基礎的研究の課題としては、単結晶の塑性変形と双結晶の粒界破壊について研究を行った。これらはいずれも、これまで単結晶や双結晶という試験片作製が困難なために、今まで取り組むことの出来なかった課題である。

本研究では、まず、FZ 法に育成した2元系化学量論組成単結晶を用い、第3元素の影響が疑われるマクロな機械的性質、特に降伏応力の結晶方位異方性及び変形応力の歪み速度依存性について調べた。第2章で述べたように、これらの性質は3元系合金や非化学量論組成合金のものとは異なっており、得られた結果をもとに Ni_3Al の変形モデルを新たに見直した。

次に、FZ 法で育成した延性をもつ一方向凝固材をスキンプラス圧延後に高温で熱処理して粗大結晶粒板材を作製し、そこから切り出した双結晶引張試験片を用いて単一粒界におけるマクロな粒界破壊特性を定量的に研究した。本研究では、粒界破壊応力や破壊延性といったマクロな粒界破壊特性と粒界性格との相関を調べ、得られた結果をもとに、ボロンを添加しない2元系合金の粒界破壊について議論した。

第二の目的である Ni_3Al の新たな用途開発を意図した研究課題として、冷間圧延による Ni_3Al 箔の作製と評価に取り組んだ。ここでは、厚さが $300\ \mu\text{m}$ 以下のものを箔とした。

本研究では、まず、FZ 法によって一方向凝固した2元系化学量論組成合金の冷間圧延について研究した。その結果、厚さ $57\ \mu\text{m}$ の箔を作製することに成功した。その後、より幅広で、薄い箔を作製するために、精密鋳造法によって Ni 過剰組成の一方向凝固材を育成し、冷間圧延を行った。その結果、幅 $50\ \text{mm}$ 、厚さ $23\ \mu\text{m}$ の箔を作製できた。以上の箔について、圧延集合組織及び変形組織から、冷間圧延加工における塑性変形について、検討した。

次に、作製した箔について冷間圧延まま及び再結晶後の機械的性質を研究した。ここでは、冷間圧延箔について硬さや引張特性、曲げ延性といった基本的な性質を調べた。さらに、箔を耐熱金属箔として用いることを想定し、再結晶化によって室温延性の低下が起こるかどうかを調べた。以上の結果から、 Ni_3Al 箔を構造材料として用いる可能性を検討した。

1.4 本研究の構成

第1章では、従来の Ni_3Al 研究を概観し、2元系化学量論組成 Ni_3Al について研究が不足していることを述べた。また、 Ni_3Al の新しい用途開発の一例として、耐熱金属箔としての用途を検討した。さらに、2元系化学量論組成 Ni_3Al について研究する上で一方向凝固技術が有効であることを指摘し、その上で、本研究の目的及び課題を設定した。

第2章では、一方向凝固法の一つであるFZ法で育成した化学量論組成 Ni_3Al 単結晶を用い、降伏応力の異方性及び変形応力の歪み速度依存性を調べた。これを既存の3元系合金や非化学量論組成の結果と比較して Ni_3Al 本来の性質を明らかにし、変形機構を議論した。

第3章では、一方向凝固材をスキンプラス圧延-再結晶して作製した粗大結晶粒板材から双結晶引張試験片を切り出し、マクロな粒界破壊特性を定量的に調べた。その結果を粒界性格の関数として整理し、ボロンを添加しない2元系合金における粒界破壊特性の支配因子を議論した。

第4章では、一方向凝固によって延性が改善された Ni_3Al の冷間圧延を試み、箔を作製した。第3章で得られた粒界破壊特性に関する結果を参考に、一方向凝固材の冷間圧延能について議論した。また冷間圧延箔の加工組織及び圧延集合組織から、第2章の結果をもとに、冷間圧延における塑性変形を検討した。

第5章では、第4章で作製した箔について、冷間圧延ままと再結晶後の機械的性質を調べた。得られた結果から、第2章、第4章で得られた知見をもとに、冷間圧延による加工硬化、加工軟化挙動、及び、冷間圧延箔の塑性変形能について検討した。また、第3章で得られた知見をもとに、再結晶箔の粒界性格分布と室温延性の相関について議論した。

第6章では、本研究の総括を行った。

第1章の参考文献

- [1] 山口, 馬越. 金属間化合物. 日本工業新聞社, 東京, 1984.
- [2] H. Okamoto. *J. Phase Equilibria*, **14**, pp. 257–259, 1993.
- [3] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. In M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner, and M. Yamaguchi, editors, *Structural Intermetallics*, International Symposium on Structural Intermetallics 2 by TMS, pp. 749–758, Champion, Pennsylvania, USA, 1997.
- [4] N. S. Stoloff. *Int. Mater. Rev.*, **29**, pp. 123–135, 1984.
- [5] D. P. Pope and S. S. Ezz. *Int. Mater. Rev.*, **29**, pp. 136–167, 1984.
- [6] T. Suzuki, Y. Mishima, and S. Miura. *ISIJ Int.*, **29**, pp. 1–23, 1989.
- [7] N. S. Stoloff. *Int. Mater. Rev.*, **34**, pp. 153–183, 1989.
- [8] C. T. Liu and V. K. Sikka. *J. Metals*, **38**, pp. 19–21, 1986.
- [9] C. T. Liu. In *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, **288** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 3–19, 1993.
- [10] E. P. George, C. T. Liu, H. Lin, and D. P. Pope. *Mater. Sci. Eng. A*, **192/193**, pp. 277–288, 1995.
- [11] C. T. Liu. In M. H. Yoo, W. A. T. Clark, and C. L. Briant, editors, *Intergacial Structure, Properties and Design*, **122** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 429–441, Boston, MA, USA, 1988. Materials Research Society.
- [12] P. Veyssi re and G. Saada. In F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery, editors, *Dislocations in Solids*, **10**, chapter 53, pp. 254–441. Noth-Holland, Amsterdam, 1996.
- [13] P. Veyssi re. *Intermetallics*, **6**, pp. 587–592, 1998.
- [14] M. Yamaguchi, H. Inui, and K. Ito. *Acta mater.*, **48**, pp. 307–322, 2000.
- [15] N. S. Stoloff, C. T. Liu, and S. C. Deevi. *Intermetallics*, **8**, pp. 1313–1320, 2000.
- [16] J. H. Westbrook. *AIME Trans.*, **209**, pp. 898–904, 1957.
- [17] E. M. Grala. In J. H. Westbrook, editor, *Mechanical properties of Intermetallic Compounds*, chapter 17, pp. 358–404. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- [18] R. G. Davies and N. S. Stoloff. *Trans. AIME*, **233**, pp. 714–719, 1965.
- [19] K. Aoki and O. Izumi. *Trans. JIM*, **19**, pp. 203–210, 1978.
- [20] K. Aoki and O. Izumi. *Nihon Kinzoku Gakkai shi*, **43**, pp. 1190–1196, 1979.
- [21] V. K. Sikka. In C. C. Koch, C. T. Liu, N. S. Stoloff, and A. Wanner, editors, *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VII*, **460** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 15–27, 1997.
- [22] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. *Scripta Mater.*, **37**, pp. 1777–1782, 1997.
- [23] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. *Acta mater.*, **46**, pp. 2695–2703, 1998.

-
- [24] E. A. Brandes and G. B. Brook, editors. *Smithells Metals Reference book*. Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Oxford, seventh edition, 1992.
- [25] S. M. Copley and B. H. Kear. *Trans. AIME*, **239**, pp. 977–984, 1967.
- [26] S. Takeuchi and E. Kuramoto. *Acta metall.*, **21**, pp. 415–425, 1973.
- [27] S. S. Ezz, D. P. Pope, and V. Paidar. *Acta metall.*, **30**, pp. 921–926, 1982.
- [28] Y. Umakoshi, D. P. Pope, and V. Vitek. *Acta metall.*, **32**, pp. 449–456, 1984.
- [29] J. Bonneville and J. L. Martin. In *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, **213** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 629–634, 1991.
- [30] S. S. Ezz and P. B. Hirsch. *Phil. Mag. A*, **69**, pp. 105–127, 1994.
- [31] B. R. McDonnell, R. T. Pascoe, G. F. Hancock, and C. W. A. Newey. *J. Mater. Sci.*, **2**, pp. 365–370, 1967.
- [32] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. *J. Crys. Growth*, **186**, pp. 624–628, 1998.
- [33] B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf. *Trans. AIME*, **224**, pp. 382–386, 1962.
- [34] P. H. Thornton, R. G. Davies, and T. L. Johnston. *Metall. Trans.*, **1**, pp. 207–218, 1970.
- [35] P. A. Flinn. *Trans. AIME*, 1960.
- [36] V. Paidar, D. P. Pope, and V. Vitek. *Acta metall.*, **32**, pp. 435–448, 1984.
- [37] M. S. Kim, S. Hanada, S. Watanabe, and O. Izumi. *Acta metall.*, **36**, pp. 2615–2626, 1988.
- [38] V. Vitek and Y. Sodani. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, p. 939, 1991.
- [39] M. Khantha, J. Cserti, and V. Vitek. *Scripta Metall. Mater.*, **27**, pp. 481–486, 1992.
- [40] C. T. Liu. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1231–1236, 1991.
- [41] T. Takasugi and O. Izumi. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1243–1248, 1991.
- [42] A. H. King, H. J. Frost, and M. H. Yoo. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1249–1252, 1991.
- [43] E. M. Schulson and I. Baker. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1253–1258, 1991.
- [44] E. P. George, C. L. White, and J. A. Horton. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1259–1264, 1991.
- [45] T. C. Lee, R. Subramanian, I. M. Robertson, and H. K. Birnbaum. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1265–1270, 1991.
- [46] S. S. Brenner and H. Ming-Jian. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1271–1276, 1991.
- [47] H. Kung, D. R. Rasmussen, and S. L. Sass. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1277–1282, 1991.
- [48] M. J. Mills, S. H. Goods, S. M. Foils, and J. R. Whetstone. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1283–1288, 1991.
- [49] C. T. Liu, C. L. White, and J. A. Horton. *Acta metall.*, **33**, pp. 213–229, 1985.
- [50] T. Takasugi, E. P. George, D. P. Pope, and O. Izumi. *Scripta Metall.*, **19**, pp.

- 551–556, 1985.
- [51] T. Ogura, S. Hanada, T. Masumoto, and O. Izumi. *Metall. Trans. A*, **16A**, pp. 441–443, 1985.
- [52] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **27**, pp. 365–370, 1992.
- [53] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **28**, pp. 857–862, 1993.
- [54] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **30**, pp. 37–42, 1994.
- [55] S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi, and T. Masumoto. *Acta metall.*, **34**, pp. 13–21, 1986.
- [56] H. Lin and D. P. Pope. *Acta metall. mater.*, **41**, pp. 553–562, 1993.
- [57] H. Lin and D. P. Pope. *Mater. Sci. Eng. A*, **192–193**, pp. 394–398, 1995.
- [58] T. Hirano. *Acta metall. mater.*, **38**, pp. 2667–2671, 1990.
- [59] T. Hirano. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1747–1750, 1991.
- [60] T. Hirano, T. Mawari, M. Demura, and Y. Isoda. *Mater. Sci. Eng. A*, **239–240**, pp. 324–329, 1997.
- [61] T. Watanabe, T. Hirano, T. Ochiai, and H. Oikawa. *Materials Science Forum*, **157–162**, pp. 1103–1108, 1994.
- [62] I. Baker, E. M. Schulson, J. R. Michael, and S. J. Pennycook. *Phil. Mag. B*, **62**, No. 6, pp. 659–676, 1990.
- [63] E. P. George, C. T. Liu, and R. A. Padgett. *Scripta Metall.*, **23**, pp. 979–982, 1989.
- [64] J. Horton and M. K. Miller. *Acta metall.*, **35**, p. 133, 1987.
- [65] W. H. Gourdin, S. L. Weinland, and G. H. Campbell. *Mater. Sci. Eng. A*, **222**, pp. 28–34, 1997.
- [66] A. K. Kuruvilla and N. S. Stoloff. *Scripta Metall.*, **19**, pp. 83–87, 1985.
- [67] J. W. Cohron, E. P. George, L. Heatherly, C. T. Liu, and R. H. Zee. *Acta mater.*, **45**, pp. 2801–2811, 1997.
- [68] C. Nishimura, T. Hirano, and M. Amano. *Scripta Metall. Mater.*, **29**, pp. 1205–1209, 1993.
- [69] D. E. Meyers and A. J. Ardell. *Acta metall. mater.*, **41**, pp. 2601–2610, 1993.
- [70] E. P. George, M. Imai, and T. Hirano. *Intermetallics*, **5**, pp. 425–432, 1997.
- [71] B. J. Pearcey, B. H. Kear, and R. W. Smashey. *Trans. ASM*, **60**, pp. 634–645, 1967.
- [72] 原田, 山崎, 小泉. 鉄と鋼, **65**, pp. 327–336, 1978.
- [73] B. K. Paul, H. Hasan, T. Dewey, D. Alman, and R. D. Wilson. In *Proc. 6th International Conference on Microtechnology*, New Orleans, 2002. American Institute of Chemical Engineers (AIChE).

- [74] S. M. Spearing. *Acta mater.*, **48**, pp. 179–196, 2000.
- [75] 川崎, 高尾. 自動車用材料の高温特性研究の最先端, pp. 17–20. 日本金属学会, 2001.
- [76] D. W. Matson, P. Martin, D. Stewart, A. Tonkovich, M. White, J. Zilka, and G. Roberts. In *Proc. of 3rd International Conference on Microreaction Technology (IMRET3)*, Frunkfurt, Germany, April 1999. American Institute of Chemical Engineers (AIChE).
- [77] A. I. Taub, S. C. Huang, and K. M. Chang. *Metall. Trans. A*, **15A**, pp. 399–402, 1984.
- [78] A. I. Taub, C. L. Briant, S. C. Huang, K. M. Chang, and M. R. Jackson. *Scripta Metall.*, **20**, pp. 129–134, 1986.
- [79] A. I. Taub and C. L. Briant. *Acta metall.*, **35**, pp. 1597–1603, 1987.
- [80] C. Escher, S. Neves, and G. Gottstein. *Acta mater.*, **46**, pp. 441–450, 1998.
- [81] C. T. Liu and B. F. Oliver. *J. Mater. Research*, **4**, pp. 294–299, 1989.
- [82] T. Hirano and T. Kainuma. *ISIJ International*, **31**, pp. 1134–1138, 1991.
- [83] T. Hirano and T. Mawari. *Acta metall. mater.*, **41**, pp. 1783–1789, 1993.
- [84] T. Mawari and T. Hirano. *Intermetallics*, **3**, pp. 23–33, 1995.
- [85] T. Hirano and T. Mawari. In N. S. Stoloff and R. H. Jones, editors, *Processing and Design Issues in High Temperature Materials*, pp. 425–432. The Minerals, Metals & Materials Society, 1997.
- [86] T. Hirano and T. Mawari. In R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. Martin, D. B. Miracle, and M. V. Nathal, editors, *Structural Intermetallics*, pp. 437–443. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
- [87] J.-Q. Su, M. Demura, and T. Hirano. *Phil. Mag. A*, **82**, pp. 1541–1557, 2002.
- [88] T. Hirano and T. Mawari. *Scripta Metall. Mater.*, **26**, pp. 597–600, 1992.
- [89] 平野. まてりあ, **36**, No. 7, pp. 717–722, 1997.
- [90] F. E. Heredia and D. P. Pope. *Acta metall. mater.*, **39**, pp. 2027–2036, 1991.
- [91] S. Miura, S. Ochiai, Y. Oya, Y. Mishima, and T. Suzuki. *J. Japan. Inst. Metals*, **51**, pp. 400–406, 1986.
- [92] M. Demura and T. Hirano. *Phil. Mag. Letters*, **75**, pp. 143–148, 1997.
- [93] M. Demura and T. Hirano. In C. C. Koch, C. T. Liu, N. S. Stoloff, and A. Wanner, editors, *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VII*, **460** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 549–554, Boston, MA, USA, 1997.
- [94] M. Demura and T. Hirano. In E. P. George, M. J. Mills, and M. Yamaguchi, editors, *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VIII*, **552** of *MRS Symp. Proc.*, pp. KK10.4.1–KK10.4.6, Boston, MA, USA, 1999.
- [95] M. Demura and T. Hirano. *Intermetallics*, **8**, pp. 1005–1011, 2000.
- [96] T. Hirano, M. Demura, E. P. George, and O. Umezawa. In H. Weiland, B. L. Adams, and A. D. Rollett, editors, *Grain growth in polycrystalline materials III*, TMS, pp. 683–688, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1998.

- [97] T. Hirano, M. Demura, E. P. George, and O. Umezawa. *Scripta Mater.*, **40**, pp. 63-69, 1999.

第2章 2元系化学量論組成 Ni_3Al 単結晶の塑性変形

Ni_3Al 単結晶の塑性変形についてはこれまで多く研究されてきたが、2元系化学量論組成単結晶を用いた研究は極めて少なく、未だに Ni_3Al 単結晶の性質が実験的に確立されているとはいえない状況にある。本章では、FZ法にて育成した化学量論組成及び非化学量論組成単結晶を用いて、 Ni_3Al 単結晶の塑性変形を研究した。降伏応力は Schmid 則に従い、結晶方位異方性や引張-圧縮異方性がないことが分かった。また、定常状態の変形応力が歪み速度に依存しないことが分かった。これらは、既存の第3元素添加合金や Ni 過剰組成の単結晶で報告されていた結果と異なる。得られた結果をもとに、2元系化学量論組成単結晶における変形モデルを検討した。

2.1 緒言

第1章序論で述べたように、 Ni_3Al は強度の逆温度依存性 (図 1.3) という特異な性質を持つことから高温構造材料として期待され、塑性変形に関して多くの研究がなされてきた [1-6]。この結果、逆温度依存性を示す温度領域において次に挙げる特徴的なマクロな機械的性質を持つといわれている [5]。

1. 加工硬化率が高い。
2. Schmid 則に従わず降伏応力の結晶方位異方性及び圧縮・引張異方性が存在する。
3. 非常にわずかな歪み速度依存性を示す。

これらの特徴をもとに、逆温度依存性を示す温度領域における、さまざまな変形モデルが提案されてきた。1. の高い加工硬化率を説明するために、Kear&Wilsdorf [7] は、可動転位が (111) 面から (010) 面に交差すべりすることで自己不動化する KW 機構 (第1章) を提案した。

2. の降伏応力の異方性は、第1章序論 (4 ページ) で述べたように、逆温度依存性の本質に関わる重要な特徴であると考えられてきた。Takeuchi&Kuramoto [8] は、 Ni_3Ga 単結晶において圧縮降伏応力が結晶方位異方性を示すことを見出し、KW 不動化が (010) せん断応力によって加速されるという TK モデルを提唱し、逆温度依存性について説明を試みた。その後、 $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Nb})$ [9] や $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ta})$ [10] において見つかった引張-圧縮異方性をもとに、Paider, Pope&Vitek [11] は TK モデルを改良し、規則格子分解転位の芯構造が KW 不動化に寄与するという PPV モデルを提案した。しかし、これら TK-PPV モデルが根拠としている降伏応力の異方性に関しては、第3元素の影響が疑われる [5]。

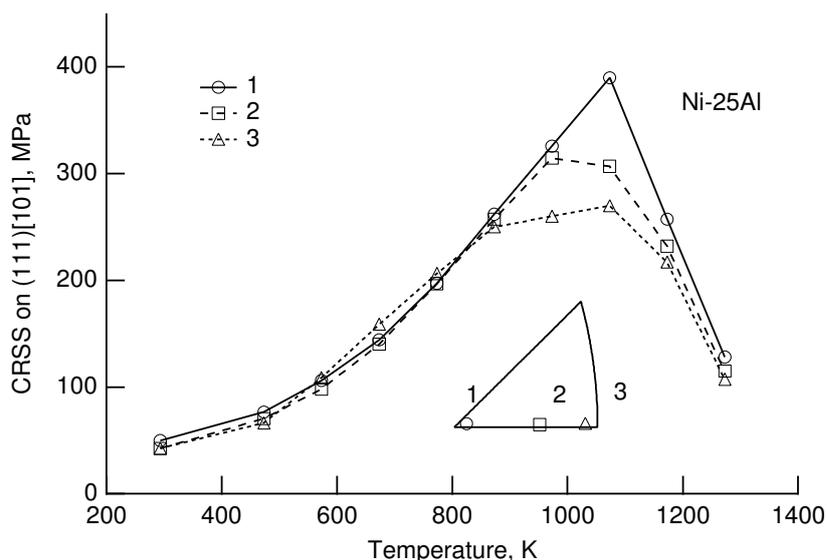


図 2.1: Temperature dependence of critical resolved shear stress (CRSS) of stoichiometric Ni_3Al for (111)[$\bar{1}01$] slip in compression along to different orientations [12, 13].

最近、筆者ら [12, 13] は、2 元系化学量論組成単結晶の育成に成功し、圧縮において降伏応力に結晶方位異方性がないことを見出した。図 2.1 に示すように、逆温度依存性を示す広い温度領域において、化学量論組成単結晶の臨界分解せん断応力は、圧縮方位が異なっても一定であることが分かる。これらの結果は、これまで多くの 3 元系 Ni_3Al や Ni_3Ga で報告されてきた降伏応力の異方性が、合金組成の影響であることを示唆するものである。このように、TK-PPV モデルは、どの合金組成に対しても成立するわけではない。

3. の歪み速度依存性に関しては、これも第 1 章序論 (5 ページ) に述べたように、これをもとに塑性変形の律速過程が議論されている。初期には、 Ni_3Al 多結晶において歪み急変試験によって求めた変形の活性化体積が報告されている [14]。一方、Ni 過剰組成単結晶 [15] や Ni_3Ga [8] においては、歪み速度急変に伴う変形応力の変化は無視し得るほど小さいという報告があるが、詳細な応力応答は示されていない。1990 年代には、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ 単結晶 [16] や $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Hf})\text{B}$ 単結晶 [17] において活性化体積を求める研究が再び現れ、これらの結果をもとに変形が移動度に律速されるタイプの変形モデルが提案されている [18, 19]。しかし、これら移動度律速型変形モデルの根拠であるわずかな歪み速度依存性は合金組成によって大きく変化し、ここでも第 3 元素の影響が疑われる。

以上のように、これまで Ni_3Al 単結晶の塑性変形における特徴と考えられてきた降伏応力の異方性及びわずかな歪み速度依存性については第 3 元素の影響が疑われる。これらの性質は、既存の TK-PPV モデルやこれを修正した変形モデルの根拠となっている重要な性質である。 Ni_3Al 単結晶の塑性変形を明らかにするには、第 3 元素や化学量論組成からのずれの影響を排した上で実験事実を確定しなければならない。このためには、第 3 元素を添加しない 2 元系化学量論組成単結晶を用いた研究が必要である。しかし、 Ni_3Al は包晶反応で分解する分解溶融化合物であるため単結晶育成が難しく、従来は、包晶反応を

經由しない組成である Ni 過剰組成 (Ni-22.4at%Al) 又は Hf, Ta や Ti などの第 3 元素添加材でしか単結晶が得られていなかった [10, 17, 20–22].

第 1 章序論 (14 ページ) で述べたように, 筆者ら [23] は, FZ 法による一方向凝固技術をもとに, より精密に凝固を制御することで, 第 3 元素を添加しない 2 元系化学量論組成及び Ni 過剰組成の単結晶を育成することに成功した. 本章では, これらの単結晶を用いて, 化学量論組成のずれに注意しながら, 降伏応力の異方性, 及び, 変形応力の歪み速度依存性について, 次のように調べた.

降伏応力の異方性 既に筆者ら [12, 13] は, 広い温度範囲 (室温~1300 K) で圧縮試験を行い, いくつかの結晶方位について降伏応力を求めた (図 2.1). ここでは, 引張試験を行い, 圧縮試験の結果と合わせて, 降伏応力が Schmid 則に従うかどうか, すなわち結晶方位異方性及び引張-圧縮異方性の有無を検討した.

変形応力の歪み速度依存性 引張において歪み速度急変試験を行い, 変形応力の応答を詳細に調べた. ここでは, 結晶方位や化学量論組成からのずれの影響についても検討した.

以上で得られた結果をもとに Ni₃Al 単結晶の変形機構に関する既存モデルを検討し直し, 2 元系化学量論組成単結晶の塑性変形を明らかにすることを本章の目的とした.

2.2 実験方法

2.2.1 単結晶の育成

本章では, 成長結晶方位の異なる 6 つの化学量論組成単結晶, 2 つの Ni 過剰組成 (Ni-24.5Al と Ni-24Al) 単結晶を FZ 法にて育成した.

高純度 Ni (99.9999%) 及び高純度 Al (99.97%) をアーク溶解にて溶解して, FZ 用原料棒を作製した. 組成を均質化するために, インゴットは 10~12 回反転し再溶解した.

単結晶育成は, ハロゲンランプ集光加熱による FZ 炉 (第 1 章, 図 1.7) にて, 以下の要領で行った. 種結晶 (多結晶もしくは単結晶) 及び原料棒を FZ 炉内にセットし, 炉内を 2×10^{-6} Torr より高真空にした後, アルゴンガスで置換した. 単結晶育成は, アルゴンガスを 1000 cm³/min で流しながら, 5 もしくは 25 mm/h の速度で一方向凝固することで行った. 溶融部の組成及び温度を均質に保つ目的で, 種結晶及び原料棒を回転数 24 rpm で逆回転させた. 溶融部の形状及び大きさを一定に保つために, 結晶育成中, 常に溶融部をモニターにて監視しながらハロゲンランプの出力を調整した. これによって, 凝固界面の位置が急峻に変化することを防ぎ, 凝固速度を一定に保ちながら安定に結晶を成長することができた. 以上のようにして, 上記の組成をもつ, 直径 10~12 mm, 長さ 150~170 mm の丸棒単結晶の育成に成功した. FZ 法による単結晶育成については, 文献 [24] に従った.

ICP (Inductively Coupled Plasma) 法で分析した各単結晶の Al 組成を表 2.1 にまとめた. 分析組成は, ほぼ仕込み組成と一致している.

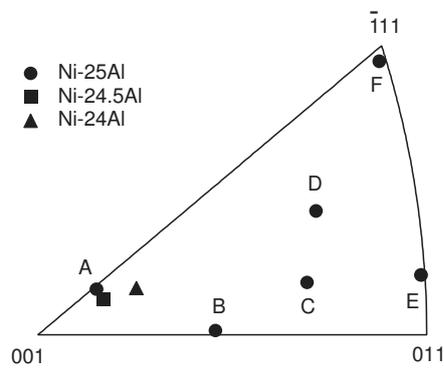
なお, 仕込み組成が Ni-24Al よりも Ni 過剰組成についても単結晶育成を試みたが, 凝

表 2.1: Al contents, tensile axes, and Schmid factors for $[\bar{1}01](111)$, $S_{[\bar{1}01](111)}$, of tensile specimens.

Specimen	Al content (at%)	Tensile axis	$S_{[\bar{1}01](111)}$
Ni-25Al (A)	24.8 ^a	$\bar{1}$ 1.08 8.59	0.447
Ni-25Al (B)	24.9 ^a	$\bar{1}$ 4.03 7.08	0.495
Ni-25Al (C)	25.2 ^a	$\bar{1}$ 33.3 85	0.494
Ni-25Al (D)	24.7 ^a	$\bar{1}$ 1.89 2.83	0.462
Ni-25Al (E)	24.6 ^a	$\bar{1}$ 5.38 5.46	0.434
Ni-25Al (F)	24.9 ^a	$\bar{1}$ 1.05 1.08	0.294
Ni-24.5Al	24.5 ^b	$\bar{1}$ 1.56 11.0	0.455
Ni-24Al	24 ^b	$\bar{1}$ 1.76 8.27	0.471

^a analyzed by inductively coupled plasma spectroscopy.

^b nominal contents.

図 2.2: Tensile orientations for stoichiometric and Ni-rich Ni_3Al single crystals projected in a standard stereographic triangle.

固組織には γ 相が存在し， γ' 単相の単結晶を得ることはできなかった。

2.2.2 引張試験片

育成した単結晶から，成長方向にそって，長さ 10 mm，幅 5 mm，厚さ約 1 mm のゲージ部をもつ板状引張試験片を放電加工機で切り出した。試験片表面を研磨し，マール腐食液 (2.5 g CuSO_4 ，30 cm^3 HCl ，及び 25 cm^3 H_2O) による化学腐食によって，単結晶であることを確認した。

X 線 Laue 背面反射法にて同定した引張結晶方位を図 2.2 及び表 2.1 に示す。引張方位の異なる 6 つの化学量論組成サンプルは，Ni-25Al (A) ~ (F) と呼ぶ (表 2.1)。Ni 過剰組成サンプルは，Ni-24.5Al 及び Ni-24Al の両者とも，引張試験方位は Ni-25Al (A) とほぼ同じで， $[001]$ に近い。

2.2.3 歪み速度急変試験

引張試験は、インストロン型試験機にて、 10^{-5} Torr 以下の高真空中で行った。試験温度範囲は、290 K (室温) から 530 K である。降伏後に、クロスヘッド速度を 0.5 mm/min (初期歪み速度 8.3×10^{-4} / s) 及び 0.005 mm/min (初期歪み速度 8.3×10^{-6} / s) の間で繰り返し変化させる歪み速度急変試験を行った。荷重データは 5Hz の頻度でコンピュータに取り込み記録した。塑性歪みは、均一変形を仮定し、試験前後のゲージ長さの変化を用いて校正した。

2.2.4 変形組織観察

引張試験後の変形組織を透過電子顕微鏡 (TEM) によって観察した。TEM サンプルは、EDM によって引張試験軸に平行に切り出し、機械研磨後、20% 過塩素酸 + エタノール溶液で 253 K における電解研磨によって仕上げた。日本電子製 JEM2010 を用い 200 kV で観察した。

2.3 結果

本章で用いた Ni-25Al (A) ~ (F) 及び Ni-24.5Al, Ni-24Al について、主すべり系である (111)[$\bar{1}$ 01] に対する Schmid 因子を、表 2.1 にまとめた。以下では、この主すべり系が単一に働いたと仮定して、分解せん断応力及びせん断歪みを計算した。臨界分解せん断応力は、塑性せん断歪み 0.2% における分解せん断応力として求めた。

2.3.1 降伏及び加工硬化挙動

温度依存性

図 2.3 は、[001] に近い引張方位をもつ Ni-25Al (A) を 290~530 K の各温度で引張試験して得られた分解せん断応力-せん断歪み曲線を示す。化学量論組成単結晶は、降伏点降下現象を伴わずになだらかに降伏した後、ほとんど直線的に加工硬化する。この直線的な加工硬化領域では、塑性変形が定常状態に達していると考えられる。ここから求めた降伏応力と加工硬化率を温度に対してプロットしたものが、図 2.4 である。降伏応力は温度とともに上昇し、この試験温度範囲がいわゆる強度の逆温度依存性領域であることが分かる。これは、筆者ら [12,13] が別に報告した圧縮変形の結果 (図 2.1) と整合する。また、Ni 過剰組成単結晶 [21] や $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{X})$ 単結晶 [2] における既存の報告とも同様である。定常状態における加工硬化率は、460 K まで温度とともに増加するが、460 K 以上では減少している。

なお、図 2.3 の矢印は歪み速度急変試験を行ったところを示しており、上向き矢印が歪み速度を 100 倍にしたところ (up change) を、下向き矢印が歪み速度を 1/100 にしたところ (down change) を表している。このような矢印の使い方は、特に断らない限り本章の全ての応力-歪み曲線において同じである。

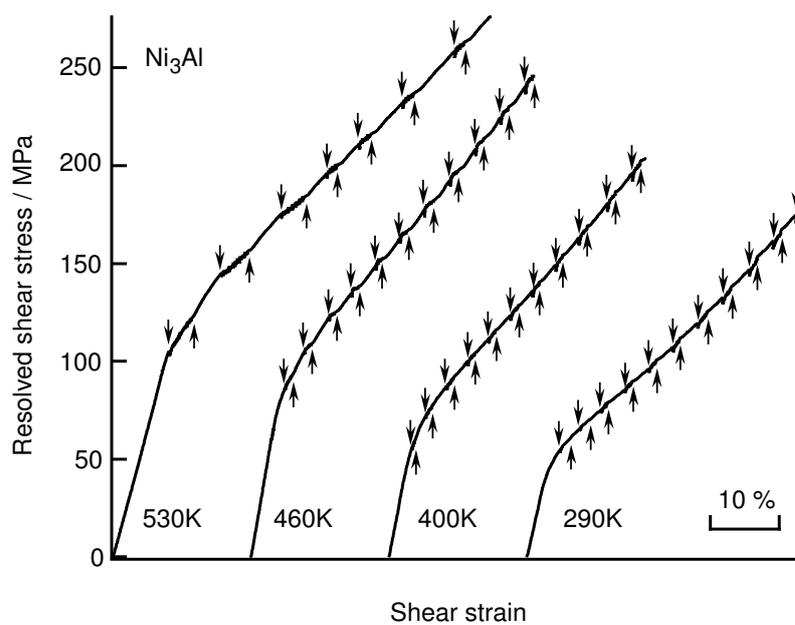


図 2.3: Resolved shear stress versus shear strain curves by tensile tests along to $[001]$ (sample No. A) at different temperatures in stoichiometric Ni_3Al single crystals.

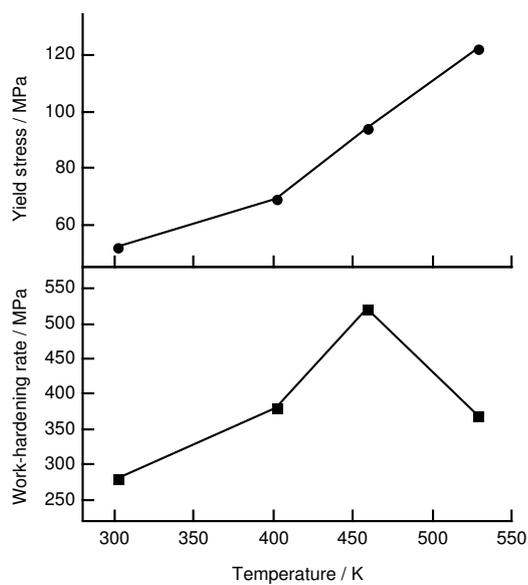


図 2.4: Yield stress and work-hardening rate as a function of temperature in a stoichiometric Ni_3Al single crystal with near $[001]$ tensile direction, i.e. Ni-25Al (A).

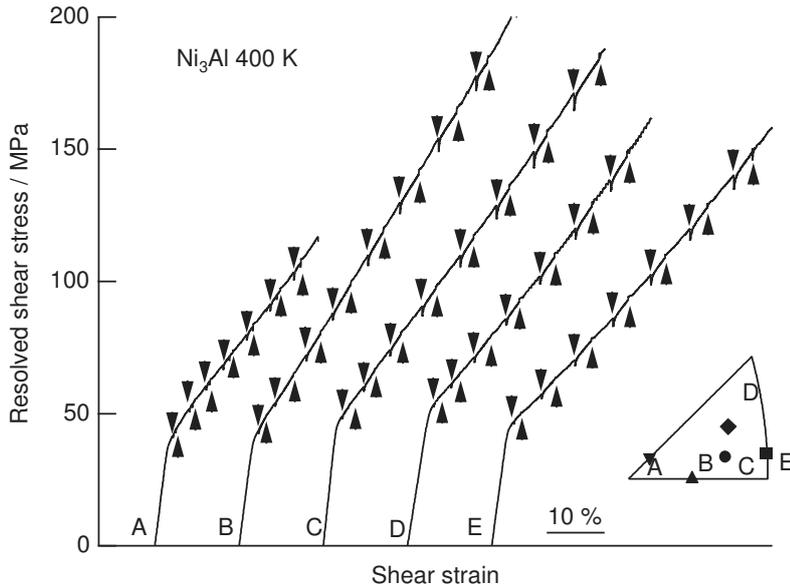


図 2.5: Resolved shear stress versus shear strain curves for different tensile orientations at 400 K in stoichiometric Ni_3Al single crystals.

結晶方位異方性及び引張－圧縮異方性の有無

図 2.5 に、化学量論組成単結晶を様々な結晶方位で引張試験して得られた、400 K における分解せん断応力-せん断歪み曲線を示す。いずれの方位においても、なだらかに降伏した後、直線的に加工硬化する塑性変形の定常状態が現れる。降伏及び加工硬化挙動には、結晶方位の影響は見られない。

図 2.6 は、400 K における化学量論組成 (Ni-25Al) の臨界分解せん断応力を Schmid 因子の比, N , に対してプロットしたものである。 N は、以下の式で定義される。

$$N = \frac{(010)[\bar{1}01] \text{ における Schmid 因子}}{(111)[\bar{1}01] \text{ における Schmid 因子}} \quad (2.1)$$

白丸は本研究で得られた引張の臨界分解せん断応力を、黒丸は筆者ら [12, 13] が別で報告した圧縮の臨界分解せん断応力を示す。引張における臨界分解せん断応力 (図 2.6 の白丸) は N に対して一定であり、結晶方位に依存しない。圧縮においても、引張と同様、臨界分解せん断応力は N に対して明瞭な違いはない。圧縮の臨界分解せん断応力は引張に比べてわずかに高く見えるが、この差は実験誤差の範囲である。以上のように、化学量論組成では Schmid 則が成立し、結晶方位異方性及び引張－圧縮異方性は観察されない。これは、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb})$ [9] や $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ [10] で報告されている挙動と大きく異なる。図 2.6 には、第 3 元素添加合金のうち最も降伏応力の結晶方位異方性及び圧縮-引張異方性が顕著である $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ の結果をプロットしてある。これらの第 3 元素添加合金では降伏応力の異方性が強度の逆温度依存性にとって必然的な性質と考えられており、これらの性質をもとに TK モデルや PPV モデルが構築された。しかし、本研究の結果は、臨界分解せん断応力の異方性が第 3 元素添加合金の特徴であることを示唆している。

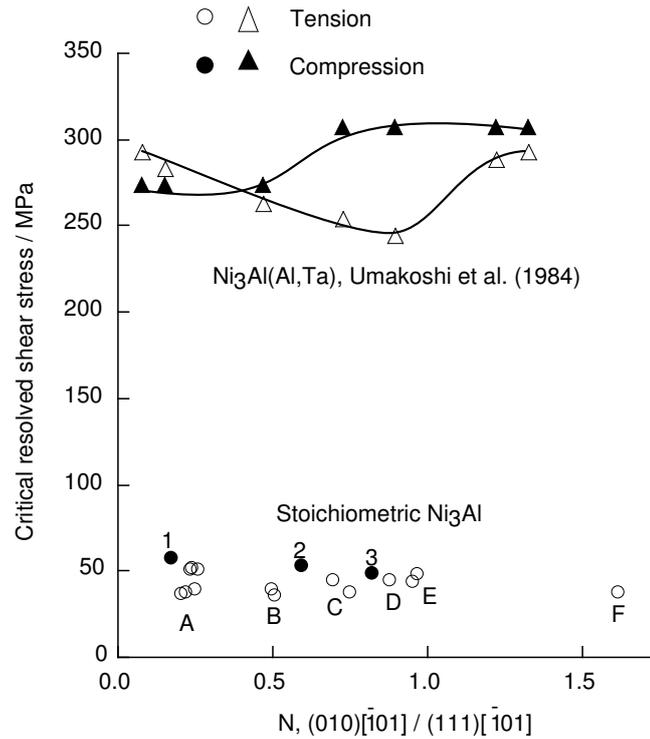


図 2.6: CRSS of stoichiometric Ni_3Al single crystals for $(111)[\bar{1}01]$ slip in tension and compression [12, 13] as a function of the Schmid factor ratio N at 400 K, compared to ternary $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ by Umakoshi *et al.* [10].

化学量論組成からのずれの影響

図 2.7 に、異なる Al 組成、Ni-25Al, Ni-24.5Al, Ni-24Al の単結晶を $[001]$ に近い方位で引張試験して得られた 400 K における分解せん断応力-せん断歪み曲線を示す。いずれの組成においても降伏点降下はみられない。Ni-25Al 及び Ni-24.5Al では、降伏後の加工硬化曲線は直線的で、Cu や Al などの fcc 金属で現れる容易すべりはみられない。これに対して、Ni-24Al では、加工硬化領域は 2 段階に分離される傾向がみられ、変形初期の加工硬化率は後期に比べて小さい。Aoki&Izumi [25] は、Ni-22.4 at%Al の単結晶において容易すべりが観察されると報告している。Ni 過剰組成になるに従って、容易すべりが顕著になる傾向にある。

図 2.8 は、図 2.7 から求めた臨界分解せん断応力を、Al 仕込み組成に対してプロットしたものである。臨界分解せん断応力は全ての組成で約 40 MPa であり、この組成範囲では化学量論組成からのずれに依存しない。この値は、Dimiduk *et al.* [26] が報告している Ni-22.9 at%Al の臨界分解せん断応力とほぼ同じである。2 元系合金に比べて、3 元系合金の臨界分解せん断応力は著しく大きい。例えば、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Hf})\text{B}$ [17] で 150 MPa, $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ で 250~300 MPa [10] (図 2.6) という高い臨界分解せん断応力が報告されている。すなわち、単相合金の臨界分解せん断応力は、化学量論組成からのずれには影響されないが、Hf, B や Ta といった第 3 元素の添加によって著しく向上する。

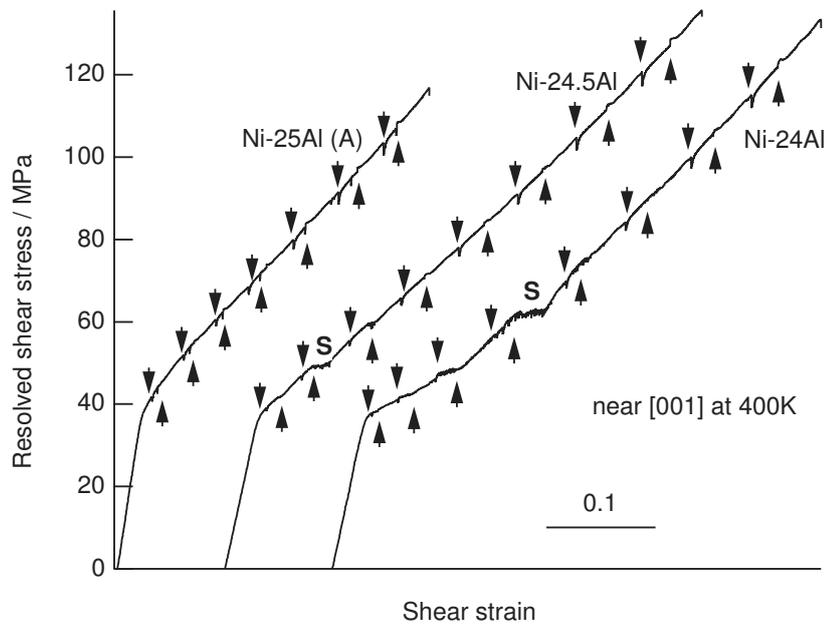


図 2.7: Resolved shear stress versus shear strain curves for different Al contents: Ni-25Al (A), Ni-24.5Al, and Ni-24Al with near [001] tensile direction at 400 K.

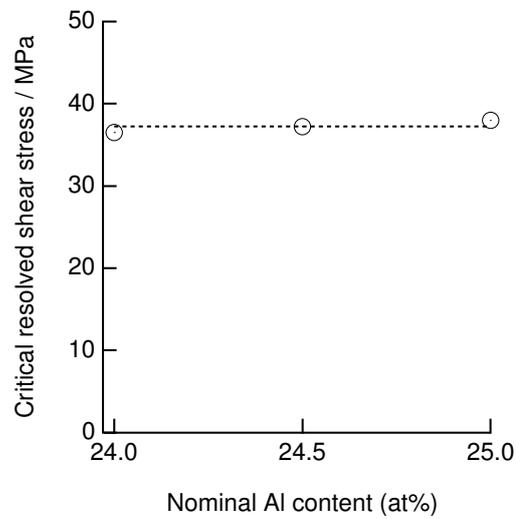


図 2.8: CRSS of binary Ni_3Al with near [001] tensile direction at 400 K as a function of nominal Al content.

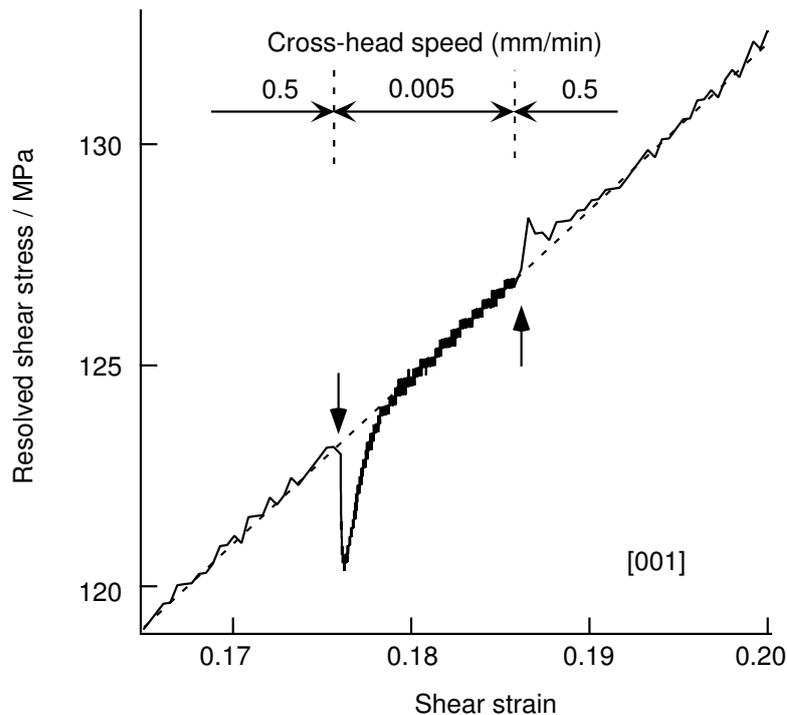


図 2.9: Stress response by strain-rate changes in a stoichiometric Ni_3Al single crystal with near [001] tensile direction, i.e. Ni-25Al (A) at 400 K. The upward and downward arrows means an increase (up change) and a decrease (down change) in strain rate, respectively.

2.3.2 歪み速度急変に対する応力応答

up change 及び down change に対する応答

図 2.9 は、図 2.3 に示した 400 K における化学量論組成単結晶の応力-歪み曲線の一部を拡大したもので、歪み速度急変試験に伴う応力の応答を表したものである。引張方位は [001] に近い。下向き矢印に示すところで歪み速度（クロスヘッド速度）を 1/100 に減少させる（down change を行う）と、応力は鋭く減少する。注目すべきことに、応力は次第にもとの値、すなわち、down change 前の高歪み速度における応力-歪み曲線から外挿される値（点線）まで戻っていく。その後、変形応力は、あたかも歪み速度変化などなかったかのように、点線にそって加工硬化する。この時点で、塑性変形が新たな（低い方の）歪み速度における定常状態に達したと判断し、上向き矢印のところで up change を行った。歪み速度を 100 倍にすると、応力は急速に増加した後、わずかな降伏点降下を示して、加工硬化率は一時的にそれまでより低くなる。やがて応力が点線で示される値まで戻ると、down change に対する応答と同様に、点線にそって加工硬化を始め、定常状態に達する。このように、歪み速度変化は定常状態の変形応力には何の変化も与えない。ただ、図 2.9 に示すような、一時的な応力変化があるだけである。結果として、定常状態の変形応力は一本の応力-歪み曲線へと還元され、歪み速度に依存しない。

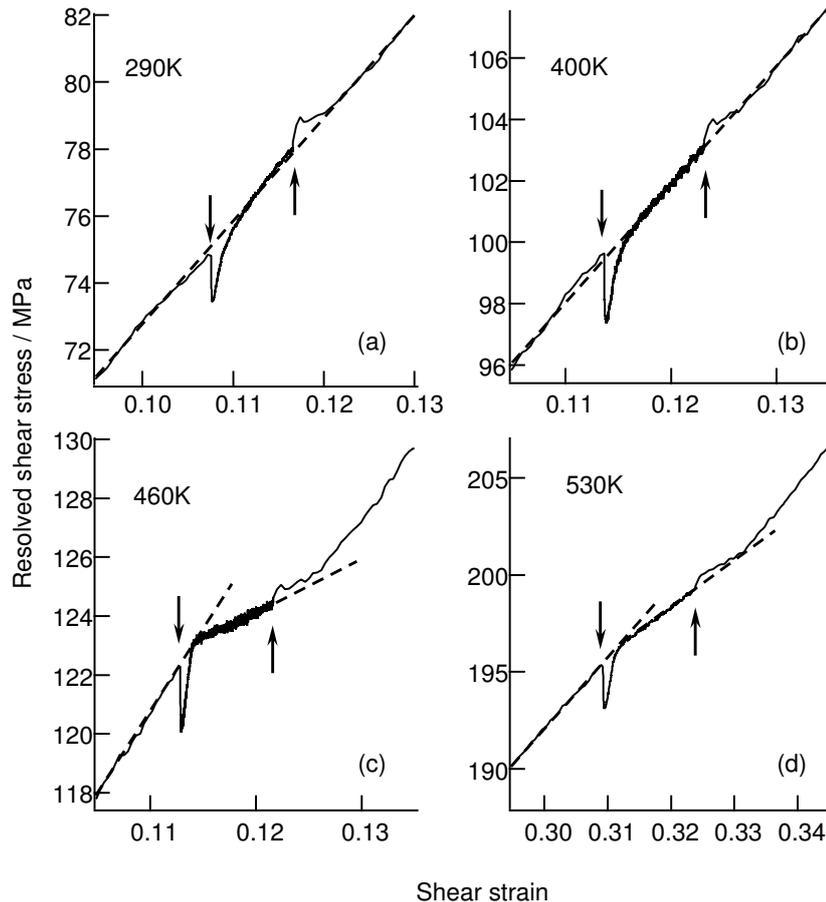


図 2.10: Stress response by strain-rate changes at different temperatures in a stoichiometric Ni_3Al single crystal with near $[001]$ tensile direction, i.e. Ni-25Al (A) .

温度の影響

図 2.10 は、290 K (室温) から 530 K において、化学量論組成単結晶を $[001]$ に近い方位で引張試験して得られた応力-歪み曲線 (図 2.3) の一部を拡大したもので、歪み速度急変に対する応力応答を示したものである。図 2.9 に示されるような歪み速度急変に対する特徴的な応力応答は、室温から 400 K の試験温度で顕著である [図 2.10 (a) と (b)]. 460 K 以上になると、応力応答に変化が現れた。歪み速度急変後、応力はもとの値、すなわちそれ以前の歪み速度における定常状態の応力-歪み曲線からの外挿線 (図 2.10 の点線) へと戻っていく。ここまでは、400 K 以下と同じである。しかし、新しい歪み速度での定常状態における加工硬化率は、それ以前の歪み速度での定常状態における加工硬化率とは異なる [図 2.10 (c) と (d)]. 加工硬化率は歪み速度が大きいほど高く、正の歪み速度依存性を示す。このように加工硬化挙動は 460 K 以上で変化し、歪み速度に依存する成分が現れるようになる。

上記のように、460 K 以上ではわずかに歪み速度依存成分が現れた。しかし、歪み速度急変によって応力が一時的に変化した後にもとの応力レベルまで戻るといった応答の特徴は

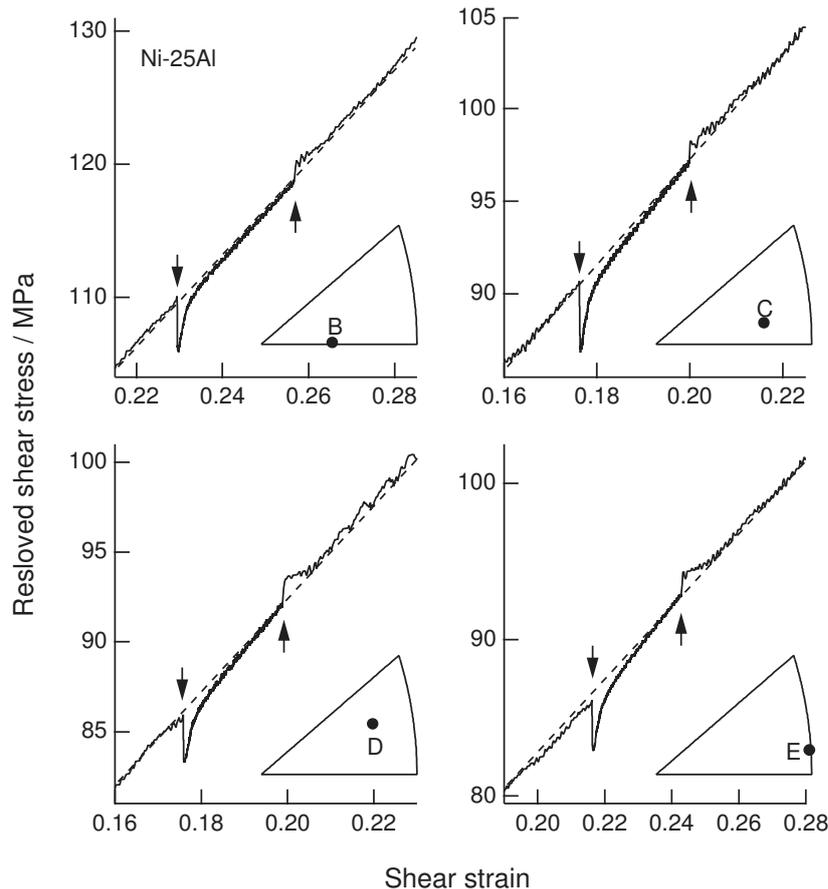


図 2.11: Stress response by strain-rate changes for different tensile orientations in stoichiometric Ni_3Al single crystals at 400 K.

400 K 以下と同じである。以下では、この特徴的な応力応答が顕著に観察される 400 K において、引張方位や化学量論組成からのずれの影響を調べる。

引張方位の影響

図 2.11 に、各方位における歪み速度急変に対する応力応答を示す。全ての方位 (B~E) で、[001] の場合 (図 2.9) と同様の応力応答が観察される。歪み速度を 2 桁、up change もしくは down change すると、変形応力は一時的に変化し、その後、それ以前の歪み速度から外挿される値へと戻る。二つの歪み速度 (クロスヘッド速度 0.5 mm/min および 0.005 mm/min) における定常状態の加工硬化率は同じである。同様な応力応答が広い歪み範囲にわたって繰り返し観察される。その結果、多数回、歪み速度急変試験を行っていても関わらず、図 2.5 に示されるように、応力-歪み曲線はあたかも一本の直線に見える。このように、歪み速度変化に伴う応力応答の様式及び定常状態の変形応力は引張方位に依存しない。

次に歪み速度急変に伴う応力の一時的な変化に及ぼす結晶方位の影響をより定量的に検討した。この目的のために、応力の一時的変化量、 $\Delta\tau$ 、を単純な時間、 t 、の発展関数とし

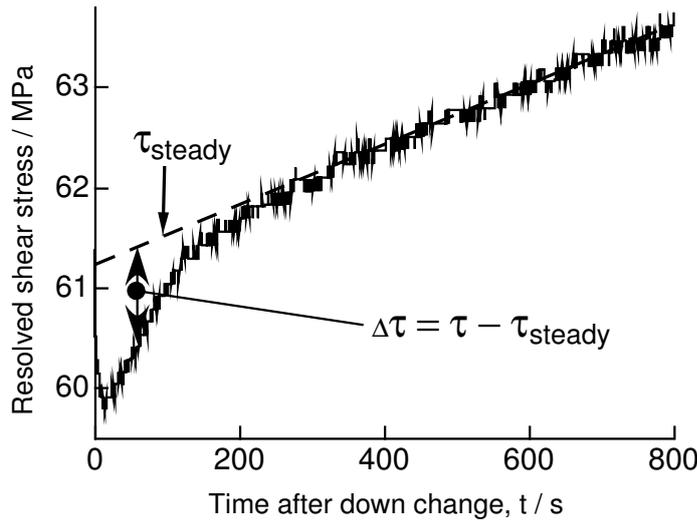


図 2.12: Definition of temporary stress change, $\Delta\tau$, in resolved shear stress versus time curve. Dashed line means steady state stress, τ_{steady} .

て記述することを試みた。図 2.12 に示すように、 $\Delta\tau$ は、定常状態の変形応力、 τ_{steady} 、からの差分として、以下の式で定義される。

$$\Delta\tau = \tau - \tau_{steady} \quad (2.2)$$

図 2.13 は、down change による代表的な $\Delta\tau$ - t 曲線を示す。 $\Delta\tau$ は、一旦最小値を示した後、破線で表される定常状態すなわち 0 へと戻っていく。この定常状態への回復曲線に対するフィッティングを試みたところ、いくつかの単純な発展関数のうち、点線で示す対数関数が最もよく合うことが分かった。用いた対数関数は、以下の式で表される。

$$\Delta\tau = \Delta\tau_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (2.3)$$

フィッティング変数である $\Delta\tau_0$ (MPa) 及び λ (sec) は、それぞれ初期応力変化と遷移時間に対応する。この対数関数を用いることで、down change に伴う応力応答に対して、真歪み 0.2 までの広い歪み範囲で、上手くフィッティングできた。これによって、歪み速度急変に伴う応力の一時的な変化に対する引張方位の影響を、 $\Delta\tau_0$ (MPa) 及び λ (sec) を用いて、より定量的に見積もることができる。up change 後の応力応答については、データ点数が少なく、意味のある解析を行うことができなかった。

図 2.14 は、 $\Delta\tau_0$ (MPa) 及び λ (sec) の引張方位依存性を歪みの関数として表したものである。各変数に対するフィッティング誤差は図で表せないほど小さい。どちらの変数も歪みに対して一様に増加し、変形に伴う転位構造（密度や種類）の変化を反映していると考えられる。注目すべきことに、どちらの変数も、真歪み 0.1 までの変形初期においては、全ての引張方位でほとんど同じ値を示す。つまり、歪み速度急変に伴う一時的な応力応答は、その応答様式のみならず、その変化量 ($\Delta\tau_0$ に対応) や変化にかかる時間においても、引張方位に依存しない。

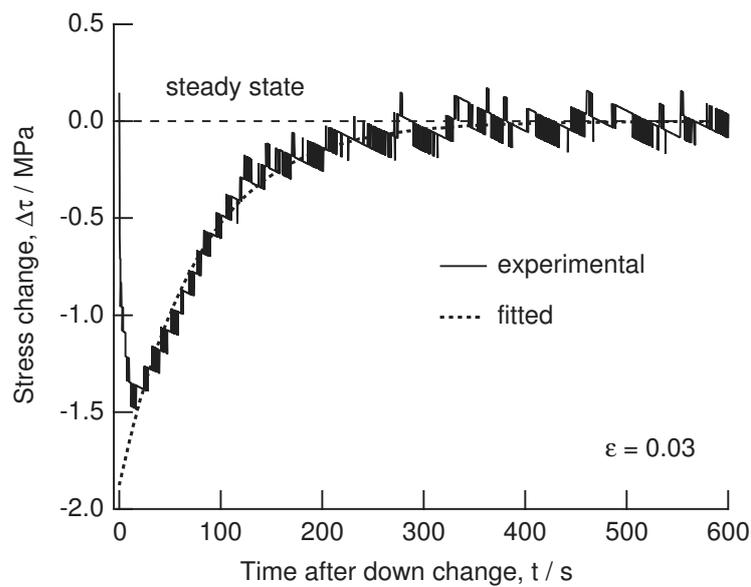


図 2.13: A representative fitting of temporary stress change, $\Delta\tau$, versus time curve by down change in strain rate to exponential function.

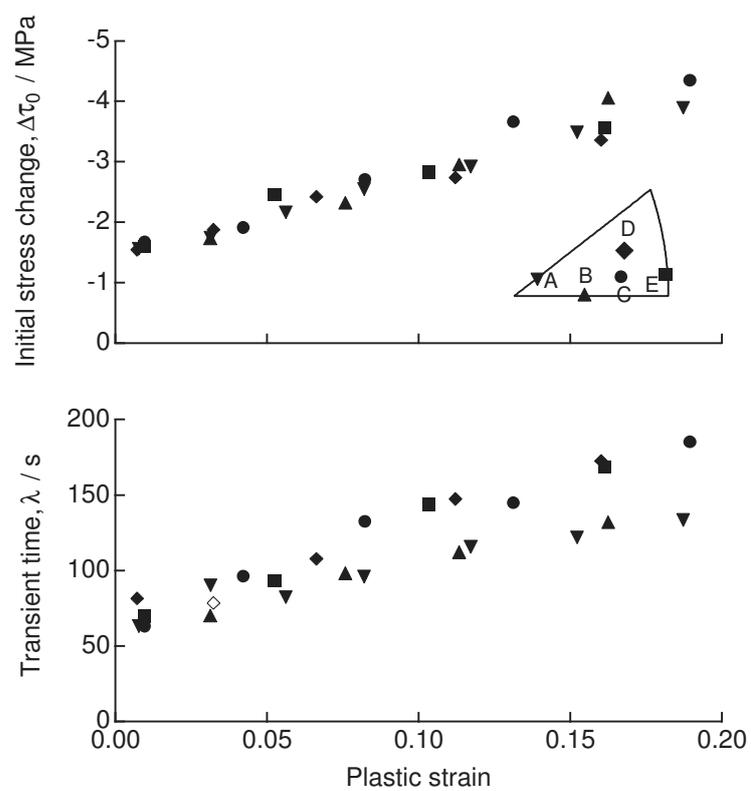


図 2.14: The initial stress change, $\Delta\tau_0$, and transient time, λ , as a function of strain for different tensile orientations.

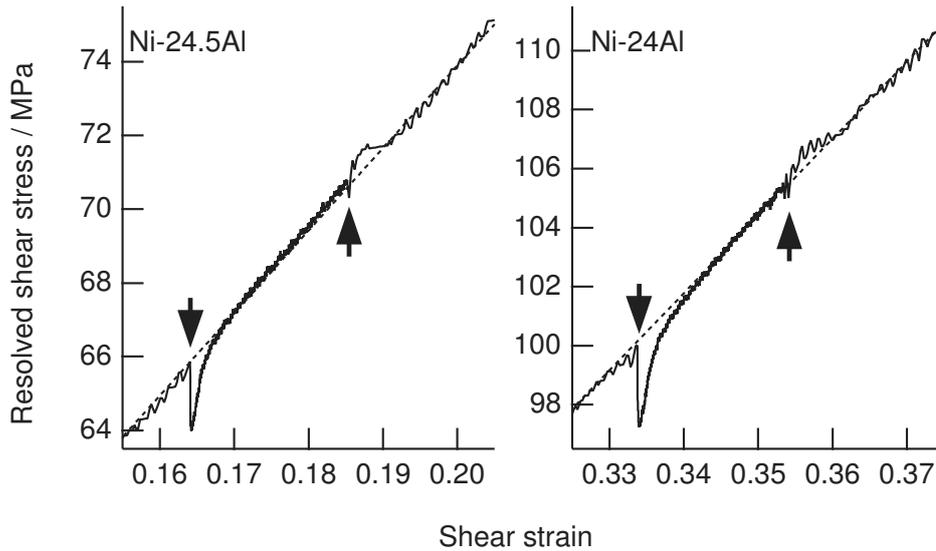


図 2.15: Stress response by strain-rate changes for Ni-rich Ni_3Al at 400 K: (a) Ni-24.5Al and (b) Ni-25Al.

化学量論組成からのずれの影響

図 2.15 に、Ni-24.5Al 及び Ni-24Al における歪み速度急変に伴う応力応答を示す。引張方位は $[001]$ に近い。いずれの Ni 過剰組成においても、応力応答は化学量論組成のものに類似している。すなわち、一時的な応力応答を示した後、変形応力は定常状態の応力歪み曲線へと戻る。Ni-24Al における up change 後の一時的応力変化は、Ni-24.5Al のそれに比べるとより小さい。以上のように、Ni 過剰組成においても定常状態の変形応力は歪み速度に依存しない。

図 2.7 において 'S' で示したように、Ni-24.5Al では真歪み 5%、Ni-24Al では真歪み 15% において、up change 後にセレーションがみられる。このようなセレーションは、化学量論組成ではみられなかった。化学量論組成からのずれが大きくなるに従って、セレーションは大きくなっている。このように、化学量論組成からのずれが、わずかな組成範囲においてではあるが、不安定な変形を引き起こすことが明らかとなった。

2.3.3 TEM による変形組織観察

図 2.16 は、室温で引張試験した後の TEM による変形組織観察で見られた代表的な転位構造を示したものである。ほとんどの転位は、長く直線的で、らせん転位の性格を持っている。Burgers ベクトルは $1/2[\bar{1}01](111)$ と同定された。この特徴は 3 元系 Ni_3Al においても共通して観察される。これら直線状の形状は、転位が、他の点状障害にトラップされるのではなく、いわゆる KW 機構 [7] によって自己不動化していることを示す。

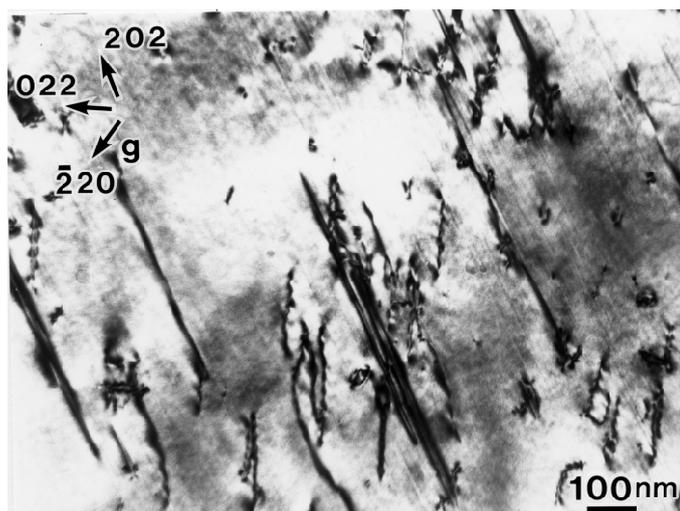


図 2.16: Bright-field micrograph of the tensile specimen with a beam direction of $[\bar{1}\bar{1}1]$.

2.4 考察

化学量論組成においては、強度の逆温度依存性を示す領域において、(1) 降伏応力に異方性がないこと、(2) 400 K 以下では変形応力の歪み速度依存性がないことが明らかとなった。(1) の結果は、3 元系や Ni 過剰組成の合金におけるこれまでの報告と大きく異なる。(2) の結果は、本研究で明らかになったように Ni 過剰組成では同様であるものの、3 元系合金におけるこれまでの報告とは異なる。以下では、それぞれの結果が意味するところについて、合金組成の影響に留意して議論する。

2.4.1 降伏応力の結晶方位異方性

合金組成の影響

これまで、いくつかの Ni_3Al 基合金において、Schmid 則の不成立すなわち降伏応力の結晶方位異方性及び引張-圧縮異方性が報告されている。表 2.2 に代表的なデータをまとめた。降伏応力の異方性は、強く第 3 元素の種類に依存することが分かる。異方性は Nb [9,27], Ta [10], あるいは W [28,29] を添加することで強調される一方、Ti 添加合金 [30] ではほとんど異方性は見られない。これと同様の相関が、第 3 元素の種類と強度の逆温度依存性を強調される程度との関係にも見られる。Mishima ら [31] は、第 3 元素が機械的性質に及ぼす影響を系統的に研究した。彼らの報告によると、Ta, Nb や W といった添加元素は強度の逆温度依存性を強調する一方、Ti は特別に強調することはない。このような類似性から考えると、これまで報告されてきた結晶方位異方性や引張-圧縮異方性は Ta, Nb や W といった特定の元素の添加によって引き起こされた外因的な性質と結論できる。つまり、降伏応力における異方性は、もはや強度の逆温度依存性にとって必然的な性質とはいえない。以下では、降伏応力に異方性がないことを前提に、逆温度依存性の発現機構を検討する。

表 2.2: Orientation dependence of the critical resolved shear stress (CRSS) at room temperature in Ni₃Al alloys

Alloy	Composition (at%)		T/C	CRSS at RT (MPa)	Orientation dependency	Ref.
	Ni	Al				
Ni ₃ Al	74.8	25.2	C	40~48	almost none	Golberg et al. [12, 13]
	74.3	25.7	C	56~72	N-depend	
	73	27	C	80~88	N-depend	
	76.6	23.4	T/C	60~90	Complicated	
Ni ₃ (Al,Ti)	75	20	T	70	almost none	Kim et al. [30]
	75	15	T	95	almost none	
Ni ₃ (Al,Ta)	75	20.5	T	170~275	Q+N-depend	Umakoshi et al. [10]
			C	220~275	T/C asymmetry	
Ni ₃ (Al,Nb)	75.5	20.1	C	270~405	Q+N-depend	Lall et al. [27]
	75.27	20.4	T	135~145	Q+N-depend	
			C	135~170	T/C asymmetry	
Ni ₃ (Al,W)	75.7	21.4	C	175~315	N-depend	Saburi et al. [28]
	75	22	C	75~105	N-depend	
						Kuramoto, Pope [29]

力の関与や複雑な転位芯構造の変化は、仮にあったとしても、強度には影響しない程度である。これを TK モデル [8] を例に説明する。TK モデルでは、熱活性化過程で (010) 面交差すべりする際に (010) 面上のせん断応力 τ_{010} がなす仕事を考慮して、その確率 f を以下のように仮定した。

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0 - A^* \tau_{010} b}{kT}\right) \quad (2.4)$$

f_0 は振動数因子、 ΔH_0 は活性化エンタルピー、 A^* は熱活性化過程の活性化面積で、 b はバーガースベクトル長さ、 k は Boltzmann 常数、 T は温度である。 τ_{010} は Schmid 因子の比 N を用いて、

$$\tau_{010} = N\tau_{111} \quad (2.5)$$

となる。式 2.4 及び式 2.5 より、

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0 - A^* N\tau_{111} b}{kT}\right) \quad (2.6)$$

が得られる。式 2.6 をもとに、TK モデルでは、 f が N に依存し、それゆえ結晶方位異方性が生じると考えた。しかし、ここで、 $\Delta H_0 \gg A^* N\tau_{111} b$ の場合を考えると、式 2.4 は、

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right) \quad (2.7)$$

となる。式 2.7 では、 f は N に依存せず、それゆえ結晶方位異方性が生じない。また、当然、引張-圧縮異方性も生じない。これは、本研究で得られた結果と一致する。式 2.7 は、温度の増加とともに f が増加し、転位が不動化されやすくなることを意味し、これによって強度の逆温度依存性は定性的には説明できる。この議論は、PPV モデルに対しても同じように展開することができる。

本研究の結果と整合する逆温度依存性発現機構としては、式 2.7 で表される KW 機構を仮定するのが妥当といえる。ここでは、KW 不動化の駆動力として、規則格子部分転位間に存在する逆位相境界は (111) 面上にあるよりも (010) 面上にある方がエネルギーが低いことのみが仮定される。これは、上で述べたように Ni_3Al の $L1_2$ 規則構造に由来するものであり、これ以外の付加的な因子、例えば TK モデルで仮定された (010) 面上のせん断応力などは、考慮する必要がない。

Nb, Hf や Ta などの特定の第 3 元素を添加すると、式 2.4 の結晶方位依存項 $A^* \tau_{010} b$ が、 ΔH_0 程度にまで大きくなり、そのため降伏応力に異方性が現れるようになるのかもしれない。この理由は、第 3 元素の種類によって異なる可能性がある。既に述べたように、3 元系合金では元素の種類によって降伏応力の異方性に不整合が生じている。本研究で明らかになったように、降伏応力の異方性は、 Ni_3Al の本来の特徴ではなく、特定の第 3 元素を添加したことで現れる外因的な性質である。今後、この認識を基礎として、第 3 元素添加によって降伏応力の異方性もたらされる理由を検討する必要がある。

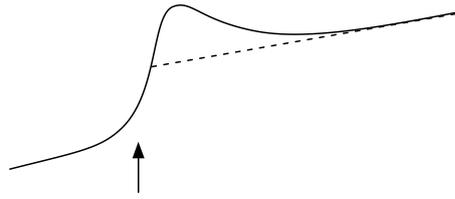


図 2.18: A schematic illustration of stress response by strain-rate change (up change) in $\text{Ni}_3(\text{Al,Hf})\text{B}$ reported by Ezz&Hirsch [17].

2.4.2 変形応力の歪み速度依存性

合金組成の影響

化学量論組成単結晶において、400 K 以下では、定常状態の変形応力は歪み速度に依存しないことが明らかとなった。この性質は結晶方位に依存しない (図 2.11)。また、Ni 過剰組成においても同様である (図 2.15)。 Ni_3Al では、Ni 過剰組成でも Al 過剰組成いずれにおいても、逆構造型欠陥が形成されると考えられている [25]。本研究の結果は、この逆構造型欠陥が変形応力の歪み速度非依存性に影響しないことを意味する。これは、化学量論組成からのずれが臨界分解せん断応力に影響を与えないという結果 (図 2.8) と整合する。2元系 Ni_3Al では、逆構造型欠陥と転位との相互作用は、無視できる程度に小さいと考えられる。

これまで、歪み速度変形に伴う変形応力の応答については、単結晶では Ezz&Hirsch による $\text{Ni}_3(\text{Al,Hf})\text{B}$ 単結晶の報告 [17] しかない。彼らが示した応力応答の模式図を、図 2.18 に引用する。 $\text{Ni}_3(\text{Al,Hf})\text{B}$ 単結晶では、up change による応力増加は、定常状態においても消えることなく残っている。このように、わずかだが確かに定常状態の変形応力は歪み速度に依存する。この応力応答は、本研究で見出した化学量論組成単結晶のものとは異なる。結果で述べたように、Hf、B 及び Ta は、臨界分解せん断応力を増加させる。また、第 2.4.1 項で述べたように、Hf、Ta は臨界分解せん断応力の異方性をもたらす。これらの事実は、Hf、B、Ta といった第 3 元素と転位との相互作用が強いことを示唆する。これが、 $\text{Ni}_3(\text{Al,Hf})\text{B}$ においてわずかな歪み速度依存性が生じる理由かもしれない。 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ta})$ においても、Bonneville ら [16] は応力緩和試験の結果をもとに歪み速度依存性を報告している。これも同様に、第 3 元素である Ta の影響が疑われる。上で述べたように、第 3 元素の影響がない 2 元系合金では定常状態の変形応力は歪み速度に依存しない。

塑性変形の律速過程

変形応力が歪み速度に依存しないという性質は、通常の bcc 金属や fcc 金属のものとは異なる。図 2.19 に、Takeuchi [33] が報告した bcc 金属である $\alpha\text{-Fe}$ 単結晶における歪み速度急変試験の結果を示す。歪み速度変化に伴って、変形応力が 2 つの定常値の間を遷移することが分かる。このように、 $\alpha\text{-Fe}$ 単結晶の変形応力は歪み速度に強く依存し、歪み速度急変試験の結果は一本の滑らかな曲線とならず、楕形になる。fcc 金属である Cu に

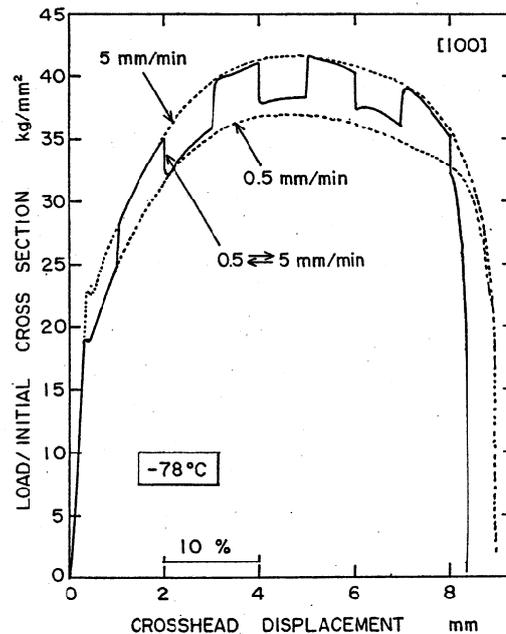


図 2.19: Tensile stress-strain curves by repeated strain-rate change tests in α -Fe single crystal at 215 K. Dashed lines mean the stress-strain curves at constant strain-rates. After Takeuchi [33].

においても、 α -Fe に比べるとわずかではあるが、同様な歪み速度依存性が観察される [34]。これらの歪み速度依存性は、変形が熱活性化過程に支配されることを意味する。ここでいう熱活性化過程とは転位がなんらかの運動障害を乗り越える過程であり、その運動障害とは、例えば bcc 金属ではパイエルスポテンシャル、fcc 金属では固溶元素や林転位といった点状障害である。熱活性化過程支配型の変形では、転位が障害を乗り越え、必要な移動度を維持するための応力によって変形応力は支配される。これは、可動転位の移動度に変形が律速されるタイプと分類できる。

これに対して、 Ni_3Al では、異なる歪み速度における定常状態の応力-歪み曲線が一本の直線にのる。歪み速度変化に対しては、一時的な応力変化があるだけである。この結果は、変形が転位の移動度律速ではなく、非熱活性型の増殖過程に律速されることを意味する。第 2.4.1 項で議論したように、 Ni_3Al においては KW 機構によって可動転位が不動化され、これが強度の逆温度依存性をもたらす。この KW 機構による不動化は、もっぱら (111) 面上と (010) 面上での逆位相境界エネルギーの差を駆動力とした熱活性化過程によって起こる。これを模式的に示したのは、図 2.20 である。KW 不動化状態は可動状態よりも自由エネルギーが低く、一度不動化したものが再び可動化する確率はきわめて小さい。つまり、KW 不動化によって生じた転位の運動障害は、熱活性化過程で乗り越えることができない障害といえる。このような場合に変形を維持するには、不動化によって減少し続ける転位密度を、増殖によって補わなければならない。この増殖に必要な応力が変形応力を支配していると考えれば、歪み速度に依存しないという本研究の結果は説明できる。これは、いわば増殖律速型の変形といえる。

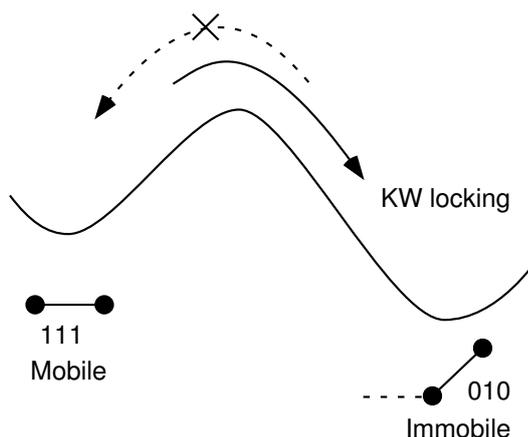


図 2.20: Energetics relation of locking and unlocking states in KW mechanism, where one of superpartials (solid circles) on(111)is cross-slipped to(010)because the APB energy between the superpartials are lowest on(010).

同じ考え方で、歪み速度急変に伴って一時的な応力変化も定性的に理解できる。歪み速度が上がると可動転位密度が足りなくなり、これを補うように余分に可動転位を増殖させる必要が生じる。これが、up change に伴う一時的な応力増加の原因と考えられる。この応力増加によって転位密度が十分に増えると、この余分な応力増加はもはや必要とされない。同様に、down change すると可動転位密度が過剰となり、一時的に応力は減少する。このように、歪み速度に伴う一時的な応力変化は、可動転位密度の増減に対応していると考えられる。

2.4.3 単結晶の塑性変形モデル

既存モデルの検討

既存の変形モデルは、いずれも KW 機構を基礎としながら、何を塑性変形の律速過程として仮定するかで、二つに分類される。一つは、KW 機構で不動化された転位の一部分が再可動化 (unlocking) される過程を律速過程と考える unlocking タイプのモデルで、もう一つは、2つの KW 不動化部にはさまれた superkink が張り出す過程を律速過程とする superkink 張り出しモデルである。なお、TK-PPV モデルは塑性変形の律速過程を明示的に記述していないため、ここでは検討の対象としない。

unlocking タイプのモデルは、わずかな歪み速度依存性を根拠とし、これを明示的に取り入れるために TK-PPV モデルを修正したものである。いくつかのモデルが提案されているが [18, 19, 35–37]、いずれも KW 機構で不動化した転位の一部分が再可動化することを前提としている。しかし、第 2.4.2 節で議論したように、これまで報告されてきたわずかな歪み速度依存性は第 3 元素の影響が疑われるもので、 Ni_3Al の変形応力は本質的に歪み速度に依存しないことが本研究によって明らかとなった。従って、unlocking タイプのモデルは、 Ni_3Al の変形応力を記述するためのモデルとしてはふさわしくない。

もう一方の superkink 張り出しモデルは Sun [38] によって提案されたもので、TEM による転位の観察 [39] を根拠としている。 Ni_3Al の変形組織には、KW 機構で不動化し

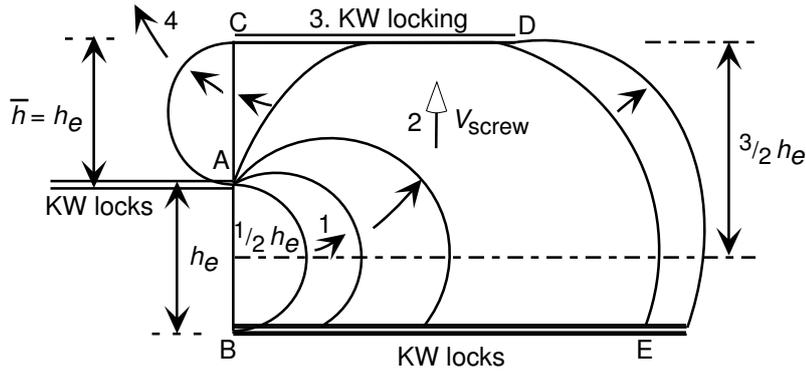


図 2.21: A schematic illustration of superkink expanding and being produced by KW mechanism.

たとえられる直線状の転位が多く観察される (図 2.16). Sun&Hazzledine は, このような KW 不動化領域の間に, これをつなぐように存在する superkink を発見した [39]. 図 2.21 に superkink の模式図を示す. Sun は, この superkink が張り出す過程が変形応力を律速すると考えた [38]. superkink の張り出し過程は Frank-Read タイプの増殖過程と類似しており, このモデルによって本研究の結果が説明できる可能性がある. ただし, Sun は増殖-不動化の動的な過程を取り扱っておらず, 塑性変形の律速過程について十分な検討がなされていない. また, 円弧状に張り出す転位の KW 不動化過程についても検討がなされていない. そこで, 以下では, superkink 張り出しモデルをもとに, 増殖-不動化の動的な釣り合い及び円弧状転位の KW 不動化機構を考慮して, 新しい塑性変形モデルを提案する.

Superkink 張り出し- KW 不動化律速モデル

本モデルでは, 図 2.21 に示すように superkink が張り出し, その一部が再び KW 不動化する過程が変形応力を律速すると考える. Frank-Read タイプの増殖過程との類似性から, 応力 τ のもとで張り出すことのできる臨界 superkink 高さ h_e は, 以下のようにかける.

$$h_e = \frac{2E}{\tau b} \quad (2.8)$$

ここで b はバーガースベクトル長さである. E は単位長さあたりの転位の線エネルギー (張力) で, 剛性率を μ とすると近似的に $E = 1/2\mu b^2$ で与えられる (参考文献 [40], pp.167-169). よって, 式 2.8 は,

$$h_e = \frac{\mu b}{\tau} \quad (2.9)$$

となる.

h_e よりも大きい superkink (図 2.21 の AB) は, 矢印で示したように, 張り出すことができる. この張り出しの間に, 図 2.21 の '3' で示す部分で新たな KW 不動化が起り, AC と DE という 2 つの新しい superkink が生成される. この新しい superkink がさらに張り出すことで, 変形は維持される. DE はもとの superkink AB より大きいので継続

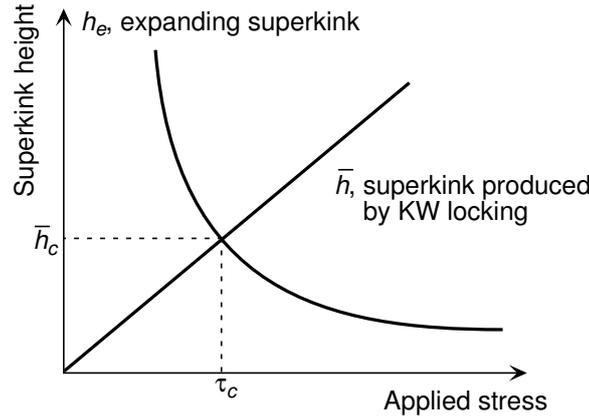


図 2.22: Critical superkink height for expansion, h_e , and average superkink height produced by KW mechanism, \bar{h} , as a function of applied stress. This plot gives a critical stress τ_c and a critical superkink height h_c for steady-state deformation.

的に張り出しは進行する。律速過程は、短い方の AC である。

superkink AC の平均高さは、superkink のらせん成分が張り出しはじめてから次に KW 不動化されるまでに移動した垂直距離で与えられる。KW 不動化の平均間隔は、単位時間あたりの KW 不動化頻度 f (式 2.7) の逆数となる。そこで、増殖と不動化過程によって新たに生成される superkink AC の平均長さ \bar{h} は、以下のようにかける。

$$\bar{h} = \frac{v_{\text{screw}}}{f} \quad (2.10)$$

v_{screw} は張り出し運動している superkink らせん成分の移動度であり、ここでは簡単のため、 τ に比例して、

$$v_{\text{screw}} = \frac{\tau b}{B} \quad (2.11)$$

とかけると仮定する。 B は速度定数である。式 2.10 及び式 2.11 より、

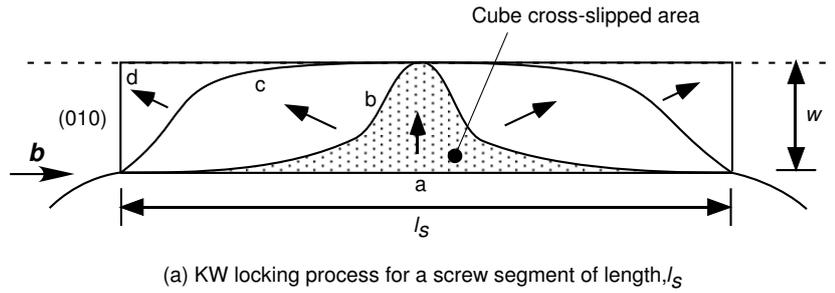
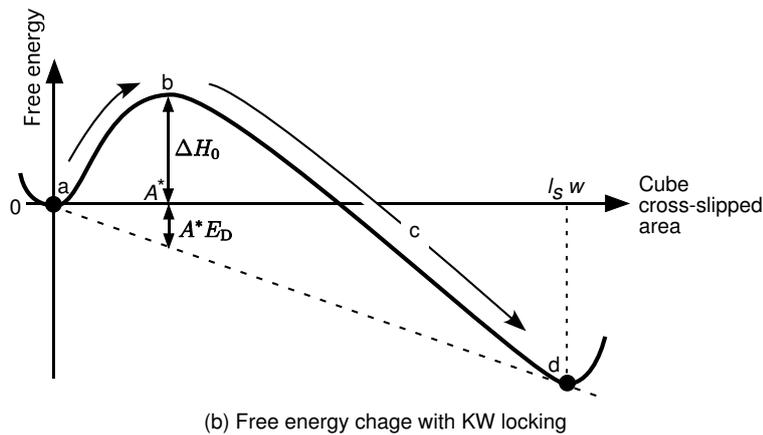
$$\bar{h} = \frac{b}{fB} \tau \quad (2.12)$$

が得られる。

式 2.9 及び式 2.12 から、張り出し臨界 superkink 長さ h_e と KW 機構によって生み出される superkink の平均長さ \bar{h} を応力の関数として定性的にプロットしたものが図 2.22 である。塑性変形し続けるためには、 \bar{h} は h_e よりも大きくなければならない。すなわち、変形の定常状態を維持するために必要な臨界応力 τ_c 及び superkink の臨界平均長さ \bar{h}_c は、図 2.22 の 2 つの曲線の交点で与えられる。すなわち、臨界応力 τ_c は、式 2.9 及び式 2.12 において、 $h_e = \bar{h}$ とすることで求められ、

$$\tau_c = \sqrt{\mu B f} \quad (2.13)$$

となる。この臨界応力 τ_c が Ni₃Al の変形応力を支配すると本モデルでは仮定する。式 2.9 で示される superkink 張り出し (すなわち転位の増殖) は非熱活性化型の過程と考えられるので、臨界応力 τ_c 及びそれに支配される変形応力は歪み速度に依存しないことになる。

(a) KW locking process for a screw segment of length, l_s 

(b) Free energy change with KW locking

図 2.23: KW locking process in which a leading superpartial with the length of l bowouts and then cross-slips.

KW 不動化過程における活性化エンタルピーおよび振動数因子

本モデルにおける KW 不動化確率 f は式 2.7 によって表される。このうち、活性化エンタルピー ΔH_0 と振動数因子 f_0 は、以下のように熱活性化過程に寄与するらせん転位長さ l_s に依存する。

■ **活性化エンタルピー** KW 不動化はらせん転位が (010) 面交差すべりによって生じる。これが熱活性化過程でおこる場合の活性化エンタルピー ΔH_0 は

$$\Delta H_0 = H - A^* E_D \quad (2.14)$$

とかける。 E_D は単位面積あたりの (010) 面交差すべりの駆動力で、降伏応力の逆温度依存性を引き起こす現象を理解する上で重要なパラメータとなる。 A^* は活性化体積で、これは (010) 面交差すべりの素過程で決まる。本提案モデルでは転位は円弧状に張り出しながら運動すると仮定する。そこで、図 2.23 に示したように、円弧状に張り出した転位のうち長さ l のらせん転位が、距離 w だけ (010) 面交差すべりする場合を考える。この場合の A^* は、 l_s が十分に大きい場合には、一般的に l_s 及び w に比例すると考えられ、

$$A^* = \alpha l_s w \quad (2.15)$$

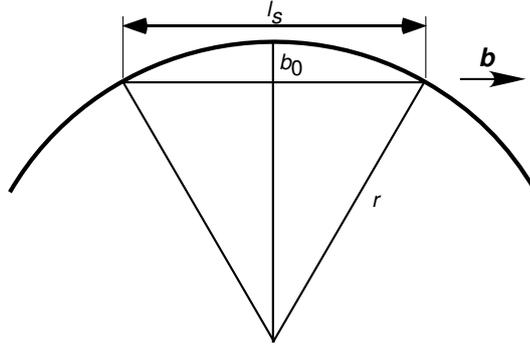


図 2.24: Schematic illustration of the screw segment of a dislocation arc.

とかける。\$\alpha\$ は交差すべりする際の転位線形状に依存する無次元の比例定数である。\$w\$ は、(010) 面すべりが困難であることを考慮すると、バーガースベクトル長さ \$b\$ 程度の定数と仮定できる。よって、\$A^*\$ は、もっぱら \$l_s\$ の関数となり、例えば \$l_s\$ の減少とともに小さくなる。ただし、活性化面積が \$b^2\$ より小さくなることは考えにくいので、\$l_s < b^2/\alpha w\$ では、\$A^* = b^2\$ で一定となるだろう。以上から、本提案モデルにおける活性化エンタルピー \$\Delta H_0\$ は、

$$\Delta H_0 = \begin{cases} H - \alpha l_s b E_D & (l_s \geq b/\alpha) \\ H - b^2 E_D & (l_s < b/\alpha) \end{cases} \quad (2.16)$$

となる (ただし、\$w = b\$ とした)。

■**振動数因子** 振動数因子 \$f_0\$ も、活性化エンタルピー \$\Delta H_0\$ と同様に、熱活性化過程に寄与するらせん転位長さ \$l_s\$ に依存する。ここでは、簡単のため、

$$f_0 = \frac{b}{l_s} f_D \quad (2.17)$$

とする [41]。\$f_D\$ はデバイ振動数で、\$\text{Ni}_3\text{Al}\$ では \$1.0 \times 10^{13} \text{s}^{-1}\$ である。

■**らせん転位長さ** 以上で述べてきたようにらせん転位長さ \$l_s\$ は重要な変数である。\$l_s\$ は円弧状転位の曲率半径に依存し、例えば、曲率半径 \$r\$ の場合には \$l_s = 2b_0 \sqrt{2r/b_0 - 1}\$ となる (図 2.24)。\$b_0\$ はらせん転位とみなせる転位の幅、すなわち転位芯の大きさに相当し、ここでは \$b_0 = b/3\$ と仮定する。臨界高さ \$h_c\$ の superkink が張り出す場合、半径 \$r\$ は、図 2.21 において、円弧 AB の半径 \$\frac{1}{2}h_c\$ から円弧 ADE の半径 \$\frac{3}{2}h_c\$ まで変化し、その平均値は平均値 \$h_c\$ となる。以上から、臨界高さ \$h_c\$ の superkink が張り出す場合の平均らせん転位長さ \$l_s\$ は、

$$l_s = \frac{2b}{3} \sqrt{\frac{6h_c}{b} - 1} \quad (2.18)$$

となる。式 2.9 の関係を用いて臨界応力 \$\tau_c\$ の関数に書き直すと、

$$l_s = \frac{2b}{3} \sqrt{\frac{6\mu}{\tau_c} - 1} \quad (2.19)$$

となる。式 2.19 から、\$l_s\$ を実験で求めた応力の値から見積もることができる。

臨界応力の温度依存性

式 2.13 に式 2.7 および式 2.17 を代入すると、臨界応力 τ_c は、

$$\tau_c = \sqrt{\mu B f_D \frac{b}{l_s}} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{2kT}\right) \quad (2.20)$$

とかける。これは τ_c が温度とともに増加することを意味しており、本モデルによって逆温度依存性を説明できることを示唆する。

2.4.4 実験値を用いたモデルの定量評価

本研究で明らかとなったように、化学量論組成においては Schmid 則が成立し、臨界分解せん断応力の結晶方位依存性や圧縮-引張異方性は無視しうるほど小さい。そこで、ここでは筆者らが [001] 方位を持つ単結晶を圧縮試験して求めた分解せん断応力の温度依存性 (図 2.1) [12, 13] をもとに上記モデルの定量的な検討を行う。実験で求めた臨界分解せん断応力から温度に依存しない内部応力を差し引いたものが転位の運動に寄与する有効応力 τ_e である [40]。ここでは、この τ_e が、式 2.20 で与えられる臨界応力 τ_c であると仮定する。内部応力の値としては、同じ 2 元系化学量論組成単結晶を 77 K で圧縮試験をして得た CRSS 値 28 MPa を用い、これを差し引くことで、各温度における有効応力 τ_e を求めた。

有効応力の温度依存性

式 2.20 において \exp 項の係数には、温度依存項である l_s が含まれている。そこで、解析のために、式 2.20 を以下のように、書き直す。

$$\tau_e \sqrt{l_s/b} = \sqrt{\mu B f_D} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{2kT}\right) \quad (2.21)$$

ただし、 $\tau_c = \tau_e$ とした。左辺の $\tau_e \sqrt{l_s/b}$ は、実験値から求めた τ_e および l_s (式 2.19) から、求めることができる。図 2.25 に、 $\tau_e \sqrt{l_s/b}$ のアレニウスプロットを示す。高温域では直線によく近似され、高温域の活性化エンタルピーはほぼ一定であることが分かった。これは式 2.16 において、 $l_s < b/\alpha$ の場合、すなわち活性化面積 A^* が一定の場合に該当すると理解できる。これに対して低温域では直線からはずれ、活性化エンタルピーは温度によって変化していることが分かった。

高温域の近似直線の傾きから高温域における活性化エンタルピーは $\Delta H_0 = 0.28$ eV と求められる。また、この近似曲線の横軸 $1/kT = 0$ における切片より、式 2.21 における \exp 項の係数 $\sqrt{\mu B f_D}$ を見積もることができる。表 2.3 にまとめたように、 $\mu = 77$ GPa [42]、 $f_D = 1.0 \times 10^{-13}$ s⁻¹ から、転位運動の速度定数 B として 8.1×10^{-5} Pa·s を得た。金属や半導体などの個体中の速度定数は 10^{-5} Pa·s のオーダーであることが知られており [43]、本解析で得られた B の値は妥当といえる。

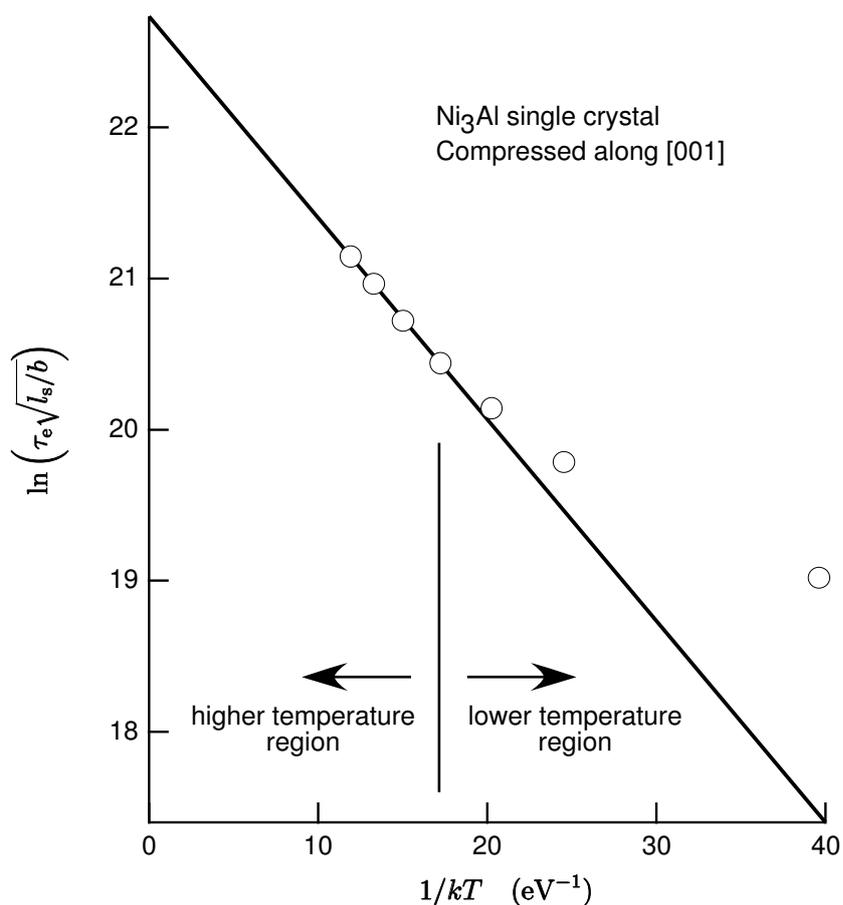


図 2.25: $\ln(\tau_e \sqrt{l_s/b})$ versus inverse temperature: τ_c was determined using the values of experimental critical resolved shear stress for binary, stoichiometric Ni_3Al single crystal compressed along [001] [12, 13].

表 2.3: Fitting parameters used in Figs. 2.25 and 2.26.

Parameter	Symbol	Value	Ref
Shear modulus	μ	77 GPa	[42]
Drag	B	$8.1 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	
Debye frequency factor	f_D	$1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	
Driving Force for KW locking	E_D	$126 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	
Energy barrier for KW locking	H	0.33 eV	
Activation area's factor for KW locking	α	0.025	

活性化エンタルピーのらせん転位長さ依存性

前段のアレニウスプロットにおいて、低温域では直線からはずれ、活性化エンタルピー ΔH_0 が温度によって変化することが分かった。これは低温域が、式 2.16 における $l_s \geq b/\alpha$ の場合に該当し、 ΔH_0 がらせん転位長さ l_s に依存するためと予想される。そこで、 ΔH_0 を l_s に対してプロットしたものが図 2.26 である。ここで、 ΔH_0 は先述の高温域から求めたパラメータ（表 2.3）を用いて計算し、 l_s は実験値から求めた有効応力より式 2.19 を用いて求めた。低温域 ($l_s > 40b$) では直線によく近似でき、 ΔH_0 は l_s に対して直線的に減少することが分かった。高温域 ($l_s < 40b$) においては、前段の解析の通り ΔH_0 は一定値をとることが確認できた。これらの違いは、式 2.16 に従って、次のように理解できる。温度の増加とともに降伏応力が増大すると、式 2.19 で表されるように l_s は減少する。比較的 l_s の大きい低温域では、 $l_s \geq b/\alpha$ が成り立ち、活性化面積は $A^* = \alpha w l_s$ のように l_s に比例する。このため、式 2.16 に示すように、 ΔH_0 は l_s の関数となる。これに対して、高温になると l_s は減少し、やがて $l_s < b/\alpha$ となる。この場合は、活性化面積は下限値 b^2 で一定、すなわち $A^* = b^2$ となり l_s に依存しない。そのため、式 2.16 に示すように、高温域では ΔH_0 は l_s に対して変化せず、一定値をとると考えられる。以上の解釈に従えば、式 2.16 の場合分けを与える臨界値 b/α は、上記解析において低温域と高温域を分ける境界値 $l_s = 40b$ に他ならないことになる。以上より、 $\alpha = 0.025$ を得た。

前段で述べたように、低温域では ΔH_0 は l_s に対して直線によく近似できることが明らかとなった。この直線の傾き及び縦軸との切片から、式 2.16 より、KW 不動化の駆動力 E_D 及び (010) 面すべりのエネルギー障壁 H を求めることができ、それぞれ $E_D = 126 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 及び $H = 0.33 \text{ eV}$ という値を得た（表 2.3）。ここでは、 Ni_3Al の特異な性質の主因と考えられる KW 不動化の駆動力 E_D について妥当性を検討する。化学量論組成 Ni_3Al においては、 E_D は逆位相境界 (APB) エネルギーの差のみに起因すると仮定でき（第 2.4.1 項）、非等方弾性体として取り扱った場合には以下で与えられる [44,45]。

$$E_D = \frac{\gamma_{111}}{\sqrt{3}} \left(1 + \sqrt{2} f_{111} \right) - \gamma_{010} \quad (2.22)$$

γ_{111} 及び γ_{010} はそれぞれ (111) 面及び (010) 面上における単位面積辺りの逆位相境界エネルギーである。また、 f_{111} は非等方弾性体の場合に考慮しなければならない応力因子で、化学量論組成 Ni_3Al の場合は $f_{111} = 0.62$ となる [44,45]。逆位相境界エネルギーは、電子顕微鏡観察で部分転位間隔の測定値から計算した値の他、第一原理計算や原子間ポテンシャルを用いた近似計算による値が報告されている。表 2.4 に、これまでに報告されている逆位相境界エネルギー及びそれを用いて式 2.22 から求めた KW 不動化の駆動力 E_D をまとめた。逆位相境界エネルギーはサンプルの合金組成や組織（単結晶／多結晶）及び測定（計算）手法によってばらつく。本研究のサンプルに比較的近いと考えられる Ni-24.2Al 及び Ni-25.9Al 単結晶における実験値を用いると $E_D = 88 \sim 101 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、これは第一原理計算や原子間ポテンシャルを用いた近似計算による値を用いた場合でもほぼ同様である。本モデルをもとにした解析で得られた $E_D = 126 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ という値は、これら別の方法で求めた値と大ききの程度が同じであり、誤差の大きさを考えると特に電子顕微鏡観察から得られた値と良い一致を示すといえる。

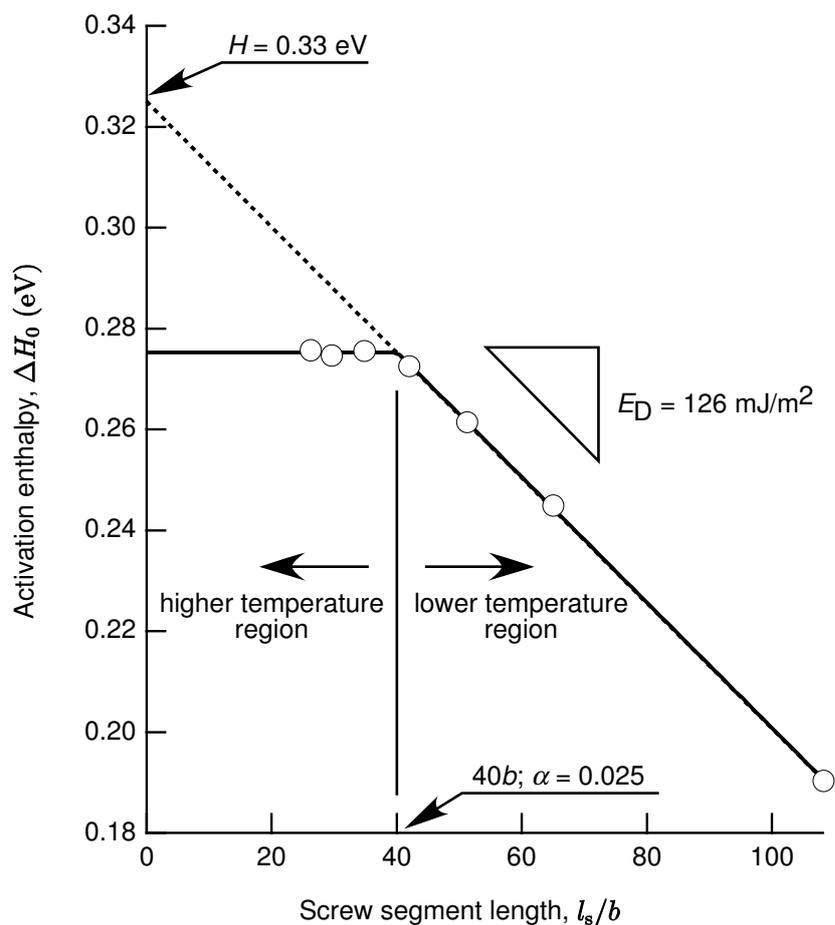


図 2.26: Estimated enthalpy for KW locking versus screw segments length of mobile dislocation.

表 2.4: Antiphase boundary energy on (111), γ_{111} , that on (010), γ_{010} , and KW-locking driving force due to the difference between γ_{111} and γ_{010} , E_D , which is calculated with eq. 2.22.

Alloys	γ_{111} (mJ · m ⁻²)	γ_{010} (mJ · m ⁻²)	E_D (mJ · m ⁻²)	Method	Ref
Ni-24.2Al, S ^a	194±22	122±12	88±36	TEM	[26]
Ni-25.9Al, S ^a	250±29	170±25	101±56	TEM	[26]
Ni-25Al, P ^b	180±30	140±14	55±32	TEM	[46, 47]
Ni-25Al	188	115	89	FP ^c	[48]
Ni-25Al	175	140	50	FP ^c	[49]
Ni-25Al	142	83	71	EAM ^d	[50]

^a Single crystals; ^b Polycrystals; ^c First principle calculation; ^d Embedded atom method.

結晶方位異方性の評価

降伏応力の結晶方位異方性を議論した第 2.4.1 項では、(010) 面交差すべり面上のせん断応力 τ_{010} や転位芯構造の影響が無視しうるほど小さいと仮定すれば、Schmid 則が成立するという本研究の結果を説明できると考察した。これを前提の一つとして、前段では本研究提案モデルによる解析を行い、 Ni_3Al の塑性変形に関する各種のパラメータを導いた (表 2.3)。具体的には、KW 不動化確率 f における活性化エンタルピーに関して、 $\Delta H_0 \gg A^*N\tau_{111}b$ (A^* は活性化面積) と仮定した。これは f が N に依存しないとみなせることを意味する。ここでは、この仮定が、前段までの解析で得たパラメータの値に対して成り立っていることを検証し、本提案モデルが自己矛盾しないことを確認する。なお、結晶方位異方性を表す N は結果で述べたように (111) 面すべりと (010) 面すべりの Schmid 因子の比である (式 2.1)。例えば、これまでの解析で用いた圧縮方位が [001] に近いサンプル #1 では、 $N = 0.2$ であった。筆者らはこの他の方位をもつサンプル (#2 及び #3) についても圧縮試験を行っている [12, 13] (これらのサンプルにおける N 値を表 2.5 にまとめた)。以下では、これらの方位について検討を行った。パラメータには先の定量解析で求めたものを用い (表 2.3)、TK モデルと同様の式 2.6 によって結晶方位異方性因子 N の影響を評価した。

表 2.5: N values of Ni_3Al single crystals used for compression tests in Figs. 2.1 and 2.27

Sample #	N
1	0.2
2	0.6
3	0.8

まず、様々な N 値に対して、各温度における ΔH_0 及び $A^*N\tau_{111}b$ を計算した。この際、活性化面積 A^* は、式 2.15 で与えられる本モデルの定式化を用い、 τ_{111} には実験で求めた有効応力 τ_e を用いた。表 2.6 にまとめたように、いずれの N 値においても、 $A^*N\tau_{111}b$ の値は ΔH_0 に比べてきわめて小さい値であることが確認できた。例えば、最も τ_{010} の影響が大きく現れる $N = 0.8$ の場合でも、 $\Delta H_0 = 0.19 \sim 0.28 \text{ eV}$ に対して $\tau_{010} = 0.0038 \sim 0.013 \text{ eV}$ であり、比を計算すると $0.02 \sim 0.05$ でしかない。

次に、各方位における分解せん断応力を以下のように計算した。まず表 2.6 の値を用いて式 2.6 に従って f を計算する。そして、このようにして求めた f 値および表 2.3 のパラメータを用いて式 2.13 から τ_e を計算し、これに内部応力値 (28MPa) を足して分解せん断応力とした。図 2.27 は、分解せん断応力に及ぼす結晶方位の影響を、実験値 (丸, 三角, 四角記号) と計算値 (直線, 点線, 一点鎖線) で比較したものである。実験で求めた各方位の分解せん断応力は実験誤差の範囲で同じとみなせ、既に述べたように Schmid 則が成立している。図 2.27 の直線に示すように、[001] 方位における計算値は、 τ_{010} の影響すなわち結晶方位異方性を考慮に入れているにもかかわらず、実験値 (丸記号) をよく再現する。これは、前段で確認したように、 ΔH_0 に比べて $A^*\tau_{010}b$ の値がきわめて小さ

表 2.6: Calculated values of activation enthalpy, ΔH_0 and $A^*N\tau_{111}b$ for each N value.

Temperature (K)	ΔH_0 (eV)	$A^*N\tau_{111}b$ (eV)		
		$N = 0.2$	$N = 0.6$	$N = 0.8$
293	0.19	0.00094	0.0028	0.0038
473	0.24	0.0016	0.0047	0.0063
573	0.26	0.0020	0.0060	0.0080
673	0.27	0.0024	0.0073	0.0097
773	0.28	0.0034	0.010	0.013

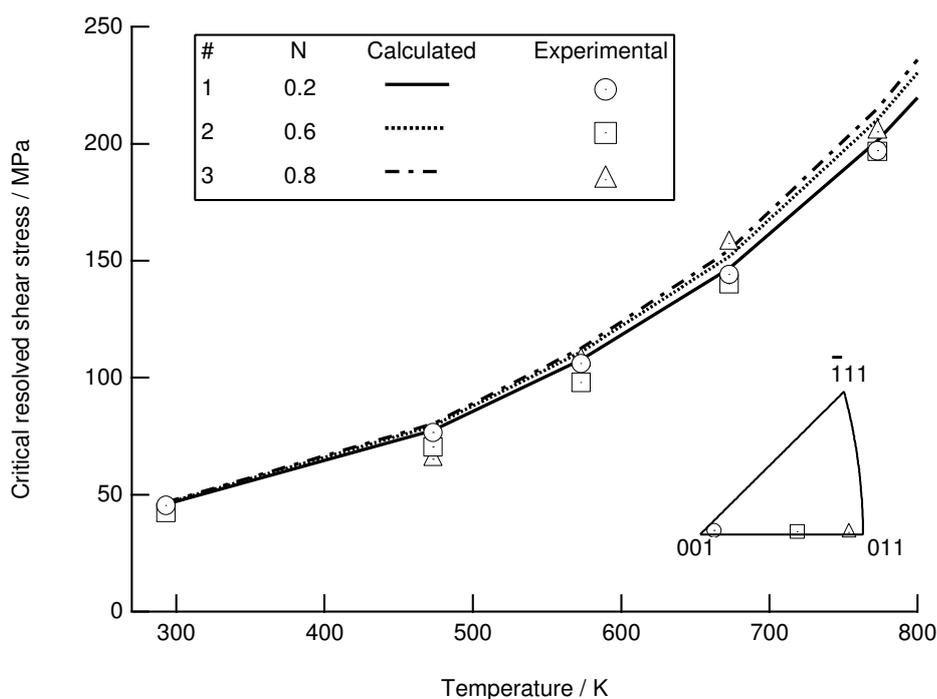


図 2.27: Calculated and experimental CRSS versus temperature.

いためである (表 2.6). N の値が大きくなっても分解せん断応力の計算値にはほとんど変化は見られず, 実験値と良い一致を示す. 700 K 以上の高温では $N = 0.6$ (点線) 及び $N = 0.8$ (一点鎖線) における計算値はわずかに $N = 0.2$ の計算値より高いが, その程度は本研究における実験誤差の範囲であるといえる. このように, 本提案モデルをもとに化学量論組成単結晶の実験から求めた塑性変形機構に関するパラメータは, Schmid 則が成り立つという実験結果と矛盾しない値であることが定量的に確認された.

定量評価のまとめ

以上で検討してきたように, 本研究で提案するモデルは, 適当なパラメータ値を用いることで, 降伏応力の逆温度依存性, 歪み速度非依存性, Schmid 則の成立という, 化学量論組成 Ni_3Al 単結晶の塑性変形に関する重要な性質を定量的に説明できることが分かつ

た。解析で得られたパラメータのうち、Ni₃Al の塑性変形を特徴づける本質的なパラメータと考えられる KW 不動化の駆動力 E_D については、従来の TEM 観察や計算の結果から求めた値と良い一致を示した。以上より、本提案モデルは 2 元系化学量論組成 Ni₃Al 単結晶の塑性変形を記述できるモデルであると結論できる。

2.4.5 歪み速度急変に伴う遷移過程

ここでは、モデルをもとに、歪み速度急変に伴う一時的な応力応答、すなわち定常状態にいたる遷移過程について検討する。歪み速度を減少させる down change によって転位移動度は減少し、これに伴って応力も減少する。こうして応力が τ_c より小さくなると、生成される superkink 平均長さは \bar{h}_c より小さくなり、引き続いて張り出すことができない状況となる。これは、可動 superkink すなわち転位が枯渇していくことを意味する。このように応力が τ_c を下回った状態では、変形を継続することができない。このため、応力は自発的に増加し、定常変形を実現できる τ_c へと戻っていく。up change の場合は、すぐに可動転位密度を増やすことができないので、転位の移動度を加速させるために応力が増加する。この応力増加によって、 \bar{h}_c より長い superkink が生成され (式 2.12)、加えて \bar{h}_c より小さい superkink が張り出せるようにもなる (式 2.9)。これによって可動転位密度は著しく増加する。可動転位が十分に増加すると、この余分な応力はもはや必要なくなり、 τ_c へと戻っていく。以上のように、歪み速度急変に伴う一時的な応力応答は、可動転位密度が変化する遷移過程として理解できる。

図 2.28 は、増殖律速型の変形における歪み速度急変に対する応力応答を模式的に示したものである。比較のために転位移動度律速型の変形についても示した。Orowan の関係として知られるように、歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は転位の移動度 v と可動転位密度 ρ_m の積に比例する。ゆえに、歪み速度の変化は v もしくは ρ_m の変化によって補われる。図 2.28 (a) に示したように、Ni₃Al のような増殖律速型の変形では歪み速度変化を補うのは ρ_m である。ただし、 ρ_m の増減は速やかには起こらないため、歪み速度変化に伴って v が変化する遷移過程が現れ、応力は一時的に変化する (図 2.28 (a) の灰色部)。これに対して、移動度律速型の変形では、歪み速度変化を補うのは専ら v である (図 2.28)。このため、定常状態の変形応力は歪み速度に大きく依存することとなる。本研究で明らかとなったように、化学量論組成 Ni₃Al は典型的な増殖律速型である。また、移動度律速型の代表例は、 α -Fe である (図 2.19)。そして、この両者の中間に位置するものとして、Ezz&Hirsch [17] が Ni₃(Al,Hf)B 単結晶において報告した応力応答 (図 2.18) を理解することができる。すなわち、化学量論組成 Ni₃Al と同様な増殖律速型の τ_c に加え、転位移動度に律速される応力成分が、変形応力を支配するようになっていると考えられる。これは、Hf や B が可動転位に対して点状障害として働いていることを意味する。

2.4.6 加工硬化領域の変形

図 2.3 に示すように、400 K 以下では、加工硬化領域においても定常的な変形応力は歪み速度に依存しない性質が維持される。これは、本提案モデルが加工硬化領域の変形応力

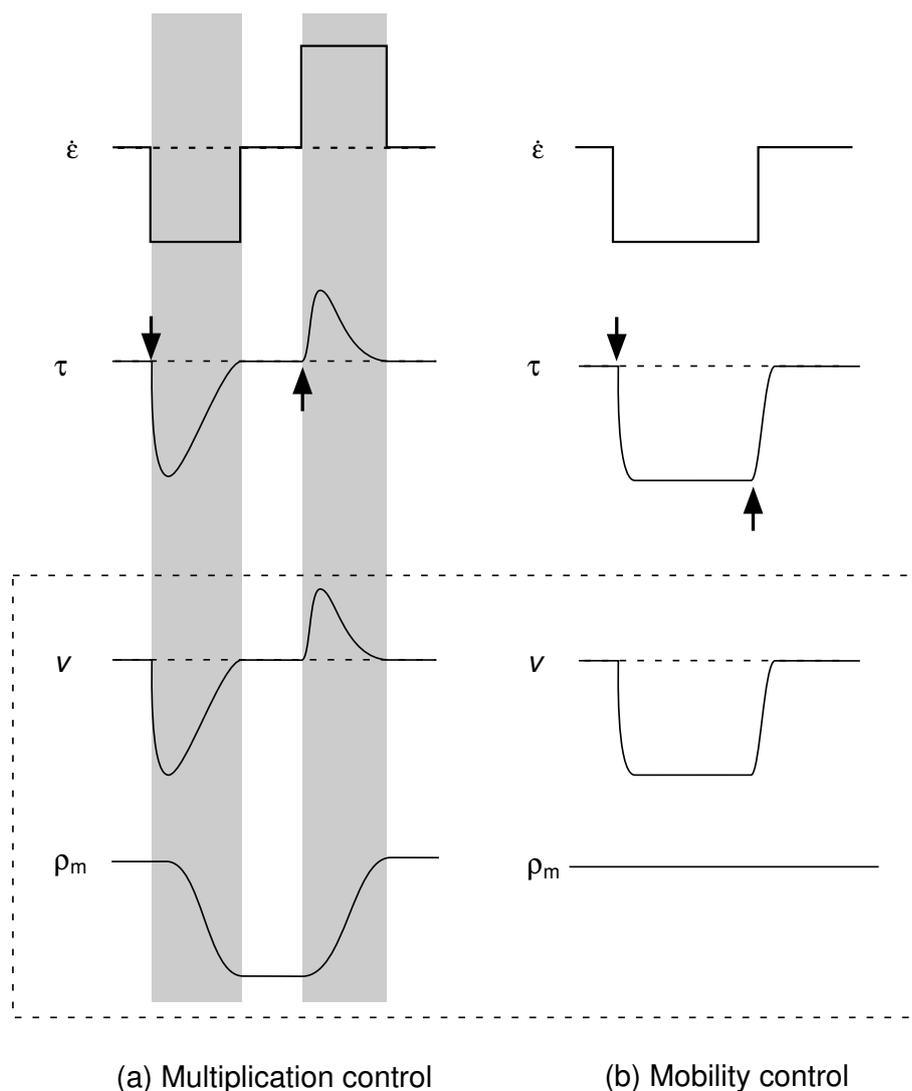


図 2.28: A schematic illustration of the response of stress, τ , by the change in strain-rate, $\dot{\epsilon}$, for two different deformation types: (a) multiplication control type and (b) mobility control type. In the dashed-line box the evolution of dislocation velocity, v , and mobile dislocation density, ρ_m , is presented. The hatching regions in (a) mean the transition caused by the strain-rate change.

についても定性的に成り立つことを意味する。従って、本章で行ってきた議論は、第4章及び第5章において冷間圧延過程を検討する上での基盤となりうる。

460 K 以上でも、歪み速度急変に伴う一時的な応力応答が見られた。しかし、定常状態の加工硬化率は歪み速度に依存する。これは、400 K 以上においても KW 不動化-増殖律速型の変形が維持されているものの、加工硬化機構になんらかの変化が生じていることを意味する。しかし、詳細は未だ明らかではない。

2.5 結言

2 元系化学量論組成及び Ni 過剰組成 Ni_3Al 単結晶について様々な結晶方位で引張試験を行って降伏応力を求め、別報 [12, 13] の圧縮試験結果と合わせて、降伏応力の異方性を調べた。また、加工硬化領域において歪み速度急変試験を行い、変形応力の歪み速度依存性を調べた。以上により、次の結果を得られた。

1. 降伏応力においては結晶方位異方性及び引張-圧縮異方性が明瞭に観察されず、Schmid 則に従う。これは、3 元系合金でこれまで報告されてきた結果と大きく異なる。この結果は、2 元系化学量論組成単結晶における逆温度依存性の発現機構が (010) 面交差すべり面のせん断応力や転位の複雑な芯構造が寄与しない単純な KW 機構による転位の不動化で説明できることを意味する。
2. 400 K 以下では、歪み速度急変に対して変形応力は一時的に変化するが、定常状態では歪み速度に依存しない。これは、結晶方位や化学量論組成のずれには影響しない。460 K 以上でも、同様な歪み速度急変に対する一時的な応力応答が見られるが、定常状態の加工硬化率は歪み速度に対して正の依存性を示す。これは、3 元系合金でこれまで報告されてきた結果とは異なる。この結果は、2 元系化学量論組成単結晶の塑性変形が、転位の移動度ではなく増殖過程に律速されていることを意味する。
3. 上の 2 つの結果を総合すると、2 元系化学量論組成単結晶の塑性変形における定常状態とは、KW 機構による不動化とこれを補う増殖が釣り合う状態として理解できることが分かった。増殖機構としては KW 不動化転位間に存在する superkink 張り出しが考えられる。そこで、superkink 張り出しと KW 機構による不動化が均衡する塑性変形モデルを提案した。このモデルでは、定常的に superkink の張り出しが起こるために必要な臨界応力は歪み速度に依存しない。定量的な解析の結果、モデルは化学量論組成単結晶において筆者らが測定した分解せん断応力の温度依存性を矛盾なく説明できることが明らかとなり、KW 不動化の駆動力として $126 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ という値を得た。さらに、結晶方位異方性に関する評価を行い、モデルの解析から得られたパラメータは Schmid 則が成り立つという本研究の結果と矛盾しないものであることを確認した。以上より、本提案モデルは、2 元系化学量論組成 Ni_3Al 単結晶の塑性変形を定量的に記述できるモデルであると結論した。

第2章の参考文献

- [1] N. S. Stoloff. *Int. Mater. Rev.*, **29**, pp. 123–135, 1984.
- [2] D. P. Pope and S. S. Ezz. *Int. Mater. Rev.*, **29**, pp. 136–167, 1984.
- [3] T. Suzuki, Y. Mishima, and S. Miura. *ISIJ Int.*, **29**, pp. 1–23, 1989.
- [4] N. S. Stoloff. *Int. Mater. Rev.*, **34**, pp. 153–183, 1989.
- [5] P. Veyssi re and G. Saada. In F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery, editors, *Dislocations in Solids*, **10**, chapter 53, pp. 254–441. Noth-Holland, Amsterdam, 1996.
- [6] P. Veyssi re. *Intermetallics*, **6**, pp. 587–592, 1998.
- [7] B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf. *Trans. AIME*, **224**, pp. 382–386, 1962.
- [8] S. Takeuchi and E. Kuramoto. *Acta metall.*, **21**, pp. 415–425, 1973.
- [9] S. S. Ezz, D. P. Pope, and V. Paidar. *Acta metall.*, **30**, pp. 921–926, 1982.
- [10] Y. Umakoshi, D. P. Pope, and V. Vitek. *Acta metall.*, **32**, pp. 449–456, 1984.
- [11] V. Paidar, D. P. Pope, and V. Vitek. *Acta metall.*, **32**, pp. 435–448, 1984.
- [12] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. *Scripta Mater.*, **37**, pp. 1777–1782, 1997.
- [13] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. *Acta mater.*, **46**, pp. 2695–2703, 1998.
- [14] P. H. Thornton, R. G. Davies, and T. L. Johnston. *Metall. Trans.*, **1**, pp. 207–218, 1970.
- [15] S. M. Copley and B. H. Kear. *Trans. AIME*, **239**, pp. 977–984, 1967.
- [16] J. Bonneville and J. L. Martin. In *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, **213** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 629–634, 1991.
- [17] S. S. Ezz and P. B. Hirsch. *Phil. Mag. A*, **69**, pp. 105–127, 1994.
- [18] V. Vitek and Y. Sodani. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, p. 939, 1991.
- [19] M. Khantha, J. Cserti, and V. Vitek. *Scripta Metall. Mater.*, **27**, pp. 481–486, 1992.
- [20] K. Aoki and O. Izumi. *Trans. JIM*, **19**, pp. 203–210, 1978.
- [21] F. E. Heredia and D. P. Pope. *Acta metall. mater.*, **39**, pp. 2027–2036, 1991.
- [22] S. Miura, S. Ochiai, Y. Oya, Y. Mishima, and T. Suzuki. *J. Japan. Inst. Metals*, **51**, pp. 400–406, 1986.
- [23] M. Demura and T. Hirano. *Phil. Mag. Letters*, **75**, pp. 143–148, 1997.
- [24] T. Hirano. *Acta metall. mater.*, **38**, pp. 2667–2671, 1990.
- [25] K. Aoki and O. Izumi. *Trans. JIM*, **19**, pp. 145–151, 1978.
- [26] D. M. Dimiduk, A. W. Thompson, and J. C. Williams. *Phil. Mag. A*, **67**, pp. 675–698, 1993.
- [27] C. Lall, S. Chin, and D. P. Pope. *Metall. Trans. A*, **10A**, pp. 1323–1332, 1979.
- [28] T. Saburi, T. Hamana, S. Nenno, and H. ryong Pak. *Jpn. J. Applied Physics*,

- 16**, pp. 267–272, 1977.
- [29] E. Kuramoto and D. P. Pope. *Acta metall.*, **26**, pp. 207–210, 1978.
- [30] M. S. Kim, S. Hanada, S. Watanabe, and O. Izumi. *Acta metall.*, **36**, pp. 2615–2626, 1988.
- [31] Y. Mishima, S. Ochiai, M. Yodogawa, and T. Suzuki. *Trans. JIM*, **27**, pp. 41–50, 1986.
- [32] P. A. Flinn. *Trans. AIME*, 1960.
- [33] T. Takeuchi. *Japan J. Appl. Phys.*, **11**, p. 170, 1972.
- [34] S. J. Basinski and Z. S. Basinski. In F. R. N. Nabarro, editor, *Dislocations in Solids*, **4**, chapter 16, pp. 260–362. North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [35] G. Molenat and D. Caillard. *Phil. Mag. A*, **64**, pp. 1291–1317, 1991.
- [36] D. Caillard, N. Clément, and A. Couret. *Phil. Mag. A*, **58**, pp. 263–269, 1988.
- [37] N. Clément, A. Couret, and D. Caillard. *Phil. Mag. A*, **64**, pp. 669–695, 1991.
- [38] Y. Q. Sun. *Acta mater.*, **45**, pp. 3527–3532, 1997.
- [39] Y. Q. Sun and P. M. Hazzledine. *Phil. Mag. A*, **58**, pp. 603–618, 1988.
- [40] 角野. 結晶の塑性. 丸善株式会社 (日本金属学会編), 東京, 1977.
- [41] J. Friedel. *Dislocations*, **3** of *International series of Monographs on Solid State Physics*. Pergamon Press, London, 1964.
- [42] M. Nakamura. In J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, editors, *Intermetallic compound*, **1**, p. 873. John Wiley, Chichester, UK, 1994.
- [43] E. Nadgorny. *Dislocation Dynamics and Mechanical Properties of Crystals*, **31** of *Progress in Materials Science*. PERGAMON PRESS, Oxford, UK, 1988.
- [44] M. H. Yoo. *Scripta Metall.*, **20**, pp. 915–920, 1986.
- [45] M. H. Yoo. *Acta metall.*, **35**, pp. 1559–1569, 1987.
- [46] P. Veyssi re. *Phil. Mag. A*, **50**, pp. 189–203, 1984.
- [47] P. Veyssi re, J. Douin, and P. Beauchamp. *Phil. Mag. A*, **51**, pp. 469–483, 1985.
- [48] A. T. Paxton and Y. Q. Sun. *Phil. Mag. A*, **78**, pp. 85–103, 1998.
- [49] C. L. Fu, Y. Y. Ye, and M. H. Yoo. In *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, **288** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 21–32, 1993.
- [50] T. A. Parthasarathy and D. M. Dimiduk. *Acta mater.*, **44**, pp. 2237–2247, 1996.

第3章 2元系化学量論組成 Ni_3Al 双結晶の粒界破壊

Ni_3Al は粒界脆性によって塑性変形能が大きく制限されるが、全ての粒界が脆いわけではなく、 $\Sigma 1$ や $\Sigma 3$ 粒界は割れにくいことを示唆する結果が報告されている。しかし、これまでの研究は多結晶を用いたものであり、破壊様式や粒界破壊応力、粒界破壊延性といったマクロな粒界破壊特性は定量的には明らかになっていない。本章では、浮遊帯域溶融法を基盤技術として作製した双結晶引張試験片を用いて、2元系化学量論組成 Ni_3Al のマクロな粒界破壊特性を研究した。破壊様式は、粒界性格に強く依存することが明らかとなった。すなわち、 $\Sigma 1$ (小角粒界)、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界は粒内破壊し、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13a$ 及びランダム粒界は、粒界破壊した。全ての双結晶は約 2~70% 引張変形してから破壊し、最も脆い粒界でも少なくとも 2% 程度の塑性変形に耐えられることが分かった。

3.1 緒言

ボロンを添加しない多結晶 Ni_3Al は、大気中では粒界破壊し、ほとんど引張伸びを示さない [1-3]。この厳しい粒界破壊は、硫黄やりんなどの有害元素が粒界に検出されない場合でも起こる [3-5]。初期には、粒界は本質的に脆く、それは粒界における原子結合が弱いためであると考えられた。しかし、George ら [6-10] は、粒界が本質的に脆いわけではなく、環境中の水分によって脆化することを見出した。彼らは、水分から発生した水素原子が亀裂先端に集中し、粒界破壊を引き起こすという考えを提唱している。

第1章序論 (8 ページ) で述べたように、ボロンを添加しない Ni_3Al において、粒界破壊特性が粒界性格に依存するという報告がこれまでになされている。例えば、多結晶体を用いた曲げ試験における亀裂進展の様子 [11] や破壊した粒界正確の統計 [12, 13] から、 $\Sigma 1$ (小角粒界) 及び $\Sigma 3$ 粒界が破壊しにくいという結果が報告されている。他に、粒界を 2, 3 個しか含まない微小な円板型試験片の曲げ試験によって、 $\Sigma 1$ 粒界は強く破壊しないが、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 13$ 、 $\Sigma 17$ 粒界及び Σ 値が 19 より大きい粒界は破壊するという結果を報告している例もある [14]。これら既存の研究は、 $\Sigma 1$ 粒界については一致するものの、 $\Sigma 3$ 粒界についてはそれぞれの結果が整合しない。多結晶を用いた曲げ試験では単一粒界のマクロな破壊特性を正確に測定できず、未だに、粒界破壊応力、粒界破壊延性の粒界性格依存性が明らかになっていない。

単一粒界のマクロな破壊特性を測定することは容易ではなく、それは専ら様々な Σ 値の双結晶試験片を作製することが難しいことによる。粒界面は平坦で、不純物や欠陥が

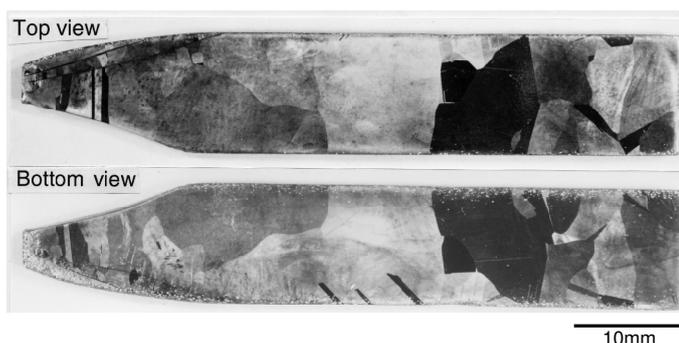


図 3.1: Recrystallized specimen after 2~3% cold reduction followed by heat treatment at 1573 K for 10 hours: (a) top view and (b) bottom view.

あつてはならない。実際、これは長年の課題であつた。単一粒界の破壊特性に対する系統的な研究はこれまでに少なく、わずかに 2 種類の金属材料、モリブデン [15–18] やビスマス添加した銅 [19] について行われているのみである。これらの金属は比較的、単結晶育成が容易で、単結晶育成技術を基礎に良好な双結晶試料が作製されている。第 1 章序論で述べたように、化学量論組成 Ni_3Al の単結晶を育成することは困難であり [20]、双結晶を作製するのはさらに困難を極める。このため、これまでに双結晶を用いて単一粒界のマクロな破壊特性を系統的な研究した例はない。双結晶を用いた実験は、3 元系 Ni_3Al 合金の $\Sigma 5$ (210)[001] 傾角粒界について行った研究が 2 つあるのみである。Mills らは、ボロン添加 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ 双結晶を 2 つの種結晶を用いた精密鑄造法によって育成した [21]。Gourdin らは、ボロン添加 Ni_3Al 双結晶を拡散接合によって作製した [22]。いずれもボロン添加の効果を調べる目的の研究であり、本研究の対象であるボロンを添加しない 2 元系化学量論組成 Ni_3Al の粒界破壊特性は明らかになっていない。

第 1 章序論 (15 ページ) で述べたように、筆者ら [23] は、FZ 材をスキンプス圧延–高温再結晶することによって、微小な双結晶試験片を切り出せるような粗大結晶粒板材を作製することに成功した。本章では、この様にして作製した双結晶試験片を用いて、2 元系化学量論組成 Ni_3Al のマクロな粒界破壊特性を定量的に明らかにすることを目的とする。

3.2 実験および解析方法

3.2.1 粗大結晶粒の作製

2 元系化学量論組成 (分析組成 Ni-24.5 at%Al) において、圧延–再結晶法によって粗大結晶粒をもつ板材を作製した。作製は筆者らが別に報告した以下の手法によつた [23]。第 2 章と同じ FZ 法により作製した柱状組織をもつ棒状インゴットから、厚さ 1 mm の板を切りだし、圧下率 2~3% のスキンプス圧延を施した。その後、 3×10^{-4} Pa 以下の高真空中、1573 K で 50 時間、熱処理した。その結果、図 3.1 に示すような粒径約 10 mm の粗大結晶粒が得られた。図 3.1 はマール化学腐食液で腐食して得られたもので、表面と裏面で粒界の形状が鏡面对称になっており、粒界が板厚を垂直に貫通していることがわかる。

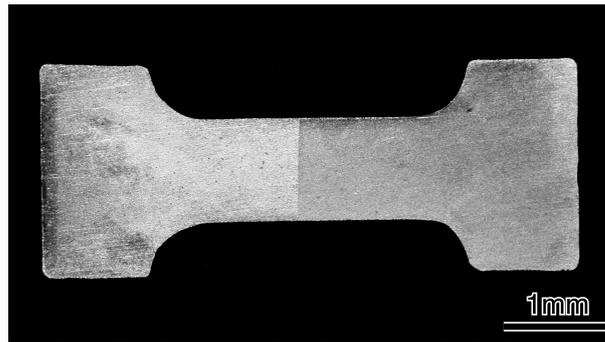


図 3.2: A miniature bicrystal tensile specimen used for tensile tests.

3.2.2 双結晶引張試験片の作製

上記により得られた粗大結晶粒板材から、超音波加工機によって、図 3.2 に示すような、長さ 2 mm、幅 1 mm、厚さ 0.8 mm のゲージ部をもつ微小双結晶引張試験片を切り出した。超音波加工はガラスやセラミックスなどで用いられる加工法であり、金属加工では放電加工の方が能率がよい。しかし、放電加工による加工面には粒界部に鋭い亀裂が発生し、健全な双結晶引張試験片を切り出すことができなかった。おそらく、放電加工で引き起こされた繰り返し熱応力が原因であると考えられる。超音波加工機を用いることでこの問題は回避され、粒界に予備亀裂がない健全な試験片が得られた。超音波加工における工具幅は 0.2 mm、砥粒には平均粒径 9 μm の B_4C 粒を用いた。超音波加工機には公称 1 μm 精度の XY ステージ、回転ステージ及び光学式デジタルスコープを取り付け、モニターにて確認しながら加工位置を調整した。このようにして、微小ながら、ゲージ部中央付近に単一の粒界が存在する双結晶引張試験片 (図 3.2) を切り出すことができた。

切り出した試験片の表面を耐水研磨紙で #1000 まで研磨し、過塩素酸と酢酸 (混合比 1:9) の混合液中の電解研磨によって仕上げた。最後に、 3×10^{-4} Pa 以下の高真空中、1073 K で 5 時間の焼鈍を行い、切り抜き加工及び研磨による歪みを除去した。

3.2.3 粒界性格の解析

双結晶を構成している各結晶粒の結晶方位を X 線 Laue 背面反射法によって決定し、結晶粒間の方位関係を表す回転行列を求めた。この回転行列から、粒界の Σ 値を Brandon の条件に従って求めた。正確な Σ 関係とのずれ角 $\Delta\theta_d$ が臨界ずれ角 $\Delta\theta_c = 15/\Sigma^{1/2}$ よりも小さい時、すなわち $\Delta\theta_d/\Delta\theta_c < 1$ の時に、この Σ 値をもつ対応粒界と判定した。本研究では、 Σ 値が 25 を超える粒界はランダム粒界と見なした。 $\Delta\theta_d$ を精度良く計算するために、幾何学的近似法でなく回転行列から直接求める解析的手法を用いた [24]。なお、立方晶系の対称性を考慮すると回転行列には 24 の等価な表現が存在し、その数だけ $\Delta\theta_d$ が計算されるが、その中で最も小さいものについて Brandon の条件を適用した。

本研究では、引張試験用として 44 個の双結晶試験を行った。このうち 10 個が対応格子関係を持つ粒界であり、残りがランダム粒界であった。全ての粒界は傾角及びねじれ成分

の混合である。表 3.1 に対応粒界を有する全ての試験片とランダム粒界を有する代表的な 5 つの試験片について、試験片の名称とともに、結晶学的因子及び粒界性格をまとめたものである。ここで用いた双結晶は全て非対称粒界であるため、粒界面指数は構成する結晶粒でそれぞれ異なる表現となっている。

3.2.4 引張試験

引張試験は、最大荷重 50kgf のロードセルをつけた水平型試験機を用い、歪み速度 4.2×10^{-3} /s で行った。荷重は粒界に垂直にかかるようになっており、粒界面で発生する亀裂に対して垂直方向に応力が働く、いわゆるモード I の変形である。試験環境は、室温、大気中である。荷重データは、10Hz の頻度でコンピュータに取り込んだ。伸びは、ゲージ部表面につけた 2 つのマーカ間の距離を試験前と試験後に測定することで、校正した。試験後、破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。微小試験片においてはサイズ効果が心配されるため、比較のために、第 2 章で用いたのと同じゲージ部 (長さ 10 mm, 幅 5 mm, 厚さ 1 mm) をもつ粗大単結晶試験片についても引張試験を行った。この粗大単結晶試験片の引張方位は [001] であった。

3.2.5 オージェ電子分光による粒界不純物分析

粒界の組成分析をオージェ電子分光によって、次のように行った。まず、双結晶試験片を 10^{-8} Pa 以下の超高真空中で引張によって破断させ、同じく超高真空中に保たれた搬送路を通して、速やかにオージェ電子分光用のチャンバーへ移した。その後、走査型オージェ電子顕微鏡 (PHI650) を用いて、破面を SEM により観察しながら特定領域のオージェ電子分光を行った。

表 3.1: Grain-boundary parameters of the bicrystal tensile specimens used.

Specimen	Σ	Grain boundary planes	Minimum rotation axis and angle (deg.)		Deviation from CSL	
			$\Delta\theta_d/\Delta\theta_c$	$\Delta\theta_d$ (deg.)	$\Delta\theta_d/\Delta\theta_c$	$\Delta\theta_d$ (deg.)
2B11-11	1	$(0.30 \overline{0.95} 0.03) / (0.10 \overline{0.95} 0.30)$	$[\overline{0.03} \overline{0.64} \overline{0.77}]$	7.7	0.52	7.7
2B06-6	3	$(0.38 \overline{0.92} \overline{0.12}) / (0.40 \overline{0.90} \overline{0.14})$	$[\overline{0.59} \overline{0.57} \overline{0.58}]$	59.5	0.12	1.0
2B12-3	3	$(0.55 \overline{0.80} \overline{0.23}) / (0.19 \overline{0.98} \overline{0.09})$	$[\overline{0.55} \overline{0.60} \overline{0.57}]$	59.5	0.25	2.2
2B13-6	3	$(\overline{0.34} \overline{0.78} 0.53) / (0.75 \overline{0.33} \overline{0.58})$	$[\overline{0.55} \overline{0.60} \overline{0.58}]$	55.7	0.55	4.7
2B11-4	3	$(0.70 \overline{0.52} \overline{0.49}) / (\overline{0.43} \overline{0.62} \overline{0.66})$	$[\overline{0.57} \overline{0.59} \overline{0.57}]$	59.5	0.13	1.1
2B12-6	3	$(\overline{0.33} \overline{0.67} \overline{0.66}) / (0.79 \overline{0.42} \overline{0.44})$	$[\overline{0.58} \overline{0.56} \overline{0.60}]$	59.2	0.22	1.9
2B10-1	5	$(\overline{0.52} \overline{0.83} \overline{0.21}) / (0.78 \overline{0.12} \overline{0.62})$	$[\overline{0.99} \overline{0.11} \overline{0.10}]$	37.6	0.83	5.5
2B10-7	7	$(0.61 \overline{0.62} \overline{0.50}) / (\overline{0.85} \overline{0.18} 0.50)$	$[\overline{0.53} \overline{0.57} \overline{0.63}]$	34.2	0.85	4.8
2B11-7	9	$(0.32 \overline{0.95} \overline{0.01}) / (0.38 \overline{0.71} \overline{0.60})$	$[\overline{0.70} \overline{0.71} \overline{0.01}]$	39.1	0.09	0.5
2B14-4	13a	$(0.61 \overline{0.55} \overline{0.57}) / (0.80 \overline{0.50} \overline{0.34})$	$[\overline{0.12} \overline{0.99} \overline{0.10}]$	20.8	0.94	3.9
2B10-4	RB	$(\overline{0.63} \overline{0.78} \overline{0.03}) / (\overline{0.12} \overline{0.98} 0.14)$	$[\overline{0.99} \overline{0.02} \overline{0.16}]$	44.0		
2B06-3	RB	$(0.44 \overline{0.71} \overline{0.55}) / (\overline{0.22} \overline{0.97} 0.00)$	$[\overline{0.65} \overline{0.06} \overline{0.76}]$	53.9		
2B09-2	RB	$(0.01 \overline{0.98} \overline{0.20}) / (\overline{0.50} \overline{0.86} \overline{0.09})$	$[\overline{0.29} \overline{0.95} \overline{0.10}]$	19.7		
2B14-10	RB	$(\overline{0.62} \overline{0.47} 0.62) / (\overline{0.85} \overline{0.40} 0.35)$	$[\overline{0.10} \overline{0.17} \overline{0.98}]$	22.2		
2B13-7	RB	$(\overline{0.74} \overline{0.23} 0.63) / (0.76 \overline{0.61} \overline{0.21})$	$[\overline{0.61} \overline{0.43} \overline{0.67}]$	17.4		

3.3 結果

3.3.1 双結晶の引張特性

図 3.3 に双結晶試験片を引張試験することによって得られた、典型的な応力-歪み曲線を示す。粒内破壊したものと粒内破壊しなかったものを図 3.3 (a) と (b) にそれぞれ分けて示してある。Σ 値によって粒界は 2 つに分類される。Σ 1, Σ 3, Σ 9 粒界は粒界で破壊しないのに対し、Σ 5, Σ 7, Σ 13a 粒界及びランダム粒界は粒界で破壊する。これは粒界破壊強度の強弱を定性的に示す結果であり、前者を強い粒界、後者を弱い粒界と呼ぶことができる。3 つの Σ 3 試験片 (2B13-6, 2B11-4 と 2B12-6) 及び Σ 9 試験片 (2B11-7) については、試験荷重がロードセルの限界 (50 kgf) に達したため、破壊する以前に試験を中止した。これらの粒界は、引張応力がバルク単結晶の破壊応力以上に増加しても破壊しないことから考えて、Σ 1 (2B11-11) や他の Σ 3 試験片 (2B0-6, 2B12-3) と同様に粒内破壊するものと考えられる。

また、粒界強度の強弱を問わず、全ての双結晶はある程度の塑性変形を示した後に破壊するという特徴が見られる。典型的な例は、ランダム粒界をもつ試験片 2B09-2 である [図 3.3 (b)]。ランダム粒界は対応関係がなくもつとも弱い粒界と考えられる。それにも関わらず、破断伸びは 39.1% にも達する。このように、 Ni_3Al の粒界はそれほど脆くなく、ボロンを添加しない多結晶がほとんど伸びを示さず粒界破壊するという既報の結果 [1-3] から予想されるよりも強い。粒内破壊、粒界破壊のいずれの場合も、なだらかな降伏を示した後、破壊するまで、ほとんど直線的に加工硬化する。この降伏及び加工硬化挙動は、第 2 章で明らかにしたように、化学量論組成 Ni_3Al の特徴 (図 2.7) といえる。破壊は、直前に加工軟化を示すことなく、突然に始まる。そして一旦始まると、鋭い音を伴いながら、速やかに破壊は終了する。これらの観察結果は、破壊応力を支配する過程が、亀裂の伝播過程ではなく発生過程であることを意味する。

表 3.2 に全ての対応粒界及び代表的な 5 つのランダム粒界について、引張試験の結果を示す。[101](111) 主すべり系に対する臨界分解せん断応力は、2 つの結晶粒が直列に引っ張られていることから、Schmid 因子の大きい方を用いて計算した。臨界分解せん断応力は 20 から 30 MPa であり、これは室温における粗大単結晶の値、24.5 MPa とほぼ同じである。以上から、双結晶試験片を用いて測定された引張特性は、試験片サイズは小さいものの、バルクの特性として理解できる。

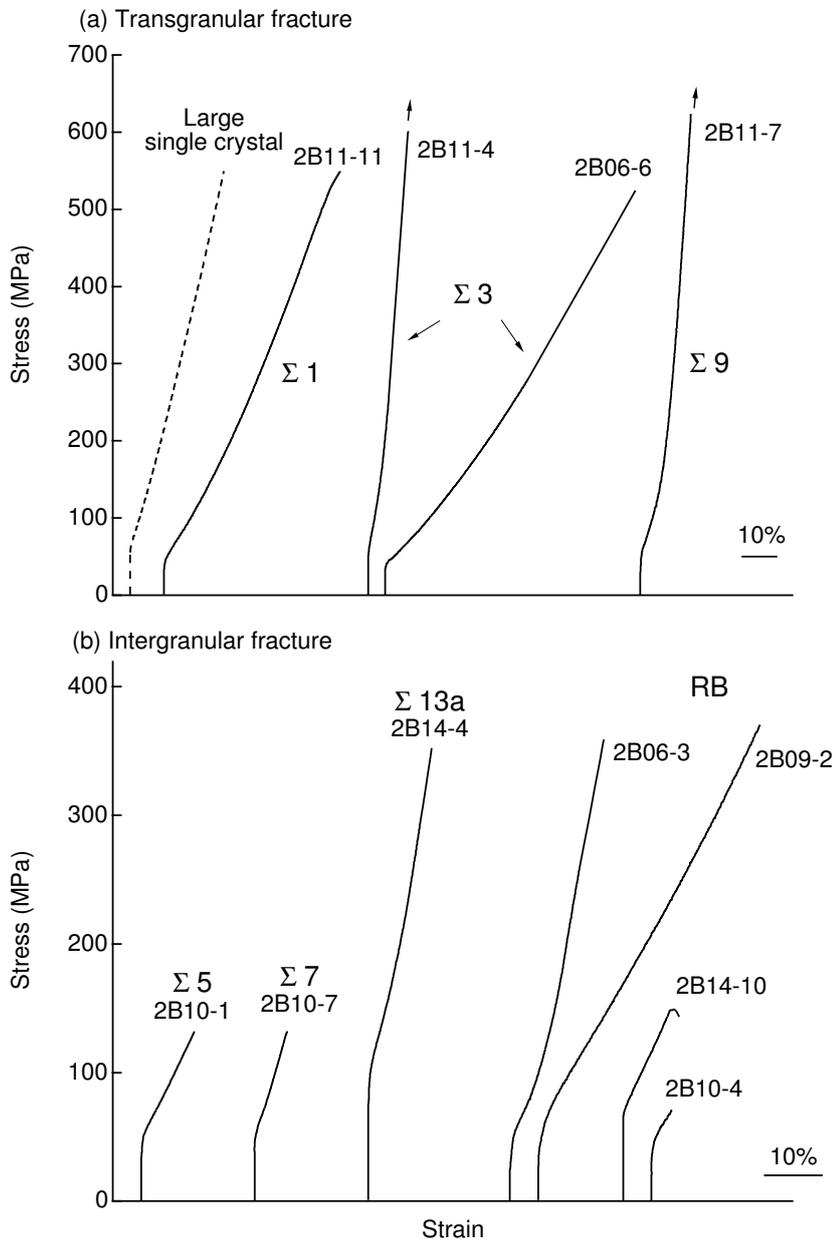


図 3.3: Typical stress-strain curves of some bicrystal specimens which showed (a) transgranular fracture, compared with the large single-crystal specimen, and (b) intergranular fracture. The arrows indicate that the tensile tests are terminated before fracture.

表 3.2: Results of tensile tests.

Specimen	Σ	Yield stress (MPa)	Critical resolved shear stress (MPa)	Fracture stress (MPa)	Fracture elongation (%)	Work hardening rate ^c (MPa)	Fracture mode ^b
2B11-11	1	41.3	20.2	549.1	52.0	775	TF
2B06-6	3	41.1	20.6	524.3	73.7	358	TF
2B12-3	3	48.4	22.7	651.2	66.5	639	TF
2B13-6	3	46.0	20.2	>545.1	>48.7	851	-
2B11-4	3	55.2	21	>601.7	>11.9	2511	-
2B12-6	3	51.7	21.2	>718.2	>22.8	1351	-
2B10-1	5	51.1	24.5	131.9	9.4	838	IF
2B10-7	7	46.7	22.9	132.2	5.8	1346	IF
2B11-7	9	53.0	26.0	>624.2	>16.3	1323	-
2B14-4	13a	68.5	30.1	360.9	11.5	1705	IF
2B10-4	RB	45.5	20.5	71.1	3.6	761	IF
2B06-3	RB	51.5	24.7	367.2	16.8	967	IF
2B09-2	RB	43.7	21.4	370.5	39.1	1134	IF
2B14-10	RB	67.4	29.7	149.4	10.1	950	IF
2B13-7	RB	42.7	20.1	60.7	4.3	449	IF
Large single crystal		58.3	24.5	549.0	27.5	1365	TF

^a Work hardening rate was measured in the strain range of 1~3%. ^b TF: transgranular fracture; IF: intergranular fracture.

3.3.2 強い粒界： $\Sigma 1$, $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ 粒界

第1のグループの双結晶試験片は、粒界から離れた粒内で破壊した。図3.4は破面の典型例である。破面は、 Ni_3Al における粒内破壊の特徴であるところの、劈開状の破壊様式を示している。

$\Sigma 1$ 粒界は52%塑性変形したところで、約550 MPaという高い応力で粒内破壊した。この破壊応力値は粗大単結晶の破壊応力とほぼ同じであり(表3.2)、これは $\Sigma 1$ 粒界がバルクと同程度以上の高い破壊応力を持つことを意味する。

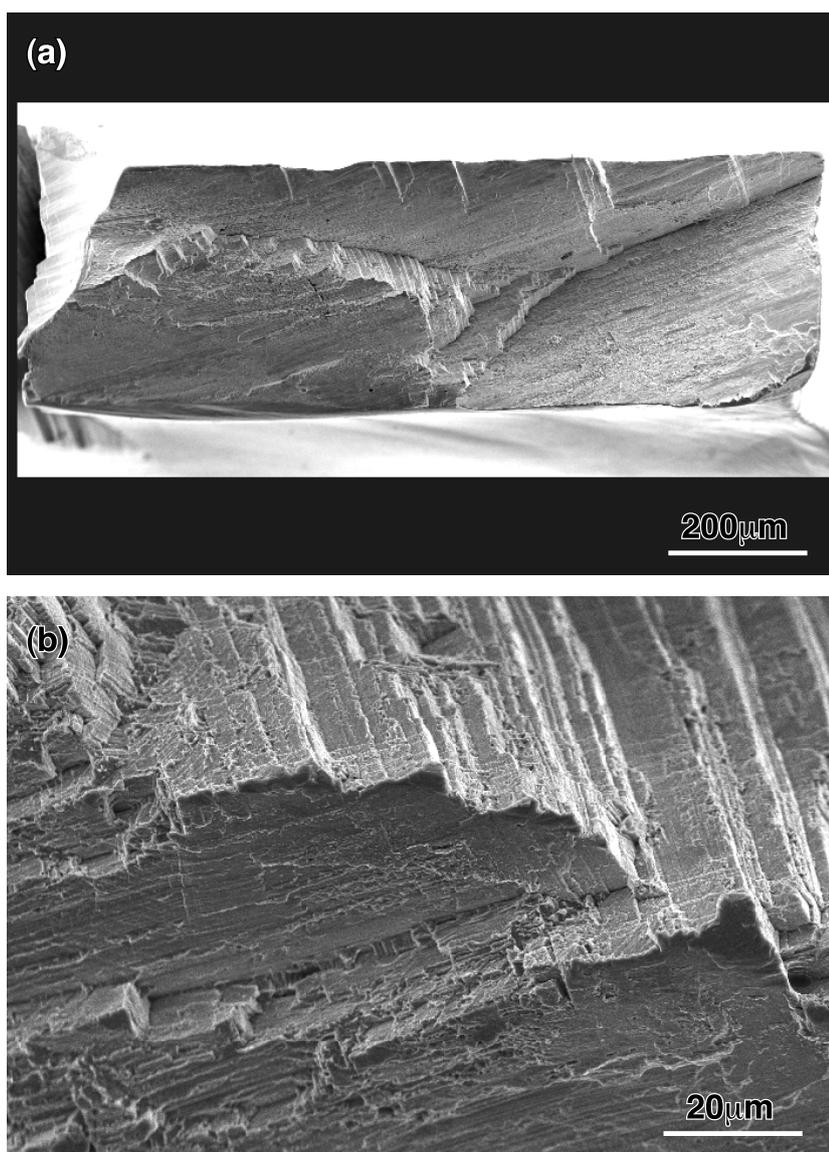


図3.4: Fracture surface of specimen 2B12-3 containing a $\Sigma 3$ boundary at (a) low and (b) high magnifications.

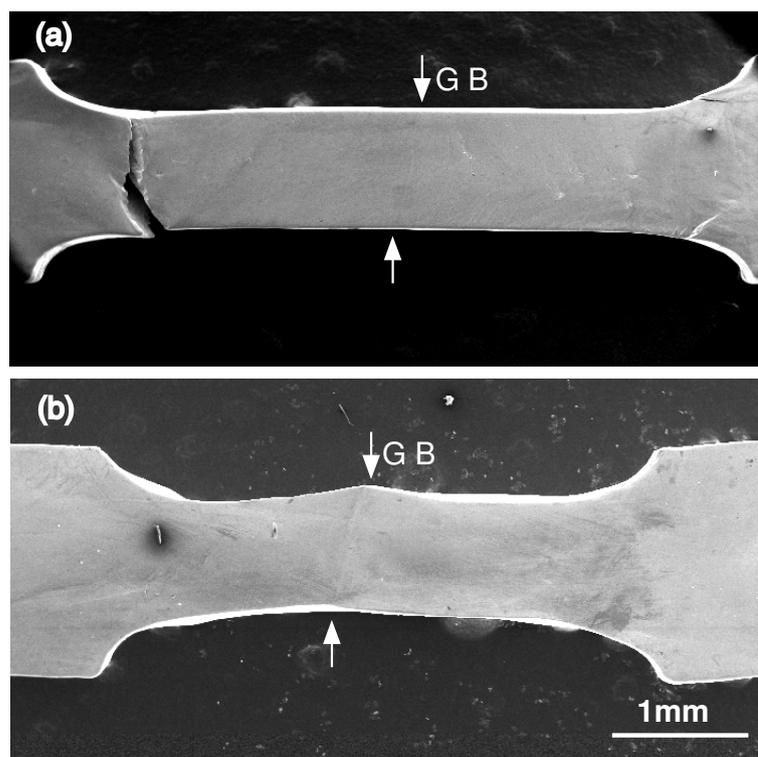


図 3.5: Tensile-tested specimens containing a $\Sigma 3$ grain boundary GB: (a) specimen 2B12-3 after 66.5% elongation; (b) specimen 2B12-6 after 22.8% elongation.

$\Sigma 3$ 粒界では、粒界面指数や2つの結晶粒の結晶方位、正確な $\Sigma 3$ 対応関係からのずれ (ミスオリエンテーション) が異なる5つの双結晶試験片を試験した。ここでは、2つの異なる変形様式が見出された。図 3.5 に示すように、2つの変形様式の違いは、引張試験後の双結晶試験片の外径変化によって表される。試験片 2B06-6 と 2N12-3 は、破壊するまで 66.5% 以上伸びる間、ゲージ部全体にわたって均一に変形する [図 3.5 (a)]。この変形挙動は、高い延性をもつ単結晶 Ni_3Al のものと類似している。これに対して、試験片 2B13-6、2B11-4 及び 2B12-6 は、図 3.5 (b) に示すように、不均一に変形する。変形後の試験片は、ちょうど粒界のところ、折れ曲がっている。

$\Sigma 3$ 双結晶で見られた変形様式の違いは、双結晶の引張方位に関係づけられる。図 3.6 は、前者の変形様式を示す 2B12-3 と後者の変形様式を示す 2B13-6 について、構成される結晶粒の結晶方位を示したものである。 $\Sigma 3$ 対応関係においては、二つの結晶粒で格子が完全に一致する共通 $\{111\}$ 面が一つだけ存在する。この共通 $\{111\}$ 面の極を図 3.6 において C で表す。この共通 $\{111\}$ 面上に両結晶粒の $[\bar{1}01](111)$ 主すべり系がのっているときに、前者の変形様式、すなわち均一変形が起こる [図 3.5 (a)]。これは、二つの結晶粒の主すべり面及び主すべり方向がほぼ一致するためにすべりの連続性が良好で、主すべり転位が一つの結晶粒からもう一つの結晶粒へと容易に移ることができるためと考えられる。これに対して、後者では、主すべり系は共通 $\{111\}$ 面上ではなく、別の $\{111\}$ 上にある [図 3.5 (b)]。互いの主すべり系は全く異なる空間配置を有することから、転位が粒界

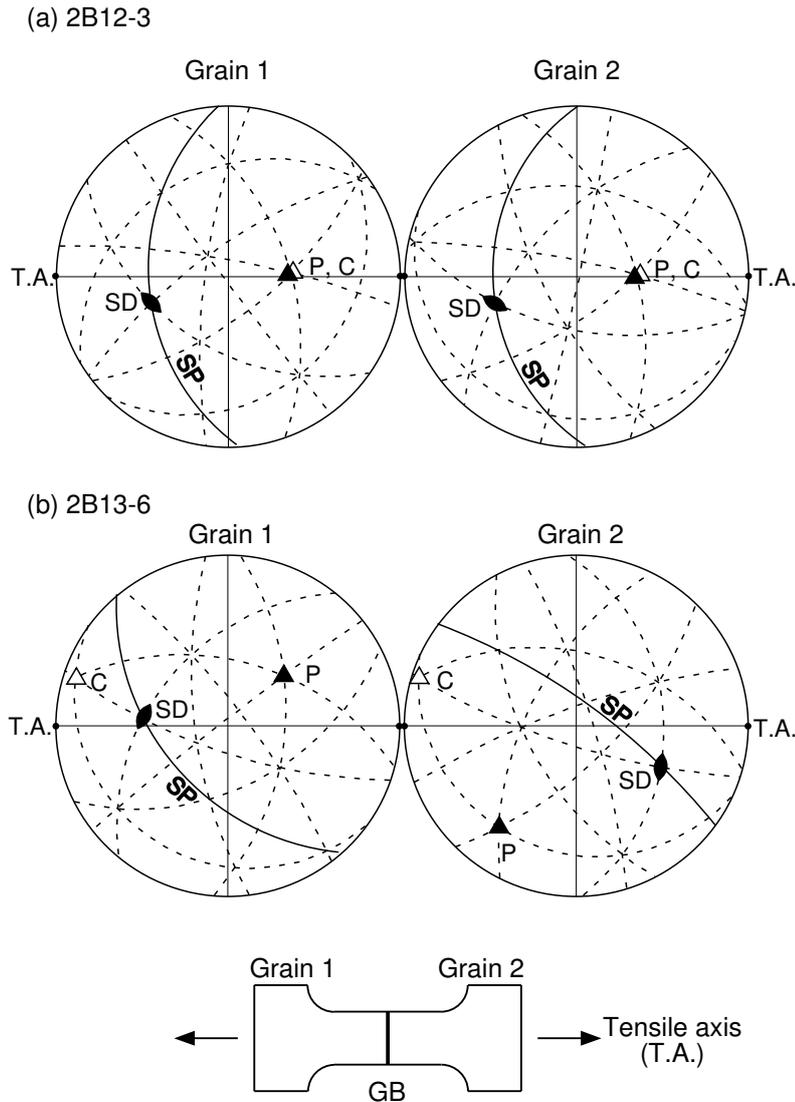


図 3.6: Orientation of the component grains of the two $\Sigma 3$ bicrystal specimens: (a) specimen 2B12-3; (b) specimen 2B13-6. The orientations are drawn on stereographic projection normal to the tensile surface, having the grain-boundary plane parallel to the vertical. SP and SD denote the primary slip plane and the primary slip direction respectively. P and C denote the poles of the primary slip plane and the common $\{111\}$ plane respectively.

を横切るのは困難であると考えられる。実際に、後者においては、図 3.7 に示すように、すべり線が粒界において妨げられているのが観察される。このように二つの結晶粒が別々に変形することで、後者の双結晶試験片は粒界において折れ曲がったものと理解できる。このように粒界において不均一変形する後者の場合は、粒界において著しく応力集中すると思われる。しかし、重要なことには、この場合においても粒界で割れは生じなかった。このように、いずれの変形様式においても、 $\Sigma 3$ 粒界は破壊に対する抵抗力が高い。これまでのところでは、粒界面や正確な $\Sigma 3$ 対応関係からのずれによって、変形及び破壊挙動が変化するという証拠は得られていない。

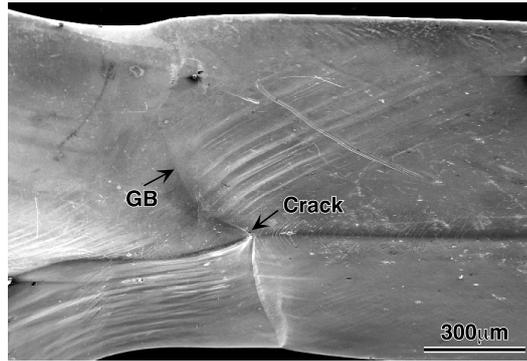


図 3.7: Slip lines on the tensile and side surfaces of specimen 2B13-6 containing a $\Sigma 3$ grain boundary GB (after 48.7% strain), indicating the limitation of the slip transfer across the grain boundary.

$\Sigma 9$ 粒界 (2B11-7) は、バルク単結晶が破壊する応力レベルにおいても、破壊しなかった。また、二つの結晶粒は別々に変形し、変形後の試験片は粒界において折れ曲がっていた。これらの性質は試験片 2B13-6, 2B11-4 及び 2B12-6 といった $\Sigma 3$ 粒界と同様であり、 $\Sigma 9$ 粒界も、 $\Sigma 3$ と同様に、破壊に対する強い抵抗力を持つと考えられる。

3.3.3 脆い粒界： $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 13a$ 及びランダム粒界

これらの粒界は、典型的な粒界破壊を示す。図 3.8 に、例として $\Sigma 13a$ 粒界及びランダム粒界試験片の破面を示す。対応粒界とランダム粒界の間に、破面形態の違いは見られない。破面は平坦であり、粒界で脆性的な破壊が起こったことを示している。破面には空孔や析出物が非常にわずしか観察されない。微細なすべり線もしくは劈開ファセットが破面に見られる。図 3.9 に示すように、同様の直線状で均一に分散したすべり線が、変形後試験片の側面にも観察される。このようにすべり線が観察されること、及び、図 3.3 に示すように破断前に伸びを示すことから、破壊過程において転位が重要な役割を果たしていることが示唆される。

構成される粒界の結晶方位や粒界面が異なる、合計 34 個のランダム粒界双結晶試験片について引張試験を行った。これらの結晶学的因子に関わらず、すべての試験片が粒界破壊を示した。ただし、破壊応力及び破断伸びはこれらの結晶学的因子に依存して変化している。例えば、試験片 2B09-2 の破壊応力及び破断伸びはそれぞれ 370 MPa 及び 39.1% と、どちらも比較的高い。これに対して、試験片 2B11-8 の破壊応力及び破断伸びは、それぞれ 51.5 MPa 及び 1.6% と低い。この値はそれぞれ本研究で試験した双結晶における最低値である。このような変化については、第 3.4 節考察にて議論する。

$\Sigma 5$, $\Sigma 7$ 及び $\Sigma 13a$ 粒界における破壊応力及び破断伸びの値は、ランダム粒界における変動幅の範囲内である。一見すると、これら対応粒界の破壊特性はランダム粒界のそれと大きな違いがないように見える。各々の対応粒界においてただ一つの双結晶試験片しか引張試験しておらず、この比較からだけで何らかの結論を導き出すのは早計である。第 3.4 節考察では、これらの対応粒界とランダム粒界との違いについて詳細な検討を加える。

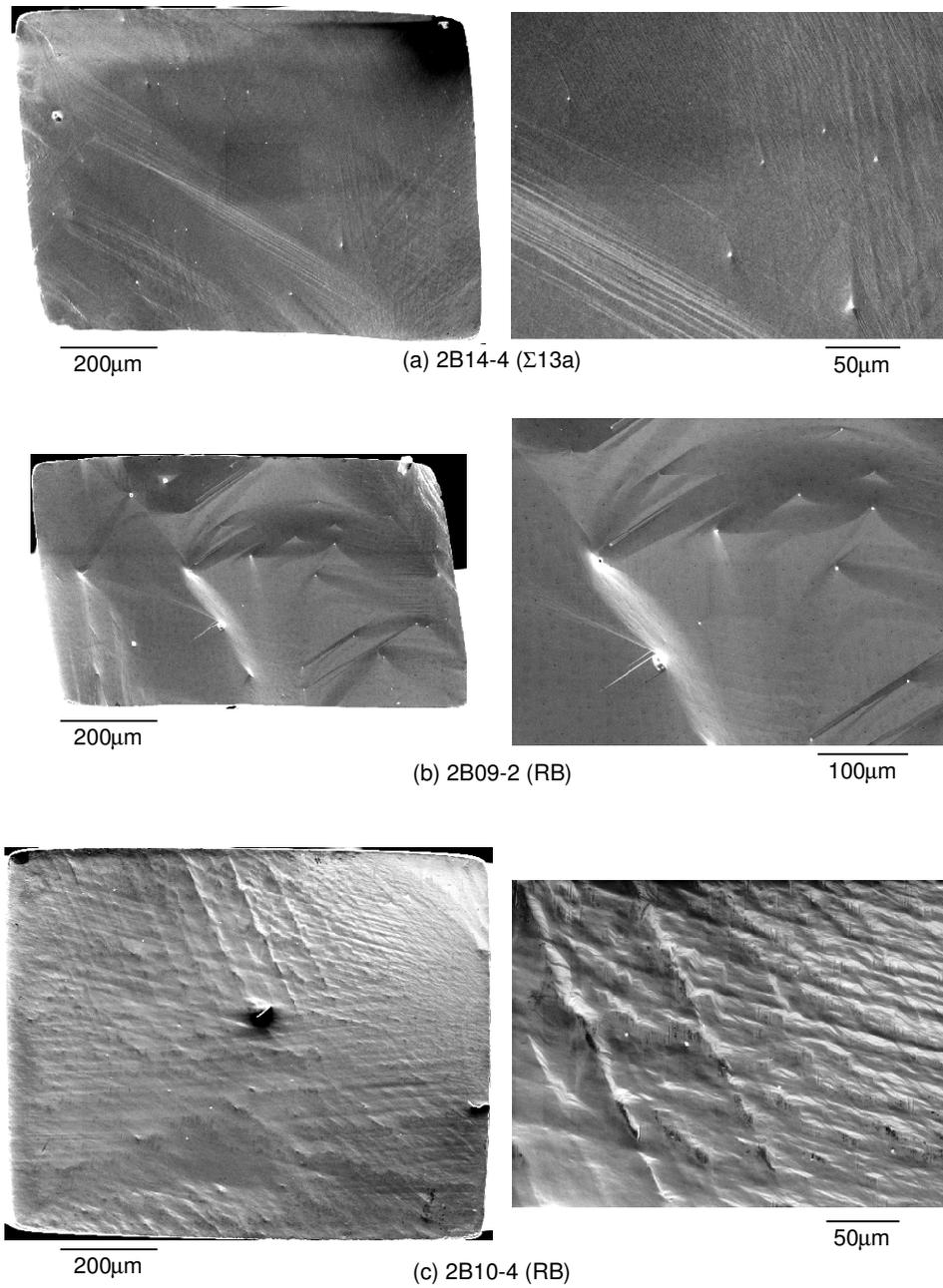


図 3.8: Fracture surface of specimens at lower (left) and higher (right) SEM magnifications, showing intergranular fracture: (a) specimen 2B14-4 containing a Σ 13a boundary; (b) specimen 2B09-2 containing a random boundary (RB); (c) specimen 2B10-4 containing a RB.

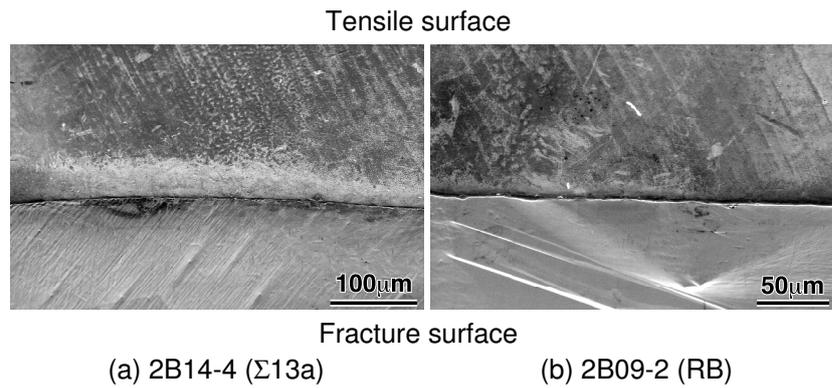


図 3.9: SEM observation of the tensile and fracture surfaces, showing slip traces: (a) specimen 2B14-4 containing a Σ 13a boundary; (b) specimen 2B09-2 containing a RB.

3.3.4 粒界のオージェ電子分光

図 3.10 は超高真空チャンバー内で破断した粒界面の SEM 像である。図 3.8 で示されている粒界破壊面と同様、破面は平坦で明らかな粒界破壊を示している。平坦部から得られたオージェ電子分光からは、図 3.11 に示すように、Ni 及び Al 以外のピークは見られず、S, C, B, O 等の不純物は検出限界以下である。このように、再結晶法によって作製された粒界は清浄であることが確認された。

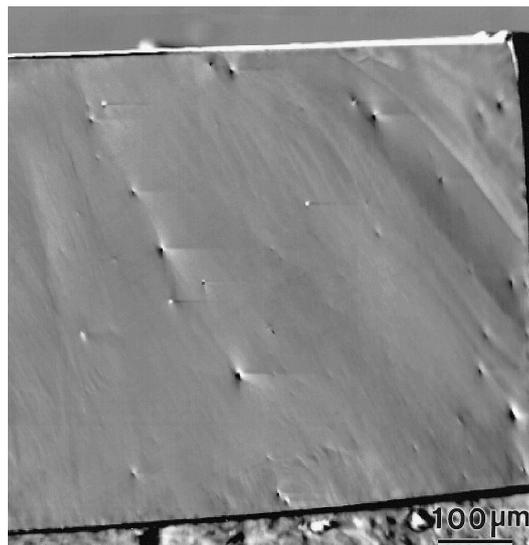


図 3.10: Fracture surface of bicrystal specimen fractured in ultra high vacuum of the scanning auger microscope.

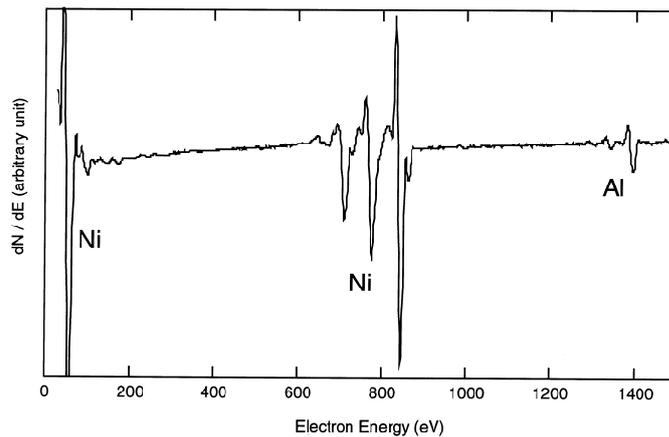


図 3.11: Auger electron spectrum of the fractured grain boundary shown in Fig. 3.10.

3.4 考察

予亀裂の持たない双結晶試験片を用いて、2元系化学量論組成 Ni_3Al において単一粒界の引張特性を測定することができた。構成される結晶粒の結晶方位や粒界面を意図的に制御した訳ではないものの、破壊特性と Σ 値との間に以下で示すような相関を見出すことができる。

3.4.1 破壊過程

双結晶試験片の破壊は、粒内破壊、粒内破壊を問わず、すべり変形による塑性伸びを伴うことが分かった。図 3.3 に示すように、ランダム粒界でさえ、これまで考えられてきた [1-3] ほどには本来的に脆いわけではない。これは、破壊の前に、塑性変形が関与して亀裂が発生する過程が存在することを意味する。

この亀裂発生の過程を模式的に示したものが図 3.12 である。粒内で活動を始めた転位が蓄積し、このために局所的に応力集中し亀裂が発生する。そして、亀裂はある臨界の大きさを超えると進展を始め、破壊に至る。 Ni_3Al 双結晶の破壊は一旦始まると速やかに終了するという特徴を持っていたことから考えて、亀裂の進展過程ではなく、発生過程が破壊を律速すると考えられる。

通常、粒界は最も応力集中の著しいところであるから、図 3.12 のように粒界で亀裂が発生する可能性を考えるのが合理的である。この局所的な応力集中と粒界の結合力との大きさによって、粒内破壊をするか粒界破壊をするかが決まると考えられる。すなわち、局所応力集中が粒界結合力よりも大きい場合は粒界破壊が起こり、そうでない場合は粒内破壊することになると考えられる。

本研究においては測定された破壊応力は、破断直前の試験片断面全体での平均値であり、亀裂先端での局所集中応力ではない。通常、亀裂先端では、応力集中によって、試験片断面全体の平均応力よりも高い応力が発生している。つまり、測定された破壊応力は、

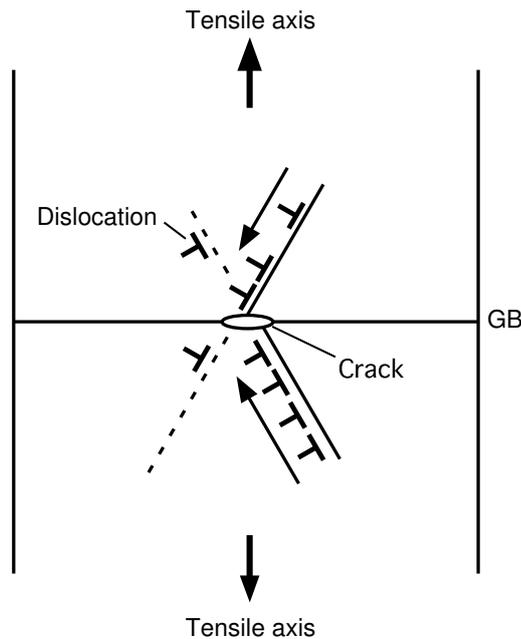


図 3.12: A schematic illustration of crack nucleation process by dislocation pileup at grain boundary GB.

亀裂先端における局所集中応力より小さい。これを見積もるためには、試験片に長さが分かっている予亀裂を導入して破壊応力を測定する必要があるが、これは今回のような微小試験片では難しい。

3.4.2 破壊特性と粒界性格

ここでは、二つの結晶粒の結晶方位関係を回転軸と回転角によって表す。この回転によって、一つの結晶粒の結晶軸をもう一つの結晶粒のものと平行にすることができる。回転軸及び回転角は、3つの独立変数をもつ回転マトリックスから計算することができる。 Ni_3Al のような立方晶系結晶における24の対称性を考慮すると、回転マトリックスの表現は24存在し、これに応じた数だけ回転軸・角の組み合わせが計算できる。このうち、最も小さい回転角を与える回転軸・角の組み合わせを disorientation と呼ぶ。disorientation は、立方晶系結晶の場合、0 から 62.80 度までの値となる [25]。この disorientation に加えて、粒界面を記述するためにさらに2つの独立変数が必要となる。このように、粒界結合力や粒界での応力集中は、disorientation と粒界面に含まれる合計5つの粒界変数の関数として表現されることになる。

図 3.13 は、大気中で引張試験した全ての双結晶試験片について、破壊応力及び破断伸びを、disorientation の関数としてプロットしたものである。このプロットでは、回転軸と粒界面の影響を明示的には表現されておらず、それが存在することがわかるだけである。実際に、破壊応力及び破断伸びはある与えられた disorientation においてばらついており、これらの破壊特性が disorientation だけではなく、回転軸や粒界面に影響されるこ

とを示唆する。それでもなお、このプロットを用いてランダム粒界及び対応粒界の特徴を以下のように議論することが出来る。

ランダム粒界の破壊応力は、disorientation によって、ある幅を持って変化している。このバンド幅は、 $\Sigma 1$ との境界である disorientation が 15 度の付近で最大値を示し、その後、disorientation が約 30 度が増加するにつれて減少し、以後は約 100 MPa という一定値をとる。バンドの下限は、全領域でほぼ一定である。バンドは、このプロットでは明示されていない回転軸と粒界面という変数によって、主に粒界での応力集中が異なるために形成されたと考えられる。これは、ランダム粒界では、粒界面において特別な粒界構造が期待できず、粒界ごとの粒界結合力の差よりも、引張方位の組み合わせによる粒界応力集中の差の方がはるかに大きいと考えられるからである。例えば 2 つの結晶粒における主すべり系が互いに近い場合は転位が比較的容易に粒界を通過し、粒界での応力集中が軽減されるといったことが考えられる。このように、多数の試験片を用いた今回の結果から、応力集中の度合いは、disorientation や粒界面に依存して、図 3.13 に示されるバンドの範囲で変化すると見積もることができる。

試験片 2B06-3 という一つの例外がある。この試験片は破壊応力が高く、バンドの外にある。詳細はわからないが、この双結晶は粒界における応力集中が特別に軽減される結晶方位の組み合わせを持っていたものと考えられる。

ランダム粒界と比べると、強い粒界 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 及び $\Sigma 9$ 粒界の破壊応力は際だって高く、520 MPa を越え、バルク単結晶に匹敵する値を持つ。そして、破壊様式は粒内破壊であった。 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ における強い亀裂への抵抗力は、これらの粒界ではほとんど亀裂の発生が見られないという多結晶体における Hanada ら [11] や Lin&Pope [12,13] の観察と良い一致を示す。 $\Sigma 9$ については、このように強い粒界であるとは予想されていなかった。今回の結果によって、この 3 種類の粒界における結合は少なくともバルクと同程度に強いことが明らかになった。このことは、 $\Sigma 3$ 粒界においては、構成される結晶粒の結晶方位や粒界面、正確な $\Sigma 3$ 粒界からのずれなどが異なる複数の試験片で確認された。これら結晶学的因子によって $\Sigma 3$ 粒界粒界結合力は変化すると考えられるが、その変化は破壊様式を粒内破壊から粒界破壊に変化させるほどには大きくないといえる。

$\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13a$ 粒界の破壊応力は、ランダム粒界のそれと同程度に見える。しかし、これら粒界をもつ試験片が、正確な対応格子関係からずれていることに注意する必要がある。これらの試験片は正確な対応関係からのずれ $\Delta\theta_d/\Delta\theta_c$ が 0.83~0.94 と 1 に近く (表 3.1)、ほとんどランダム粒界の境界に位置している。それにも関わらず、これら試験片の破壊応力は、図 3.13 に示すランダム粒界におけるバンドの上限に位置する。正確な対応関係にあれば、これらの粒界は今回測定された値より高い破壊応力を示すものと期待される。このように、対応格子関係をもつ粒界は平均的には、ランダム粒界よりも高い結合力を持つと考えられる。

以上の議論は、破断伸びにおいても基本的に同様である。以上のように、対応格子関係にある粒界はランダム粒界に比べるとより強い亀裂発生抵抗をもつと結論できる。

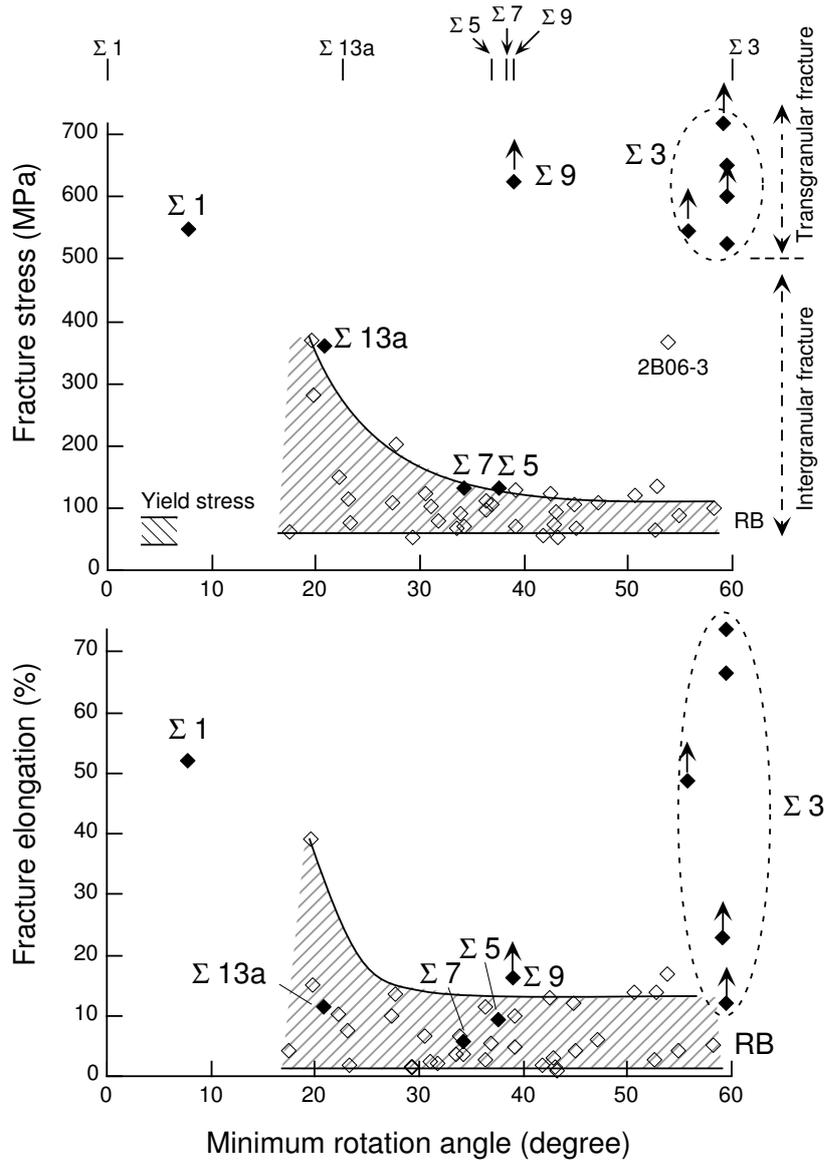


図 3.13: Fracture strength and fracture elongation as a function of the minimum rotation angle. The arrows indicates that the tensile tests were terminated before fracture. Short vertical bars denote the position of exact CSL relations.

3.4.3 Ni_3Al の粒界エネルギー

粒界結合力は粒界エネルギーに対して負の依存性を持つ。上記の議論で得られた結論から考えると、 Ni_3Al の粒界エネルギーは Σ 値と相関をもつことが期待される。例えば、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、及び $\Sigma 9$ 粒界の粒界エネルギーは、単結晶 Ni_3Al の表面エネルギーに比較して非常に低いと考えられる。また、ランダム粒界の粒界エネルギーはかなり高く、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 及び $\Sigma 13a$ 粒界の粒界エネルギーはランダム粒界に比べてわずかに低いと予想される。

以上の予想は、一方向凝固材や再結晶材における結晶方位分布 [26,27] から、間接的に

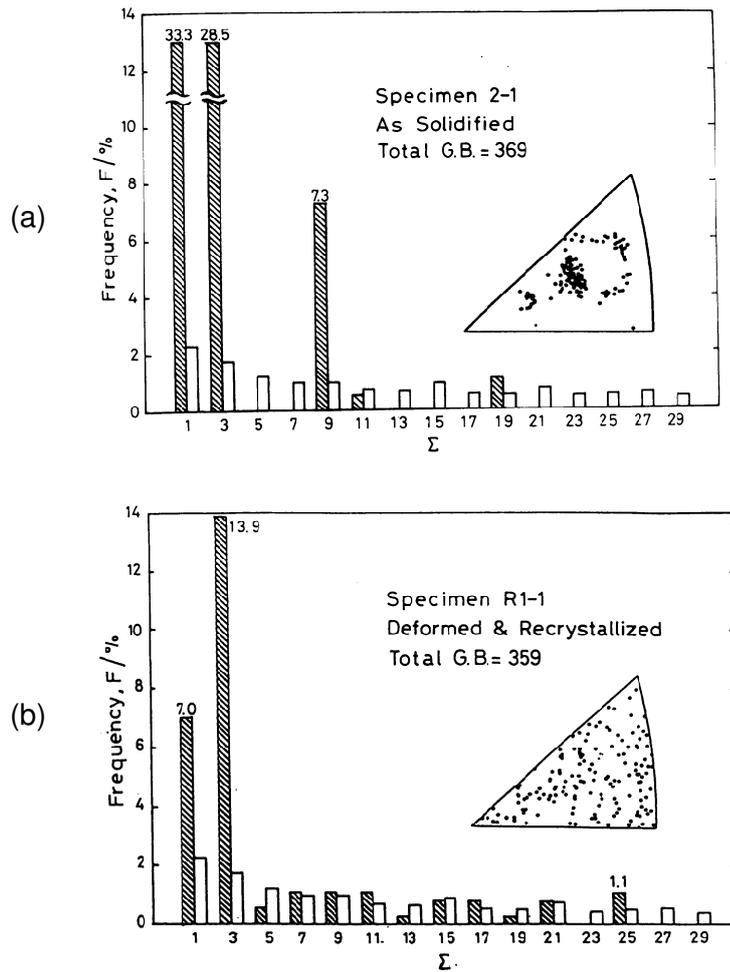


図 3.14: Frequency of coincidence boundaries as a function of Σ -values in boron-free Ni_3Al polycrystals (a) directionally solidified in a FZ furnace and (b) 25% cold-rolled and recrystallized at 1300 K for 1.2 ks [26].

支持される。図 3.14 は、Watanebe&Hirano が FZ 法で一方向凝固した Ni_3Al 及びこれを 25% 圧延後に 1300 K、20 分で熱処理した再結晶材における粒界性格の頻度 (斜線棒) を示したヒストグラムである [26]。比較のために、ランダムな結晶方位分布における粒界性格分布 (白抜き棒) も合わせて示してある。一方向凝固材では、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界の頻度が、ランダムな結晶方位分布と比較して、かなり高いことが分かる。また、再結晶材でも、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 粒界の頻度が高い。この特徴は、第 6 章で述べる再結晶箔の粒界性格分布でも同様である (図 5.20 を見よ)。これらの結果は、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界の粒界エネルギーが小さいことの間接的な証拠といえる。これに対して、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13a$ 粒界の頻度は、ランダムな結晶方位分布と比べて、際だって高くはない。おそらく、これらの粒界エネルギーが、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界ほどには低くないためと考えられる。

これまで Ni_3Al の粒界エネルギーを実験的に測定した例はなく、 $[001]$ 対称傾角粒界についての理論的な計算があるのみである [28-30]。Chen ら [28] は、傾角 (0 から 90 度) の関数として系統的に粒界エネルギーを計算している。計算には、原子間ポテンシャルを

用いている。彼らの計算によると、粒界エネルギーは、傾角0度の $\Sigma 1$ (100) 粒界において最小を示す。ここで (100) は粒界面である。他、 $\Sigma 5$ (210) 及び $\Sigma 5$ (310) 粒界において、ランダム粒界の粒界エネルギーよりもわずかに小さい極小値をとる。また、 $\Sigma 13a$ (320) 粒界でも極小値をとり、この時の粒界エネルギーは、 $\Sigma 5$ のどちらの粒界よりも低い。以上の結果は、 $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 13a$ 粒界とランダム粒界の粒界エネルギーに関する先の予想と定性的に一致する。

$\Sigma 3$ 、 $\Sigma 7$ 及び $\Sigma 9$ 粒界については、Ni₃Al における粒界エネルギーのデータがない。Ni₃Al の L1₂ 構造が基礎とする fcc 構造では、Al について粒界エネルギーの報告がある。Hasson&Goux [31]は、実験的及び理論的に [001] 及び [011] 対称傾角粒界の粒界エネルギーを同定している。彼らの結果によると、 $\Sigma 3$ (111) 双晶粒界において、深いカスプが存在し、粒界エネルギーは比較的小さい。これは、上の予想と矛盾しない結果といえる。

3.4.4 粒界不純物の影響

一般に、破壊は合金に存在する有害不純物の存在に敏感とされる。特に粒界破壊ではそうで、Fe や Cu では粒界に偏析した有害不純物が、粒界脆性を引き起こすことが知られている (Ref. [32] pp.212-226)。本研究で使用した合金は純粋な2元系化学量論組成 Ni₃Al であり、意図的には第3元素を添加していない。粒界破面のオージェ電子分光の結果からも不純物は検出されず (図 3.11)、わずかな量の空隙もしくは析出物が見られるのみであった (図 3.4 及び図 3.8)。このようなわずかな量の空隙もしくは析出物が破壊特性に影響を与えているとは考えにくい。

他に、Ni₃Al の粒界脆化を引き起こす要因として、大気中の水分が知られている [6-10]。これは、水分と Al 原子との反応によって生成した水素原子による、いわゆる水素脆化と考えられている [33]。本研究の引張試験は大気中で行っており、得られた破壊挙動は水分の存在によって引き起こされる水素脆化の影響を伴っている可能性がある。特に粒界結合力の小さい粒界で影響が大きいと考えられる。上記で見積もったように、 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 7$ 、 $\Sigma 13a$ 及びランダム粒界は粒界結合力が小さく、このような粒界では水素脆化によって早期に粒界破壊した可能性が考えられる。これに対して、粒界結合力が高い $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、及び $\Sigma 9$ 粒界では水分の存在によって脆化することはなく、粒界で破壊しなかった。このように結合力の高い粒界では、水素脆化の影響を考慮する必要はない。

Nishimura らは、FZ 法で育成した一方向凝固材が試験環境に関係なく高い延性を有することを報告した [34]。先述のように、FZ 法で育成した一方向凝固材は $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界を高い割合で含み、例えば図 3.14 [26]に示す FZ 材では $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界の頻度の合計が 69% に達する。これは、ランダム分布を仮定した場合におけるこれら粒界頻度の合計が 5% 程度であることと比較するとかなり大きい値といえる。本研究の結果と合わせて考えると、FZ 法で育成した一方向凝固材が環境脆化を起こさずに高い延性を示すのは、高い粒界結合力を有する $\Sigma 1$ 、 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 9$ 粒界が高い頻度で含まれるためであると結論できる。

3.5 結論

Ni₃Al 双結晶の破壊応力を引張試験によって測定し、次の結果が得られた。

1. 全ての双結晶試験片は、粒内破壊、粒界破壊といった破壊様式を問わず、破壊までに2%以上の引張延性を示した。このように、最も脆い粒界でも、数%の塑性変形に耐えることができることが分かった。
2. 粒内破壊・粒界破壊という破壊様式は粒界の Σ 値に依存した。 $\Sigma 1$, $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ 粒界は、構成する結晶粒の結晶方位や粒界面によらず、粒界で破壊せず、バルク単結晶と同程度の破壊応力、破壊延性を示した。一方、 $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 13a$ 粒界及びランダム粒界は、より低い応力で粒界破壊した。破壊応力は、構成する結晶粒の結晶方位や粒界面によって広くばらついた。
3. 破壊応力及び破断伸びを disorientation の関数としてプロットすることで、粒界結合力は以下のように見積もられた。 $\Sigma 1$, $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ 粒界の粒界結合力は、バルク単結晶と同程度に高い。これに比べると、 $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 13a$ 粒界の結合力は小さく、ランダム粒界の結合力はさらに小さい。

第3章の参考文献

- [1] E. M. Grala. In J. H. Westbrook, editor, *Mechanical properties of Intermetallic Compounds*, chapter 17, pp. 358–404. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- [2] K. Aoki and O. Izumi. *Nihon Kinzoku Gakkai shi*, **43**, pp. 1190–1196, 1979.
- [3] C. T. Liu, C. L. White, and J. A. Horton. *Acta metall.*, **33**, pp. 213–229, 1985.
- [4] T. Ogura, S. Hanada, T. Masumoto, and O. Izumi. *Metall. Trans. A*, **16A**, pp. 441–443, 1985.
- [5] T. Takasugi, E. P. George, D. P. Pope, and O. Izumi. *Scripta Metall.*, **19**, pp. 551–556, 1985.
- [6] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **27**, pp. 365–370, 1992.
- [7] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **28**, pp. 857–862, 1993.
- [8] E. P. George, C. T. Liu, and D. P. Pope. *Scripta Metall. Mater.*, **30**, pp. 37–42, 1994.
- [9] C. T. Liu. *Scripta Metall. Mater.*, **27**, pp. 25–28, 1992.
- [10] C. T. Liu. In *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, **288** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 3–19, 1993.
- [11] S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi, and T. Masumoto. *Acta metall.*, **34**, pp. 13–21, 1986.
- [12] H. Lin and D. P. Pope. *Acta metall. mater.*, **41**, pp. 553–562, 1993.
- [13] H. Lin and D. P. Pope. *Mater. Sci. Eng. A*, **192–193**, pp. 394–398, 1995.
- [14] D. E. Meyers and A. J. Ardell. *Acta metall. mater.*, **41**, pp. 2601–2610, 1993.
- [15] J. B. Brosse, R. Fillit, and M. Biscondi. *Scripta Metall.*, **15**, pp. 619–623, 1981.
- [16] H. Kurishita, S. Kuba, H. Kubo, and H. Yoshinaga. *Trans. JIM*, **26**, p. 332, 1985.
- [17] H. Kurishita, A. Oishi, H. Kubo, and H. Yoshinaga. *Trans. JIM*, **26**, p. 341, 1985.
- [18] T. Tanaka, S. Turekawa, H. Nakashima, and H. Yoshinaga. *J. Jpn. Inst. Metals*, **58**, pp. 382–389, 1994.
- [19] H. Miura, T. Yoshida, T. Sakai, M. Kato, and T. Mori. *J. Jpn. Inst. Metals*, **57**, pp. 479–485, 1993.
- [20] D. Golberg, M. Demura, and T. Hirano. *Acta mater.*, **46**, pp. 2695–2703, 1998.
- [21] M. J. Mills, S. H. Goods, S. M. Foils, and J. R. Whetstone. *Scripta Metall. Mater.*, **25**, pp. 1283–1288, 1991.
- [22] W. H. Gourdin, S. L. Weinland, and G. H. Campbell. *Mater. Sci. Eng. A*, **222**, pp. 28–34, 1997.

-
- [23] T. Hirano, M. Demura, E. P. George, and O. Umezawa. *Scripta Mater.*, **40**, pp. 63–69, 1999.
- [24] M. Déchamps, F. Baribier, and A. Marrouche. *Acta metall.*, **35**, pp. 101–107, 1987.
- [25] H. Mykura. In R. W. Balluffi, editor, *Grain boundary structure and kinetics*, Metals Park, Ohio, 1980. American Society for Metals.
- [26] T. Watanabe, T. Hirano, T. Ochiai, and H. Oikawa. *Materials Science Forum*, **157-162**, pp. 1103–1108, 1994.
- [27] T. Watanabe and S. Tsurekawa. *Acta mater.*, **47**, pp. 4171–4185, 1999.
- [28] S. P. Chen, A. F. Voter, and D. J. Srolovitz. *Scripta Metall.*, **20**, pp. 1389–1394, 1986.
- [29] S. P. Chen, A. F. Voter, and D. J. Srolovitz. In *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, **81** of *MRS Symp. Proc.*, pp. 45–50, 1987.
- [30] G. Lu, N. Kioussis, R. Wu, and M. Ciftan. *Physical Review B*, **59**, No. 2, pp. 891–898, 1999.
- [31] G. C. Hasson and C. Goux. *Scripta Metall.*, **5**, pp. 889–894, 1971.
- [32] 木村（編）. 材料強度の原子論. 日本金属学会, 1985.
- [33] E. P. George, C. T. Liu, H. Lin, and D. P. Pope. *Mater. Sci. Eng. A*, **192/193**, pp. 277–288, 1995.
- [34] C. Nishimura, T. Hirano, and M. Amano. *Scripta Metall. Mater.*, **29**, pp. 1205–1209, 1993.

