

氏 名	及 川 弘 ^{ひろし}
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 36 年 12 月 6 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 ， 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 金 属 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	ニ ッ ケ ル 基 二 元 固 溶 体 合 金 の 高 温 ク リ ー プ と 拡 散 と の 関 連 性
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 門 間 改 三
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 門 間 改 三 東 北 大 学 教 授 竹 内 栄 東 北 大 学 教 授 斎 藤 恒 三

論文内容要旨

I. 緒 言

金属材料の機械的性質は、大別すれば地質自体の強さとその中に分散している硬質粒子の形状ならびにその分散状態とに関係する。したがって金属材料の高温強度を系統的に研究しようとする場合には、材料の強度をこの両者に分けて調べる必要がある。粒子が関与する問題については、これまで主に金相学的立場から数多くの実用材料に対して研究が進められてきた。一方地質自体の強さに対しては転位論的に研究が進められているが、その多くは純金属に関するものである。固溶体合金の強度についても若干の研究があるが、それらのほとんどは降伏強度などの常温ないし低温における静的強度に関するものである。これに対して高温における地質の強度については、そのうち最も基本的と考えられるクリープ強度に関して、実験的につぎのことが明らかにされている。すなわち多くの純金属については、高温クリープの活性化エネルギーはその金属の自己拡散の活性化エネルギーとはほぼ等しい値を示す。^{1,2)}これはクリープを原子の拡散という面から解析して行くことが有望であることを示しているものと思われる。しかし実用耐熱材料の大多数は合金である。そこで工学的立場から、耐熱合金材料のクリープ強度の一般性を明らかにし、その知識に基づいて耐熱合金材料の改良を計ろうとするに当っては、純金属における上述の関連性を考え、まず合金のクリープ特性とその合金中の個々の元素の拡散特性とを詳しく実験的に比較検討してみることが有効であろうと考えた。しかしこのような関連性を比較研究した報告はこれまでほとんどない。

以上のような観点から、実用合金の基礎となる二元一次固溶体について、その高温クリープ特性、とその合金中における各構成元素の拡散特性とを調べ、それら両者の間に存する関連性の有無を検討しようとするのが本研究の目的である。

II. Ni 基二元固溶体合金の高温クリープ

1. 目 的

固溶体合金の高温クリープと拡散との関連性を知るためには、まず合金組成の変化によるそのクリープ特性の変化を知らなければならない。本章ではこの目的で、Ni 基二元固溶体合金の高温クリープ特性を Ar 雰囲気中で調べた。

金属材料のクリープは遷移、定常、加速クリープの三段階をへて破断にいたるが、本実験ではこれらのうち定常クリープの観察に主体をおいた。また破断は現象的にきわめて明確であり、かつ実用的な意味も大きいから、破断についても一部着目した。

2. 試料および実験方法

本研究は純 Ni、純 Cu のほか Ni-Cu 系で 6 種、Ni-Cr 系で 4 種、Ni-W 系で 5 種の合金について行なった。素材は高純度金属を真空溶解し、1 mm 厚 (Ni-W 系合金のみは 0.5 mm 厚) の板に圧延加工した。この圧延材から幅 3 ~ 4 mm、標点間距離 50 mm の試片を作った。各合金の試片は適当な温度で焼鈍し、ほぼ同一結晶粒度 (平均直径 0.3 ~ 0.7 mm) にそろえた。

クリープ試験機は雰囲気調整可能な自家製のものであって、その概略を示せばつぎのとおりである。すなわち試験は直接荷重方式による定荷重引張クリープの測定によった。伸びの測定は、上下掴み部の変位を石英指針により炉外に取り出し、それらの相対的変位をカセットメーターにより 1/70 mm まで読み取って行なった。試験雰囲気は高純度 Ar とした。試験はすべて各合金の再結晶温度以上の温度で行なった。なお試験条件は、定常クリープ速度がほぼ $10^2 \sim 10^{-3} \% / \text{hr}$ の範囲に入るように選んだ。

定常クリープ速度 (以下 $\dot{\epsilon}_s (\% / \text{hr})$ と略記する) の解析に当っては、Dorn¹⁾ が純金属の高温クリープに関する多くの報告を基にして提唱した実験式

$$\dot{\epsilon}_s = C\sigma^\alpha \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \quad (1)$$

但し σ : 応力 (kg/mm²), T: 温度 (°K), C, α , Q_s : 物質による定数を合金についても成立するものとして使用し, 実験的に各合金に対する C, α , Q_s を定めた. この解析方法では, $\dot{\epsilon}_s$ の応力に基づく変化の程度は応力指数 α の大小で表わされ, $\dot{\epsilon}_s$ の温度に基づく変化の程度は活性化エネルギー Q_s の大小で表わされる. (1) 式を仮定して求めた log C, α , Q_s に対する個々の測定値の分散に基づく統計確率誤差はいずれもほぼ ±5% 程度である.

なお破断時間の逆数の温度依存性から, それが応力などに無関係であると仮定して, 破断の活性化エネルギー (以下 Q_f (kcal/mol) と略記する) をも求めた.

第1表 Ni-Cu 合金の高温クリープ特性

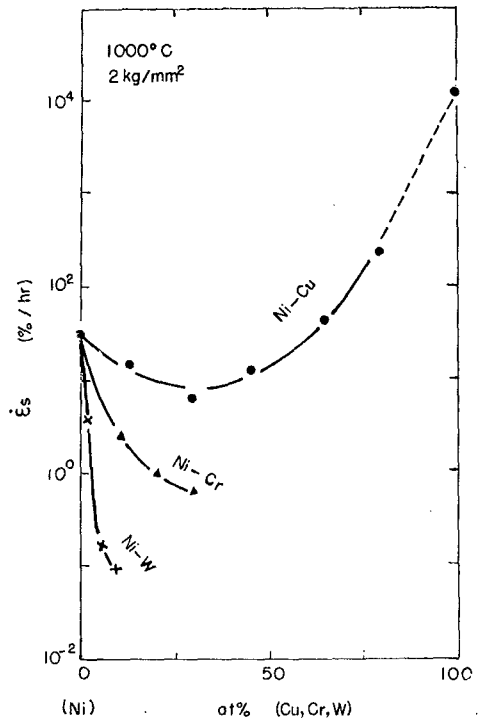
記号	組成 Cu (at%)	結晶粒の平均直径 (mm)	試験条件			定常クリープ			破断 Q_f (kcal/mol)
			応力 (kg/mm ²)	温度 (°C)	試験回数	C*	α	Q_s (kcal/mol)	
Ni	0	0.05	1.3-3.1	894-1104	9	} 2×10^{11}	5.0	66	52
		0.5	1.4, 2.7	801-1103	9				
		1.2	4.0	599-833	5				
Ni-15Cu	13.0	0.05	1.6, 2.9	697-1109	8	} 7×10^{10}	5.1	65	52
		0.56	1.7-7.2	822-1034	7				
Ni-30Cu	27.9	0.09	3.7, 5.6	743-1008	11	1×10^{10}	5.3	63	45
Ni-50Cu	45.4	0.07	2.1-7.3	692-985	7	} 7×10^9	4.7	61	41
		0.15	5.6	686-969	4				
Ni-65Cu	63.8	0.10	4.1	721-940	6	} 9×10^{10}	3.8	60	45
		0.7	1.5, 2.9	654-952	8				
Ni-80Cu	78.5	0.13	1.4-4.3	541-1006	14	5×10^{10}	4.8	56.5	39
Ni-90Cu	90.0	0.13	1.3	585-979	3	—	—	45	35
Cu	100	0.1	1.1	567-742	3	} 1.3×10^{10}	5.0	42	35
		0.6	0.8-2.3	513-906	11				

* 結晶粒の直径 0.5mm に対する値; $\dot{\epsilon}_s$ を %/hr, σ を kg/mm² で表わす場合に相当する単位で示す

3. Ni-Cu 系合金の高温クリープ

本系合金の実験条件ならびに実験データの (1) 式による解析結果を一括して第1表に示す. 表中の定数 C, α , Q_s の値を (1) 式に代入することによって, 逆に実験範囲内の任意の応力, 温度における $\dot{\epsilon}_s$ の値を求めることができる. その一例として, 温度 1000°C, 応力 2kg/mm² の場合の $\dot{\epsilon}_s$ を各組成について求めた結果を第1図に示す.

本系合金について得られた実験結果の主なものをまとめるとつぎのようになる. すなわち, i) クリープ変形の一般的傾向は合金の場合にも純金属の場合とほぼ同じである. ii) $\dot{\epsilon}_s$ は Ni に Cu を加えるにしたがって, 始めわずかに低下し, 30~50at% Cu で最小となるが, さらに多量の Cu を含むようになると Cu 含有量の増加に伴って急激に増大する. iii) $\dot{\epsilon}_s$ の応力依存性を (1) 式に基づいて調べてみると, それは合金組成が変わってもほとんど変化しない. 応力依存性を示す定数 α はほぼ 5 程度の値を示す. iv) 活性化エネルギー Q_s は実験誤差の範囲内で結晶粒の大きさにも応力にも無関係である. (1)



第1図 Ni のクリープ速度に及ぼす添加元素の影響. 破線は外挿によって求めた部分を示す.

式に基づいて求められる Q_s は, Ni に Cu を加えるにしたがい始めはやや減少するのみであるが, 80at%Cu 以上では, Cu 含有量増加に伴って急激に減少する. v) 定数 C は合金組成の変化に伴って単調な変化はしない. vi) Q_r は Q_s よりも常に小さい.

4. Ni-Cr 系合金の高温クリープ

本系合金には, 鍛造性向上の目的で, Ni, Cr のほかに 0.2%程度の Mn を添加してある. 実験条件ならびに(1)式による実験データの解析結果を第2表に示す. また温度, 応力一定の場合の $\dot{\epsilon}_s$ の合金組成による変化の一例を第1図に示す.

第2表 Ni-Cr 合金の高温クリープ特性

記号	組成		結晶粒の平均直径 (mm)	試験条件			定常クリープ			破断 Q_f (kcal/mol)
	Cr (at%)	Mn (at%)		応力 (kg/mm ²)	温度 (°C)	試験回数	C	α	Q_s (kcal/mol)	
Ni*	0	0	(0.05-1.2)	(1.3-4.0)	(599-1104)	(23)	2×10^{11}	5.0	66	52
Ni-10Cr	10.0	0.19	0.35-0.40	1.5-4.2	750-1160	12	1.5×10^{10}	5.2	66	60
Ni-20Cr	19.9	0.16	0.45	1.4-5.8	680-1130	12	3.5×10^{10}	4.6	63	65
Ni-25Cr	24.2	0.19	0.35, 0.57	1.5-6.0	700-1150	10	2×10^{11}	4.9	74.5	68
Ni-30Cr	29.7	0.33	0.70-0.45	1.4-5.0	760-1150	13	1×10^{11}	4.6	73.5	68

*第1表に示した値

それらからもわかるように, 本系合金についての実験結果をまとめるとつぎのようになる. すなわち, i) $\dot{\epsilon}_s$ は合金の Cr 含有量増加に伴って始め急激に, のちゆるやかに低下する. ii) しかし定数 α は Cr 含有量によってほとんど変化せず, ほぼ5程度の値を示す. iii) Q_s は Ni に少量の Cr を添加してもほとんど変化しないが, Cr 添加量が20%以上になるとやや大きくなる. iv) 定数 C は合金組成の変化に伴って, Q_s とほぼ同じ傾向の変化を示す. v) Q_r は Q_s よりも常に小さい.

5. Ni-W 系合金の高温クリープ

本系合金について行なった試験条件および実験データの(1)式による解析結果を第3表に示す. また温度, 応力が一定の場合の $\dot{\epsilon}_s$ の合金組成による変化の一例を第1図に示す.

第3表 Ni-W 合金の高温クリープ特性

記号	組成 W (at%)	結晶粒の平均直径 (mm)	試験条件			定常クリープ			破断 Q_f (kcal/mol)
			応力 (Kg/mm ²)	温度 (°C)	試験回数	C	α	Q_s (kcal/mol)	
Ni*	0	(0.05-1.2)	(1.3-4.0)	(599-1104)	(23)	2×10^{11}	5.0	66	52
Ni-2W	0.6	—	1.4-4.2	850	7	—	5.3	—	—
Ni-5W	1.7	0.70	1.7-4.0	736-1032	17	5×10^{11}	7.2	77.5	61
Ni-10W	3.4	—	2.0-5.8	950	6	—	6.0	—	—
Ni-15W	5.3	0.67	2.0-6.5	802-1051	15	2×10^{12}	4.4	84	62
Ni-25W	9.2	0.50	2.4-8.9	797-1203	13	1×10^{11}	3.9	77	61

*第1表に示した値

本系合金について得られた実験結果の主なものをまとめて示すとつぎのようになる. すなわち, i) 破断までの伸びは W 含有量が増すと明らかに減少する. ii) $\dot{\epsilon}_s$ は W 含有量の増加につれてはじめは急激に低下するが, 5at%W 以上では低下はゆるやかになる. iii) 定数 α は Ni に少量の W を加えることにより急激に増大し, 2~3at%W で最大となる. さらに W 量を増すと減少し, 7~8%以上の W を添加した場合には純 Ni に対する値よりも小さくなる. iv) Q_s も Ni に W を加えることにより増加し, 約5at%W で最大となり, それ以上の添加によってふたたび減少する. v) 定数 C は Q_s の組成による変化とほぼ同じ傾向の変化を示す. vi) Q_r は Q_s よりも常に小さい.

III. Ni 基二元固溶体合金の拡散

1. 目的

従来行われている合金試料による拡散の研究は主として化学拡散に関するもので、濃度勾配の存在する相中で、その勾配がどのように変化するかを求めたものである。しかるに本研究のように合金の高温クリープと拡散とを比較検討しようとする場合には、均一な濃度の合金中における各構成元素の拡散を問題にしなければならない。

上記の理由から著者は、すでに前章でその高温クリープ特性を調べたものと同じ Ni 基二元固溶体合金系について、各構成元素の格子自己拡散特性を放射性同位元素を用いて測定した。本章ではその結果の概略を述べ、各元素の拡散がその合金組成によってどのように変わるかを明らかにした。

2. 試料ならびに実験方法

本実験に用いた試料は純 Ni、純 Cu のほか、Ni-Cu、Ni-Cr、Ni-W 各系でそれぞれ 3 種の合金である。これらの素材は、前章で述べたクリープ実験用素材と同一のものである。

拡散実験は多結晶粒試片（結晶粒平均直径 1 mm 以上）について、通常の切削法³⁾ (Lathe sectioning technique) を用いて行なった。試験温度および拡散加熱時間は、粒界拡散の影響を無視し得るように選んだ。⁴⁾ 一つの温度について求められた実験値に対する誤差は、±10~20% と考えられる。また拡散係数 D の温度依存性は

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q_D}{RT} \right) \quad (2)$$

によって求めた。各測定値の分散に基づく統計確率誤差は、Q に対して ±2~3%、D₀ に対して ±30~70% 程度である。

3. Ni-Cu 系合金中の Ni および Cu の拡散

Ni-Cu 合金中の ⁶³Ni および ⁶⁴Cu の粒内自己拡散を、各合金の融点近傍で 200~350°C の温度範囲にわたって測定した。その実験条件および実験結果をまとめて第 4, 5 表に示す。また一定温度における D の合金組成による変化の一例を第 2 図に示す。

第 4 表 Ni-Cu 合金中の Ni の自己拡散特性

記 号	組 成 Cu (at%)	試 験 条 件			Ni 自 己 拡 散 特 性	
		拡 散 温 度 (°C)	拡 散 時 間 (hr)	試 験 回 数	D ₀ , Ni (cm ² /sec)	Q _{Ni} (Kcal/mol)
Ni	0	1404-1101	6.1-204.0	6	1.9 ⁺ _{-0.4}	67.9±0.7
Ni-15Cu	13.0	1345-1106	7.0-204.0	5	35 ⁺ ₋₁₁	74.9±1.7
Ni-50Cu	45.4	1203-1025	4.0-103.0	7	17 ⁺ ₋₇	66.8±1.5
Ni-80Cu	78.5	1113- 930	7.0-153.0	10	0.063 ⁺ _{-0.010}	43.7±0.5
Cu	100	1067- 839	3.5-162.2	7	1.7 ⁺ _{-0.6}	55.3±1.2

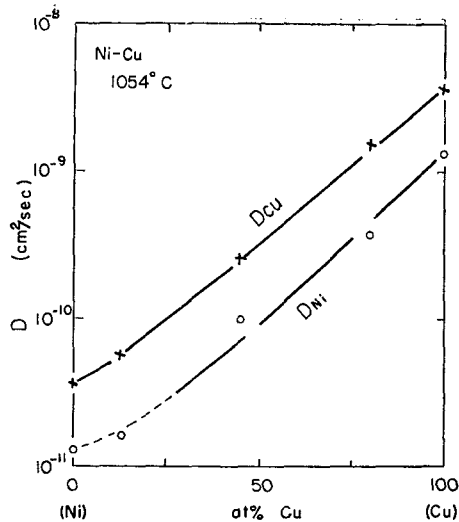
第 5 表 Ni-Cu 合金中の Cu の自己拡散特性

記 号	組 成 Cu (at%)	試 験 条 件			Cu 自 己 拡 散 特 性	
		拡 散 温 度 (°C)	拡 散 時 間 (hr)	試 験 回 数	D ₀ , Ni (cm ² /sec)	Q _{Cu} (kcal/mol)
Ni	0	1359-1054	10.0-60.0	5	0.57 ⁺ _{-0.29}	61.7±2.2
Ni-15Cu	13.0	1359-1054	10.0-60.0	5	1.5 ⁺ _{-0.3}	63.0±0.7
Ni-50Cu	45.4	1210- 985	5.0-56.0	6	2.3 ⁺ _{-0.1}	60.3±0.3
Ni-80Cu	78.5	1112- 863	5.0-64.0	7	1.9 ⁺ _{-1.0}	55.3±1.9
Cu	100	1057- 863	4.0-57.0	6	0.33 ⁺ _{-0.17}	48.2±1.8

Ni-Cu 合金に関するこれらの結果をまとめるとつぎのようになる。すなわち、i)一定温度では D_{Ni} , D_{Cu} とともに合金の Cu 含有量が増すと急激に増大する。また D_{Cu} は D_{Ni} よりも常に大で、 D_{Cu}/D_{Ni} の値は、実験温度範囲では 2~6 となる。ii) Q_{Ni} は合金組成の変化に伴う単調な変化を示さず、ある組成で極大および極小を示す。一方 Q_{Cu} は Cu に Ni を加えると始め急激に増大するが、Ni 量の多い範囲では Ni 含有量が変わってもあまり変化しない。

4. Ni-Cr系合金中の Ni および Cr の拡散

Ni-Cr 合金中の ^{63}Ni および ^{51}Cr の粒内自己拡散を約 200 °C の温度範囲で調べた。その実験条件および実験結果を第 6, 7 表に示す。また一定温度における D の組成による変化の一例を第 3 図に示す。なお第 6 表中に示した純 Ni 中の Ni の拡散に対する値は、第 4 表に示した実験とは別個に行なったものである。しかし両者の値は実験誤差の範囲でよく一致している。



第 2 図 Ni-Cu 合金中の Ni および Cu の自己拡散係数。破線は外挿によって求めた部分を示す。

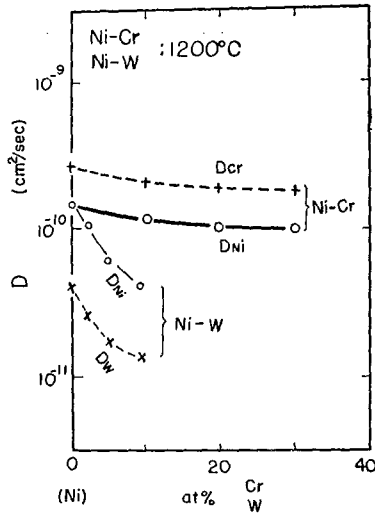
第 6 表 Ni-Cr 合金中の Ni の自己拡散特性

記号	組成		試験条件			Ni 自己拡散特性	
	Cr (at%)	Mn (at%)	拡散温度 (°C)	拡散時間 (hr)	試験回数	D_{Ni} (cm²/sec)	Q_{Ni} (kcal/mol)
Ni	0	0	1275	50.0	7	1.7 $\begin{matrix} +1.3 \\ -0.8 \end{matrix}$	67.7±1.8
Ni-10Cr	10.0	0.19	}	}	8	3.3 $\begin{matrix} +1.3 \\ -1.0 \end{matrix}$	70.2±1.0
Ni-20Cr	19.9	0.16			7	1.6 $\begin{matrix} +0.4 \\ -0.3 \end{matrix}$	68.5±0.5
Ni-30Cr	29.7	0.33	1042	1000.0	7	2.9 $\begin{matrix} +2.6 \\ -1.3 \end{matrix}$	70.5±1.8

第 7 表 Ni-Cr 合金中の Cr の自己拡散特性

記号	組成		試験条件			Cr 自己拡散特性	
	Cr (at%)	Mn (at%)	拡散温度 (°C)	拡散時間 (hr)	試験回数	D_{Cr} (cm²/sec)	Q_{Cr} (kcal/mol)
Ni	0	0	1268	48.0	9	1.1 $\begin{matrix} +0.9 \\ -0.5 \end{matrix}$	65.1±1.9
Ni-10Cr	10.0	0.19	}	}	8	1.4 $\begin{matrix} +0.8 \\ -0.5 \end{matrix}$	66.5±1.4
Ni-20Cr	19.9	0.16			7	1.9 $\begin{matrix} +1.2 \\ -0.7 \end{matrix}$	67.7±1.4
Ni-30Cr	29.7	0.33	1100	710.0	8	3.2 $\begin{matrix} +0.6 \\ -0.4 \end{matrix}$	69.4±0.5

本系合金についての実験結果をまとめるとつぎのようになる。すなわち、i)一定温度では、 D_{Ni} , D_{Cr} とともに合金の Cr 含有量増加に伴ってわずかに減少する。同一組成では D_{Cr} は D_{Ni} よりも常に大きく、 D_{Cr}/D_{Ni} の値は 1.6 程度である。ii) Q_{Ni} , Q_{Cr} は合金の Cr 含有量増加に伴ってわずかに増大する。



第3図 Ni-Cr合金中のNiおよびCr, ならびにNi-W合金中のNiおよびWの自己拡散係数.

5. Ni-W系合金中のNiおよびWの拡散

Ni-W系合金中の⁶³Niおよび¹⁸⁵Wの粒内自己拡散を200~300°Cの温度範囲で調べた. その実験条件ならびに実験結果を第8,9表に示す. また一定温度におけるD_{Ni}とD_Wの組成による変化の一例を第3図に示す.

それらの結果をまとめるとつぎのとおりである. すなわち, i) D_{Ni}, D_Wはいずれも合金のW含有量が増すと減少する. また同一組成では, D_{Ni}はD_Wよりも常に大きい. D_{Ni}/D_Wの値は3~4程度である. ii) Q_{Ni}, Q_Wはいずれも組成変化に伴って単調には変化せず, 合金のW含有量増加に伴って始め増大し, 5at% W付近で最大となった後減少する. 合金中でのQ_{Ni}とQ_Wとは, 各組成ともほぼ類似の値を示す.

第8表 Ni-W合金中のNiの自己拡散特性

記号	組成 W (at%)	試験条件			Ni自己拡散特性	
		拡散温度 (°C)	拡散時間 (hr)	試験回数	D _{0, Ni} (cm²/sec)	Q _{Ni} (kcal/mol)
Ni	0	—	—	—	(1.9)*	(67.9)*
Ni-5W	1.7	1395	7.0	7	30 \pm 11 - 8	76.5 \pm 1.0
Ni-15W	5.3	}	}	8	58 \pm 50 - 27	80.6 \pm 2.0
Ni-25W	9.2	1096	412.7	7	1.1 \pm 1.1 - 0.6	70.3 \pm 2.2

* 第4表に示した値

第9表 Ni-W合金中のWの自己拡散特性

記号	組成 W (at%)	試験条件			W自己拡散特性	
		拡散温度 (°C)	拡散時間 (hr)	試験回数	D _{0, W} (cm²/sec)	Q _W (Kcal/mol)
Ni	0	1295	42.5	5	2.0 \pm 0.8 - 0.6	71.5 \pm 1.1
Ni-5W	1.7	}	}	5	2.2 \pm 1.1 - 0.7	73.1 \pm 1.3
Ni-15W	5.3	1100	1228.0	5	17 \pm 7 - 5	80.5 \pm 1.1
Ni-25W	9.2			5	1.4 \pm 2.0 - 0.8	74.5 \pm 2.5

IV. 高温クリープと拡散との関連性に対する考察

1. 目的

すでにIにおいて述べたように, 純金属においては, その高温定常クリープのQ_sと格子自己拡散のQ_Dとはほぼ等しいことが認められている.²⁾ これは定常クリープの律速段階が, 空孔の移動を媒介とする刃状転位の上昇運動であるためであるとして説明されている.⁵⁾ 本章では,

前二章で求めたクリープ特性と拡散特性とを比較し、合金の場合のクリープと拡散との関連性を調べた。

2. Ni-Cu 系合金におけるクリープと拡散との比較

第4図に高温クリープ実験から求められた Q_s , α と拡散実験から求められた Q_{Ni} , Q_{Cu} とを示す。すでに多くの研究者により認められているように、本研究においても、純 Ni, 純 Cu に対する Q_s はそれぞれ Q_{Ni} , Q_{Cu} にきわめて近い値を示す。合金についてみると、 Q_s は合金構成元素の Q_D にほぼ近い値を示し、とくに Q_{Cu} は合金の全域にわたって Q_s とほぼ等しい値を示している。また応力指数 α はすでに II でも述べたように合金系全域にわたってほぼ一定の値を示す。

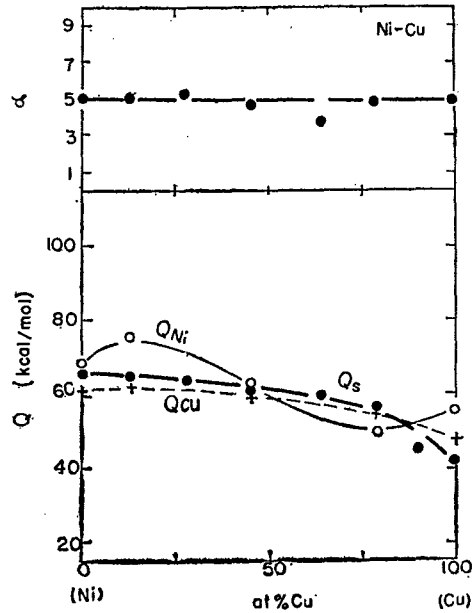
以上の比較からつぎのようなことが考えられる。すなわち、 α が全組成域に亘ってほとんど変化しないことは、本系合金のクリープの律速段階が純金属の場合と同じ過程であることを示している。さらに Q_s が Q_D に近い値をもつことから、その律速段階が刃状転位の上昇運動にあるとする純金属のクリープ機構が合金の場合にもほぼあてはまると考えてよからう。なお本系合金における転位の上昇に伴う空孔の移動は、とくに転位近傍では、主に Cu 原子 (合金構成元素のうち拡散速度の大きい方の元素) との位置交換によって起こっているものと考えられる。

つぎに Ni-Cu 系合金の一定温度における $\dot{\epsilon}_s$ と D_{Ni} , D_{Cu} とを比較してみる。第5図にその一例を示す。図からわかるように、組成の変化に伴って $\dot{\epsilon}_s$ と D とはかなり異なった変化をする。ところで上で述べたように、 Q_s はほぼ Q_D に近い値を示し、さらに定常クリープの律速段階は空孔の移動を伴う転位の上昇運動であるとされていることから、一応 $\dot{\epsilon}_s$ は D_V (空孔の拡散係数: $D_V \equiv N_{Ni} \cdot D_{Ni} + N_{Cu} \cdot D_{Cu}$) に比例すると仮定し⁶⁾、得られたデータを

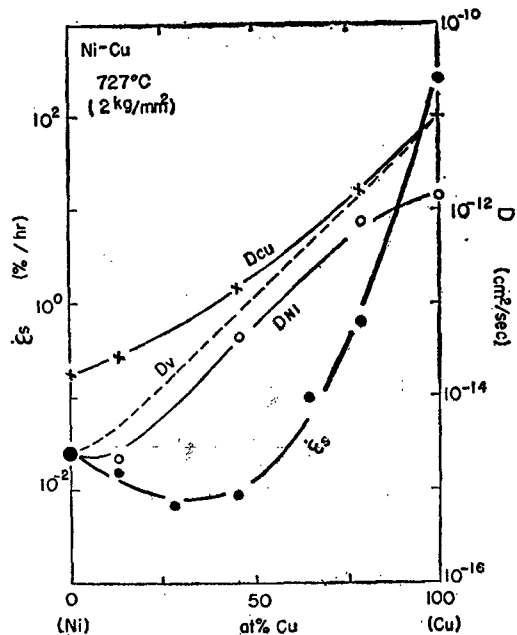
$$\dot{\epsilon}_s = C' \sigma^n D_V \quad (3)$$

で処理してみる。第6図に(3)式によって求められた C' と組成との関係を示す。図にみると、 C' は下に凸の単調な曲線を描く。

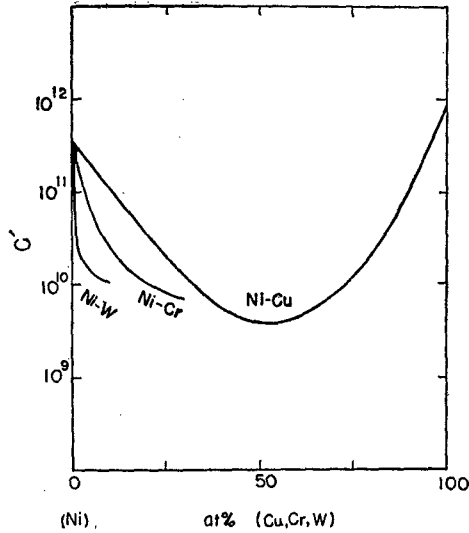
以上のことからつぎのことがわかる。すなわち $\dot{\epsilon}_s$ を規定するものの中には、空孔の拡散に関係する因子のほか、温度ならびに応力依存性小で、合金組成に直接依存する因子がある。



第4図 Ni-Cu 合金における定常クリープ特性と拡散特性。



第5図 Ni-Cu 合金における定常クリープ速度と拡散係数。

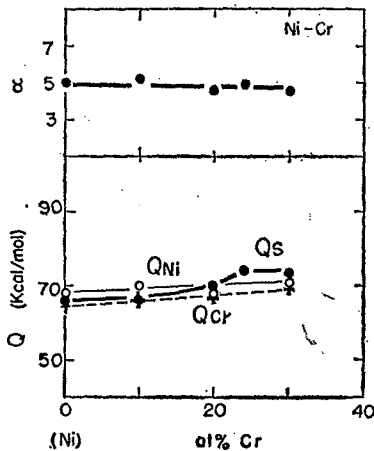


第6図 Ni 基二元固溶体合金における係数 C' と組成との関係。

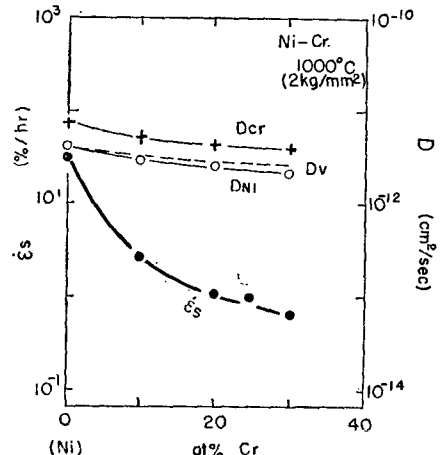
3. Ni-Cr 系合金におけるクリープと拡散との比較

第7図に本系合金の Q_s , α と Q_{Ni} , Q_{Cr} とを示す。図からわかるように、Ni-Cr 系合金においても Q_s は Q_{Ni} , Q_{Cr} にきわめて近い値を示す。なお Q_s は 25at%Cr 附近を中心に Q_D よりもやや大きな値となっているが、これは本系でしばしば報告されている低温における異常性⁷⁾となんらかの関連性を有するものかもしれない。本系においても α はほぼ一定の値を示す。これと Q_s と Q_D とがほぼ同じ値をもつことから、Ni-Cu 系の場合と同様に、Ni-Cr 系合金においてもその定常クリープの律速段階は刃状転位の上昇運動であろうと考えられる。

つぎに Ni-Cr 系合金の一定温度における $\dot{\epsilon}_s$ と D の組成による変化の一例を第8図に示す。



第7図 Ni-Cr 合金における定常クリープ特性と拡散特性。



第8図 Ni-Cr 合金における定常クリープ速度と拡散係数。

図からわかるように、合金の Cr 含有量増加に伴って、 D_{Ni} , D_{Cr} はわずかしき低下しないが、 $\dot{\epsilon}_s$ はかなり減少する。前節と同様に $\dot{\epsilon}_s$ は D_v に比例すると仮定し、(3)式を用いてデータを処理してみる。得られた定数 C' は、第6図に示すように、合金化により小となる。すなわち $\dot{\epsilon}_s$

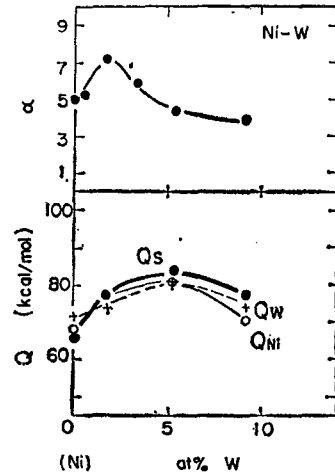
は空孔の拡散に関係する因子のほか、組成に直接依存する他の因子によっても規定されている。

4. Ni-W 系合金におけるクリープと拡散との比較

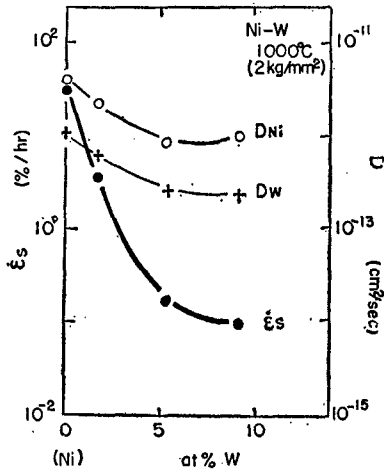
第9図に本系合金の Q_s , α と Q_{Ni} , Q_W との組成による変化を示す。図からわかるように、本系でも Q_s , Q_{Ni} , Q_W はほぼ同じ傾向の変化を示し、また三者ともほぼ同じ値を示す。さらに詳細にみれば、 Q_s は低 W 合金では Q_{Ni} に近く、高 W 合金では Q_W に近い。

本系では前二系とは違って、 α は W 含有量によって特異な変化を示す。これは本系合金の高温定常クリープの律速段階が組成によって変ることを示しているものと考えられる。⁸⁾ Weertman の高温クリープ変形機構の半理論的解析⁹⁾ を基として考えると、本系合金で多量の W を含む場合には、クリープ変形の律速段階は転位のり運動になるであろうと推察される。この考えによれば、本系合金の Q_s は W 含有量が増すにつれて、 Q_W (合金構成元素中拡散速度の小さい方の元素の Q_D) に強く関係づけられるようになるものと期待される。

第10図に Ni-W 系合金の一定温度における $\dot{\epsilon}_s$ と D の組成による変化の一例を示した。図にみるように、 $\dot{\epsilon}_s$ は W 含有量増加に伴って急激に減少する。D も同様に減少するが、その変化の割合は $\dot{\epsilon}_s$ にくらべればごく小さい。ところで本系では上述のように、定常クリープの律速段階は W 含有量により違っていると考えられる。したがって、(3)式の



第9図 Ni-W 合金における定常クリープ特性と拡散特性。



第10図 Ni-W 合金における定常クリープ速度と拡散係数。

D として D_v をそのまま使用することにはいささか問題がある。ここでは一応 D_v よりも溶質原子の拡散の影響を大きく取り入れ、 $D' \equiv D_{Ni}(1-a \cdot N_w) + D_w \cdot a \cdot N_w$ において活量係数ともいふべき a を 5 と仮定し、(3)式の D_v のかわりにこの D' を使用して C' を求めてみる。第6図に、このようにして求められた C' を示す。図からわかるように、 C' は比較的少量の W 添加によって急激に減少する。

以上の比較から本系合金についてつぎのようなことがわかった。すなわち、 $\dot{\epsilon}_s$ は拡散に大いに関係している。しかしそれ以外に、組成によって大きく変る因子にも関係している。

5. 結 論

Ni 基二元固溶体合金について、高温定常クリープと各構成元素の拡散特性とを比較検討した結果、つぎのような結論を得た。

i) Ni-Cu, Ni-Cr のような系では、その定常クリープの活性化エネルギー Q_s と、構成元素の拡散の活性化エネルギー Q_{Ni} および Q_{Cu} または Q_{Cr} の三者はほぼ同じ程度の値を示す。とくに Ni-Cu 系では Q_s は合金構成元素中拡散速度の大きい方の Cu 原子の拡散の活性化エネルギー Q_{Cu} とほぼ同様の变化を示す。Ni-Cr 系では、 Q_s が Q_{Ni} , Q_{Cr} いずれにより近いかは実験的には明らかではない。

これらのことから、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ の温度依存性の大部分は、合金中の空孔の拡散の温度依存性によっているものであろうと考えられる。さらに $\dot{\epsilon}_s$ は空孔の拡散係数 D_v よりもその組成による変化の度合いが著しいことから、 $\dot{\epsilon}_s$ は D_v のほかに、温度および応力依存性が小さく、

合金組成に大きく依存し、合金化によって $\dot{\epsilon}_s$ を低下させるような因子によっても決められていることがわかる。

これらの系では $\dot{\epsilon}_s$ の応力依存性を示す応力指数 α は合金組成によって変らない。この事実と上に述べた Q_s と Q_D とがほぼ等しいという事実から、これら合金の高温定常クリープの律速段階は、純金属の場合と同様に、転位の上昇運動であろうと考えられる。

ii) Ni-W 系においても、 Q_s と Q_{Ni} , Q_W とはほぼ同じ程度の値を有する。実際の $\dot{\epsilon}_s$ は、空孔または溶質原子 W の拡散速度のほかに、温度および応力依存性小で、合金化により $\dot{\epsilon}_s$ を減少させるような因子によっても大きな影響を受けている。

本系では前二系と違って、 $\dot{\epsilon}_s$ の応力依存性を示す α は W 含有量の増加に伴って特異な変化を示す。この事実と上に述べた事実とから、多量の W を含有する合金では、その定常クリープの律速段階は、W の移動速度によって支配される転位の迂り運動になるものと考えられる。

本研究では Ni 基の三合金系を対象として研究した。それらの合金系をクリープ速度の応力依存性という立場から分類すると、上に述べたように二つのグループに分けられる。このように添加元素の種類によってその作用が違う理由はかならずしも明らかではない。しかし Cu および Cr は溶媒元素である Ni にくらべ拡散しやすい元素であるのに対し、W は拡散の遅い元素である。また Cu および Cr は Ni とほぼ同じ原子半径を有する元素であるのに対し、W の原子半径は Ni のそれよりも約 20% も大きい。これらの差異が上記作用の違いの一因となっているのではないとも考えられる。

V. 総 括

本研究は、二三の Ni 基二元固溶体合金について、その高温クリープ特性と拡散特性との関連性を調べるために行なわれたものである。まず第 II 章では Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-W 系合金の高温クリープを、また第 III 章ではこれら合金中の各構成元素の粒内自己拡散を調べた。ついで第 IV 章では前二章で調べられた実験結果を、 Q_s と Q_D , $\dot{\epsilon}_s$ と D のように対比させ、比較検討して、これらの系における高温定常クリープと合金構成元素の拡散との関連性を確かめた。それら個々の結果は各章、各節に示したが、ここにそれらの結論中主要なものをまとめて示すとつぎのようになる。

1) 高温クリープについて

i) Ni のクリープ強さに及ぼす合金元素添加の影響は Cu, Cr, W の順に大となる。ii) 係数 C はいずれの系においても組成変化に伴って単調には変化しない。iii) 応力指数 α は、Ni-Cu, Ni-Cr 両系では合金においてもほぼ一定で 5 程度の値を示す。Ni-W 系では α は一定値を示さず、W 含有に伴って特異な変化を示す。iv) Q_s はいずれの系においても合金化に伴ってそれぞれ特異な変化を示す。v) Q_r は Q_s よりも常に若干小さい。

2) 自己拡散について

i) Cu, Cr の拡散速度は同一合金中の Ni の拡散速度よりも大であり、W の拡散速度は小である。純 Ni 中の拡散速度は W, Ni, Cr, Cu の順に大となる。ii) Ni-Cr, Ni-W 両系では溶媒原子と溶質原子の拡散の活性化エネルギーは、それぞれ合金化に伴って類似の変化を示す。しかし Ni-Cu 系では Q_{Ni} と Q_{Cu} とは合金化に伴ってやや違った変化を示す。

3) 高温定常クリープと拡散との関連性について

i) 高温定常クリープがある単一な過程によって起こると考えた場合に、その活性化エネルギー Q_s は合金構成元素の格子拡散の活性化エネルギー Q_D と密接な関係がある。この関係は、純金属の場合にはすでに知られていたが、合金の場合にもよく適用できる。とくに Ni-Cu のような系では、 Q_s は合金構成元素中拡散速度の大きい方の原子、すなわち Cu 原子の Q_{Cu} にほぼ等しい値を示す。また Ni-W のような系では、合金元素量が多くなるにつれて、 Q_s は合金構成

元素中拡散速度の小さい方の原子,すなわち W 原子の Q_w に強く関係づけられるようになるものと考えられる. ii) 定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ と拡散係数 D とを $\dot{\epsilon}_s = C'\sigma^n D$ の形で結びつけると, C' は温度, 応力にほとんど関係せず, 合金組成に密接に関係する. C' は合金化により常に減少する傾向を示し, その変化の度合は合金元素を少量添加する場合には Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-W 系の順に大となる. このことからクリープ速度は, 空孔や溶質原子の拡散速度のほか, 温度, 応力依存性小で組成に密接に結びつく因子によっても決められていることがわかる. iii) 1-ii) および 3-i) から考えると, Ni-Cu, Ni-Cr 両系では, 定常クリープの律速段階は純金属の場合と同様に転位の上昇運動であろうと考えられる. これに対して, Ni-W 系で W 含有量の多い場合には, その律速段階は転位の迂回運動となるものと考えられる. このように添加元素の種類によってその作用が違う理由はかならずしも明らかではない. しかし添加元素の種類によって拡散速度や原子半径の差が違っていることがその一因となっているのではないかと考えられる.

以上のことから新しい耐熱材料を開発する際に, 材料の地質を強化する目的のためには, つぎのようなことが有効であることがわかる. すなわち合金元素としては, その添加によって溶媒, 溶質いずれの拡散速度も遅く, 拡散の活性化エネルギーを大きくするものが望まれる. しかし定量的に添加元素の種類および量を決定するためには, 係数 C' を決める因子などなお多くの基礎的事項を解明する必要がある.

本研究を行なうにあたり, 終始御懇篤な御指導を賜りました指導教官東北大学教授門間改三先生ならびに同助教授須藤 一先生に対しまして衷心から御礼申し上げます.

参 考 文 献

- 1) J. E. Dorn; J. Mech. Phys. Solids, 3 (1954), 85.
- 2) D. McLean; "Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys" p. 164, (1958).
- 3) 例えば W. A. Johnson; Trans. AIME, 143(1941), 107.
- 4) 門間, 須藤, 及川; 日本金属学会昭和34年春期大会.
- 5) 例えば N. F. Mott; "Creep and Fracture of Metals at High Temperatures" p. 21, (1955).
- 6) O. D. Sherby et al; Trans. AIME, 206(1956), 255; ibid 212(1958), 708.
- 7) 例えば M. Hansen, K. Anderko; "Constitution of Binary Alloys" (1958).
- 8) J. Weertman; Trans. AIME, 218(1960), 207.
- 9) J. Weertman; J. Appl. Phys., 26(1955), 1213; ibid, 28(1957), 363, 1185.

審査結果要旨

耐熱金属材料に関する研究は極めて多いが、実用耐熱材料を考える場合の基礎となると考えられる高合金地質の高温強度に関する研究は極めて少ない。本研究はこの点に注目し、固溶体合金について高温クリープ特性と、各構成元素の合金中における自己拡散特性との関連性を実験的に調べ、耐熱合金の高温強度を解明するための一つの手がかりを得ようとしたものである。

本論文は5章より成り、第1章は緒言である。

第2章は Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-W 固溶体合金系の高温クリープに関する研究結果の記述である。試験は各合金とも再結晶温度以上の温度でアルゴン気流中で行ない、特に定常クリープ特性に注目し、その応力、濃度ならびに温度依存性などを詳細に調べている。

第3章はクリープ用試料と同じ素材について行なった合金試片中の各構成元素の自己拡散に関する研究結果である。実験は多結晶試片について R. I. を用い、切削法によって行なった。それらの結果から各合金系についてその構成元素の自己拡散の活性化エネルギー、頻度係数の合金濃度依存性を調べている。

第4章では前二章で得た結果を比較検討し、次の三つの結論を得たことをのべている。(I) 高温定常クリープの活性化エネルギーは、合金構成元素の格子自己拡散の活性化エネルギーとはほぼ等しい値を示す。この結論は、従来純金属についてはだいたい認められていたが、同一素材を使用してこの事実を確認したのは本研究が最初である。(II) 上記と同様の関係が合金の場合にもよく成立する。合金系について、この関係が成立することを示したのも本研究が最初である。この場合定常クリープの活性化エネルギーは構成元素の拡散から求めた空孔の拡散活性化エネルギーにはほぼ等しい。(III) クリープ速度を定める因子には空孔や溶質原子の拡散速度の他に、合金の組成に関係し温度や応力にはほとんど関係しない因子がある。

第5章は以上の総括である。

以上要するに本研究は従来単に経験的に扱われていた耐熱材料の探究に対して、独創的な突破口を開いたものとして高く評価されるべき業績であり、工学上寄与するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。