

氏 名	千 葉 瞳 彦
授 与 学 位	博 士 (工学)
学位授与年月日	平成4年6月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭 和 60 年 3 月 岩手大学大学院工学研究科 修士課程金属工学専攻修了
学 位 論 文 題 目	Ni <sub>3</sub> Al系規則合金の延性改善と超格子転位の拡張に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 西澤 泰二 東北大学教授 及川 洪 東北大学教授 平賀 賢二

## 論 文 内 容 要 旨

L1<sub>2</sub>型の結晶構造を有する金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Al は、高温において強さを増すという特徴の他に、優れた耐酸化性、耐クリープ性および耐腐食性を示すことから高温でなおかつ激しい腐食環境において使用される耐熱構造部材に適した材料であると考えられている。実際に、ジェットエンジンなどのタービンブレードに使用されている Mar M200, Udimet700等の耐熱超合金では Ni<sub>3</sub>Al を基地中に分散させ高温域における強化相としての機能を担わせている。近年、航空機の高速化および火力発電の高効率化による省エネルギー化を推進するためにジェットエンジンおよび発電プラントのガスタービンの作動温度の上昇は不可避であると考えられており、その実現のために上述した耐熱超合金の強化相である Ni<sub>3</sub>Al の体積率を増すか、あるいはそれ単独で使用することによって高温強度の向上をはかるなどが考えられている。したがって、高温強度のみならず、Ni<sub>3</sub>Al 多結晶体の延性に関する基礎的な性質についても詳細に検討することが実用上重要な課題となっている。

そこで、本論文を構成する一連の研究は上述した Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の室温延性の改善に関する因子を詳細に調査し、得られた知見に基づき第三元素添加による延性改善を試みるとともに、Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の延性化と超格子転位の拡張との関係を明らかにすることを目的として行ったものである。

本論文は全 5 章で構成される。

第 1 章では、Ni<sub>3</sub>Al の延性改善機構に関し未だに明確にされない問題が多く残されたままであることを指摘した。その一因としてこれまで二元系 Ni<sub>3</sub>Al の延性挙動を詳細に調べた報告が少ない

ことを挙げ、二元系 Ni<sub>3</sub>Al の延性挙動と化学組成との関係を明らかにすることにより Ni<sub>3</sub>Al の延性化機構を解明する上で重要な基礎的知見が得られることを指摘した。さらに、これまでの Ni<sub>3</sub>Al の粒界破壊は粒界構造とその化学的結合特性に注目して論じられてきたが、第三元素の添加や化学量論組成からの組成のずれは粒界結合力ばかりでなく、超格子転位の拡張とそれによって生じる粒界での転位の挙動にも影響を及ぼすことを指摘して、本論文の一連の研究の位置づけを明確に示した。

第 2 章では、Ni<sub>3</sub>Al の延性改善と深く関係する因子を明らかにすることを目的として、23から26 mol% Al の組成を有する二元系 Ni<sub>3</sub>Al 再結晶材の伸び延性を調べるとともに、溶湯急冷リボンの微細組織の観察を行って、Al 濃度の変化による延性と規則化エネルギーの変化について考察した。その結果、 $\gamma'$  単相 Ni-23Al 再結晶合金は 5 %程度の塑性伸びを示すこと、また、その延性挙動は Al 濃度が 23mol% から化学量論組成まで増加するにつれ低下し、25mol% Al 以上の再結晶試料ではほとんど延性は得られないことが分かった。Ni-25Al および Ni-26Al の組成を有する溶湯急冷リボンの微細組織にはほとんど逆位相領域 (APD) は観察されない。一方 Ni-24Al, Ni-23Al と Al が化学量論組成から不足側にずれるほど緻密な APD 構造になることが分かった。このことから、Al 濃度が化学量論組成から不足側にずれるほど規則化エネルギーが低下することが示唆される。以上の結果より二元系 Ni<sub>3</sub>Al の延性は化学量論組成からのずれによる規則化エネルギーの低下を考慮して説明されるべきであり、規則化エネルギーの低下により粒界転位が移動しやすくなり粒界転位と格子転位の反応が容易になるため、応力集中が緩和され粒界破壊が抑えられると考察した。

第 3 章では、規則化エネルギーの低下と Ni<sub>3</sub>Al の延性が関係するという知見に基づき、第三元素添加による Ni<sub>3</sub>Al の延性改善について調べた。その場合、添加する第三元素を不規則相 (fcc  $\gamma$ ) 安定化元素と規則相 ( $\gamma'$ ) 安定化元素に分類した。その結果、Ni-23Al-2X 合金で、X が不規則相安定化元素、すなわち Pd, Pt, Cu および Co の場合は約 11% の塑性伸びを示すが、X が規則相安定化元素、すなわち Ta, Mo, Nb, Zr, V, Ti および Si の場合は延性を示さないことが明らかになった。また不規則相安定化元素と規則相安定化元素を添加した Ni<sub>3</sub>Al 溶湯急冷リボンの微細組織の観察を行い、第三元素添加による Ni<sub>3</sub>Al の規則化エネルギーの変化に関する知見を得た。Pd, Cu および Co を添加した溶湯急冷リボンは微細な APD 組織を有するが、Ti を添加したものでは APD 組織が観察されない。このことは延性化に効果のある不規則相安定化元素の添加は Ni<sub>3</sub>Al の規則化エネルギーを低下させ、延性化に効果のない規則相安定化元素の添加は Ni<sub>3</sub>Al の規則化エネルギーを上昇させることを意味していると考えられる。以上より第三元素が Ni<sub>3</sub>Al の規則化エネルギーを低下させる傾向は、Ni<sub>3</sub>Al の延性化と強く関連することを示した。また、従来の第三元素添加による Ni<sub>3</sub>Al の延性化機構によれば、Al 原子位置を占有する傾向を持つ第三元素の添加によって Ni<sub>3</sub>Al が延性化されると考えられている。そこで、延性改善に最も効果を示した元素の一つである Pd について、ALCHEMI 法を用いて、Ni<sub>3</sub>Al 中の占有原子位置およびその母元素の組成の変化に対する依存性を調べた。その結果、Pd は Ni-23Al-2Pd, Ni-24Al-2Pd および Ni-25Al-2

Pd の組成を有するどの合金においても Ni 原子位置を占有することが明らかにされた。しかも、この結果は熱力学的な考察によって支持された。したがって、不規則相安定化元素である Pd の添加による  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性改善効果は、従来提案された延性化機構では説明されないことが明らかにされた。さらに、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性化を説明している従来のモデル、すなわち粒界での化学結合特性に基づいた原子価モデルと電気陰性度モデルは、規則化エネルギーの変化と延性化とを考慮したモデルに修正されるべきであることを指摘し、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の延性化機構を明らかにするためには、その規則化エネルギーの低下と延性との関係について詳細に検討することが重要であることを示した。

第4章では、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の逆位相境界 (APB) エネルギーの変化を APB 型拡張転位の拡張幅の測定から見積もることを主な目的として、Ni-25Al, Ni-23Al 二元系合金および第三元素として最も延性改善に有効であった、Pd および Ag を添加した Ni-23Al-2Pd および Ni-23Al-0.1Ag 合金を約 3 % 冷間圧延をして転位を導入した後、転位観察を行った。その結果、Ni-25Al 合金の APB 型の拡張転位は 2 本の超格子部分転位から構成され、そのらせん転位は、Kear-Wilsdorf 機構によって、 $\{100\}$  面上に交差すべりを起こして不動化されていると考えられる。また、その APB 拡張面はほとんどが  $\{001\}$  面にあることが分かった。したがって、2 本の半転位は共に  $(001)$  面上に交差すべりをしていると考えられる。

Ni-23Al および第三元素を添加した合金では曲線的な混合転位が多数をしめ、Ni-25Al に観察されたような直線的に長いらせん転位は少ないことが分かった。これは Kear-Wilsdorf 機構によって、 $\{001\}$  面に交差すべりをしている転位の数が、Ni-23Al 合金および第三元素を添加した合金において少なくなっていることを意味しており、APB エネルギーの面異方性が低下していると考えられる。

Ni-25Al および Ni-23Al 合金は二つの超格子部分転位に分解した APB 型の拡張であったが、Pd および Ag を添加した Ni-23Al 合金では四つの Shockley 部分転位に分解した CSF + APB 型拡張転位であることが分かった。

Ni-25Al, Ni-23Al および Ni-23Al-0.1Ag 合金の APB 型拡張転位の拡張幅を測定して (111) 面上の APB エネルギー  $\gamma$  を見積もった結果、それぞれ  $\gamma = 192 \pm 27 \text{ mJm}^{-2}$ ,  $142 \pm 17 \text{ mJm}^{-2}$  および  $107 \pm 40 \text{ mJm}^{-2}$  と求められた。このことから APB エネルギーは Al が化学量論組成から不足側にずれた組成において低下する。また、延性改善効果のある不規則相安定化元素 (Pd や Ag など) を添加することによってさらに APB エネルギーが低下することが明らかになり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の規則化エネルギーの低下と延性改善とが強く関係することが示唆された。

第5章では、以上述べた各章をまとめ、本研究を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

L1<sub>2</sub>型の結晶構造を有する金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Al は、高温において強さを増すという特徴を有することから、高温で使用される耐熱構造部材に適した材料であると考えられている。しかし、粒界破壊しやすく、室温延性に乏しいため実用化には至っていない。本論文を構成する一連の研究は、Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の室温延性の改善に関する因子を詳細に調査し、得られた知見に基づき第三元素添加による延性改善を試みるとともに、Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の延性化と超格子転位の拡張との関係を明らかにすることを目的として行ったものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は、緒論であり本研究の背景、研究目的について述べている。

第 2 章では、Ni<sub>3</sub>Al の延性と組成との関係について検討し、延性は Al が不足側の組成でのみ現れること、および溶湯急冷リボンに観察される逆位相領域の大きさは、Al が不足になるほど微細になることから、二元系 Ni<sub>3</sub>Al の延性は化学量論組成からのずれによる規則化エネルギーの低下を考慮して説明されるべきであることを指摘した。第 3 章では、Ni<sub>3</sub>Al の延性に及ぼす置換型第三元素の影響について検討し、Ni<sub>3</sub>Al の規則化エネルギーを低下させるような第三元素 Pd, Pt, Co, Cu の添加により、Ni<sub>3</sub>Al が延性化することを見出した。また、Pd の添加による Ni<sub>3</sub>Al の延性改善効果は粒界での化学結合特性のみを考慮した従来のモデルでは説明されないことを指摘し、この延性化は規則化エネルギーの低下と密接に関係していることを示唆した。

第 4 章では、延性能の異なる代表的な三種類の合金、すなわち、Ni-25Al, Ni-23Al および Ni-23Al-0.1Ag 合金の超格子転位の拡張幅を測定して、(111) 面上の APB (逆位相境界) エネルギーを見積もった結果、APB エネルギーは Al が化学量論組成から不足側にずれた組成において低下すると、および延性改善効果のある Ag を添加することによって、さらに低下することを明らかにし、Ni<sub>3</sub>Al の規則化エネルギーの低下と延性改善とが密接に関係することを実証した。

第 5 章は総括である。

以上要するに本論文は、Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の室温延性が規則化エネルギーと密接に関係することを明らかにし、さらに超格子転位の拡張の観察によっていっそうこれらの特性が密接に関係することを実証したものである。また、Ni<sub>3</sub>Al の延性改善のための方策を示すとともに、Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の延性化機構解明に重要な知見を与えたもので、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。