

## 論 文

L<sub>12</sub> 金属間化合物の強さの結晶粒度依存性大矢 義博\*・三島 良直\*<sup>2</sup>・山田 圭介\*<sup>3</sup>・鈴木 朝夫\*<sup>4</sup>Effect of Grain Size on the Strength of L<sub>12</sub> Intermetallic Compounds

Yoshihiro OYA, Yoshinao MISHIMA, Keisuke YAMADA and Tomoo SUZUKI

## Synopsis :

Temperature dependence of strength in Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Si with various grain sizes, 4 to 275 μm, are investigated through compression tests. The finer the grain size is, the positive temperature dependence of strength appears to be weaker. Thus HALL-PETCH parameter,  $k_p$ , for both alloys is evaluated at various test temperatures and is found to decrease above 200 K for Ni<sub>3</sub>Si and 600 K for Ni<sub>3</sub>Al. The apparent decrease in magnitude of the positive temperature dependence of strength in these alloys is then interpreted as stress relaxation which is found to become pronounced at higher test temperatures for finer grain sizes and for lower strain rates. It is concluded that grain boundary sliding is responsible for the stress relaxation and the activation energy for this thermally activated process is deduced to be 23 kJ/mol.

## 1. 結 言

Ni 基耐熱合金の析出相である Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) に代表される L<sub>12</sub> 型金属間化合物は温度が上昇するにつれて強さが著しく増大するという異常温度依存性のために大きな関心が持たれている。著者らは L<sub>12</sub> 型金属間化合物の機械的性質におよぼす添加元素の影響<sup>1)~3)</sup>および化学量論組成からのずれの影響など<sup>4)~6)</sup>について相安定性の見地から系統的な研究を行ってきた。この場合強さにおよぼす結晶粒度の影響は多結晶材料には必ず付随する問題であるが、それ自体が均一でかつ粒径にほとんど差がないため考慮する必要はなかつた。しかし化合物の種類が異なると結晶粒径に大きな差を生ずる場合がある。例えば Ni<sub>3</sub>Si や Fe<sub>3</sub>Ga の結晶粒が微細である理由は多形変態が存在するためである<sup>7)~9)</sup>。したがって Ni<sub>3</sub>Si と Ni<sub>3</sub>Al の化学量論的組成からのずれによる欠陥強化や強さの正の温度依存性を相互に比較するには、強さの温度依存性におよぼす結晶粒度の影響を調べておくことの必要性を、著者らは指摘した<sup>6)</sup>。

Cu<sub>3</sub>Au, Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Mn などの規則-不規則変態をもつ L<sub>12</sub> 合金については、再結晶法による結晶粒度の調整を行つた研究が報告されている<sup>10)~14)</sup>。しかし融点まで

規則状態を維持するような金属間化合物についての報告はほとんどない<sup>15)</sup>。これは金属間化合物は通常脆く、再結晶法によつて結晶粒度を変えることが困難であることが大きな理由である。最近青木、和泉らによつて Ni<sub>3</sub>Al に微量の B (ボロン) を添加すると冷間加工が可能となることが報告されている<sup>16)</sup>。また SCHULSON らは相変態を利用して Zr<sub>3</sub>Al の結晶粒を変えて研究を行つている<sup>17)~19)</sup>。

本研究は和泉らおよび SCHULSON らの結果に示唆を得て、L<sub>12</sub> 型金属間化合物の中から Ni<sub>3</sub>Si 及び Ni<sub>3</sub>Al を選び強さに及ぼす結晶粒度の影響を温度の関数として調べ、L<sub>12</sub> 化合物の強さの正の温度依存性に及ぼす結晶粒度の影響について考察を加えようとするものである。

## 2. 実験方法

溶解原料は 99.95% の電解ニッケル、99.99% の金属アルミニウムおよび 99.999% のシリコンであり、Ni<sub>3</sub>Si(24 at%Si) 合金とボロンを 0.05 wt% 添加した Ni<sub>3</sub>Al(24 at%Al) 合金をアーク溶解により溶製した。添加したボロンの純度は 99% である。

結晶粒度の調整は Ni<sub>3</sub>Al と Ni<sub>3</sub>Si について異なつた方法を用いた。ボロンを添加することにより常温での延

昭和 59 年 3 月 9 日受付 (Received Mar. 9, 1984)

\* 東京工業大学精密工学研究所 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda-cho Midori-ku Yokohama 227)

\*<sup>2</sup> 東京工業大学精密工学研究所 工博 Ph. D. (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology)

\*<sup>3</sup> 東京工業大学大学院 (現: 三菱商事(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Mitsubishi Corp.)

\*<sup>4</sup> 東京工業大学精密工学研究所 工博 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology)

Table 1. Schedule to obtain Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Si with various grain sizes.

Alloy	Ni <sub>3</sub> Al(24.0 at%Al)+B					Ni <sub>3</sub> Si(24.0 at%Si)			
Homogenizing [K(ks)]	1 327(180)→F.C.					1 327(86)→1 173(173)→1 073(86)→F.C.			
Cold working [%]	40					—			
Thermal cycling (1 132 K↔1 373 K)	—					—			
Annealing [K(ks)]	—	1 327(72)	1 123(72)	1 053(72)	1 023(72)	930(72)	—	1 073(1 200)	2 1 073(518)
Grain size [μm]	275	112	28	11	8	4	88	39	30

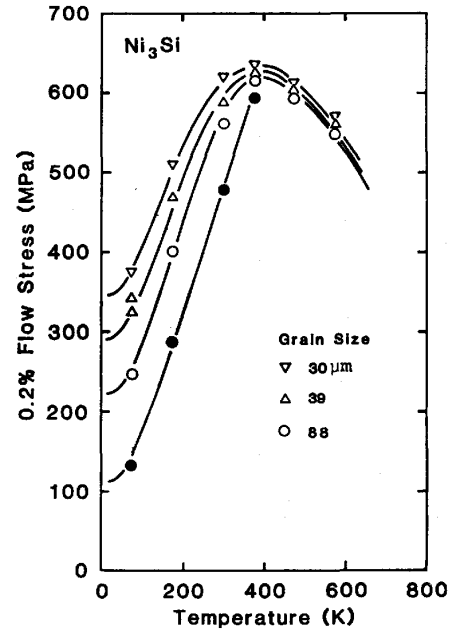
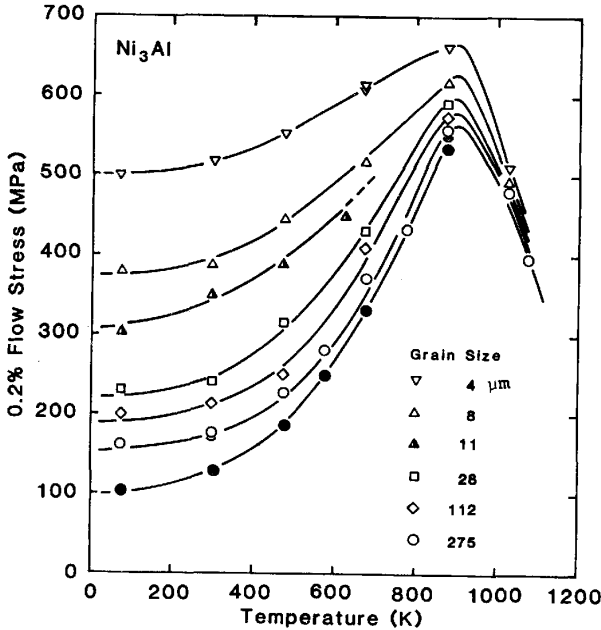


Fig. 1. Temperature dependence of 0.2 pct flow stress of Ni<sub>3</sub>Al with various grain sizes, where solid circle is the value for  $\sigma_0$  obtained in Fig. 3.

Fig. 2. Temperature dependence of 0.2 pct flow stress of Ni<sub>3</sub>Si with various grain sizes, where solid circle is the value for  $\sigma_0$  obtained in Fig. 4.

性を改善した Ni<sub>3</sub>Al 試料<sup>16)</sup>は表面を平滑に仕上げたのち 40% 以上の冷間圧延を加え厚さ約 3.2mm の板状試料を得た。この試料を石英管中に真空封入したのち Table 1 に示す再結晶処理を行い、275 μm~4 μm の間で 6 段階に結晶粒度を調整することができた。Ni<sub>3</sub>Si は延性の改善が不可能であったことから、1 308K に存在する多形変態を<sup>7)8)</sup>を利用した Table 1 に示す熱サイクル処理を行い、88 μm~30 μm の間で 3 段階に粒度を調整することができた。これら合金は光学顕微鏡観察、X線回折実験によつて Li<sub>2</sub> 相単相であることを確認した。

圧縮試験はインストロン型試験機を用い、3×3×6 mm<sup>3</sup> の試験片を、通常歪み速度  $1.4 \times 10^{-4} s^{-1}$  で、常温以上の温度ではアルゴン雰囲気中で行つた。また  $1.4 \times 10^{-3}$  および  $1.4 \times 10^{-5} s^{-1}$  の歪み速度でも試験を行つた。さらに圧縮試験後の試料表面の直接観察には走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 強さの結晶粒度依存性

Fig. 1 および Fig. 2 に各試料の 0.2% 流動応力を

温度の関数として示す。いずれも従来報告されているように強さの正の温度依存性が認められる。Fig. 1 の Ni<sub>3</sub>Al についてみれば各温度において細粒化に伴う強さの増加が認められる。しかし低温度域に比べ高温域での応力の増加の割合が小さく、結果として強さの正の温度依存性が弱められているように見える。Fig. 2 の Ni<sub>3</sub>Si の場合には得られた粒径の範囲は狭いが結果は Ni<sub>3</sub>Al と同様である。Ni<sub>3</sub>Al および Ni<sub>3</sub>Si について 0.2% 流動応力と結晶粒度の関係を示したのが Fig. 3 および Fig. 4 である。いずれの試験温度においても HALL-PETCH の関係 ( $\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ ) を満足している。細粒化による応力の増加傾向は、温度が高くなると弱まり直線の傾き、すなわち  $k_y$  が減少している。なお Fig. 1 および Fig. 2 には結晶粒径を無限大に外挿した 0.2% 流動応力をもあわせて示してある。

#### 3.2 HALL-PETCH パラメータ $k_y$ とその温度依存性

Ni<sub>3</sub>Si および Ni<sub>3</sub>Al の  $k_y$  の温度変化を示したのが Fig. 5 である。この図にはすでに報告されている各種 Li<sub>2</sub> 合金すなわち規則-不規則変態点をもつ Cu<sub>3</sub>Au<sup>10)11)</sup>, Ni<sub>3</sub>Mn<sup>12)</sup>, Ni<sub>3</sub>Fe<sup>13)14)</sup> および金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Al<sup>15)</sup>,

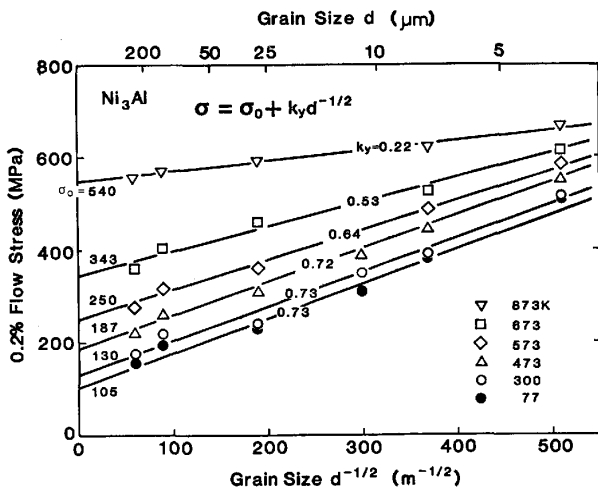


Fig. 3. The relationship between grain size and 0.2 pct flow stress for Ni<sub>3</sub>Al at various temperatures.

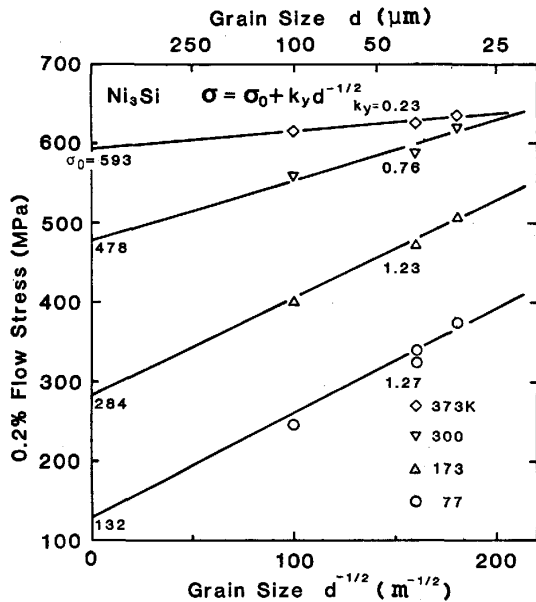


Fig. 4. The relationship between grain size and 0.2 pct flow stress for Ni<sub>3</sub>Si at various temperatures.

Zr<sub>3</sub>Al<sup>19)</sup>の  $k_y$  を示してある。これによれば常温におけるこれら L1<sub>2</sub> 合金の  $k_y$  は 0.5~1.3 で Ni<sub>3</sub>Si および Ni<sub>3</sub>Al の  $k_y$  もこの範囲にある。なお LOPEZ と HANCOCK の Ni<sub>3</sub>Al の結果は、わずかに異なつた粒径をもつ試料から推定したものであるが一致は極めてよい。規則-不規則変態点をもつ L1<sub>2</sub> 規則合金を不規則状態にした場合には  $k_y$  は 0.1~0.9 と低下しており<sup>10)~14)</sup> fcc 金属や希薄固溶体の  $k_y$  は 0.05~0.2 の範囲でありさらに低い<sup>24)</sup>。Fig. 5 から Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si はいずれも  $k_y$  の温度依存性が顕著であり中でも Ni<sub>3</sub>Si は 200 K 付近から急激な  $k_y$  の減少を示している。

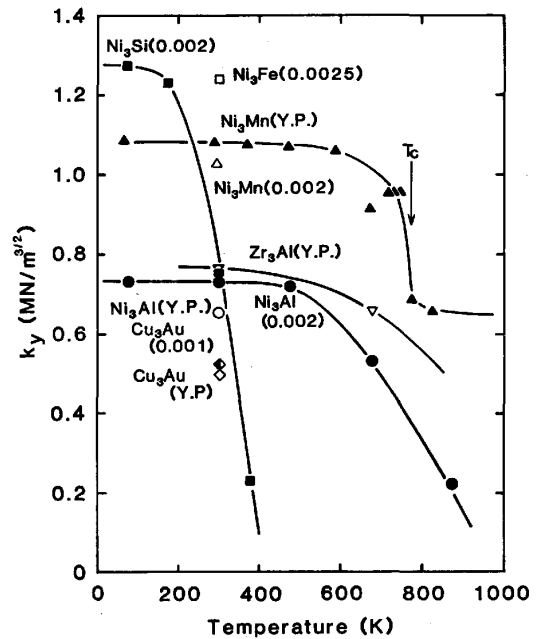


Fig. 5. Temperature dependence of the HALL-PETCH parameter,  $k_y$ , for Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Si. The data previously reported for Cu<sub>3</sub>Au, Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Mn, Zr<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Al, are shown together. The numbers in the parenthesis denote the strain at which yield stress (Y. P.) is evaluated.

### 3.3 $k_y$ におよぼす諸因子

強さの結晶粒度依存性に関して最もよく引用されている代表的な理論の1つは COTTRELL と PETCH の “pile-up” モデルであり<sup>20)21)</sup>,  $k_y$  はつぎのように表される。

$$k_y = \langle \bar{m} \rangle^2 \tau_c r^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $\langle \bar{m} \rangle$  はすべり系の数に依存する量で、 $\tau_c$  は転位源を働かせるのに要するせん断応力であり、剛性率  $\mu$  に依存する。 $r$  はすべり面の先端と隣接結晶粒内にあるもつとも近い転位源との平均距離である。もう1つは Li の “forest” モデルであり<sup>22)</sup>,  $k_y$  は次のように表される。

$$k_y = \alpha \mu b (8n/\pi)^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $\alpha$  は定数、 $\mu$  は剛性率、 $b$  はバーガスベクトル、 $n$  は結晶粒界の単位長さあたりの ledge の数である。これらを含めて今まで提案された理論は KÖSTER らによつて要領よくまとめられている<sup>23)</sup>。これら多くの理論は未知のあるいは導出できない因子を含んでおり、 $k_y$  におよぼす要因をすべて明確に指示する統一的な理論がないのが現状である。一方転位挙動におよぼす種々の要因が  $k_y$  にどのような影響を与えるかは実験的にかなり明らかにされており、得られている結果をまとめるとつぎのようになる。

i) すべり系の少ない結晶構造を持つものほど  $k_y$  は高い。hcp<sup>24)~26)</sup>, fcc<sup>27)~30)</sup>, bcc<sup>24)31)~34)</sup> 構造をもつ各種の金属・合金における実験から確かめられている。こ

の結果は一般的に(1)式の  $\langle \bar{m} \rangle$  値の変化で説明される。 $\langle \bar{m} \rangle$  値はすべり面の多い bcc で 2<sup>35)</sup>, {111} すべり面だけをもつ fcc で 3.1<sup>36)37)</sup> であり, すべり面のもつとも少ない hcp で 6<sup>24)</sup> とみなせる。

ii) 微量不純物量の低下により  $k_y$  は減少する。Fe における C, N, B の影響や Ni における C や S の影響を調べた研究がある<sup>38)39)</sup>。これらの結果は(2)式において微量不純物の粒界偏析による ledge の数  $n$  の増加として説明されている。

iii) 置換型固溶元素の増加により  $k_y$  は一般に上昇する。Ni-Co<sup>38)</sup>, Cu 合金<sup>24)40)~42)</sup>, Al 合金<sup>30)</sup>の研究があり, 電子・原子比  $e/a$  の変化あるいは積層欠陥エネルギーの変化と対応づけて議論したものが多く, McLEAN は  $k_y$  が積層欠陥エネルギーと直接関連づけた関係式を求めている<sup>43)</sup>。また JOHNSTON らによれば溶質元素が増加しても  $e/a$  がある値になるまでは  $k_y$  は一定でありこれを越えると急激に増加することを示している<sup>40)</sup>。

iv) 規則化により  $k_y$  は上昇する。FeCo<sup>44)45)</sup>, Ni<sub>3</sub>Mn<sup>13)14)</sup>, Cu<sub>3</sub>Au<sup>10)11)</sup>, Ni<sub>3</sub>Fe<sup>12)</sup> の  $k_y$  の値は bcc 合金である FeCo を除いて Fig. 5 に示してある。これらの結果は規則状態では多重すべりが起きにくく(1)式の  $\langle \bar{m} \rangle$  値が大きくなることと対応する。あるいは転位源のまわりに小さな逆位相境界 (APB) ループを作るための余分な応力が必要となり  $\tau_0$  が大きくなるためと解釈されている<sup>10)11)</sup>。

v) 温度の上昇とともに  $k_y$  は低下するかあるいはほとんど変わらない。常温以下における温度依存性の研究が多く,  $k_y$  の温度依存性が認められている<sup>34)44)46)~48)</sup>。これに対してほとんど  $k_y$  は変わらないという報告もある<sup>33)44)46)</sup>。なお常温以上 600K までの実験では Cu 合金の研究があり,  $k_y$  はほとんど変わらないと報告されている<sup>23)</sup>。

vi) 歪み速度を速くすると  $k_y$  は上昇する。Cu<sup>50)</sup>, Cu-Zn 合金<sup>51)</sup>について幅広い歪み速度の範囲で行った研究がある。

vii) 歪み量の増加により  $k_y$  は増加するかあるいはほとんど変わらない。Cu 合金<sup>24)41)42)</sup>, Ni<sub>3</sub>Fe<sup>12)</sup>, FeCo<sup>45)</sup>の研究がある。

viii) 分散強化は  $k_y$  に影響を与えない。Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>53)</sup>の分散強化合金についての結果がある。

以上に得られている実験事実を参考にして本実験結果の  $k_y$  の温度依存性を考察してみる。Fig. 5 に示した Ni<sub>3</sub>Mn<sup>14)</sup>に認められる温度の上昇に伴う  $k_y$  の低下は規則度の低下に対応しているものである。Ni<sub>3</sub>Al や Ni<sub>3</sub>Si は Ni<sub>3</sub>Mn と異なり融点まで規則配列を維持している

ので  $k_y$  の温度依存性をこれと同等に考えることはできない。(1)式あるいは(2)式によれば剛性率  $\mu$  の温度依存性を通じて  $k_y$  は温度上昇と共に低下することになる。しかし Ni<sub>3</sub>Al における  $\mu$  の温度依存性<sup>54)</sup>に比較して, この大きな  $k_y$  の低下を説明することはできない。また  $k_y$  が急激に低下する温度は Ni<sub>3</sub>Si で 200K, Ni<sub>3</sub>Al で 500K であつて, 結晶粒成長が生じて細粒であることの意味を失つたり, さらに転位挙動に拡散の影響が著しく関与する状況になるとは考え難い。

Ll<sub>2</sub> 合金の強さの正の温度依存性は, APB エネルギーの低い {100} 面へ {111} 面上の超格子転位の部分的な交差すべりが温度の上昇により頻繁に生じ, この部分が不動化されて {111} すべりの塑性抵抗が温度の上昇とともに増加することによつて出現する。これを KEAR-WILSDORF 機構と言う<sup>55)56)</sup>。固溶強化, 析出硬化, 分散強化あるいは加工硬化といった様々な  $\tau_0$  を増加させる強化機構が  $k_y$  あるいは(1)式の  $\tau_0$  にどのような影響を与えるかについて前述のように多くの実験結果がある。しかしこれらを参考にして KEAR-WILSDORF 機構と結晶粒界強化との関連を論ずるに十分な理論は現在のところ存在しない。積層欠陥 (SF) エネルギーの低い合金の  $k_y$  が大きいことと対比させると超格子転位が存在する規則格子では  $k_y$  が影響を受けることがあると考えてもよい。しかし APB エネルギーに著しく差のある Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si, Zr<sub>3</sub>Al と Cu<sub>3</sub>Au, Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Mn との間にまた強さの正の温度依存性をもつ Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si, Zr<sub>3</sub>Al, Cu<sub>3</sub>Au とそれをもたない Ni<sub>3</sub>Fe, Ni<sub>3</sub>Mn との間にも  $k_y$  の有意の差は認められない。

Li のモデル<sup>22)</sup>によれば粒界偏析が温度とともに増加し ledge の数  $n$  が大きくなり  $k_y$  に影響を与えるとしている。しかし結晶粒度を変えるための再結晶温度や時間の相違が, 粒界偏析に差を与えることがあつたとしても得られた  $k_y$  の大きな温度依存性を説明することはできないと思われる。単結晶を加工して多結晶にした Ni<sub>3</sub>Al や B を微量添加し, 延性を改善した Ni<sub>3</sub>Al の研究から青木, 和泉は化合物が一般に脆性を示す理由として粒界偏析および規則配列を持つ結晶構造特有の粒界構造にあると推論している<sup>16)57)</sup>。しかしこれらの問題が解決されていない以上, このことを考慮して本実験結果を議論できる段階ではない。

Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si の  $k_y$  の温度依存性を考察する上で最も有効な情報は Fig. 5 に示した Zr<sub>3</sub>Al の結果である。SCHULSON は 1 ないし 2  $\mu\text{m}$  の結晶粒をもつ細粒試料を用いた研究において Ll<sub>2</sub> 型化合物 Zr<sub>3</sub>Al は, Ni<sub>3</sub>Al に見られるような強さの正の温度依存性は示さず通常の金

属・合金に認められる負の温度依存性を持つと報告した<sup>17)</sup>。しかしその後 29  $\mu\text{m}$  の粗粒試料を用いた研究において  $\text{Zr}_3\text{Al}$  に強さの正の温度依存性が存在することを確認している<sup>18)19)</sup>。これは Fig. 5 に示すように  $\text{Zr}_3\text{Al}$  が  $k_y$  の負の温度依存性を持つために低温における応力の結晶粒度依存性を示す直線と高温におけるそれとの交差が生ずることによる。 $\text{Ni}_3\text{Al}$  や  $\text{Ni}_3\text{Si}$  では実験を行った範囲ではこの交差は生じていないが Fig. 3 および Fig. 4 においてこの徴候は認められる。SCHULSON はまた細粒試料では高温域において降伏応力の歪み速度依存性が顕著であることを示し、これらを総合して細粒試料を低歪み速度で変形した場合粒界すべりが生ずる可能性のあることを指摘している<sup>19)</sup>。

3.4 強さの歪み速度依存性

粒界すべりの可能性を検討するために  $\text{Ni}_3\text{Al}$  について粒径 275  $\mu\text{m}$  の粗粒試料と 4  $\mu\text{m}$  の細粒試料を 3 種類に歪み速度 ( $\dot{\epsilon}$ ) を変えて強さの温度依存性を調べた。Fig. 6 に示す粗粒試料の 0.2% 流動応力にはわずかな歪み速度依存性が認められるだけであるが、Fig. 7 に示す細粒試料では顕著な歪み速度依存性が認められる。また早い歪み速度 ( $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3}$ ) では粗粒の場合と同程度に強さの温度依存性が認められるようになってきている。従ってこの早い歪み速度を選んで強さの結晶粒度依存性を調べれば  $k_y$  の温度依存性はほとんどないことになる。

SCHULSON は 5  $\mu\text{m}$  の細粒  $\text{Zr}_3\text{Al}$  の加工硬化係数は試験温度が高く、歪み速度が遅いほど低下すると報告している<sup>19)</sup>。Fig. 8 は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  にも同様の現象があることを示したものである。粗粒試料では加工硬化領域の傾

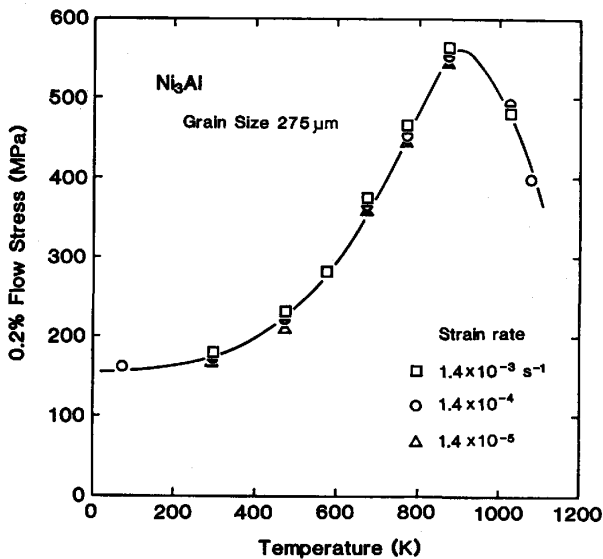


Fig. 6. Temperature dependence of the 0.2 pct flow stress of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  with a coarse grain size at various strain rates.

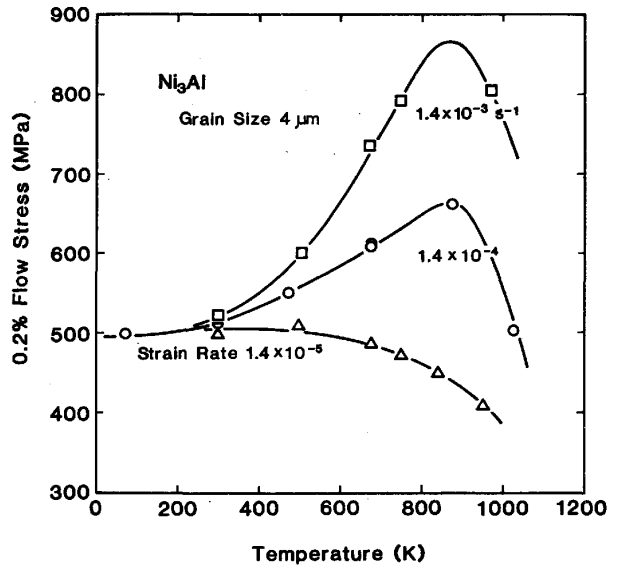


Fig. 7. Temperature dependence of the 0.2 pct flow stress of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  with a fine grain size at various strain rates.

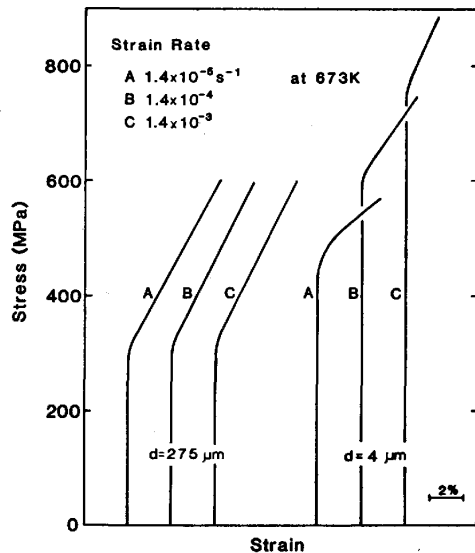


Fig. 8. Stress-strain curves of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  with different grain size, tested for various strain rates at 673 K.

斜にほとんど差が認められないのにたいし、細粒試料では歪み速度が減少するにつれて、加工硬化係数は小さくなっている。同様の結果は  $\text{Ni}_3\text{Si}$  においても認められる。なお Fig. 8 に示した応力・歪み曲線はすべてなめらかであり粒界われの発生を示すような急激な変化は認められない。Photo. 1 は 400 K で 2% の歪みを与えた細粒  $\text{Ni}_3\text{Si}$  の圧縮試験表面の SEM 像である。粗粒試料の粒界に特別な変化は観察されないのにたいして、細粒試料では隣接する結晶粒間にずれや段差が見られる。これは明らかに粒界すべりが作用した結果と考えられる。なお歪み速度が遅くなると試料表面の酸化の程度が顕著となってくるが、細粒の  $\text{Ni}_3\text{Al}$  においても同様の

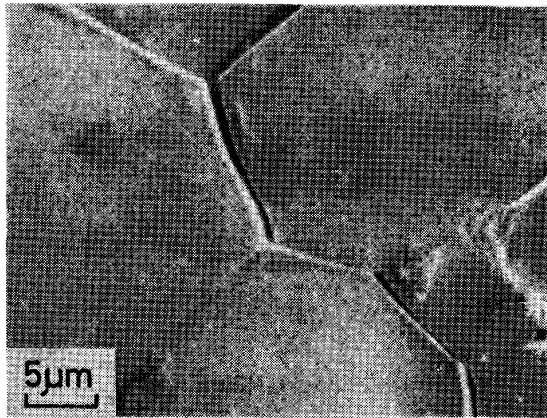


Photo. 1. Scanning electron micrographs illustrating grain boundary sliding characteristic in Ni<sub>3</sub>Si with fine grains.

粒界すべりの痕跡が認められる。これらの結果は SCHULSON が得た細粒 Zr<sub>3</sub>Al の降伏応力ならびに加工硬化係数の歪み速度依存性、結晶粒度依存性ならびに温度依存性と全く相似である<sup>18)19)</sup>。そしてこれらの結果は Zr<sub>3</sub>Al と同様 Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si においても粒界すべりが生じていることを示すものである。

3.5 細粒における粒界すべり

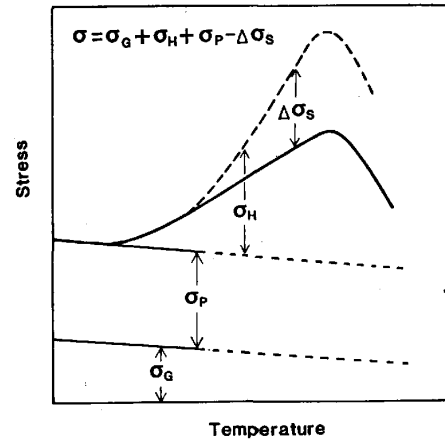
WEE らによれば強さの正の温度依存性を示す合金の流動応力  $\sigma$  は次式で示されている<sup>3)</sup>。

$$\sigma = \sigma_G + \sigma_H = \sigma_0^*(1 - BT) + A \exp(-U/RT) \dots (3)$$

ここで  $\sigma_0^*$  は OK での流動応力、 $A$  および  $B$  は定数である。 $\sigma_G$  は温度による剛性率の変化に対応するものであり、通常の金属、合金に認められる負の温度依存性を示す項である。 $\sigma_H$  は超格子転位の部分的な {100} 面上への交差すべりの熱活性化過程による強度増加分で強さの正の温度依存性を示す項である。Fig. 1 に示した  $\sigma_0$  からあるいは、Fig. 7 の  $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3}$  の場合から (3) 式を用いて求めた活性化エネルギー値は  $U = 12.0$  kJ/mol となり、すでに報告されている結果とよく一致している。KEAR-WILSDORF 機構が粒径によつて何ら影響を受けない、すなわち  $k_y$  は温度に依存せず、以上の各項の他に細粒化による応力の増加分  $\sigma_P = k_y d^{-1/2}$  と粒界すべりによる応力の減少分  $\Delta\sigma_S$  を追加することができる。と仮定すれば細粒の場合の応力は次式のように表される。

$$\sigma = \sigma_G + \sigma_H + \sigma_P - \Delta\sigma_S \dots (4)$$

これを模式的に示したのが Fig. 9 である。ここに  $\Delta\sigma_S$  は歪み速度の低下、および粒径の減少によつて増加する応力減少項であり、歪み速度の変化については Fig. 7 より、また粒径の変化については Fig. 1 で各粒径における  $(\sigma_H - \Delta\sigma_S)$  のみの 0.2% 流動応力への寄与を比較することにより、それぞれ温度の関数として求めるこ



$\sigma_G$ : temperature dependence component through the modulus change.  
 $\sigma_P$ : grain boundary strengthening.  
 $\sigma_H$ : temperature dependence of strength caused by KEAR-WILSDORF mechanism.  
 $\Delta\sigma_S$ : stress relaxation caused by grain boundary sliding.  
 Fig. 9. Schematic flow stress vs. temperature curves to illustrate the contribution of various strengthening effects.

とができる。超塑性やクリープにおける粒界すべり抵抗  $\sigma_S$  は経験的につぎのように表される。

$$\sigma_S = A' \dot{\epsilon}^m d^p \exp(-Q_S/RT) \dots (5)$$

ここで  $Q_S$  は粒界すべりの活性化エネルギー、 $A'$  は定数である。また一般に歪み速度感受性指数  $m$  は  $\dot{\epsilon}$  に大きく依存し、また  $T$  と  $d$  にも依存するとされており、さらに結晶粒度感受性指数  $P$  は  $\dot{\epsilon}$  と  $T$  に依存して 0~3 の値をとるとされている。(5) 式より  $\dot{\epsilon}$  あるいは  $d$  を変化させるときの  $\sigma_S$  の変化分、 $\Delta\sigma_S$  はつぎのように近似することができる。

$$\Delta\sigma_S = [(m/\dot{\epsilon}) \Delta\dot{\epsilon} + (P/d) \Delta d] A' \dot{\epsilon}^m d^p \times \exp(-Q_S/RT) \dots (6)$$

ここに Fig. 7 より粒径を一定とした場合 ( $\Delta d = 0$ ) の  $\Delta\dot{\epsilon}$  と  $\Delta\sigma_S$  の関係より歪み速度感受性指数  $m$  は対象とする温度範囲内では約 0.7 で一定となること、また Fig. 1 で歪み速度を一定とした場合 ( $\Delta\dot{\epsilon} = 0$ ) の  $\Delta d$  と  $\Delta\sigma_S$  の関係から結晶粒度感受性指数  $P$  も同じく温度に依存せず 0.7~0.9 とほぼ一定であることがわかる。これより  $\dot{\epsilon}$  あるいは  $d$  を一定とした場合の  $\Delta\sigma_S$  の対数と温度の逆数との関係から (6) 式によつて  $Q_S$  を求めることが可能となる。 $d = 4 \mu\text{m}$  と一定にした場合に  $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の歪み速度で得られる 0.2% 流動応力を基準とし、Fig. 7 で求めた 2 つの異なる歪み速度における  $\Delta\sigma_S$ 、また歪み速度を  $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  と一定にした場合に Fig. 1 で求めた 2 つの異なる粒径における  $\Delta\sigma_S$ 、それぞれの対数と  $1/T$  の関係をあわせて示したのが Fig. 10 である。これより粒界すべりの見かけの活性化

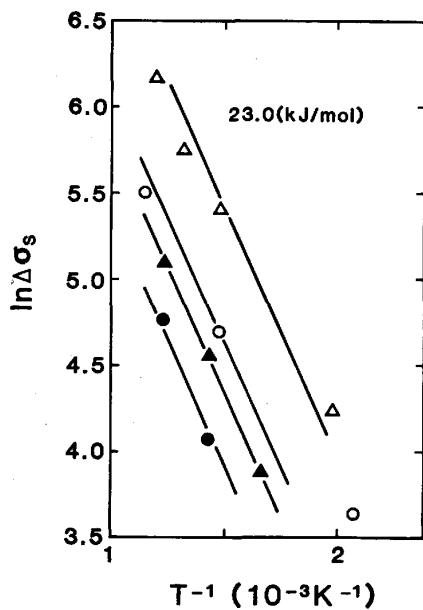


Fig. 10. Logarithmic plots of stress relaxation term  $\Delta\sigma_s$  vs reciprocal temperature for  $\text{Ni}_3\text{Al}$  polycrystals. According to eq. (6),  $\Delta\sigma_s$  can be derived in two ways. The flow stress decrement for lower strain rate with reference to the flow stress curve for  $\dot{\epsilon}=1.4\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$  under a fixed grain size of  $4\ \mu\text{m}$  is obtained from the result in Fig. 7 (open marks). That for finer grain size with reference to a hypothetical flow stress curve under a fixed strain rate of  $1.4\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  is obtained from the result in Fig. 1 (solid marks). The hypothetical curve is constructed so that the contribution of grain boundary strengthening for finer grains,  $\Delta\sigma_s$  defined in eq. (4), is added to the flow stress curve for  $d=275\ \mu\text{m}$ .

エネルギー,  $Q_s$  はおよそ  $23\ \text{kJ/mol}$  と求められる。多結晶試料における粒界すべりの活性化エネルギーは、クリープの活性化エネルギーや自己拡散の活性化エネルギーとよく対応することが報告されている<sup>59)</sup>。  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中の  $\text{Ni}$  の拡散に対する活性化エネルギーを HANCOCK<sup>60)</sup> は  $26.1\ \text{kJ/mol}$  と、また  $\text{Ni}_3\text{Al}$  におけるクリープの活性化エネルギーを FLINN<sup>61)</sup> は  $28.0\ \text{kJ/mol}$ , ROWLINGS<sup>62)</sup> は  $7.2\ \text{kJ/mol}$  と報告している。粒界すべりに粒界拡散が関与していることを考え合わせると本実験で得られた  $Q_s$  の値は妥当な値である。なお Fig. 1 から粒径の変化に対する  $\Delta\sigma_s$  の評価を行う際に、 $d=28\ \mu\text{m}$  以上の粒径に対しては  $\Delta\sigma_s$  は無視できることがわかり、従来著者らが行ってきた一連の  $\text{Ll}_2$  金属間化合物の研究において取り扱った化合物の粒径が  $40\sim 400\ \mu\text{m}$  の範囲にあつて、強さの正の温度依存性を見積もる際に  $\Delta\sigma_s$  の効果を考慮する必要がないことは明らかである。

和泉ら<sup>57)</sup>が指摘しているように金属間化合物が一般的に脆性を示すのは粒界構造に起因しており、粒界と粒内

の塑性変形能の相対的な関係を追求することは重要である。粒界すべりが生じ始める温度、すなわち  $k_y$  が低下し始める温度が  $\text{Ni}_3\text{Si}$  と  $\text{Ni}_3\text{Al}$  で大きく異なっているのもこのことに関連があると思われる。強さの正の温度依存性を示さない  $\text{Ll}_2$  金属間化合物についてこの種の研究を行うことは有益であり、本研究においても通常の強さの負の温度依存性を示す  $\text{Fe}_3\text{Ge}$ <sup>63)</sup> について多形変態を利用した結晶粒調整を計画したが成功しなかつたことを付記しておく。

なお LEBRANT らは (100) 方位の  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の強さの歪み速度依存性について報告している<sup>64)</sup>。これによれば強さが最大を示す温度 ( $T_P$ ) までは歪み速度依存性はほとんど認められず Fig. 6 の粗粒の場合と同等である。これらの結果は歪み速度が KEAR-WILSDORF 機構、すなわち (111) すべりのせん断応力には影響を与えないことを示している。一方歪み速度は (100) すべりが導入される温度  $T_P$  に大きな影響を与える。歪み速度が早くなると  $T_P$  は高温側に移行することから大きな負の温度依存性をもつ (100) すべりのせん断応力はまた大きな正の歪み速度依存性をもつと思われる。LEBRANT らの結果は温度上昇とともに強度が増加していく温度域においても顕著な歪み速度依存性が存在する Fig. 7 の細粒試料の場合とは本質的に異なる現象である。

#### 4. 結 言

(1)  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$  の 0.2% 流動応力はいずれの試験温度においても HALL-PETCH の関係を満足し、常温での  $k_y$  は他の規則-不規則変態をもつ  $\text{Ll}_2$  規則格子合金と同程度の値である。

(2)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  では 500K,  $\text{Ni}_3\text{Si}$  では 200K から温度の上昇により急激な  $k_y$  の低下が見られる。

(3) 粗粒試料では実験を行つたすべての歪み速度で、また細粒試料では早い歪み速度において期待される正常な強さの正の温度依存性が認められる。一方、細粒試料では歪み速度を遅くしていくと、強さの正の温度依存性の程度は弱まり、ついには消失したようになる。

(4) 細粒・高温度・低歪み速度の条件下において正常な強さの温度依存性が認められず、温度上昇とともに  $k_y$  が急激に低下していくのは熱活性化過程による粒界すべりによつて応力緩和が生ずるためと結論できる。

本研究を行うにあたり東北大学金属材料研究所和泉修教授には B 添加について、また北海道大学工学部渡辺勝也教授、福地正明博士には再結晶熱処理について有益な情報の提供をいただき、ここに厚くお礼申し上げる次第である。また本研究は文部省科学研究費 No. 57420051

によつて行われたものである。

文 献

- 1) D. M. WEE and T. SUZUKI: *Trans. JIM.*, 20 (1979), p. 635
- 2) T. SUZUKI, Y. OYA and D. M. WEE: *Acta Metall.*, 28 (1980), p. 301
- 3) D. M. WEE, O. NOGUCHI, Y. OYA and T. SUZUKI: *Trans. JIM.*, 2 (1980), p. 237
- 4) T. SUZUKI and Y. OYA: *J. Mater. Sci.*, 16 (1981), p. 2737
- 5) O. NOGUCHI, Y. OYA and T. SUZUKI: *Metall. Trans.*, 12A (1981), p. 1647
- 6) T. SUZUKI, Y. OYA and S. OCHIAI: *Metall. Trans.*, 15A (1984), p. 173.
- 7) Y. OYA and T. SUZUKI: *Z. Metallkd.*, 74 (1983), p. 21
- 8) M. ELLNER, S. HEINRICH, M. K. BHARGAVA and K. SCHUBERT: *J. Less-Common Met.*, 66 (1979), p. 163
- 9) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: *Z. Metallkd.*, 68 (1977), p. 582, p. 661, p. 758
- 10) S. M. L. SASTRY: *Mater. Sci. Eng.*, 22(1976), p. 237
- 11) D. G. MORRIS: *Metall. Trans.*, 7A (1976), p. 937
- 12) A. C. ARKO and Y. H. LIU: *Metall. Trans.*, 2 (1971), p. 1875
- 13) T. L. JOHNSTON, R. G. DAVIES and N. S. STOLOFF: *Phil. Mag.*, 12 (1965), p. 305
- 14) L. Ye. POPOV, E. V. KOZLOV and N. A. ALEKSANDROV: *Fiz. Metal. Metalloved.*, 21(1966), p. 756
- 15) J. A. LOPEZ and G. F. HANCOCK: *Phys. Status Solidi (a)*, 2 (1970), p. 469
- 16) 青木 清, 和泉 修: *日本金属学会誌*, 43 (1979), p. 1190
- 17) E. M. SCHULSON: *J. Nucl. Mater.*, 50 (1974), p. 127
- 18) E. M. SCHULSON and J. A. ROY: *Acta Metall.*, 26 (1978), p. 15
- 19) 同上, p. 29
- 20) N. J. PETCH: *Phil. Mag.*, 3 (1958), p. 1089
- 21) A. H. COTTRELL: *Trans. TMS-AIME*, 212 (1958), p. 192
- 22) C. M. LI: *Trans. TMS-AIME*, 227 (1963), p. 239
- 23) W. KÖSTER and M. O. SPEIDEL: *Z. Metallkd.*, 56 (1965), p. 585
- 24) R. ARMSTRONG, I. CODD, R. M. DOUTHWAITE and N. J. PETCH: *Phil. Mag.*, 7 (1962), p. 45
- 25) E. F. HAUSER, R. P. LONDON and E. J. DORN: *Trans. TMS-AIME*, 206 (1956), p. 589
- 26) H. J. KEELER: *Trans. ASM*, 47(1957), p. 157
- 27) P. FELTHAM and D. J. MEAKIN: *Phil. Mag.*, 2 (1957), p. 105
- 28) R. P. CARREKER and W. R. HIBBARD: *Trans. TMS-AIME*, 209 (1957), p. 1157
- 29) R. P. CARREKER: *Trans. TMS-AIME*, 209 (1957), p. 113
- 30) A. V. PHILLIPS, J. A. SWAIN and R. EBORALL: *J. Inst. Met.*, 81 (1952), p. 625
- 31) A. CRACKNELL and J. N. PETCH: *Acta Metall.*, 3 (1955), p. 186
- 32) A. A. JOHNSON: *Phil. Mag.*, 4 (1959), p. 194
- 33) A. A. JOHNSON: *Acta Metall.*, 8(1960), p. 737
- 34) A. M. ADAMS, C. A. ROBERTS and E. R. SMALLMAN: *Acta Metall.*, 8 (1960), p. 329
- 35) M. J. MARCINKOWSKI and A. H. LIPSITT: *Acta Metall.*, 10 (1962), p. 95
- 36) F. J. BISHOP and R. HILL: *Phil. Mag.*, 42 (1951), p. 414
- 37) F. U. KOCKS: *Acta Metall.*, 6 (1958), p. 85
- 38) D. E. SONON and G. V. SMITH: *Trans. TMS-AIME*, 242 (1968), p. 1527
- 39) S. FLOREEN and J. H. WESTBROOK: *Acta Metall.*, 8 (1969), p. 1175
- 40) T. L. JOHNSTON and C. E. FELTNER: *Metall. Trans.*, 1 (1970), p. 1161
- 41) N. BEHNOOD, R. M. DOUTHWAITE and J. I. EVANS: *Acta Metall.*, 28 (1980), p. 1133
- 42) T. TABATA, K. TAKAGI and H. FUJITA: *Trans. JIM.*, 16 (1975), p. 569
- 43) D. MCLEAN: *Mechanical Properties of Metals*, (1963), p. 105, [John Wiley]
- 44) K. R. JORDAN and N. S. STOLOFF: *Trans. JIM.*, 9 (1968), p. 281
- 45) M. J. MARCINKOWSKI and R. M. FISHER: *Trans. TMS-AIME*, 233 (1965), p. 293
- 46) H. CONRAD and G. SCHOECK: *Acta Metall.*, 8 (1960), p. 791
- 47) W. JOLLEY: *Trans. TMS-AIME*, 242 (1968), p. 306
- 48) Y. NAKADA and A. S. KEN: *Metall. Trans.*, 2 (1971), p. 441
- 49) R. P. CARREKER and W. R. HIBBARD: *Acta Metall.*, 1 (1953), p. 656
- 50) R. A. PEIKOVIC, M. J. LUTON and J. J. JONAS: *Met. Sci.*, 13 (1979), p. 569
- 51) W. L. PHILLIPS and R. W. ARMSTRONG: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 2571
- 52) B. RUSSELL: *Acta Metall.*, 13 (1965), p. 11
- 53) N. HANSEN: *Trans. TMS-AIME*, 245 (1969), p. 1305
- 54) K. ONO and R. STERN: *Trans. TMS-AIME*, 245 (1969), p. 171
- 55) B. H. KEAR and H. G. F. WILSDORF: *Trans. TMS-AIME*, 224 (1962), p. 382
- 56) S. TAKEUCHI and E. KURAMOTO: *Acta Metall.*, 21 (1973), p. 415
- 57) 青木 清, 和泉 修: *日本金属学会誌*, 41 (1977), p. 717
- 58) A. ARIELI and A. K. MUKHERJEE: *Metall. Trans.*, 13A (1982), p. 717
- 59) R. C. GIFFKINS: *Fracture*, ed. by B. L. AVERBACH, D. K. FELBECH, G. T. HARN and D. A. THOMAS (1959), p. 579 [Massa. Inst. Tech.]
- 60) G. F. HANCOCK: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 7 (1971), p. 535
- 61) P. A. FLINN: *Trans. TMS-AIME*, 218(1960), p. 145
- 62) J. R. NICHOLLS and R. D. RAWLINGS: *J. Mat. Sci.*, 12 (1977), p. 2456
- 63) G. R. LEVERANT, M. GELL and S. W. HOPKINS: *Mater. Sci. Eng.*, 8 (1971), p. 125