粒子分散強化型 Ni-SiO₂ 合金の高温硬さについて

後藤 正治* 森 和彦** 吉永日出男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 8 (1982), pp. 764-772

High-Temperature Hardness of Dispersion-Hardened Ni-SiO₂ Alloys
Made by Internal Oxidation Method

Shoji Goto*, Kazuhiko Mori** and Hideo Yoshinaga*

In order to investigate the shape effect of the particles on the high-temperature strength of dispersion-hardened alloys, two kinds of nickel alloys with SiO₂ particles of complex and spherical shapes were made by internal oxidation and a heat-treatment after the internal oxidation, respectively. Their strengths were compared by means of hardness test at high temperatures.

The micro-Vickers hardness of the alloy with particles of complex shape was found to be always higher than that of the alloy with particles of spherical shape at all test temperatures from room temperature to 1273 K, but the difference in hardness depended on test conditions: while for a short loading time, only a slight difference was observed, the difference at high temperatures increased gradually with the increase in loading time and approached to a final constant value.

The dispersion hardening estimated from the final value was in good agreement with the Orowan stress calculated from the dispersion, which means that the final difference between the two alloys can be well explained by the difference in the particle density on a slip plane, and any shape effect on the decrease in high-temperature strength due to the local climb of dislocations around particles was not detected.

Further, the creep behaviour of the alloys was estimated from the loading time dependence of the hardness, and it was found that both of the stress exponent and the apparent activation energy for the creep were larger in the alloy with complex particles than in the alloy with spherical particles.

(Received March 30, 1982)

I. 緒 言

熱的に安定な粒子による分散強化型合金は、高温強度向上の点で有利であり、耐熱材料開発の基礎となっている。それ故、この種の合金系については、高温変形機構等の基礎的研究から高温クリープ特性等の実用的研究に至るまで広い範囲にわたって研究が進められている。しかし、この種の合金では作製方法によって、第二相粒子の分散状態や粒子自体の性質が異なり、かならずしも期待されるほどの強度向上につながらないことがしばしばある。たとえば、粉末冶金法で作ると、粒子の凝集がおこることがある。一般に金属粉末と分散材粉末との比重差が大きいときは均一な組織を得ることが困難である⁽¹⁾。たとえ、均一な組織の材料をつくり得ても、その高温降伏応力が期待値の半分程度に低下することもあり⁽²⁾、熱的に安定と考えられていた粒子が高温に長時間さらされている間に Ostwald 成長をおこして高温クリープ特性の劣化をきたす場合もある⁽³⁾。

しかし、内部酸化法によって作製した分散強化型合金はこれらの欠点がきわめて少ない材料で、原理的には熱的に安定かつ微細な粒子を均一に分散させることが可能である。これらの利点を有することから、内部酸化材は実用材料としても有利であり⁽⁴⁾、分散強化機構などの基礎的研究にも適した材料である。

分散強化材の強度は運動転位と分散粒子との相互作用によって生ずるものであるから、粒子の分散状態や粒子形状の違いによって異なることが理論的に予測されている⁽¹¹⁾。内部酸化法では、内部酸化条件や合金元素の種類をかえることによって分散粒子の形状を変化させることができるので、強度に及ぼす粒子形状の効果を明らかにするのに適している。ただし内部酸化材は多くの場合、粒界上に生じた分散粒子によって粒界脆化が起こるため、延性に乏しいという欠点がある⁽⁵⁾。そのため、引張やクリープ試験では正常な応力-ひずみ曲線やクリープ曲線を測定することが困難になる。この点、硬さ試験法では粗大結晶粒を用いるこ

* 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院、現在：トヨタ自工株式会社 (Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Toyota Motor Co., Ltd., Toyota)

とにより粒界脆化の効果を逃れることができ、粒内の組織と強度との関係を直接求められる利点がある。高温下では、硬さの時間依存性からクリープ特性に関する情報も得られる⁽⁶⁾。

ところで、Ni-Si 合金を内部酸化すると、微細な SiO₂ 粒子を分散できるばかりでなく、内部酸化後の熱処理によって粒子の分布状態を変えることなく、形状のみを複雑なデンドライト状から球状に変えることができ、しかも、これらの粒子は内部酸化温度以下では安定で試験中にまったく変化しないことが見出された。したがってこれらの合金を用いて、高温硬さを測定すれば、強度におよぼす粒子分散の効果ばかりでなく粒子形状の効果をも明らかにすることができるものと思われる。以上の背景のもとに、本研究では純 Ni と粒子形状の異なる Ni-SiO₂ 系内部酸化材について高温硬さ試験を行ない、分散強化の温度依存性とその粒子形状効果について知見を得たので報告する。

II. 実験方法

1. 試料および熱処理

電解ニッケル (>99.95 mass%) と金属シリコン (>99.8 mass%) を所定量配合し、高周波真空溶解法により、Ni-0.5 mass% Si の固溶体合金を溶製した。これを直径 20 mm の金型に鋳込み、得られた鋳塊を熱間鍛造および冷間溝ロール加工によって断面が 5.5 mm × 5.5 mm の角柱材を作製した。これを長さ約 10 mm に切断したのち、機械加工して 8.0 mm × 5.0 mm × 4.9 mm の角柱状試験片に仕上げた。まず、表面を電解研磨したのち、 2.7×10^{-4} Pa の真空のもとで石英管に封入し、1573 K-57 ks の熱処理を行なって結晶粒の粗大化を計った。得られた結晶粒径は約 2.0 mm であった。結晶粒の粗大化を行なったのは同一結晶粒内、すなわち粒子の分散状態が全く同一の条件のもとで、できるだけ多数回の硬さ試験ができるようにするためである。次にこれらの試験片 10 個を同時に Ni と NiO, 1:1 の混合粉末の内に埋没させて再度 2.7×10^{-4} Pa の真空のもとで石英管に封入し、1473 K-540 ks 加熱して内部酸化を行なった。この際、内部酸化は NiO の 1473 K における分解酸素圧のもとで進行することになる。得られた試料の 1 個を光学顕微鏡で観察して、内部酸化粒子が分散 (Ⅲ章 1 節で述べるように、この内部酸化によって形成される粒子はデンドライト状の複雑な形状をしていた) していることを確認した。また試験片の一部を、再度 2.7×10^{-4} Pa の真空のもとで石英管に封入し、内部酸化温度より 100 K 高い 1573 K で 172.8 ks 熱処理して、酸化粒子の球状化処理を行なった。この熱処理条件で粒子が球状化したことを組織観察で確認した。このようにして得られた内部酸化組織および球状化組織では、Ⅲ章 1 節で述べるように試料の表面近傍と内部とで粒子の分布状態が異なる。そこで同一の粒子分布状態のところで粒子形状のみによる効果を調べ

ることができるように、 10^{-3} mm まで直読できる深度計を具備した研磨治具を用いて角柱状試験片の側面を表面に平行に深さ 0.9 mm まで研磨して表面層を除去した。この深さでは、熱処理による粒子形状の変化が大きい。この面について高温硬さ測定を行なった。なお、表面層の除去の際に生じた加工ひずみは硬さ測定の直前に硬度計にとりつけた状態で、 4×10^{-5} Pa の真空下で 1273 K-900 s 焼なましを行なうことにより除去した。また、上述の 2 種類の試料と比較するために純 Ni 材についても上記と同様の機械加工および焼なまし処理を行なって硬さ試験に供した。

2. 高温硬さ試験

高温硬さ測定に用いた高温微小硬度計 (日本光学 HT-5 型) の概略図を Fig. 1 に示す。高温硬さ試験では温度測定とその制御が重要であるが、一般に行なわれているような熱電対を試験片とホルダーの間に押し込んでビスで固定する方法では、測定中の昇降温に伴って熱電対の接触不良をおこしやすく、正確な温度測定を行なうことが困難であった。そこで本実験では、試験片をホルダーに固定したのち、その一端に直径 0.3 mm のアルメル・クロメル熱電対をスポット溶接する方法を用いた。また、あらかじめ試料室を 4×10^{-5} Pa まで排気したのち、タングステン加熱炉を用いて所定の温度まで徐加熱した。測定中の真空度も 4×10^{-5} Pa 以下であった。所定の温度に達してから 300 s 程保持して、温度の安定化を計った。その結果、試験中の温度変動は ± 5 K 以下であった。

硬さ試験にはダイヤモンドまたはサファイアの圧子を用い、試料面に圧痕を押したのち、試料ステージを 50° 回転して観測用窓にとりつけた顕微鏡の測微計を用いて圧痕の大きさを測定した。なお、圧子と試験片との温度の違いによって、測定温度が不正確になることを防止するために各所定温度において最初の 1~2 回の測定値は除去し、ほぼ

Fig. 1 Illustration of the high-temperature hardness tester.

一定の大きさの圧痕が得られるようになってから、同一条件で5回測定し、その中で最高値と最低値を除いた3点の平均をもって硬度値とした。硬さの温度依存性は負荷重 0.98 N (100 gf), 加重時間 60 s の条件で、室温から 1273 K まで 50 K 間隔で求めた。また加重時間依存性は、1073 K と 1173 K の温度、一定負荷重 0.245 N (25 gf) で、加重時間 30 s から 1200 s で求めた。

III. 実験結果および考察

1. 内部酸化粒子の分散度

Photo.1 (a) は Ni-0.5 mass% Si 合金を 1473 K-540 ks の内部酸化を行なったときの表面に垂直な試料断面の組織である。試料の表面近傍では内部に比べて粒子が微細で密度が高いという一般的な傾向が認められる。表面から約 0.5 mm 以上深くなると粒子の分布は無秩序ではなくて、結晶のある特定方位方向に連なる傾向が見られる。これは、次の **Photo.2** (a) に示すように、個々の粒子がデンドライト状の複雑な形状をしていて、しかもデンドライトの枝が結晶の特定方向に伸びているためであると考えられる。事実、それを思わせるように **Photo.1** (a) でも複雑な形状の粒子を中心で切断したと思われる粗大な粒子もところどころに見られる。この試料を内部酸化温度より高温の 1573 K で 173 ks 加熱したときの試料断面の組織を **Photo.1** (b) に示す。かなりの割合の粒子が球状化しているのがわかる。完全に球状化した粒子の割合は深さや場所によって異なり約 50% から 90% の範囲にあった。硬さ試験は球状化率の最も高い、約 90% のところを用いた。

Photo.1 (a) と (b) を比較すると、試料表面近傍では両者とも大差ないが、内部の方では複雑形状のものが球状化するために (b) の方が断面上にあらわれている粒子サイズが大きく、数は著しく減少しており、一見粗大化しているように見える。しかし、本試料においては、表面近傍の粒子は球状化処理のような高温長時間の熱処理でも分散状態は変わっていないこと、1つのデンドライト状粒子に属する

と見られる断面上の粒子集団の分布と球状化粒子の分布がほとんど同じであることから考えて、この 1573 K-173 ks の熱処理では複雑な形状の粒子が粗大化することなしに球状化したものと推察される。おそらく 1473 K での内部酸化時には酸素原子とシリコン原子の拡散下の非平衡状態で粒子形成がおこなわれるために複雑な形状の粒子が形成されるが、 SiO_2 のニッケル母相に対する固溶度が著しく小さいために、球状化熱処理時に粒子が母相に固溶することではなく、単に球状化して粒子の表面エネルギーを低下させたのであって、粗大化は生じ得なかったものであろう。実際 1573 K で 173 ks 以上長時間加熱しても粒子の分散状態は変化しなかった。

Photo.2 は内部酸化したままのものと、その後さらに球状化処理したものの粒子の形態を示す走査電子顕微鏡写真である。**Photo.2** (a) の内部酸化したままの状態の粒子はデンドライト状の非常に複雑な形状をしているが、これに 1573 K-173 ks の熱処理を行なうと、**Photo.2** (b) に示したように球状化することがわかる。次にこの **Photo.1** (b) をもとにして表面からの深さに対して粒子の平均間隔と断面上の粒子径がどのように変化するかを調べた。その結果を **Fig.2** に示す。平均粒子間距離 l と粒子半径 r ははじめ深さとともに大きくなるが、0.1 mm 以上の深さではほぼ一定とみることができる。なお、観察された粒子断面積とその間隔から求めた体積百分率は、合金中のシリコン原子がすべて内部酸化したとして求めた体積百分率 3.97 と $\pm 10\%$ の誤差で一致した。**Fig.2** に示した平均間隔は断面単位面積あたりの粒子の数 N を測定して、式

$$l = 1/\sqrt{N} \quad (1)$$

より算出したものである。また、粒子径よりも N の方がはるかに精度高く求められ、かつ上述のように合金中の Si はすべて内部酸化したものと考えられることから、**Fig.2** の粒子径は、全部内部酸化したものとして求めた粒子の体積百分率 f_v から、式

$$\pi r^2 N = f_v / 100 \quad (2)$$

Photo.1 Optical micrographs of specimens (a) internally oxidized at 1473 K for 540 ks (150 h) (Ni-Comp. SiO_2) and (b) heat-treated at 1573 K for 173 ks (48 h) after the internal oxidation (Ni-Sphe. SiO_2).

Photo.2 Scanning electron micrographs showing the shape of a silica particle : (a) complex shape (in Ni-Comp.SiO₂) and (b) spherical shape (in Ni-Sphe.SiO₂).

Fig.2 Variation of center to center interparticle spacing (l) and mean particle radius (r) on an observed section with the distance from the surface in Ni-Sphe.SiO₂.

を用いて算出したものである。

以上の結果から、内部酸化したままのもの(以下 Ni-Comp.SiO₂ 材と略記する)とその後球状化処理したもの(以下 Ni-Sphe.SiO₂ 材と略記する)を試料表面から内部酸化進行方向に同じ深さまで研磨して、その研磨面上で硬さ試験を行なえば、粒子の分布状態が同じで、粒子形状が違ってくるによって強度にどのような効果をおよぼすかを明らかにすることができる。Photo.1(a)をみると、内部酸化粒子は比較的内部の方で形状の複雑さが顕著で、表面から約 0.9mm 位のところで最も複雑な形状を示してい

Photo.3 Optical micrographs showing the distribution of silica particles on a cross section at the distance of 0.9 mm from the surface in (a) Ni-Comp.SiO₂ and (b) Ni-Sphe.SiO₂.

Table 1 Chemical composition and distribution parameters of silica particles in Ni-SiO₂ specimens used for high-temperature hardness test.

Specimen	Si (mass%)	f_v (%)	r (μ m)	l (μ m)
Ni-Comp.SiO ₂	0.478	3.97	2.0	7.4
Ni-Sphe.SiO ₂	0.478	3.97	3.8	14.0

f_v : Volume fraction of SiO₂

r : Mean particle radius on the observed section

l : Center to center interparticle spacing on the observed section

るように見える。表面から 0.9 mm まで研磨した面について硬さ試験を行なったのはそのためである。

硬さ測定面の光学顕微鏡組織を Photo.3 に示す。Photo.1 および Photo.2 から推定されるように、Photo.3(a)の Ni-Comp.SiO₂ 材は (b) の Ni-Sphe.SiO₂ 材にくらべて面上にあらわれている粒子の平均の大きさは小さく、数は多くなっている。Fig.2 の場合と同様の方法で、Photo.3 の面上における粒子の分散パラメーター(平均半径と間隔)を測定した。その結果を Table 1 に示す。ただし断面上では 1 つの複雑形状の粒子でも断面で切断された枝の数だけ独立な粒子として数えられる。これらの粒子はクラスターをつくる傾向があり、無秩序分布の仮定で求めた断面上の平均間隔に誤差を与える。Table 1 の値はこの誤差を含むものである。なお Table 1 には Si 濃度およびそれが完全に

内部酸化したと仮定したときの SiO_2 の体積百分率も一緒に示した。

2. 硬さの温度依存性

Fig. 3 は Ni-Comp. SiO_2 材および Ni-Sphe. SiO_2 材を荷重 0.98N (100 gf), 負荷時間 60 s の条件のもとで測定した硬さ Hv の温度依存性を示したものである。いずれの温度においても Ni-Comp. SiO_2 材の方が Ni-Sphe. SiO_2 材にくらべてわずかに高い硬さを示しているが、あまり大きな差は見られない。また両者とも温度の上昇とともにゆるやかに低下して 1273 K では室温の値の約半になっている。

Petty⁽⁷⁾ は純金属の場合、Hv と試験温度 (T , 絶対温度) との間には、いわゆる Ito-Shishokin の関係、

$$\text{Hv} = C_1 \exp(-C_2 T) \quad (3)$$

が成立つことを確認している。

ここで、 C_1 は 0 K における材料固有の硬さであり、 C_2 は軟化係数である。したがって Hv の対数と T の間には直線関係が成立ち、この直線関係は純金属のみならず、Fe- Al_2O_3 ⁽⁸⁾ や Pb- Al_2O_3 系⁽⁹⁾ の粒子分散強化型合金でも成立つ。また、約 $0.5 T_m$ (T_m は母相金属の融点の絶対温度) 以上の温度では材料の変形に回復の効果が顕著に入ってくるために、この温度付近に $\log \text{Hv}$ vs T グラフの屈折点があり、上下の温度域で 2 本の直線に分かれることもこれらの研究で知られている。

Fig. 3 Temperature dependence of micro-Vickers hardness (Hv) in Ni-Comp. SiO_2 and Ni-Sphe. SiO_2 .

ところで、強度の温度依存性には弾性定数の温度依存性も入るので、この効果を除くために Fig. 3 の結果を Hv/G (G は剛性率) の対数と温度との関係としてプロットし直したのが **Fig. 4** である。またこの図には Petty⁽⁷⁾ によって測定された純 Ni についての結果も一緒に示した。純 Ni, Ni-Comp. SiO_2 材, Ni-Sphe. SiO_2 材とも式 (3) の関係をほぼ満足していることがわかる。またほぼ $0.5 T_m$ のところに屈折点があり、高温域と低温域とに分けられることもわかる。この屈折点の温度は純 Ni にくらべて分散強化材ではやや高温側に移動する傾向にあり、分散粒子の存在によって回復をおくらせる効果があることを示唆している。ただし粒子形状の違いによる効果は認められない。

Fig. 4 Relation between $\log (\text{Hv}/G)$ and temperature (T) in Ni-Comp. SiO_2 , Ni-Sphe. SiO_2 and pure Ni⁽⁷⁾.

Table 2 Parameters of the Ito and Shishokin's equation.

	Lower temperature range		Higher temperature range	
	C_1 (kgf/mm^2)	C_2 (K^{-1})	C_1 (kgf/mm^2)	C_2 (K^{-1})
pure Ni	57.5	-1.03×10^{-3}	619	-3.40×10^{-3}
Ni-Comp. SiO_2	102	-1.23×10^{-3}	1347	-3.57×10^{-3}
Ni-Sphe. SiO_2	98.2	-1.19×10^{-3}	1362	-3.68×10^{-3}

Fig. 4 の結果をもとに、それぞれの試料について式 (3) の定数 C_1 , C_2 の値を求めた。その結果を **Table 2** に示す。 C_1 の値は純 Ni にくらべて分散材の方が約 2 倍ほど大きい。分散粒子の形状による違いは見られない。また C_2 の値は純 Ni でも分散材でもほとんど差が見られない。

ところで Hv と降伏応力 σ_y の間には一般に次の関係が成立つことが知られている⁽¹⁰⁾。

$$\text{Hv} = C_3 \sigma_y \quad (4)$$

ここで C_3 は定数であり、純金属の場合 $C_3=3$ である。本実験に用いた粒子分散強化型合金でも式 (4) の関係が成立つとすれば、Hv の測定結果から σ_y を見積ることができる。

一般に純金属や分散強化材の高温強度は転位同志の相互作用やオローワン応力などのいわゆる非熱活性化応力によって支配されることから、転位組織や粒子分布などの内部構造が同じであれば σ_y は弾性定数に比例する。したがって、内部構造が同じであれば σ_y/G は温度に依存しないものと考えられる。それ故、式 (4) の定数 C_3 が温度に依存しなければ、 Hv/G もまた温度に依存しないはずである。これに反して Fig. 4 は、 Hv/G が温度に強く依存することを示している。すなわち、内部構造に強い温度依存性があったことを示唆している。

硬さ試験の場合には、圧子直下ではかなり大きな塑性変形が起こるので転位密度の増加による加工硬化の影響が強く入る。特に、分散強化材は加工硬化が大きいので、この影響も大きいものと思われる。一方、温度上昇とともに回

復の効果が入って来るために、加工硬化率は減少するであろう。Hv/G の強い温度依存性は、この加工硬化率の強い温度依存性を反映したものと考えられる。特に高温領域で直線の傾きが大きいのは、自己拡散が活発化して加工硬化に対する回復の効果が顕著になった結果であると考えられる。

ところである種の粒子分散強化型合金の σ_y/G の値は約 $0.5 T_m$ 以上の高温で急激に低下することが報告されている⁽¹¹⁾。この現象は転位の local climb によるものと考えられている。すなわち、高温かつ低ひずみ速度の変形の場合には、転位がオローワン機構によらず、粒子を上昇運動で通過するものとされている⁽¹²⁾。Hv/G の高温側の温度依存性には前述の回復の効果ばかりでなく、この local climb の効果も入っている可能性がある。もしこの効果が大きいのであれば、高温強度は local climb の難易に強く依存するはずである。

Photo.2(a) に示したような複雑な形状の粒子が分散している場合には、Fig.5(a) に示すように climb で粒子をのりこえることは困難になると考えられるので、Ni-Comp. SiO₂ 材と Ni-Sphe. SiO₂ 材とでは Hv/G の値に大きな差が生ずるものと期待される。しかし Fig.4 に示したように、Ni-Comp. SiO₂ 材と Ni-Sphe. SiO₂ 材の間には Hv/G の値に大きな差が見られず、 $T_m/2$ より十分高い 1273 K の高温でもほぼ同程度の値を示している。これは次のように考えることができる。第一に、上述のように硬さの測定は局所的にかなり大きな変形を伴うために、粒子の形状が複雑であっても単純であっても、変形が進んで粒子の囲りに転位の tangle ができてしまえば、形状の相違による効果が

が失われてしまうであろうと考えられる。これを示したのが Fig.5(b) である。第二に、圧子直下の変形速度はかなり大きいと推定されることである。local climb は自己拡散によって律速されるから、ひずみ速度が小さいほどその効果が大きくなると考えられる。本実験の場合、1273 K の硬度値は約 15 (kgf/mm²) $\approx$ 150 MPa で圧痕の対角線長さは $d \approx 100 \mu\text{m}$ であった。圧子下の変形領域の深さを圧子深さの約 3 倍にとれば、荷重時間 60 s のときの平均ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は約 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ となる。すなわちこの硬さ試験下の変形は応力もひずみ速度もかなり大きい。当然圧子から遠くまで離れた場所では $\dot{\epsilon}$ が小さいので local climb も生じうるであろうが、大部分の塑性域では local climb の効果がほとんど入らなかったものと思われる。すなわち、Fig.4 の結果は Ni-Comp. SiO₂ 材、Ni-Sphe. SiO₂ 材いずれにおいても比較的速い塑性変形のもとで、しかも加工硬化状態で得られたものであるために、両者にほとんど差が生じなかったものと推定される。

3. 高温硬さの荷重時間依存性

Fig.4 の高温硬さに粒子形状の違いによる硬さの差がほとんど見られなかったのは、上述のように、加工硬化状態で比較したためと思われるので、加工硬化の影響を除くことができれば、すなわち塑性変形の開始点の降伏応力に対応する硬さを測定することができれば、両者に粒子形状のちがいによる差が見出される可能性が残されている。

ところで硬さ試験はひずみとともに低下しつつある負荷応力のもとでの一種のクリープ変形と見なすことができる。また、十分回復が生ずる温度では焼なましによって加工硬化の影響をのぞくことができる。したがって、硬さ試験において負荷時間を長くすれば、負荷時間とともに負荷応力は減少し、同時に初期の高応力下の変形による加工硬化の回復も進行して、ついには完全焼なまし材の降伏応力に相当する負荷応力でゼロクリープ状態に達するものと思われる。そこで回復が速かにおけると考えられる 1073 K と 1173 K において、Fig.4 の場合より低荷重 (0.245 N) の条件で硬さの負荷時間依存性を調べた。その結果を Fig.6 に示す。いずれの温度においても Hv は時間とともに減少して約 1 ks 後にほぼ一定値におちつく[†]。この最終硬さが、加工硬化が十分回復し、かつ近似的にゼロクリープ状態になったときの降伏応力に対応するものと考えられる。Ni-Comp. SiO₂ 材と Ni-Sphe. SiO₂ 材の最終硬さを比較して見ると、いずれの温度においても粒子形状による差が明瞭に現われ、Ni-Comp. SiO₂ 材の方が Ni-Sphe. SiO₂ 材よりも

Fig. 5 Schematic illustration of supposed dislocation-by-passing processes at high temperatures, (a) the case of early stage of deformation and (b) the case of later stage of deformation in Ni-Comp. SiO₂ and Ni-Sphe. SiO₂.

† 厳密に最終硬度値に達するにはさらに長時間要するかもしれないが、1 ks でも各試料の硬度値の低下率が非常に小さく、またはほぼ同じ低下率で一定値に近づいていることから、これ以上長時間経ても各硬度値間には一定硬度差を保ちながら低下するものと考えられる。それ故、ここではこの一定値をもって最終硬さと近似した。

Fig. 6 Variation of micro-Vickers hardness (Hv) with loading time (t) at 1073 and 1173 K in Ni-Comp. SiO₂, Ni-Sphe. SiO₂ and pure Ni.

降伏応力が高いことがわかる。また負荷時間とともに両者の差が大きくなり、やがてほぼ一定値に落ち着くこともわかる。

ところで分散強化材の降伏応力は近似的に次のように表わされる⁽¹³⁾。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_p \quad (5)$$

ここで σ_0 は母相の降伏応力で、 σ_p は分散粒子の存在による寄与分である。純 Ni, Ni-Comp. SiO₂ 材, Ni-Sphe. SiO₂ 材の最終硬さをそれぞれ Hv^0 , Hv^c , Hv^s とし、これらが焼なまし材の降伏応力に対応するものとすれば、球状粒子に対するデンドライト状粒子の強化効果の比率を、

$$\alpha = \frac{Hv^c - Hv^0}{Hv^s - Hv^0} \quad (6)$$

で表わすことができよう。

Fig. 6 の 1073 K と 1173 K の場合について α の値はいずれも約 2.0 となる。すなわち、local climb が起こり得ると考えられる高温のもとでも複雑形状粒子の方が球状粒子にくらべて約 2 倍降伏応力の上昇に寄与していることがわかる。

分散粒子による降伏応力への寄与分 σ_p がオローワン応力に等しいとすれば次のように表わされる⁽¹⁴⁾。

$$\sigma_p = 3.06 \times 0.81 \frac{Gb}{l} \quad (7)$$

ここで G は母相の剛性率、 b は転位のバーガースベクトル、右辺の定数 3.06 は fcc 多結晶のテラー因子、0.81 は平均粒子間隔を $l = \sqrt{N}$ で求めたための補正定数⁽¹⁴⁾である。ここで硬度測定は 1 つの粗大結晶内で行なわれている

ので多結晶のテラー因子を用いるの当否が問題となるが、硬度測定下の変形は複雑であるので、おそらくテラーの条件を満足するような変形がおこっているであろうとの推定による。

Ni-Comp. SiO₂ 材と Ni-Sphe. SiO₂ 材で硬さの増加に 2 倍の差が生じているのに対して 2 つの効果と考えられる。1 つは転位の運動を妨げる粒子の平均間隔 l の差による効果であり、もう 1 つは local climb の難易による効果である。体積に対する粒子密度が同じであっても粒子の形状がデンドライト状であれば、球状のときに比べてすべり面に切られる粒子数を増加させ、 l が小さくなる。すなわち、面密度は大きくなる。そのため、オローワン応力が増加するのが第一の効果である。第二の効果を示したのが Fig. 5(a) で、複雑形状の方では local climb が極めて困難になると考えられる。つまり、local climb が容易な球状粒子の場合には、高温での降伏応力がオローワン応力より低下するものと考えられる。その下限はオローワン応力の 30% 程度であろうと見積られている⁽¹¹⁾。Table 1 に示したように Ni-Comp. SiO₂ 材の l は約 7.4 μm であり、Ni-Sphe. SiO₂ 材では約 14 μm である。したがって $\alpha = 14/7.4 = 1.9$ となりほぼ実測値と一致する。

また、純 Ni に対する降伏応力の上昇率を、

$$\beta = \frac{Hv^d - Hv^0}{Hv^0} = \frac{\sigma_p}{\sigma_0} \quad (8)$$

で評価すると、最終硬度値に対する β の値は 1073 K と 1173 K で Ni-Comp. SiO₂ 材でそれぞれ 0.43 および 0.63, Ni-Sphe. SiO₂ 材でそれぞれ 0.19 および 0.31 であった。ここで純 Ni の降伏応力が σ_0 に等しいとすれば、1073 K と 1173 K ではほとんどひずみ速度依存性がなく、それぞれ 11.2 MPa, 9.6 MPa の値をとることが知られている⁽¹⁵⁾。もし、 σ_p がオローワン応力に等しいならば、式(7)と(8)より、

$$\beta = \frac{2.48}{\sigma_0} \frac{Gb}{l} \quad (9)$$

となる。これに Table 1 の l の値を用い、1073 K と 1173 K の G の値、64.3 GPa および 60.7 GPa⁽¹⁶⁾、 $b = 2.48 \times 10^{-10}$ m と上述の σ_0 の値を代入すれば、1073 K と 1173 K とで、 β の値は Ni-Comp. SiO₂ 材で 0.48 および 0.65, Ni-Sphe. SiO₂ 材で 0.25 および 0.28 となり、上述の実測値とほぼ一致する。すなわち、Ni-Comp. SiO₂ 材, Ni-Sphe. SiO₂ 材いずれもその降伏応力はオローワン応力とほぼ一致し、粒子形状の違いによる local climb の難易の効果はなかったものと結論される。つまり local climb が容易と考えられる球状粒子の場合も、その効果による降伏応力の低下はなかったことになる。

次に Fig. 6 の一定硬度値にいたるまでの負荷時間による変化について考えてみる。硬さ試験による平均のひずみ ϵ は圧痕の対角線長さ d に比例し、硬さはまた荷重 P に比例し d の自乗に逆比例するから次のようになる。

$$\epsilon \propto \left(\frac{P}{Hv} \right)^{1/2} \tag{10}$$

これを負荷時間 t で微分して次式を得る.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = -C_4 P^{1/2} Hv^{-3/2} \frac{dHv}{dt} \tag{11}$$

ここで C_4 は温度には依存するが、時間には依存しない正の定数である.

一方、通常の一軸応力下におけるクリープ変形では、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ は次式で表現することができる⁽¹⁷⁾.

$$\dot{\epsilon}_s = C_5 \left(\frac{\sigma - \sigma_p}{G} \right)^n \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \tag{12}$$

ここで C_5 と n は定数、 Q はクリープのための活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度、 σ_p はクリープ変形が生ずるためのしきい応力である.

ところで硬さ試験では応力状態が複雑ではあるが、 $\sigma \propto Hv$ の関係がある. したがって、硬さ試験中の変形が近似的に定常変形と見なせるならば式(12)は次式で表現できる.

$$\dot{\epsilon}_s = C_5' \left(\frac{Hv - Hv_p}{G} \right)^n \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \tag{13}$$

ここで C_5' は定数、 Hv_p はしきい応力に対応する硬度値である. いま、 Hv_p をオローワン応力に対応する硬度値に相当すると仮定すれば、式(4)、(7)を用いることにより、たとえば 1073 K における Ni-Comp.SiO₂ と Ni-Sphe.SiO₂ の Hv_p として、それぞれ 1.6 および 0.8 の値が得られる. これらの値は Fig.6 の測定値に比べて十分小さい. したがって実質的には式(13)の Hv_p は無視できるのである. 式(13)を式(11)と等置して積分すると、

$$\left(\frac{Hv}{G} \right)^{-(n+1/2)} = C_6 P^{-1/2} \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) t + \left(\frac{Hv_0}{G} \right)^{-(n+1/2)} \tag{14}$$

が得られる. ただし Hv_0 は $t=0$ での、すなわち瞬間ひずみに対応する硬度値、 C_6 は定数である. ただし負荷重 P がかわるまでの時間は無視されている. t が十分大きく、右辺第 2 項が第 1 項に比べて十分小さくなる領域では第 2 項は無視でき、 Hv の対数と t の対数との間に比例関係が成立することになる. したがって Fig.6 の Hv の対数を t の対数に対してプロットすれば直線関係が成立することが予想される. 本実験の結果をこの関係で示したのが Fig.7 である. 上述の理由から、 t の小さい領域では直線関係からはずれない傾向が見られるが、 t が十分大きい領域では、純 Ni, Ni-Comp.SiO₂, Ni-Sphe.SiO₂ いずれについても良い直線関係が成立し、式(14)を満足していることがわかる. したがって、これらの直線の勾配から定常クリープ応力指数(n)を、また 1073 K と 1173 K の結果からクリープのための活性化エネルギー Q をもとめることができる. このようにして得られた結果を Table 3 に示す. この Table には比較のために、純 Ni⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ および Ni-Al₂O₃ 合

Fig.7 Logarithmic plot of normalized micro-Vickers hardness (Hv/G) versus loading time (t).

Table 3 Stress exponent (n) and activation energy (Q) for steady-state creep measured by hardness test and by creep test^{(18)~(20)}. The activation energy for self diffusion⁽²¹⁾ in nickel is also shown.

	n	Q (kJ/mol)	
Ni-Comp.SiO ₂	12.0	400	
Ni-Sphe.SiO ₂	8.3	266	
pure Ni	6.0	202	

	n	Q_{creep} (kJ/mol)	Q_{diff} (kJ/mol)
pure Ni	5.6	263~279	272~279
Ni-Al ₂ O ₃	6~12	318~401	

金⁽²⁰⁾の定常クリープ試験に関して従来報告されている n および Q の値も一緒に示した.

硬さ試験から得られた n の値は純 Ni の場合に比べて Ni-Sphe.SiO₂ 材や Ni-Comp.SiO₂ 材の方が高い値を示し、これはクリープ試験で得られている n の値が純 Ni の場合に比べて Ni-Al₂O₃ 材の場合の方が高い値を示していることと類似している. また純 Ni の場合の n の値は硬さ試験でもクリープ試験でも同程度の値を示すこともわかる. したがって、ここで用いた定常クリープの仮定は近似的に正しいものと思われる. 一般に純金属のクリープ試験で得られた Q の値はしばしば自己拡散のための活性化エネルギーに近い値を示すことが知られている⁽²¹⁾が、純 Ni のクリープや自己拡散の値より硬さ試験で求めた Q の値は約 70 kJ/mol ほど低い. これは本実験の場合の測定温度がわずか 2 点で、しかもせまい温度範囲で行なわれたために、むしろ実験の誤差範囲を示すものと考えられる. このように、 Q の測定誤差は大きいと思われるが、材料による違いは明瞭にあらわれている. すなわち、 n および Q の値は純 Ni の場合に比べて分散材の方が大きく、また分散材で

も粒子形状の複雑な場合の方が大きい傾向がある。

以上のべてきたように、硬さ試験という比較的簡便な方法で分散強化材の高温強度に関してかなりの情報が得られることを示したが、硬さ試験では変形が不均一であること、加工硬化の影響を十分除くことができたか否か問題であることなどから考えて、得られた情報は精度の高いものとは考えられない。定量的な議論にはより精度の高い引張による再検討が必要であろう。

IV. 結 論

内部酸化とその後の熱処理によって、ニッケル母相中に形状の異なる粒子を分散させることができた。得られた試料の高温強度を硬さ試験によって求め、次の結論を得た。

(1) Ni-0.5mass%Si 合金を 1473 K で内部酸化するとデンドライト状の複雑な形状の SiO_2 粒子を分散させることができる。これをさらに 1573 K で加熱すると粒子の空間分布状態を変えることなく、粒子形状のみを球状に変えることができる。

(2) Ni-Comp. SiO_2 材, Ni-Sphe. SiO_2 材とも、そのマイクロビッカース硬さ Hv は温度の上昇とともに低下し、Hv の対数と温度の間には直線関係が成立するが、約 0.5 T_m の温度を境にして、高温側でその勾配は急に大きくなる。荷重 0.98 N, 加重時間 60 s の条件のもとでは、硬さにおよぼす粒子形状の違いによる効果はほとんどあらわれない。

(3) 1073 K および 1173 K において高温硬さは一般に加重時間とともに低下するが、一定値に落ち着くまで長時間試験したときの硬度値には分散粒子の違いによる効果が明瞭にあらわれ、複雑な形状の粒子の方が球状粒子の材料より高い硬度値を示した。この相違は主として複雑形状粒子の方が球状粒子に比べて粒子面密度が大きくなることによる。また分散粒子による降伏応力の増加はオローワン応力と一致する。

(4) 硬度値の加重時間による変化を変形にともなって応力が低下するクリープ過程と考えて解析した結果によれば、ひずみ速度の応力指数 n と活性化エネルギー Q は純 Ni の場合よりも分散材の方が大きく、また分散材でも複雑な形状の粒子の方が大きい。以上の結果より、分散材、

とくに粒子形状の複雑な分散材の強度の上昇が大きいことが知られた。しかし、その強度の上昇は粒子の面密度で説明でき、いわゆる local climb に対する粒子形状の効果は見出せなかった。ただし、見出せなかったのは、加工硬化の影響を完全にのぞくことができなかったためである可能性がなお残されている。

文 献

- (1) 三浦維四：金属複合材料，共立出版，(1973)，92.
- (2) F.J.Humphreys, P.S.Hirsh and D.Gould : *2nd Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys*, Asilomar, California (ASM), (1970), 550.
- (3) H.Burt, J.P.Dennison and B.Wilshire : *Metal Science*, (1979), 295.
- (4) H.Spengler : *Metall.*, **21** (1967), 728.
- (5) A.H.Clauer and B.A.Wilcox : *Metal Sci. J.*, **1** (1967), 86.
- (6) たとえば, Y.Kumashiro and E.Sakuma : *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 1321.
- (7) E.R.Petty : *J.Inst. Metals*, **89** (1960~61), 123.
- (8) 今井勇之進, 宮崎 亨 : 日本金属学会誌, **29** (1965), 6, 642.
- (9) 上田淑完, 国光誠司 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 751.
- (10) B.R.Oliver and J.E.Bowers : *J.Inst. Metals*, **94** (1966), 223.
- (11) R.S.W.Shewfelt and L.M.Brown : *Phil. Mag.*, **30** (1974), 1135.
- (12) L.M.Brown and R.K.Ham : *Strengthening Methods in Crystals*, Ed. by Kelly and Nicholson, Amsterdam, Elsevier, (1971), 9.
- (13) P.B.Hirsh and F.J.Humphreys : *Physics of Strength of Plasticity*, Ed. by Argon, M.I.T. Press, (1969), 189.
- (14) A.J.E.Forman and M.J.Markin : *Phil. Mag.*, **14** (1966), 911.
- (15) 森 和彦, 後藤正治, 吉永日出男 : 未発表.
- (16) R.Farraro and R.B.McLellan : *Met. Trans.*, **8A** (1977), 1563.
- (17) K.R.Williams and B.Wilshire : *Met. Sci. J.*, **7** (1973), 176.
- (18) C.M.Sellars and A.G.Quarrell : *J.Inst. Met.*, **90** (1961~62), 329.
- (19) J.E.Dorn : *Creep and Recovery*, Cleveland, ASM, (1956), 255.
- (20) 高橋仙之助, 飯田恵一, 足立正雄 : 日本金属学会誌, **28** (1964), 559.
- (21) 足立正雄訳 : 金属クリープの基礎, 丸善, (1968), 86.