Ni-Fe-Al 3 元 β 相の力学的性質に及ぼす ボロン添加の影響

馬淵 豊* 細田 秀樹** 譚 毅****
三島 良直***** 鈴木 朝夫*****

*日産自動車株式会社総合研究所材料研究所

**東北大学金属材料研究所

***大連理工大学材料工程系

****東京工業大学大学院総合理工学研究科

*****高知工科大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 10 (1998), pp. 912-918

Effects of Boron Addition on the Mechanical Properties of Ni-Fe-Al Ternary β Phase

Yutaka Mabuchi*, Hideki Hosoda**, Yi Tan***†,
Yoshinao Mishima***** and Tomoo Suzuki*****

*Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., Yokosuka, 237-0001

**Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

***Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China

****Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-0026

*****Kochi University of Technology, Tosayamada, Kochi 782-0003

The mechanical properties of the ordered intermetallic Ni-Fe-Al β phase alloys with and without boron has been studied as a function of composition and temperature by compression testing. The alloys without boron where Al is kept constant at 45 and 40 mol%, whereas that with boron where Al is kept constant at 45 mol% and addition of 0.05 mass% boron. The present work indicated that (1) the temperature dependence of strength behavior of (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) alloys is similar to bcc metals and binary NiAl alloys, characterized by three different stages. The alloys of stoichiometry in binary NiAl, FeAl and near the second stoichiometry in ternary (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) show plateaus distinctly and have a wide plateau temperature range, which becomes narrower and less distinct when the composition of the alloy is off stoichiometry. (2) Consisting with the hardness, the ternary alloys of near the second stoichiometry that with the β phase in the Ni-Fe-Al system show the lowest 0.2% flow stress, and an increase in iron content largely enhances the solid solution strength. (3) The boron improved the strength of (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) alloys, especially at low temperature, and with increasing temperature, the effect becomes weaker and disappears beyond 1250 K. (4) The brittle-ductile transition temperatures (BDTT) of (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) alloys were also largely decreased by a small amount of boron addition in comparison to the unalloyed (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) alloys, indicating a better high-temperature mechanical properties with a favorable of strength and fracture toughness.

(Received June 8, 1998; In Final Form July 31, 1998)

Keywords: nickel-iron-aluminium alloys, intermetallic compounds, mechanical properties, boron addition, third element addition

I. 緒 言

高比強度高温用材料として注目される B2 構造金属間化合物 NiAl の欠点は室温における脆性である。NiAl では最密

面、最密方向{110}<111>のすべり系は活動せず⁽¹⁾⁽²⁾、{110}は優先的なへき開面となる⁽³⁾⁽⁴⁾。これに対して、同じ B2 構造の FeCo, FeAl ではある程度の室温延性を有する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。これは FeAl のすべり方向が<111>であることに関連すると考えられている。NiAl の脆性を改善するために種々の試みがなされているが⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾、Ni-Fe-Al 3 元状態図によれば、Ni と Al の間には広範囲の B2 構造の β 相単相領域が広がってい

† 現在：銻超高温材料研究所(Present address: Japan Ultra-high Temperature Materials Research Institute (JUTEMI))

る⁽¹²⁾．その中でも融点の高い NiAl と延性のある FeAl の特徴を兼ね備えた 3 元組成 (Ni, Fe)Al 合金が存在する可能性は容易に想像される．しかしながら, Rudy ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ が NiAl-FeAl を結ぶ擬 2 元系線上の 3 元組成合金について強さの温度依存性やクリープ抵抗を調べている程度で, Ni-Fe-Al 3 元組成 β 相の力学的性質に関する研究はそれほど多くない．

前報⁽¹⁵⁾では, Ni-Fe-Al 3 元組成 β 相領域の欠陥強化ならびに固溶強化の組成依存性を硬さのデータにより考察した．そこでは, 3 元組成 β 相固溶体には 2 つの化学量論組成を定義する必要があることを示した．第 1 の化学量論組成は NiAl と FeAl を結ぶ擬 2 元系の線上である．第 2 のそれは NiAl と Fe コーナーを結ぶ線上であり, ここでは硬さの谷を形成している．また, β 相領域の強さの組成依存性は, 硬さの等高線で表示され, 著しい固溶強化が生ずる領域が存在することを明らかにした．これらの結果は 3 元組成 β 相領域の強さの全体像をつかみ, 今後の合金開発のための基礎資料となるものである．

一方, 著者ら⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾は NiAl にボロンを添加したときの固溶強化ならびに破壊モードの変化を調べた．これによれば, ボロン添加による固溶強化は Ni 過剰側で認められるが, Al 過剰側ではほとんど認められない．また, ボロンを添加した NiAl 合金の破壊モードは Ni 過剰側, Al 過剰側のいずれにおいても, 粒界破壊から粒内破壊へ変化することを報告した．これらの結果から, ボロンの微量添加は NiAl の常温強さを向上させ, かつ延性を改善させる効果をもつことが明らかとなった．さらに, 著者ら⁽¹⁸⁾は NiAl にボロンを添加した合金のクリープ特性も調べ, クリープ抵抗はボロン添加により Ni 過剰側で増加するが, Al 過剰側で効果がないことを明らかにした．これらのことから, Ni-Fe-Al 3 元系 β 相領域の合金もボロン添加による高温強度の向上が期待できる．

本論文の目的は, 良好な耐酸化性をもつ B2 型金属間化合物 NiAl を基準にして, 常温, 高温の強度が高く, 常温延性に富む高比強度耐熱材料の開発を目指し, Ni-Fe-Al 3 元組成 β 相における Ni と Fe の最適な組成比を見出し, さらにこれにボロンを添加して, 力学的性質の組成依存性ならびに温度依存性を調べようとするものである．なお, 前報⁽¹⁵⁾の結果に基づき, NiAl の基準組成はボロンの添加効果が十分期待できる Ni 過剰側とした．

II. 実験方法

試験用材料は純度 99.9 mass% の電解ニッケル, 99.99 mass% のアルミニウム, 99.9 mass% の電解鉄を原料とし, ボタン・アーク炉を用いて, アルゴン雰囲気中で溶解した．溶製した約 25 g のボタン・インゴットを石英管に真空封入し, 1273 K-72 h 均質化処理を行った後, 炉冷した．試料の組成は前報⁽¹⁵⁾を参考にして Al を 45 mol% および 40 mol% に固定した．この領域での欠陥構造を考慮し, これから 45

mol%Al 系合金は (Ni, Fe)Al のように表示する．ボロン添加材の組成は Al を 45 mol% に固定した合金のそれと同じであり, ボロン添加量は 0.05 mass% である．また, ボロン添加は 15 mass% ボロンを含む Ni-B 母合金を用いて行った．ボロンを添加した合金の組織には, 粒界と粒内に少量の析出物が存在していた⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾．結晶粒径はいずれの材料においても 300~500 μm の範囲である．

圧縮試験片は, 均質化したインゴットよりファイン・カッターと回転研磨盤を用い, 3 mm $\times$ 3 mm $\times$ 6 mm にした後, エメリー紙で研磨した．最後に, 表面加工層を除去するため, 95% 酢酸+5% 過塩素酸の混合液を用いて電解研磨した．圧縮試験はインストロン型試験機 Tom 10000X を使用し, 荷重の計測には最大荷重 19.6 kN のロードセルを用いた．ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は $1.4 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ である．圧縮試験は 298~1273 K の温度範囲で, アルゴン雰囲気中で実施した．

III. 実験結果

1. 3 元組成 β 相の 0.2% 流動応力の温度依存性

Fig. 1 に 2 元系合金の NiAl; (45 mol%Al) と FeAl; (45 mol%Al), および代表的な 3 元系合金の (Ni, Fe)Al; (9 mol%Fe, 45 mol%Al) と (Ni, Fe)Al; (28 mol%Fe, 45 mol%Al) の 0.2% 流動応力の温度依存性を例として示す．この図から強さの温度依存性には 3 つの段階が認められる．温度の上昇に伴い急激に強さが低下していく 2 つの温度領域, すなわち 500 K 以下の低温域と 800 K 以上の高温域, および流動応力が温度に対してあまり変化しない 500~800 K の中温域(この領域をプラトーと呼ぶことにする)である．

Fig. 1 Temperature dependence of 0.2% flow stress in typical (Ni, Fe)Al alloys where Al is kept constant at 45 mol%.

このような強さの3段階の温度依存性は多くのB2型金属間化合物に認められている。PascoeとNewey⁽¹⁹⁾によるNiAlの結果、Yamaguchiら⁽²⁰⁾によるAgMgの結果などがその例である。ここで低温から温度が上昇すると急激に強さが低下する現象は、B2構造の基本であるbcc構造の塑性変形に特有のものであると思われる。本研究では常温以下の低温試験を行っていないので、温度低下による流動応力増加についてここで議論することはできない。ここではプラトーの強度レベル、温度域およびプラトーの明瞭度などに及ぼすFe添加の効果を問題とする。

2元系NiAl; (45 mol%Al) およびFeAl; (45 mol%Al) はともに明瞭なプラトー領域を示すのに対して、28 mol%Feを含む(Ni, Fe)Al; (28 mol%Fe, 45 mol%Al)では流動応力レベルは高くなるが、明瞭なプラトーは認められない。一方、(Ni, Fe)Al; (9 mol%Fe, 45 mol%Al)では、プラトーが明瞭である。この組成ではプラトーの流動応力レベルは2元系合金のNiAl; (45 mol%Al), FeAl; (45 mol%Al)よりも低くなっている。

ここで指摘すべきことは、プラトー領域の流動応力の高さである。図中4つの組成のプラトー領域流動応力は、2元系NiAl; (45 mol%Al)とFeAl; (45 mol%Al)では、中程度の流動応力を持つのに対して、(Ni, Fe)Al; (28 mol%Fe, 45 mol%Al)では明瞭な流動応力増加を示すが、(Ni, Fe)Al; (9 mol%Fe, 45 mol%Al)では、流動応力が低下している。この点については、後で詳しく考察する。

2. ボロンを添加した3元組成 β 相の0.2%流動応力の温度依存性

Fig. 2~Fig. 5はそれぞれボロン添加、無添加のNiAl; (45 mol%Al), (Ni, Fe)Al; (9 mol%Fe, 45 mol%Al), (Ni, Fe)Al; (28 mol%Fe, 45 mol%Al), およびFeAl; (45 mol%Al)合金の0.2%流動応力の温度依存性を示す。いずれの場合もボロン添加により強さは増加する。ボロンを添加した合金の強さの温度依存性は、2元系および3元系合金のいずれにおいても、ボロン無添加のそれと同様な傾向を示している。また、ボロン添加による流動応力の増加は温度が高くなるほど小さくなる事が分かる。

IV. 考 察

1. 3元組成 β 相の0.2%流動応力の温度および組成依存性

Fig. 6には、(Ni, Fe)Al; (45 mol%Al)の各試験温度における0.2%流動応力と組成の関係を示す。(Ni, Fe)Al; (45 mol%Al)の強さはFeの濃度の増加につれ一度低下し、10 mol%Fe付近で最低点に達し、さらにFeを添加すると流動応力は増加しつづけ、約35 mol%Feの付近で強さのピークが認められる。これは前報⁽¹⁵⁾に示した硬さの組成依存性と同様の傾向である。強さの組成依存性傾向は温度が高くなっ

Fig. 2 Temperature dependence of 0.2% flow stress in the binary NiAl; (45 mol%Al) alloys with and without boron.

Fig. 3 Temperature dependence of 0.2% flow stress in the ternary (Ni, Fe)Al; (9 mol%Fe, 45 mol%Al) alloys with and without boron.

ても変わらないが、最低値と最高値の差が小さくなる。

前報⁽¹⁵⁾の結果によれば、(Ni, Fe)Al β 相領域には、2つの化学量論組成が存在している。第1の化学量論組成はNiAlとFeAlを結ぶ線上であり、第2のそれはNiAlとFeコーナーを結ぶ線上、すなわちNiとAlの組成比が1:1のところである。Al量を45 mol%に一定するときには、第2

Fig. 4 Temperature dependence of 0.2% flow stress in the ternary (Ni, Fe)Al; (28 mol% Fe, 45 mol% Al) alloys with and without boron.

Fig. 6 Effect of Fe concentration on 0.2% flow stress in the (Ni, Fe)Al; (45 mol% Al) alloys at various temperature.

Fig. 5 Temperature dependence of 0.2% flow stress in the binary FeAl; (45 mol% Al) alloys with and without boron.

Fig. 7 0.2% flow stress (MPa) contours in Ni-Fe-Al ternary phase region. The data of ternary alloys taken from Rudy⁽¹³⁾, and data of binary alloys taken from Hahn & Vedula⁽²¹⁾ and Ball & Smallman⁽²⁾.

の化学量論組成が関係してくる。10 mol% Fe のとき、Ni と Al の組成比が 1 : 1 であり、ちょうど第 2 の化学量論組成を横切る。ここでの強さはいちばん低くなっており、Fig. 6 では折れ線として表現している。

Fig. 7 は β 相領域の 0.2% 流動応力の組成依存性を等高線で示したものである。ここでは、データの信頼性を高めるた

め、プラトー領域に相当する温度の流動応力を用いている。図中には、Ball と Smallman⁽²⁾、および Hahn と Vedula⁽²¹⁾ による 2 元系 NiAl の化学量論組成からずれた場合の流動応力データ、ならびに Rudy ら⁽¹³⁾ による 3 元組成 β 相のデータをも利用し、等高線を引くための補強を行っている。流動応力の等高線を描くにあたり、前報⁽¹⁵⁾ の硬さ分布を参考にした。3 元組成 β 相領域での 0.2% 流動応力の組成依存性は、前報⁽¹⁵⁾ の硬さのそれをよく再現しており、NiAl と Fe コー

ナーを結ぶ線上に強さの谷が存在している。

Pascoe と Newey⁽²²⁾ は 2 元系 NiAl 多結晶合金の化学量論組成からのずれによる力学的性質の変化を調べた。これによれば、化学量論組成近傍の合金の強さは低いが、プラトー温度範囲は広がっている。化学量論組成からいずれの側に組成がずれるとともに、強さは増すが、プラトー温度範囲は狭くなる傾向を示している。例えば、48.9 mol% Al の NiAl のプラトー温度範囲は 325~815 K、43 mol% Al の NiAl のそれは 470~720 K であり、さらに、53 mol% Al の NiAl の場合では明瞭なプラトーは認められなくなる。

bcc 金属の変形応力は低温で大きな温度依存性を示し、変形温度の低下に伴って急激に増加し、転位本来のすべり抵抗の原因であるパイエルス・ポテンシャルの存在によって支配されている。一方、温度の上昇につれ変形応力は急に低下し、高温側では原子の拡散が活性化され、中温域でプラトーが形成される。NiAl 単結晶の変形挙動を調べた Pascoe と Newey⁽²²⁾ の結果によれば、応力軸が [011] 方向の場合では、 $\langle 001 \rangle$ のバーガース・ベクトルを持つ転位がすべりやすく、この方位をソフト方位としている。応力軸が [001] の場合では、すべり方向は $\langle 111 \rangle$ であり、このときの変形は $\langle 001 \rangle$ すべりより大きな応力が必要である。この方位をハード方位と呼んでいる。しかし、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ のいずれのすべり系においても強さの温度依存性の 3 段階が認められ、低温における転位の運動はパイエルス機構によって支配されていることを示唆している。Demarco と Ardell⁽³⁾ は単結晶の実験で NiAl 破壊は優先的に $\{110\}$ にへき開することを指摘した。

FeAl は低温度でのすべり系は $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ である⁽⁵⁾⁽²³⁾。約 500 K 以上の温度で、すべり系は $\langle 111 \rangle$ から $\langle 001 \rangle$ 方向へ遷移することが認められる⁽⁵⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。Umakoshi と Yamaguchi⁽⁵⁾ は FeAl の $\langle 111 \rangle$ から $\langle 001 \rangle$ への遷移温度の組成依存性を調べ、すべり系の遷移温度が化学量論組成からずれるほど低下することを明らかにしている。その理由は転位と溶質原子との相互作用に関連するとしている。一方、すべり系の遷移温度は化学量論組成からずれるほど上昇するとしている報告もある⁽²⁶⁾。

2 元系 FeAl 合金には高温で多量な熱欠陥が存在し、かつ熱欠陥濃度の組成依存性もあることが報告されている⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾。高温で多量に存在している熱欠陥は急冷などの熱処理を実施すると、室温まで保持され、合金の異常強化が発生する。また、高温で長時間保温し、或いは高温から室温まで徐冷されると、熱欠陥が消滅し、異常強化が認められなくなる。この熱欠陥による異常強化などについては最近の解説がある⁽³¹⁾。また、Kong と Munroe⁽³²⁾ は FeAl に第 3 元素を添加し、固溶強化が生じるため、熱欠陥による異常強化がなくなることを明らかにした。本実験の (Ni, Fe)Al; (45 mol%) 3 元系合金では、強さの組成依存性は Fe の置換位置に強く関係があり、Ni と Al はそれぞれ本来の位置に入って、Fe は足りない位置に入ると考えれば、Fe が 10 mol% のとき、(Ni, Fe₅) (Al, Fe₅); (45 mol%) というような一番

規則正しい配列することと推測される⁽¹⁵⁾。すなわち、(Ni, Fe)Al; (45 mol%) 3 元系合金の強さの組成依存性は、第 2 の化学量論組成の両側に固溶強化により増加することとなる。

強さの温度依存性に関する 2 元系 NiAl, 2 元系 FeAl 合金および本実験の 3 元組成 (Ni, Fe)Al β 相の結果から総合すると、化学量論組成からずれるほどプラトーの明瞭度が消失していくと結論してよいようである。9 mol% の Fe が Ni に置換しているにもかかわらず、第 2 の化学量論組成において、明瞭なプラトーが認められることは興味ある現象である。

2. 3 元組成 β 相の 0.2% 流動応力に及ぼすボロン添加の影響

ボロンを添加した (Ni, Fe)Al; (45 mol% Al) の 0.2% 流動応力の組成依存性がボロン無添加合金のそれと同じ傾向を呈することを本実験で明らかにした。Fig. 8 は、ボロン添加による強さの増加量を知るために、ボロン添加合金の流動応力から無添加合金のそれを差し引いた値を組成に対してプロットしたものである。図によれば、室温でのボロン添加による強さの増加量は Fe 濃度の増加につれ一度低下し、10 mol% Fe で最低点を示し、さらに Fe 濃度の増加とともに増加したあと、再び低下している。すなわち、第 2 の化学量論組成の付近でボロン添加による固溶強化効果が小さくなっている。また、温度が高くなるにつれボロン添加による流動応力の増加量は組成に無関係に小さくなり、Fig. 8 に見られるように、1273 K でボロン添加の影響は実質的に消失している。

ボロン添加による固溶強化効果は低温域と中温域で顕著であるが、高温域で小さくなることは、侵入型に固溶しているボロンの必然的な結果であると考えられる。ここで、Ni と Fe の組成比によって流動応力に及ぼすボロン添加の効果が異なっていることについて少し考察する。著者ら⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ は Ni 過剰側の NiAl においては、ボロンが格子間に固溶し、過剰なボロンがボライドとして粒内、粒界に析出していること

Fig. 8 Relation between Fe concentration and 0.2% flow stress increase caused by boron addition where Al is kept constant at 45 mol%.

を明らかにし、さらに、常温の硬さの上昇や、クリープ抵抗の向上に大きく寄与するのは、主として固溶ボロンであることを明らかにした⁽⁴⁸⁾。第2の化学量論組成付近においてボロンの効果が小さくなる現象は、以上のことから考えると、ボロン固溶量の減少に対応することになる。ボロンの固溶挙動にも化学量論組成が特異点となるかどうか興味のあるところである。

3. 3 元組成 β 相の延性に及ぼすボロン添加の影響

本実験は圧縮試験であるため、伸びや絞りを指標としての直接的な延性の評価はできない。しかし、応力ひずみ曲線の形状や割れが出るまでの変形量を比べることにより、ある程度の延性の評価を行うことができる。Table 1 にその結果を示す。表中には、破壊までの塑性ひずみ量が1%未満、1~2%の間、2%以上に分けて示してある。全体的に見ると、(Ni, Fe)Al β 相の延性は Fe 濃度の増加につれて良好になる。このような延性の増加は APB エネルギーに関係したすべり系の遷移によると考えられる⁽³³⁾。Fe と Ni の組成比が1:1より小さい合金、すなわち NiAl 側の合金は低温では脆く、試験温度 673 K 以下ではほとんど1%未満のひずみ量で破壊に至る。高温になると塑性変形能は改善に向かい、脆性破壊から塑性破壊へ遷移している。

Fe と Ni の組成比が1:1より小さい領域の合金の変形挙動は、ある程度2元系 NiAl と類似すると考えられる。Hahn と Vedula⁽²¹⁾ は NiAl の引張試験によって、室温で化学量論組成近傍の合金は約2%の塑性ひずみ量を示すのに対して、非化学量論組成の合金では 673 K 以下での塑性ひずみがほとんど認められないことを報告している。また、873 K 以上の温度領域では化学量論組成近傍の合金でも、非化学量論組成合金でも、2%以上の塑性ひずみを示し、破壊モードは低温の粒界脆性破壊から粒内延性破壊へ変化している。

一方、Fe と Ni の組成比が1:1より大きい方では、良好な延性を有している。これは (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) のすべり系の変化に関連している。Patrick ら⁽³⁴⁾ は Al を 40 mol%一定としたときの β 相のバーガース・ベクトルの変化

について TEM 観察を行い、室温で 0~30 mol%Fe の範囲では $\langle 100 \rangle$ であるが、40~60 mol%Fe の領域では $\langle 111 \rangle$ であり、かつ温度の上昇につれて $\langle 100 \rangle$ から $\langle 111 \rangle$ へ変化する組成は Fe の量が多いほうへ移動することを報告している。45 mol%Al 系合金のすべり系の組成依存性はある程度 40 mol%Al 系のそれと似ていると考えてよさそうである。

Table 2 はボロンを添加した (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) の結果である。全体的に見れば、ボロンの添加は延性の向上に有効である。Table 1 と比較すれば、ボロンを添加した (Ni, Fe)Al; (45 mol%Al) 系合金の延性・脆性遷移温度は低温側へ移動することが分かる。この現象は Crimp と Vedula⁽³⁵⁾ の2元系 FeAl 中にボロンを添加したときの実験結果と一致している。Crimp と Vedula は FeAl へのボロンの添加効果を調べ、流動応力増加の原因は添加したボロンによる粒界と粒内の強化によるためとしている。また、彼らはボロンを添加した合金では延性・脆性遷移温度が低温側へ移動することも報告している。Crimp と Vedula の試料はボロン無添加合金の組成が 48.5 mol%Al であり、一方 0.2 mass% のボロンを添加した合金の組成が 46.1 mol%Al である。化学量論組成に近く流動応力の高い無添加合金よりも、ボロン添加合金の方がより高い流動応力を増していることはボロンの固溶強化が極めて大きいことを示している。また、Li と Baker⁽³⁶⁾ は Al を 45 mol%に固定し、500 ppm のボロンを添加した FeAl 合金の結晶粒径と降伏強度の関係が Hall-Petch 法則に合致することを明らかにした。このときの直線関係勾配 k はボロン無添加の場合では556であり、ボロン添加の場合では1790である。これはボロン添加材の流動応力は無添加のそれより結晶粒径に敏感することを意味している。

微量のボロン添加により延性・脆性遷移温度が低下することは破壊モードの変化に関連している。著者ら⁽¹⁷⁾は、ボロン添加による NiAl の破壊モードの変化を調べ、Ni 過剰側、Al 過剰側のいずれにおいても、ボロン無添加合金の粒界破壊からボロン添加で粒内破壊へ変化することを明らかにした。この結果は Xie ら⁽¹⁰⁾ のものと一致している。彼らはボロンを添加した NiAl 過剰側合金の室温延性を引張試験で調

Table 1 Composition and temperature dependence of compressive strain in (Ni, Fe) Al; (45 mol%Al) alloys without boron at various temperatures. Solid circle means fracture strain being less than 1%, open circle means 1~2% and D means more than 2%.

Fe (mol%) Ni (mol%)	0 55	9 46	19 36	28 27	36 19	45 9	55 0
R.T	●	●	●	●	D	D	D
473 K	●	●	●	●	—	—	D
673 K	●	●	●	D	D	D	D
873 K	○	D	—	D	—	—	D
1073 K	D	D	D	D	—	D	D
1273 K	D	D	D	D	—	—	D

Table 2 Composition and temperature dependence of compressive strain in (Ni, Fe) Al; (45 mol%Al) alloys with boron at various temperatures. Solid circle means fracture strain being less than 1%, open circle means 1~2% and D means more than 2%.

Fe (mol%) Ni (mol%)	0 55	9 46	19 36	28 27	36 19	45 9	55 0
R.T	○	○	●	○	D	—	D
473 K	●	○	○	D	—	—	D
673 K	○	D	—	D	—	D	D
873 K	○	D	—	D	—	—	D
1073 K	D	D	—	D	—	D	D
1273 K	D	D	D	D	—	—	D

べた。ボロン添加によって室温で2.8%の塑性変形を得るとともに、破壊はボロン無添加の粒界破壊から粒内破壊に変わることを見出した。

ボロンを添加した3元組成 β 相領域合金の組織観察によれば、粒界と粒内に少量のボライドが析出している。その組織形態はボロンを添加した2元系NiAlのNi過剰側のそれと同じである。ボロン添加により3元組成合金の粒界破壊は抑えられ、延性・脆性遷移温度は低温側へ移動することになる。Table 1とTable 2では、延性状態の表現方法としてボロン添加、無添加合金について同じDの符号で示した。しかし、それぞれのDの意味は違うはずである。Ni-Fe-Al 3元組成 β 相領域の合金に微量のボロンを添加することによって高温強度が高く延性にも優れた合金が得られる可能性は極めて高い。ボロン添加による3元組成合金の延性・脆性遷移温度の変化については引張試験を行ってさらに考察する必要がある。

V. 結 論

(1) 3元系(Ni, Fe)Al; (45 mol%Al)合金の強さの温度依存性は、bcc金属や2元系NiAlと同様に3段階に分けられる。2元系NiAl, FeAlの化学量論組成、および3元組成における第2の化学量論組成近傍の合金では明瞭なプラトーを示し、その温度範囲も広いが、これらの化学量論組成から離れていくにつれて、プラトーの温度範囲は狭くなり、明瞭度は低くなる。

(2) 硬さの分布と同様にNi-Fe-Al 3元組成 β 相領域合金の0.2%流動応力は、第2の化学量論組成で谷を形成し、またFe濃度の増加とともに著しい固溶強化を示す。

(3) 3元系(Ni, Fe)Al; (45 mol%Al)の流動応力はボロン添加により増加する。その効果は低温で顕著であるが、温度の上昇につれて小さくなり、1250 K以上で消失する。

(4) ボロンの微量添加は、3元系(Ni, Fe)Al; (45 mol%Al)合金の延性・脆性遷移温度を低温側へ移動させ、延性の改善にとって有効である。

本論文の作成にあたり貴重な御助言を賜りました銚超高温材料研究所技術顧問 田中良平先生(東京工業大学名誉教授)に深く感謝を申し上げます。

文 献

- (1) S. M. Copley: *Phil. Mag.*, **8**(1963), 1599.
- (2) A. Ball and R. E. Smallman: *Acta Metall.*, **14**(1966), 1517 and **14**(1966), 1349.
- (3) H. Demarco and A. J. Ardell: *Scripta Mater.*, **34**(1996), 1107.
- (4) V. I. Levit, I. A. Bul, J. Hu and M. J. Kaufman: *Scripta Mater.*, **34**(1996), 1925.
- (5) Y. Umakoshi and M. Yamaguchi: *Phil. Mag.*, **44**(1981), 711.
- (6) M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Yamana: *Scripta Met.*, **16**(1982), 607.
- (7) E. P. George, C. T. Liu, J. A. Horton, C. J. Sparks, H. Kunsman, T. King and M. Kao: DOE Rep., (1993), Page 5.
- (8) E. P. George, C. T. Liu, C. J. Sparks, J. A. Horton, M. Kao, H. Kunsman and T. King: DOE Rep., (1991), Page 8.
- (9) E. P. George, C. T. Liu, J. A. Horton, C. J. Sparks, M. Kao, H. Kunsman and T. King: *Materials Characterization*, **32**(1994), 139.
- (10) C. Y. Xie, B. H. Jiang and G. X. Hu: *Scripta Metall.*, **28**(1993), 1101.
- (11) C. Y. Chung, X. Y. Xie and T. Y. Hsu: *Scripta Mater.*, **37**(1997), 99.
- (12) G. Petzow and G. Effenberg: *Ternary Alloys*, Vol. 3, VCH, New York, (1988).
- (13) M. Rudy and G. Sauthoff: *MRS. Symp. Proc.*, **39**(1985), 327.
- (14) M. Rudy and G. Sauthoff: *Mat. Sci. Eng.*, **81**(1986), 525.
- (15) 譚 毅, 篠田哲守, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 840.
- (16) 譚 毅, 篠田哲守, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 220.
- (17) 譚 毅, 篠田哲守, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 356.
- (18) 譚 毅, 篠田哲守, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 582.
- (19) R. T. Pascoe and C. W. A. Newey: *Phys. Stat. Sol.*, **29**(1968), 357.
- (20) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: *Phil. Mag.*, **39**(1979), 33.
- (21) K. H. Hahn and K. Vedula: *Scripta Metall.*, **23**(1989), 7.
- (22) R. T. Pascoe and C. W. A. Newey: *Metal. Sci. J.*, **5**(1971), 50.
- (23) I. L. F. Ray, R. C. Crawford and D. J. H. Cockayne: *Phil. Mag.*, **21**(1970), 1027.
- (24) M. G. Mendiratta, H. K. Kim and H. A. Lipsitt: *Metall. Trans. A*, **15A**(1984), 395.
- (25) I. Baker and D. J. Gaydos: *Proc. MRS.*, **81**(1987), 315.
- (26) M. G. Madan, H. M. Kim and H. A. Lipsitt: *Metall. Trans. A*, **15A**(1984), 395.
- (27) U. Prakash, R. A. Buckley and H. Jones: *MRS Symp. Proc.*, **213**(1991), 691.
- (28) X. Li and I. Baker: *Scripta Mater.*, **36**(1997), 1387.
- (29) D. G. Morris, S. Gunther and C. Brigue: *Scripta Mater.*, **37**(1997), 71.
- (30) S. C. Deevi and V. K. Sikka: *Scripta Mater.*, **36**(1997), 899.
- (31) K. Yoshimi and S. Hanada: *JOM*, Aug., (1997), 46.
- (32) C. H. Kong and P. R. Munroe: *Scripta Metall. Mater.*, **30**(1994), 1079.
- (33) 細田秀樹: 博士学位論文, 東京工業大学, (1993).
- (34) D. K. Patrick, K. M. Chang, D. B. Miracle and H. A. Lipsitt: *MRS. Symp. Proc.*, **213**(1991), 267.
- (35) M. A. Crimp and K. Vedula: *Mat. Sci. Eng.*, **78**(1986), 193.
- (36) X. Li and I. Baker: *Scripta Mater.*, **34**(1996), 1219.