Ni-NiO 合金の転位クリープと下部組織について*

高 木 均^{*1}, 加 藤 徹^{*2}
吉 田 憲 一^{*1}, 坂 巻 清 司^{*1}

Dislocation Creep and Substructure of Ni-NiO Alloy

Hitoshi TAKAGI, Tooru KATO,
Kenichi YOSHIDA and Kiyoshi SAKAMAKI

The creep characteristics of Ni-NiO dispersion-strengthened alloy and pure nickel as a reference material have been examined in the temperature range of 873-1123 K and in the stress range of 21-73 MPa. Structural changes during creep were studied using transmission electron microscopy. Marked differences in substructure and creep behavior were found between Ni-NiO alloy and pure nickel. The results obtained are as follows: (1) The value of α , which is the important parameter in evaluating an effective diffusion coefficient $Deff$, for Ni-NiO alloy was smaller than that for pure nickel. This is caused by low dislocation density in Ni-NiO alloy. (2) The dominant creep deformation mechanism for both materials is a dislocation creep which is controlled by climb of dislocations. (3) Slender and curved subgrains were observed in Ni-NiO alloy. It is suggested that nickel oxide particles act as obstacles to subboundary migration.

Key Words: Creep, Dislocation, Composite Material, Particle Strengthening, Nickel, Nickel Oxide, Substructure, Subboundary, Subgrain

1. 結 言

材料の高温強度を増す方法としては、現在、酸化物による分散強化法が最も有望であると思われる。そしてその強化理由は転位の運動に対する障害となる分散粒子の存在によるものと考えられている。そこで、今回は耐熱合金の基質材料として使われている Ni を母相とし、高温での界面の化学的安定性を考え、その酸化物である NiO を分散相とした Ni-NiO 共晶合金と、比較材として純 Ni に対してクリープ試験および TEM 観察を行った。そして、Ni-NiO 合金におけるクリープ変形機構、定常クリープ変形中の下部組織の違い、NiO 粒子の影響を純 Ni 材と対比させて考察する。

2. 実 験 方 法

本実験に用いた Ni-NiO 合金と純 Ni の作製方法および試験片作製手順は前報⁽¹⁾⁽²⁾と同じである。分析の結果、NiO 粒子の体積率は 1.7% であり、Ni-NiO 合

金と純 Ni の平均粒径はそれぞれ 30 μm , 60 μm であった。

クリープ試験は、定荷重形のレバー式クリープ試験機を用いて大気中において温度範囲 873~1123 K, 応力範囲 $\sigma/G=3.3\times 10^{-4}\sim 1.1\times 10^{-3}$ で実施した。すべての試験片の標点部両端に熱電対を溶接し、試験片長軸方向の温度を $\pm 2\text{ K}$ 以内に管理した。試験片の伸びは試験片のチャックに取付けた伸び検出棒の相対変位を差動トランス (精度 $\pm 5\mu\text{m}$) を用いて測定した。組織観察用の試料は定常クリープ変形している試験片を荷重をかけた状態でアルゴンガスを吹付け、473 K まで約 120 s で冷却し高温変形組織を凍結した。その後、電解研磨を行い腐食法によりエッチピットを出現させ転位密度を測った後、再び電解研磨を行い TEM 観察用の試料とした。TEM 観察は日立 H-800 透過電子顕微鏡を用いて加速電圧 200 kV で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 定常クリープ速度の応力および温度依存性

Ni-NiO 合金と純 Ni に対する定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ と剛性率補償応力 σ/G の関係をそれぞれ、図 1, 2 に示す。Ni-NiO 合金の応力指数 n は $\sigma/G=6\times 10^{-4}$ 付近を境にして高応力側で $n=6.9$, 低応力側で $n=4.6$ と

* 平成 2 年 3 月 10 日 中国四国支部第 28 期総会講演会において講演, 原稿受付 平成 3 年 3 月 11 日。

^{*1} 正員, 徳島大学工学部 (〒770 徳島市南常三島町 2-1)。

^{*2} 学生員, 徳島大学大学院 (現在: 東レ(株))。

なる。一方、純Niは1123 Kのデータを除いて、 $n=6.7$ となり、Ni-NiO合金のように応力域によって応力指数が変化することはない。

次にクリープの活性化エネルギー Q_c を求めるため、図1, 2より、いくつかの剛性率補償応力における定常クリープ速度と試験温度の逆数との関係を求め、図3, 4に示した。これらの図から、Ni-NiO合金では、低温側で $Q_c=156 \text{ kJ/mol}$ 、高温側で $Q_c=256 \text{ kJ/mol}$ という活性化エネルギーが得られた。これらの値はそれぞれニッケルの転位芯拡散 (pipe diffusion) に対する $Q_P=154 \text{ kJ/mol}^{(3)}$ 、格子拡散 (lattice diffusion) に対する $Q_L=284 \text{ kJ/mol}^{(4)}$ に近い。一方、純Niでは $\sigma/G=3.3 \times 10^{-4}$ のデータを除いて $Q_c=164 \text{ kJ/mol}$ という値が得られ、これはニッケルの転位芯拡散に対する活性化エネルギーに近い。そして $\sigma/G=3.3 \times 10^{-4}$ においては $Q_c=127 \text{ kJ/mol}$ という値が得られ、これはニッケルの粒界拡散 (grain boundary diffusion) に対する活性化エネルギー ($Q_{GB}=115 \text{ kJ/mol}^{(5)}$) に近い。

以上の応力および温度依存性と後で述べる転位組織から判断して、Ni-NiO合金のクリープ変形機構は、高温側では格子拡散に支配された転位クリープ、低温側では転位芯拡散に支配された転位クリープと考えられる。一方、純Niのクリープ変形機構は最低応力を除き転位芯拡散に支配された転位クリープと考えられ

る。おそらく、より高温側においてはNi-NiO合金と同様に、格子拡散に支配された転位クリープが存在することが予想される。

次に、格子拡散-転位芯拡散間の遷移条件について考察する。Hart⁽⁶⁾は、この両方の拡散を考慮にいたった有効拡散係数 D_{eff} を提案した。

$$D_{\text{eff}} = (1 - f_P)D_L + f_P D_P \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 f_P は転位芯拡散に関連した原子数の比である。 D_L, D_P はそれぞれ自己格子拡散係数、転位芯拡散係数であり、 $D_L = D_{0L} \exp(-Q_L/RT)$ 、 $D_P = D_{0P} \exp(-Q_P/RT)$ と表される。ここで、 D_{0L} と D_{0P} は格子拡散と転位芯拡散に対する周波数因子であり、 R と T はそれぞれガス定数と絶対温度である。Robinson⁽⁷⁾は f_P を

$$f_P = \rho m / N \quad \dots\dots\dots (2)$$

と評価した。ここで、 ρ は転位密度 (cm^{-2})、 m は転位芯拡散に関連している原子数、 N は 1 cm^2 当たりの原子数である。Spingarn⁽⁸⁾は式(1)、(2)に、転位密度と応力との関係

$$\rho = (\sigma/G)^2 / b^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

を導入した。ここで b はバーガースベクトルの長さである。その結果、

$$D_{\text{eff}} = D_L + \alpha (\sigma/G)^2 D_P \quad \dots\dots\dots (4)$$

という有効拡散係数を導いた。ここで、 α は定数で、ニ

図1 Ni-NiO合金の定常クリープ速度の応力依存性

図2 純Niの定常クリープ速度の応力依存性

図3 Ni-NiO合金の定常クリープ速度の温度依存性

図4 純Niの定常クリープ速度の温度依存性

ツケル場合、実験的に $\alpha=50$ となると報告している⁽⁸⁾。

式(4)より、転位芯拡散から格子拡散への遷移条件は、

$$D_L = \alpha(\sigma/G)^2 D_P \dots\dots\dots (5)$$

となる。Ni-NiO 合金において、遷移の起こる条件(温度・応力)をこの式に代入して、 α について解くと $\alpha=0.1$ となる。この値を用いた D_{eff} から計算した温度補償定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}/D_{eff}$ と剛性率補償応力 σ/G との関係を両対数プロットすると一つの直線で表される。ここで純 Ni の $\alpha=50$ に対して Ni-NiO 合金が $\alpha=0.1$ と小さくなる理由として ρ あるいは m が小さくなることが考えられる。しかし、 $N=1/b^2$ と近似すると $m=\alpha=0.1$ となるが転位芯拡散に関連した原子数 m が 1 より小さくなるとは考えにくく、Ni-NiO 合金における α 値の低下は転位密度の低下によるものと思われる。

そこで 973 K での定常クリープ変形中の純 Ni, Ni-

図 5 Ni-NiO 合金と純 Ni の定常クリープ中における転位密度と応力の関係 (試験温度: 973 K)

(a) 試験前

(b) Ni-NiO 合金の遷移クリープ段階 ($\epsilon=3.15\%$)

(c) Ni-NiO 合金の定常クリープ段階 ($\epsilon=8.7\%$)

図 6 Ni-NiO 合金の下部組織の変化 (試験条件: 973 K, $\sigma/G=6.3 \times 10^{-4}$)

NiO 合金における転位密度 ρ と剛性率補償応力 σ/G との関係を両対数プロットしたものを図5に示す。これから純 Ni のほうが Ni-NiO 合金よりも約2倍転位密度が高いことがわかる。よって Ni-NiO 合金における α 値の低下は転位密度の低下に起因することがわかった。

一方、図5において同一の転位密度になる σ/G 値に注目すると、純 Ni に対する σ/G 値は Ni-NiO 合金の σ/G 値の約1/2になっている。ここで、純 Ni における格子拡散-転位芯拡散間の遷移が Ni-NiO 合金と同じ転位密度になったときに起きるとすると、式(5)より、純 Ni に対する α 値は Ni-NiO 合金の4倍の0.4となる。この値は Spingarn ら⁽⁹⁾ が Ni について報告している50という値より小さい。しかし、彼らによると Ni の $\alpha=50$ が例外であり、Al, Znなど他の純金属では $\alpha=1\sim10$ となると報告している。今回の Ni に対する予測値はこれよりいくぶん小さいが、格子拡散-転位芯拡散間の遷移現象がある幅を有することを考えると、Ni も $\alpha=1\sim10$ のグループに属することを示唆する。

3・2 転位組織 Ni-NiO 合金に対して、973 K, $\sigma/G=6.3\times10^{-4}$ でクリープ変形させた試料の変形に伴う転位組織の変化を図6に示す。(a)は試験前、(b)は遷移クリープ段階 ($\epsilon=3.15\%$)、(c)は定常ク

リープ段階 ($\epsilon=8.7\%$) での TEM 写真である。試験直前において、転位は一様に分布している。そして、遷移クリープ段階においては、転位の分布はやや不均一になり、一部の転位は、途中で切れたサブバウンダリーを形成しているが、大部分の転位は、NiO 粒子をつなぐような粗い転位網を形成していることがわかる。定常クリープ段階においては、NiO 粒子が密に集合したところに生じたタングル状の転位を除いて、ほとんどの転位は長いサブバウンダリーを形成しているのがわかる。

一般に、サブバウンダリーは遷移クリープ中に転位の再配列によって形成されると認識されている⁽⁹⁾。これらの転位組織の変化から、Ni-NiO 合金においても遷移クリープの間に形成されたと考えられる。

Ni-NiO 合金、純 Ni の 973 K, $\sigma/G=1.1\times10^{-3}$ における定常クリープ段階における転位組織をそれぞれ図7, 8に示す。Ni-NiO 合金においては、NiO 粒子が密に集合したところに生じたタングル状の転位を除いて、ほとんどの転位は長い曲線的なサブグレインを形成している。一方、純 Ni では、転位は四角形状のサブグレインを形成しており、サブグレイン内部には転位はほとんどない。

一般に定常クリープ変形が転位の上昇により律速されているとき、弾性的に相互作用した転位が回復する時間よりもそこに新たに転位が到達し相互作用する時間のほうが短いためサブバウンダリーが形成されると

図7 $\sigma/G=1.1\times10^{-3}$, 973 K でクリープした Ni-NiO 合金の転位組織 ($\epsilon=20.6\%$)

図8 $\sigma/G=1.1\times10^{-3}$, 973 K でクリープした純 Ni の転位組織 ($\epsilon=7.8\%$)

されている⁽¹⁰⁾。よって、クリープ変形機構はNi-NiO合金、純Niとも転位の上昇によって律速された転位クリープであると考えられる。

TEM観察したすべての応力においてNi-NiO合金、純Niとも明りょうなサブバウンダリーを形成しており、サブグレインの形状は純Niにおいては応力が高くなるにつれて多角形状から四角形状へと変化しているのに対し、Ni-NiO合金においては応力に依存せず、すべての応力において細長く曲線的な形状をしていた。

このようなサブグレインの形状の違いから、Ni-NiO合金中のNiO粒子がサブバウンダリーの移動に対する障害物として作用したことを強く示唆する。最初様に分布していた転位は遷移クリープ中に回復によりサブバウンダリーを形成するが、形成時に、そのサブバウンダリーのある一部分がNiO粒子に止められたり、あるいは、他の場所で形成された移動中のサブバウンダリーが、NiO粒子および他のサブバウンダリーとの交差によって止められる結果、細長い転位網を形成すると考えられる。実際、交差したと思われるサブバウンダリーや、交わる前の段階と思われる、途中で切れたサブバウンダリーも観察された。応力下のサブバウンダリーの移動は、Exell-Warrington⁽¹¹⁾によってAlに対して定量的に測定されている。彼らはサブバウンダリーの移動による塑性ひずみへの寄与が全ひずみ量の25%に達すると報告している。Ni-NiO合金、純Niともサブグレイン内部には転位が少ないことからサブバウンダリーの移動が変形に大きく寄与

していると考えられる。

4. 結 言

(1) 有効拡散係数 D_{eff} における α 値は純NiよりもNi-NiO合金のほうが小さくなった。これはNi-NiO合金の転位密度が純Niのそれよりも低いことに起因する。

(2) Ni-NiO合金、純Niともサブグレインが観察されたことから両者のクリープ変形機構は転位の上昇に律速された転位クリープである。

(3) Ni-NiO合金において細長いサブグレインが観察された。この細長いサブグレインは、NiO粒子がサブバウンダリーの移動に対する障害物として作用したことを強く示唆する。

文 献

- (1) Takagi, H., Yoshida, K. and Sakamaki, K., *Proc. of 32nd Jap. Cong. on Mater. Res.*, (1989), 83.
- (2) 高木・ほか3名, 機論, 56-526, A (1990), 1417.
- (3) Wittig, M. and Birnbaum, H. K., *Phys. Rev.*, **147** (1966), 495.
- (4) Monma, K., ほか2名, *J. Japan Inst. Metals*, **28** (1964), 188.
- (5) Wazzan, A. R., *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 3596.
- (6) Hart, E. W., *Acta Met.*, **5** (1957), 597.
- (7) Robinson, S. L. and Sherby, O. D., *Acta Met.*, **17** (1969), 109.
- (8) Spingarn, J. R., ほか2名, *Acta Met.*, **27** (1979), 1549.
- (9) 竹内, 金属物理セミナー, 2-2 (1977), 27.
- (10) 長谷川・ほか2名, 日本金属学会誌, **33** (1969), 185.
- (11) Exell, S. F. and Warrington, D. H., *Phil. Mag.*, **26** (1972), 1121.