

特別講演

□学術功績賞受賞記念

金属間化合物の異常強化挙動

Anomalous Strengthening Behaviour of Intermetallic Compounds

馬越佑吉

Yukichi Umakoshi

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル科学専攻 教授

1 はじめに

Ni_3Al 、 FeAl 、 MoSi_2 等の金属間化合物は、その優れた高温強度、耐熱性、耐酸化性により耐熱構造材料として注目されている。通常の金属材料は、変形温度が高くなると強度は急速に低下するが、ある種の金属間化合物は、高温領域で降伏応力が逆に上昇する、いわゆる異常強化現象を示し、これが金属間化合物を耐熱材料として魅力的なものにしている要因の一つでもある。

今度、このような金属間化合物の力学特性、とりわけ、その変形および破壊機構に関する一連の研究に対し、学術功績賞を授与された。その研究成果の一部である異常強化挙動を紹介する。これに関連する幾多の研究が報告されているが、我々の研究を中心に述べる点をご了解戴きたい。

2 金属間化合物の変形挙動、異常強化現象とその特徴

金属間化合物の降伏応力の温度依存性を見れば、図1のような三種に大別される。室温以下ではあまり強い温度依存性を示さないが、高温領域で降伏応力が急速に上昇し、異常強化現象を示すAグループ。高温側で異常強化現象を示さず、低温側で急激に強度が上昇し、体心立方金属に類似した変形挙動を示すBグループ。全温度領域で降伏応力があまり強い温度依存性を示さず、温度上昇に伴って強度が徐々に低下する面心立方金属に類似した挙動を示すCグループである。

一方、金属間化合物を状態図面から見れば、化学量論組成でのみ存在し、原子間結合力が強く、熔融温度まで規則構造が安定である、いわば化合物らしい化合物のDaltonide-type、ある程度の溶質元素の固溶幅を有し、熔融温度まで規則構造が保たれるBelthollide-type、広い固溶幅

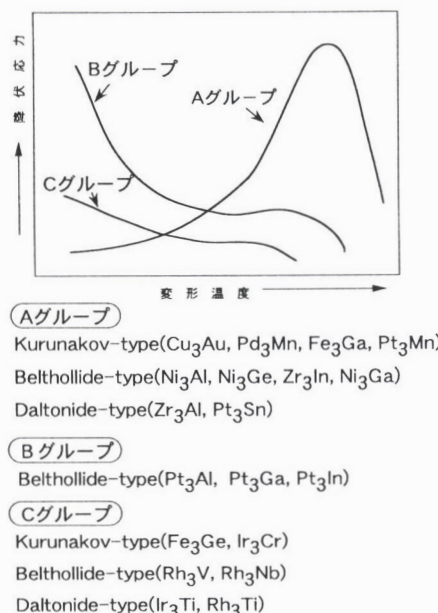


図1 各種金属間化合物の降伏応力の温度依存性

を有し、温度上昇に伴って規則構造が乱れ、規則・不規則変態を有するKurnakov-typeの三種に分類される。しかし、これら状態図の特徴と降伏応力の温度依存性との間には明瞭な関係は認められない。

結晶の強度、変形挙動はその変形を担う転位構造に支配される。この転位構造はらせん、刃状、混合転位といった転位の種類と共に、結晶構造、面欠陥エネルギーの大きさおよびその安定性と密接な関係がある。例えば、面心立方金属のAlやCu中の $1/2\langle 110 \rangle$ 転位芯は $\{111\}$ 面上に平面的に分布し、そのため大きい変形抵抗を受けることなく低応力で運動し、その温度依存性も少ない。一方、体心立方結晶中の $1/2\langle 110 \rangle$ らせん転位は、その結晶のらせん構造に由来する強い異方性を反映し、転位芯は立体的な構造を示し、運動し難い。その運動に際しては応力および熱活性に

よる構造変換が必要とされ、これが高強度、低温での強い温度依存性の原因となっている。金属間化合物においても、この基本格子に由来する特性は転位構造ならびに転位の運動に当然反映される。

さて、異常強化現象を示す金属間化合物は、図2に示すように、面心立方、体心立方、六方晶を基本格子とする各種規則構造において認められる。その変形挙動には当然基本格子の特徴が反映されるため、これら異常強化挙動は異なり、その強化機構を統一的に解釈するのは困難で、その塑性挙動を反映する最も適正な機構を考えるべきであろう。この際、異常強化機構を考える上で、次のような変形挙動ならびに因子に注目すべきであろう。すなわち、(a)臨界せん断応力(CRSS)および異常強化ピーク温度の結晶方位依存性、(b)異常強化ピーク温度と規則・不規則変態温度(T_c)の関係ならびに強度-温度曲線の形状、(c)応力-歪曲線上のセレーションの発現と歪速度依存性、(d)異常強化現象の溶質濃度、歪速度依存性、(e)面欠陥エネルギーの異方性ならびに類似結晶構造とその相安定性、(f)点欠陥と転位との相互作用、等である。

(a)のように強い結晶方位依存性が認められる異常強化機構として交差すべりモデルがある^{1,2)}。Ni₃Ge、Ni₃Al等のL₁₂型金属間化合物単結晶の変形は $\{111\} \langle 101 \rangle$ すべりによって起こる。このような結晶中では $\langle 101 \rangle$ 超格子転位は逆位相境界(APB)を挟み2本の $1/2 \langle 101 \rangle$ 部分転位に分解し、グループ運動する。基本格子である面心立方晶を反映して、この転位は原子充填密度の高い $\{111\}$ 面上を運動する。しかし、部分転位間に形成されるAPBエネルギーを考えれば $\{111\}$ 面より $\{010\}$ 面上の方が小さく、そのエネルギーを下げるため転位の一部は、 $\{010\}$ 面上に交差すべ

りし、ジョグを形成する。しかし、 $1/2 \langle 101 \rangle$ 転位芯は $\{111\}$ および $\{010\}$ いずれの面上においても、 $\{111\}$ 面上に平面的に分布し、決して $\{010\}$ 面上に拡がらず、 $\{010\}$ 面上に転位は運動することは困難である。従って、超格子転位全体は $\{111\}$ 面上を運動し、その際 $\{010\}$ 面上に形成されたジョグは転位運動の障害物として働く。変形温度の上昇ならびに $\{010\}$ 面上への分解せん断応力の増加は、ジョグ形成を容易にし、このことが異常強化現象と $\{111\} \langle 101 \rangle$ すべりのCRSSの結晶方位依存性を生み出す。我々はこの交差すべりに際し、 $1/2 \langle 101 \rangle$ 部分転位が2本の $1/6 \langle 112 \rangle$ ショックレー部分転位に分解するとして、応力負荷条件下での部分転位間の幅と交差すべりの難易を計算すると共に、Ni₃(Al, Ta)単結晶を用い異常強化現象の結晶方位依存性と共に、同一応力軸であっても引張および圧縮といった変形モードの違いが、転位幅の変化、交差すべりの難易度を変化させ、塑性異方性を生み出す場合があることを示した。この場合、APBエネルギーの異方性が異常強化の重要な駆動力となっている³⁾。

しかし、図3に示すB2型CuZn単結晶の異常強化挙動は、このようなAPBエネルギーの異方性では説明できない⁴⁾。変形は $\{110\} \langle 111 \rangle$ すべり系によって担われ、 $\langle 111 \rangle$ 超格子転位はAPBを挟み2本の $1/2 \langle 111 \rangle$ 部分転位対として運動する。この際 $\{112\}$ 面上への交差すべりの応力成分が増し、ジョグ形成頻度が多くなると、変形抵抗は増し、異常強化をもたらす。しかし、B2型規則格子中のAPBエネルギーは、 $\{110\}$ 面上で最も小さく、 $\{112\}$ 面上では14%程度高いため、APBエネルギーの異方性が交差すべりの駆動力とはなり得ない。この結晶中の $\langle 111 \rangle$ らせん転位は主に三種の $\{110\}$ 面上に拡張すると共に、その先端に双晶側の $\{112\}$ 面上に3ないし4層の面欠陥を形成する。この $\{112\}$ 面上の欠陥が応力負荷条件下で拡張し、 $\{112\}$ への

面心立方晶系
Ni ₃ Al(L1 ₂), Ni ₃ Si(L1 ₂), Ni ₃ Ge(L1 ₂), Ni ₃ Ga(L1 ₂), Cu ₃ Au(L1 ₂), (Fe, Co) ₃ V(L1 ₂), (Fe, Ni) ₃ V(L1 ₂), TiAl(L1 ₀)
体心立方晶系規則構造
FeCo(B2), CuZn(B2), FeAl(B2), CoTi(B2), CoZr(B2), Fe ₃ Al(D0 ₃), Fe ₃ (Al, Si)(D0 ₃), Ag ₂ MgZn(L2 ₁), MoSi ₂ (C11 _b), WSi ₂ (C11 _b), Ti(Ni, Cu) ₂ (C11 _b)
六方晶系規則構造
TiAl(D0 ₁₉), Ti ₃ Sn(D0 ₁₉), Mg ₃ Cd(D0 ₁₉), Ti ₃ Sn(D0 ₁₉), Mn ₃ Sn(D0 ₁₉), Ni ₃ Nb(D0 ₁₉), NbSi ₂ (C40), VSi ₂ (C40), TaSi ₂ (C40), VSi ₂ (C40), (Nb, Mo)Si ₂ (C40), (Nb, W)Si ₂ (C40)

図2 異常強化現象を示す金属間化合物と結晶構造

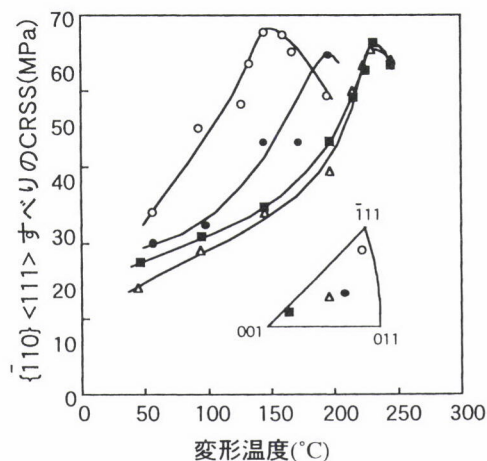


図3 CuZn単結晶の臨界せん断応力(CRSS)の温度依存性⁴⁾

交差すべり、ジョグ形成を助長すると考えられる。また、同じB2型CuZn系合金であってもMnおよびNi原子を添加するとAPBエネルギーが変化し、異常強化の変形温度ならびに結晶方位依存性も変化する^{5,6)}。このようにAPBエネルギーを介しての転位芯構造の変化が、その転位の動的挙動に影響を与え、各合金系によって異常強化挙動の違いを生み出し、より現象を複雑化している。

さて、異常強化現象が結晶方位に依存せず、しかも(a)の交差すべりの場合とは異なり、 T_c 直下の温度でFeCoに見られるように急激に降伏応力が変化する場合は⁷⁾。B2型規則格子中で分解した転位の運動を考えると、先導 $1/2 \langle 111 \rangle$ 部分転位は運動に際しAPBを形成し、このエネルギー増加に相当する余分な応力を必要とする。このAPBは後続の転位により消去されるため、転位対として運動する限り、運動抵抗に対するAPBの寄与は考えなくて良い。しかし、長範囲規則度(S)が低下すれば、転位対の幅は広がり、部分転位独自でAPBを形成しつつ運動するようになる。この場合、APB形成に必要な応力増加を伴う。 T_c 直下では、Sは急激に低下し、転位対の幅が広がるためこの独自の転位としての運動比率が増し、シャープな応力増加をもたらす。一方、 T_c 以上の温度では完全に不規則状態にあるため、APBは形成されず温度上昇に伴う転位運動の熱活性により急速に強度低下が起こる。この場合、応力は結晶方位依存性を示さず、すべり面の遷移も起こらないことを単結晶で確認している⁸⁾。また、図4のように Ag_2MgZn のようにL2₁型構造からB2型構造に遷移する場合においても、超格子転位の分解形態は4本から2本の部分転位対の運動へと変化し、転位運動に伴って同様のAPB形成による異常強化が起こる⁹⁾。このように転位の運動形態の遷移も異常強化の一因となるが、その応力の温度依存性、結晶方位依存性は交差すべりモデルによる場合と著しく異なった挙動を示す。

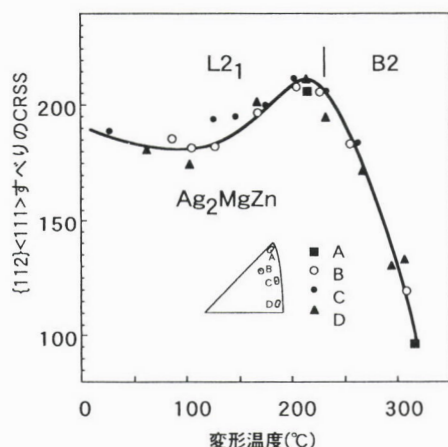


図4 Ag_2MgZn 単結晶のCRSSの温度依存性⁹⁾

この他、転位の上昇とすべりによる固着、転位芯の構造変換による転位の固着、溶質原子の雰囲気場形成、等による異常強化機構が提唱されているが、本稿では我々の最近の研究を中心に数例を紹介する。

3 TiAl系化合物の変形挙動と異常強化と長周期規則相の役割

自動車、航空機用材料として期待される新軽量耐熱材料としてTiAl系化合物がある。この化合物は、L1₀型構造の γ 相(TiAl)とD0₁₉型構造を有する少量の α_2 相(Ti₃Al)の二相から構成される。二相共存状態の γ 相は十分な変形能を示すが、高強度を期待することはできない。一方、Ti₃Alは柱面すべり、底面すべり、鍾面すべりで変形可能であるが、そのCRSSは著しく異なり、極めて強い結晶塑性異方性を示す。また、鍾面すべりは異常強化現象をも示す¹⁰⁾。このような両相の塑性挙動の違いと相界面での変形の拘束、とりわけ α_2 相の塑性異方性がTiAl系化合物の高強度をもたらすと共に、加工性の欠除の一因ともなる¹¹⁾。従って、いかにこの両相の形態、組織、塑性挙動の制御をするかが、この化合物の実用化の鍵である。

図5は各種合金組成のTiAl単結晶の降伏応力の温度依存性を示している¹²⁾。化学量論組成では、異常強化現象は発現しないが、Al高濃度側において、異常強化現象が観察されると共に、強度も著しく増大する。また、 $a/2 \langle 110 \rangle$ 普通転位に代わって $a \langle 101 \rangle$ 超格子転位が活動するようになり、その塑性挙動は合金組成に強く依存する。さて、TiAlの高濃度Al側組成においては、L1₀型母相中にAl₅Ti₃、h-Al₂Ti、r-Al₂Tiなどの長周期規則相が存在する。特に、異常強化を起こす合金組成においては、母相と整合な数10nmのAl₅Ti₃相が存在し、この極微細長周期規則相と転位との

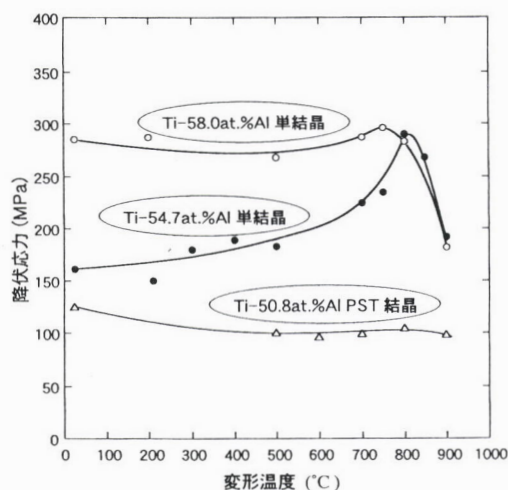


図5 各種濃度のTiAl単結晶の降伏応力の温度依存性¹²⁾

相互作用が化学量論組成とは異なる興味ある塑性挙動をもたらす。

図6は $L1_0$ 型構造ならびに Al_5Ti_3 型構造と、その(111)面上の原子配列を示している。 $L1_0$ 型構造中では $[10\bar{1}]$ 超格子転位はAPBを挟み2本の $1/2[10\bar{1}]$ 部分転位に分解する。一方、 $1/2[110]$ 普通転位はAPBを形成することなく低応力で運動し得る。このような転位が Al_5Ti_3 相中に侵入した場合、その長周期規則構造ゆえに、 $[10\bar{1}]$ 超格子転位、 $1/2[110]$ 普通転位共に転位の運動した後はAPBが形成される。その原子配列を見れば、いずれの転位も三種のAPBを形成し、同一面上で4本の転位が運動することにより、初めて元の結晶構造に戻る。この $1/2[110]$ 普通転位と $[10\bar{1}]$ 超格子転位によって形成されるAPBエネルギーは前者の方が大きく、従って普通転位の運動は Al_5Ti_3 の存在によってより困難となり、これがAl高濃度側での(111) $[10\bar{1}]$ すべり系への遷移の原因となっている¹³⁾。また、 Al_5Ti_3 相中の(111)面と(100)面上で形成されるAPBエネルギーを比較すると、(100)面上で小さくなる。従って $L1_2$ 型規則構造中の $\langle 110 \rangle$ 超格子転位の運動の場合と同様、APBエネルギーの異方性による交差すべりが期待でき、これがAl高濃度側での異常強化発現の一因ともなっている。一方、 $L1_0$ 型構造中では $\{100\}$ 面上にAPBは形成されず、 Al_5Ti_3 が存在しない化学量論組成では異常強化は発現しない。このようにTiAlの変形を考える場合、従来注目されていなかった長周期規則相の存在と、これを利用したTiAlの高強度化を視野に入れた合金設計が必要である。

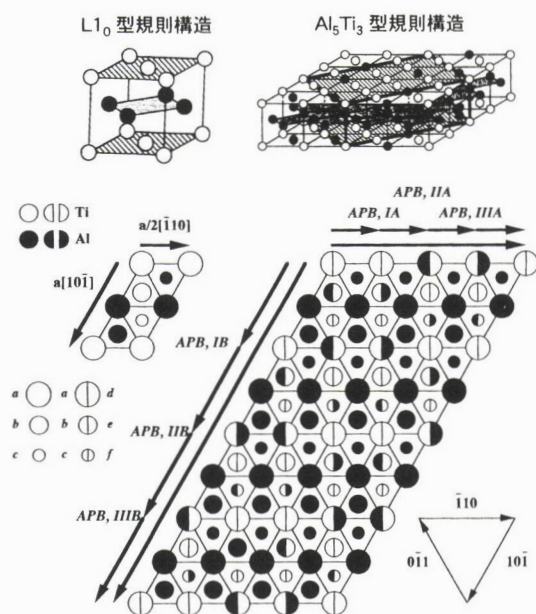


図6 $L1_0$ 型および Al_5Ti_3 型規則構造とその(111)面の原子積層とAPBの形成¹³⁾

4 高熔点シリサイドの異常強化現象と超高温耐熱材料

Mo、W、Ta、Nb等の高熔点遷移金属とSiとの化合物、高熔点シリサイドは、 SiO_2 保護皮膜形成による優れた耐酸化性、 $2000^\circ C$ を超える高熔点と共に、図7に示すように、通常の合金が溶解する $1500^\circ C$ 近傍においても、高強度を示し、宇宙往環機、タービン翼材等のための超高温耐熱材料としての可能性を秘めている¹⁴⁾。とりわけ $1200 \sim 1600^\circ C$ で発現する異常強化現象は、超高温耐熱材料として極めて魅力的である。このようなシリサイドは、体心正方品の $C11_b$ 型構造および六方品の $C40$ 型構造を形成する。ここでは高温強度の優れた $C40$ 型構造の $NbSi_2$ 単結晶の塑性挙動について考える。低温で高強度を示すと共に、ある程度の変形能を有し、 $800^\circ C$ までは温度上昇に伴って降伏応力が低下するが、これ以上の温度でいわゆる異常強化現象を示す。また、応力-歪曲線を見れば、 $800^\circ C$ 以下の温度では降伏後連続的な変形を示すが、異常強化が発現する温度領域ではセレーションが現れ、この際の応力低下の振幅は異常強化の進行に伴って増大する。しかし、降伏応力が極大値を示す温度以上では再びスムーズな応力-歪曲線となり、セレーションは消失する。また、歪速度を速くすると、異常強化現象は高温側に遷移し、 $L1_2$ 型金属間化合物の交差すべり機構とは異なり、著しい歪速度依存性を示すため、何らかの形で溶質原子の拡散が関与していることを示唆している。

さて、 $NbSi_2$ の変形は $(0001)1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ すべりによって起こるが、この $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 超格子転位は底面上で積層欠陥を挟み2本の $1/6\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 部分転位に分解する。図8に $C11_b$ 型構造および $C40$ 型構造とそれぞれの結晶の最稠密面である(110)および(0001)面上の原子積層を示す。 $C11_b$ の(110)の原子積層はABABの二層周期であるが、一方 $C40$ の(0001)面の原子積層はABDABDの三層周期となっている。

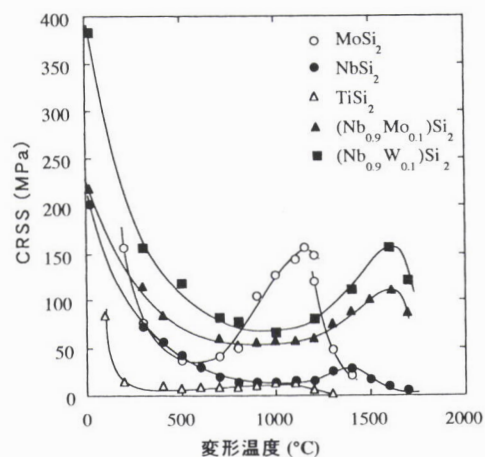
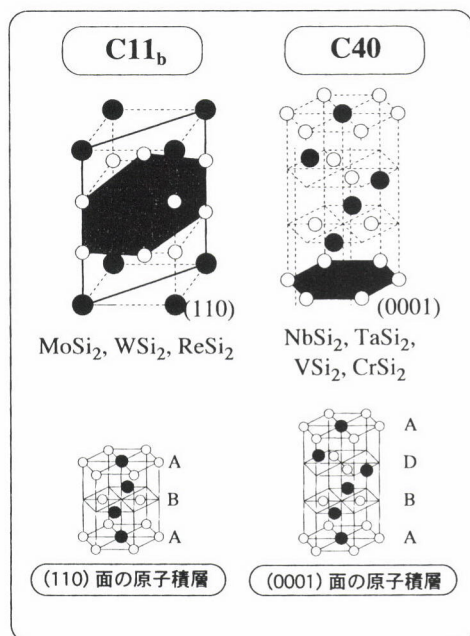


図7 各種シリサイド単結晶のCRSSの温度依存性¹⁴⁾

図8 C11_b型およびC40型規則構造と原子積層

る。両面上の原子配列は類似しており、積層欠陥の導入により構造変換可能である。さて、 $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 超格子転位の分解とその近傍の原子積層を図9に示す。 $1/6\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 超格子部分転位対の間に形成された積層欠陥の近傍での原子積層を見ると、ABDABDの三層周期からABAの二層周期に変化している。この積層はC11_b型構造の(110)面上の原子積層と等価であり、従ってMoSi₂、WSi₂のようにC11_b型構造を形成するMoおよびWを添加すれば、MoおよびWは化学ポテンシャルを低下させるため超格子転位内の積層欠陥部分に集積し、溶質原子雰囲気場を形成し、転位は固着される。このような積層欠陥部分への溶質原子雰囲気場の形成は、高温ほど容易になり、異常強化がより顕著となる¹⁴⁾。

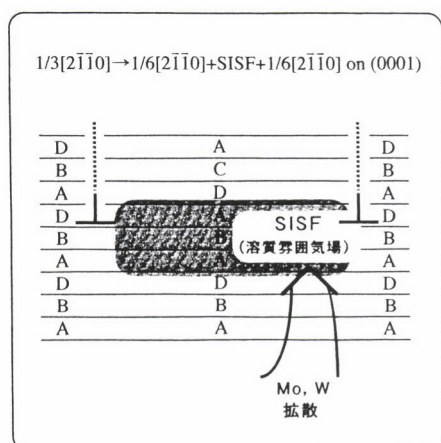
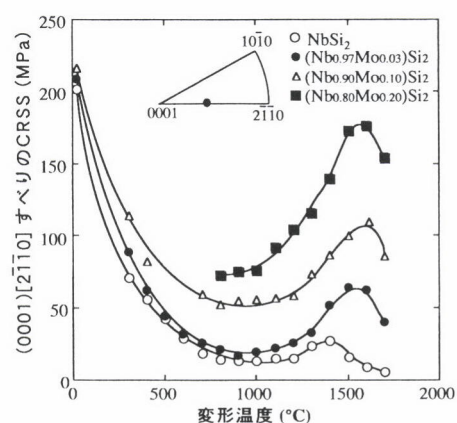
図9 C11_b型規則格子中の $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 超格子転位の分解と原子積層変化

図10はNbSi₂にMoを添加した場合の降伏応力の温度依存性を示している¹⁵⁾。Moの添加は降伏応力の極大値を高温側に遷移させると共に、著しい強度増加をもたらす。このようにC40とC11_bの結晶構造の類似性とその相安定性を考慮した溶質元素の添加は、著しい高温強度の改善をもたらす。NbSi₂に代表されるC40型シリサイドは、他の金属材料が溶融する温度領域で異常強化を発現し、高強度が達成されるため、超高温耐熱材料としての可能性を秘めている。しかし、変形能という観点からすれば、(0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ すべり系しか活動せず、多結晶の変形には問題がある。一方、C11_b型構造を有するMoSi₂系シリサイドは多数のすべり系が働き、多結晶の変形も期待できるが、高温強度、クリープ特性に問題がある。しかし、C11_b型およびC40型各種シリサイドの擬二元系状態は二相共存し、母相はC11_b型、強化相としてC40型相を分散させた複相シリサイドの形態、組織制御により新超高温耐熱材料の開発が期待できる。

5 おわりに

超格子部分転位対としての転位のグループ運動とその塑性異方性は、異常強化現象をもたらし、耐熱構造材料として金属間化合物を魅力的なものにしている。一方、この転位のグループ運動と規則構造に由来する強い異方性は、活動すべり系の減少と脆さをもたらし、これが金属間化合物の実用化への最大の障害となっている。しかし、Ti-Al系金属間化合物に見られるごとく、その変形挙動の理解と、それを踏まえての組織制御、合金元素の選択は、この化合物を新たな軽量耐熱材料として実用化への展望を拓きつつある。一方、NbSi₂およびMoSi₂に代表される高融点シリサイドは、変形能、破壊靱性等、実用化に至るまでには解決すべき幾多の問題をかかえている。しかし、1500℃近傍の異

図10 NbSi₂単結晶のCRSSの温度依存性に及ぼすMo添加の影響¹⁵⁾

常強化現象と相安定性を利用しての高強度化は、他の金属材料には望むべくもなく、複相シリサイドによる組織制御と力学特性の改善が、将来の超高温耐熱材料開発への展望を拓くであろう。

参考文献

- 1) S. Takeuchi and E. Kuramoto : *Acta Metall.*, 28(1980), 301.
- 2) V. Paidar, D. P. Pope and V. Vitek : *Acta Metall.*, 32(1984), 435.
- 3) Y. Umakoshi, D. P. Pope and V. Vitek : *Acta Metall.*, 32(1984), 449.
- 4) Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, Y. Namba and K. Murakami : *Acta Metall.*, 24(1976), 89.
- 5) Y. Umakoshi and M. Yamaguchi : *Scripta Metall.*, 11(1977), 211.
- 6) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi : *Phys. Stat. Sol. (a)*, 43(1977), 667.
- 7) N. S. Stoloff and R. G. Davis : *Prog. Mater. Sci.*, 13(1966), 1.
- 8) M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, T. Yamane, Y. Minonishi and S. Morozumi : *Scripta Metall.*, 16(1982), 607.
- 9) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi : *J. Mater. Sci.*, 15(1980), 2448.
- 10) Y. Umakoshi, T. Nakano, K. Takenaka, K. Sumimoto and T. Yamane : *Acta Metall. Mater.*, 41(1993), 1149.
- 11) Y. Umakoshi and T. Nakano : *Acta Metall. Mater.*, 41(1993), 1155.
- 12) T. Nakano, K. Hagihara, T. Seno, N. Sumida M. Yamamoto and Y. Umakoshi : *Phil. Mag. Lett.*, 78(1998), 385.
- 13) T. Nakano, K. Matsumoto, T. Seno, K. Oma and Y. Umakoshi : *Phil. Mag. A*, 74(1996), 251.
- 14) Y. Umakoshi, T. Nakano, K. Kishimoto, D. Furuta, K. Hagihara and M. Azuma : *Mater. Sci. Eng.*, A261(1999), 113.
- 15) Y. Umakoshi, T. Nakano, E. Yanagisawa, T. Takezoe and A. Negishi : *Mater. Sci. Eng.*, A239/240(1997), 102.

(2000年6月6日受付)