特 集 号

研究論文

L₁₂ 型 (Al, X)₃Ti 合金の高温変形における セレーシ ョ ン

美浦 康宏*・福永 啓一**

Serrated flow in high temperature deformation of L₁₂-(Al, X)₃Ti alloys

Yasuhiro MIURA* and Kei-ichi FUKUNAGA**

Experimental study was carried out on high temperature mechanical behavior of L₁₂-trialuminides, (Al, Cr)₃Ti and (Al, Cu)₃Ti. Focus was on the nature of the serrated flow which occurs in a relatively low temperature range at the critical strain. Serrated flow was observed during deformation in compression at temperatures as low as 473 K. The critical strain for the onset of the serrated flow depends on strain rate and test temperature. Higher temperature or lower strain rate results in a smaller critical strain. A simple analysis of the data by the use of an equation based on the theory of dynamic strain aging by solute atoms gives an apparent activation energy smaller than 100 kJmol⁻¹ for both (Al, Cr)₃Ti and (Al, Cu)₃Ti alloys. The measured activation energy is much smaller than the reported activation energy for the diffusion of substitutional solutes in L₁₂-trialuminides, implying that the diffusion of interstitial solutes is responsible. Possible diffusion process in ordered L₁₂-(Al, X)₃Ti alloys with low activation energy are discussed.

Keywords: L₁₂-trialuminides, serration, high temperature deformation, dynamic strain aging, activation energy

(Received June 16, 1994)

1. 緒 言

最近の新しい構造材開発をめざした金属間化合物研究のなかで、Al-Ti 系の金属間化合物は軽量耐熱材料として注目されている。状態図¹⁾からも明らかのように Al-Ti 系のおもな金属間化合物は、AlTi₃、AlTi および Al₃Ti である。この中で Al₃Ti は Al 含有率が最も高く、比重が小さく (3.3 Mg/m³)、また経済性も高い。したがって新しい軽量耐熱材料として最も魅力的なものと言えよう。しかし、Al₃Ti は組成幅を持たないいわゆるラインコンパウンドであり、正方晶の D0₂₂ 構造を有しており常温での延性がほとんど認められず²⁾、実用化は困難であるとされた。一方、Al₃Ti は、その Al の一部 (8~12 mol%) を第三元素と置換することにより、ある程度の組成幅を有し、対称性のよい立方晶 L₁₂ 型構造を有する三元合金 (Al, X)₃Ti に変換されることが報告されている³⁾。この合金はその結晶構造から、常温においても延性が期待される。L₁₂ 型に変換する置換元素として第四周期の遷移金属 (V~Cu) を含む種々の元素が発見されている⁴⁾。置換添加元素が重金属であるために合金密度の増加が危惧されるが、仮に置換量を最大 (12

mol%) にしても約 2 割 (約 0.7 Mg/m³) 程度の増加量であるので密度に与える影響は小さいと考えられている。

この金属間化合物は圧縮応力下においては高温で 20~30% の塑性変形量を有し、室温でも約 10% の塑性歪が観察されている⁵⁾。このように、D0₂₂ から L₁₂ への結晶構造変換によってある程度の延性改善が行われたことが認められる。一方この L₁₂ 型 (Al, X)₃Ti 系合金のなかで、X=Cr, Mn, Cu の場合については、T=573~873 K の範囲で、圧縮変形における応力-歪曲線にセレーシ ョ ンが発生することが報告されている^{6)~8)}。しかし、このセレーシ ョ ンの発現機構の詳細は今日まで解明されていない。本研究では X=Cr, Cu の場合の合金について、まず、X 線回折法によって結晶構造や規則度等の決定を行い、つぎに 473 K 付近での圧縮変形挙動を調べ、ことにセレーシ ョ ン変形に注目し、その発現機構を検討する。他の元素で置換した合金に比べると、Cr 置換合金は高温での耐酸化性がよく⁹⁾、また Cu 置換合金は高温での L₁₂ 単相領域が広く⁴⁾、L₁₂ 単相領域が得られやすく、組織制御が比較的容易である。

* 九州大学工学部 (福岡市)。Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)。

** 九州大学大学院 (福岡市)。Graduate Student, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)。

Fig. 1 Result of X-ray analysis for $Al_{62.5}Ti_{25}Cu_{12.5}$ alloy; (a) predicted reflections for $L1_2$ - $Al_{62.5}Ti_{25}Cu_{12.5}$ alloy with lattice constant of $a=0.3927$ nm, (b) As arc-melted, (c) As heat-treated. Black circles denote reflections of pure aluminum internal standard.

2. 実験方法

2.1 試料

純 Al, Cu, Cr および Ti の粉末を化学量論的組成に基づいて秤量し、アルゴンアーク溶解によって $Al_{67.5}Ti_{25}Cr_{7.5}$, $Al_{65}Ti_{25}Cr_{10}$ および $Al_{62.5}Ti_{25}Cu_{12.5}$ の 3 種類の合金インゴットを溶製した（本論文においては以後 7.5Cr, 10Cr および 12.5Cu 合金と称する）。このインゴットに 1373 K- 3.6×10^5 s 均質化処理を施し氷水中に焼入れた。また酸素濃度をガス分析装置（堀場製作所 EMGA-2200）によって測定した。

2.2 X 線構造解析

溶製したインゴットについて、粉末 X 線回折法によって $L1_2$ 単相であることを確認し、それぞれの格子定数の測定、長範囲規則度の決定を行った。使用した X 線発生装置は Rigaku RU-200 であり、CoK α 特性 X 線を利用し、 $2\theta=23 \sim 135^\circ$ 、スキャンスピードは $1^\circ/\text{min}$ で測定した。なお格子定数の測定には純 Al 粉を内部標準試料として使用した。

2.3 機械試験

均質化処理を行った合金インゴットから放電加工機によって試験片（ $\phi 3$ mm $\times$ 6 mm）を切出し、室温、473

Table 1 Lattice parameter (a), long range order parameter (S), and order-disorder transformation temperature (T_c)

Alloy	a (nm)	S	T_c (K)
$Al_{67.5}Ti_{25}Cr_{7.5}$	0.3958	0.89	1490
$Al_{65}Ti_{25}Cr_{10}$	0.3955	0.88	1465
$Al_{62.5}Ti_{25}Cu_{12.5}$	0.3930	0.92	1600

K 付近および 773 K において、インストロン型試験機（島津オートグラフ AG-10kNE）を使用して圧縮試験を行った。また光学顕微鏡による組織観察ならびにマイクロビッカース硬度計による硬度測定も行った。

3. 結 果

3.1 光学顕微鏡組織

溶製合金の凝固組織はいずれの合金においても、表面近くは細かな等軸晶となっており、中心部に向かって柱状晶の発達が見られた。最終凝固部に存在するボイド領域を取除いた後均質化処理に供した。1373 K- 3.6×10^5 s 均質化処理を施した後では柱状晶はほぼ消失した。結晶粒径は約 $200 \mu\text{m}$ であった。均質化処理後の光学顕微鏡観察では、これまでに $(Al, X)_3Ti$ 合金塊において頻繁に観察・報告されている、カーケンドールボイド¹⁰⁾はほとんど認められなかった。

3.2 X 線による結晶構造解析

溶製した合金塊から作製した粉末試料の X 線回折図形から、アーク溶解ままおよび均質化処理状態の双方においてほぼ $L1_2$ 単相になっていることが確認された 12.5Cu 合金の結果を Fig. 1 に示す。格子定数測定を行った結果を Table 1 に示す。(100) から (400) までの各回折線の位置から Nelson-Riley の外挿関数を使用して格子定数を決定した。また規則反射と基本反射の強度比から求めた長範囲規則度 (S) およびそれから Cowley の式¹¹⁾によって推定した規則-不規則変態温度 (T_c) も同時に示した。格子定数の測定結果を他の研究者による結果^{3), 12)~17)}とともに、置換元素の原子番号との関係で示したのが Fig. 2 である。原子番号が増すにつれて格子定数はわずかに (Cr と Zn で約 1%) 低下する傾向が見られ、本測定結果もばらつきの範囲で他の研究者の結果と一致している。一方、長範囲規則度 (S) については、これまでに報告された例は数少ないが、本推定結果は均質化温度 (1373 K) での規則度を示すものと理解される。また、変態温度 (T_c) はそれぞれの合金の融点に近い値となっている。

3.3 硬度、強度および変形挙動

7.5Cr, 10Cr および 12.5Cu 合金について均質化処理後

Fig. 2 Lattice constants of L1₂-(Al, X)₃Ti alloys.

Fig. 3 Vickers hardness of L1₂-(Al, X)₃Ti alloys.

のビッカース硬度は、それぞれ約 HV200, 200, 330であった。この結果を前項の格子定数の場合と同様に、他の研究者の結果^{(12),(13),(18)~(20)}とともに置換元素の原子番号との関係で示したのが Fig. 3 である。置換元素の原子番号の増大とともに硬度も増大する傾向が見られる。本測定結果もその傾向を示している。

室温の圧縮試験 (歪速度 $\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) によって、それぞれの合金は10~20%の塑性変形能を有することが確認された。473 K 付近では強度および破壊に至るまでの塑性変形量において常温と著しい違いは見られなかった。7.5Cr 合金についてさらに高温の773 K で試験を行った結果、室温や中温度域に比べて降伏応力、変形応力ともに高くなる傾向が見られた。また473 K の応力-歪曲線において7.5Cr, 10Cr および12.5Cu のすべての合金においてセレーションが観察された。7.5Cr 合金の場合の例

Fig. 4 Stress-strain curve for Al_{67.5}Ti₂₅Cr_{7.5} alloy. The arrow indicates the onset of serrated flow.

Fig. 5 Compressive stress-strain behavior of Al₆₅Ti₂₅Cr₁₀ alloy. The arrow indicates the onset of serrated flow.

を Fig. 4 に示す。セレーションは降伏後ある量の塑性歪の後に開始し、変形とともに周期がやや小さくなる傾向がみられる。またセレーション開始とともに加工硬化率が上昇する傾向も見られる。

このセレーションの発生過程を詳しく調べるために、さらに種々条件を変えて圧縮試験を行った結果をまとめて Fig. 5 および Fig. 6 に示した。これより以下のことが明らかになる。すなわち、本実験の歪速度範囲では、473 K 付近において、ある臨界歪の後にセレーションが発生する。温度一定のもとでは歪速度が増大するにつれて臨界歪が大きくなり、また歪速度一定条件では温度の上昇とともに臨界歪は小さくなる傾向がある。この傾向は用いたすべての合金に共通して観察される。また12.5Cu 合金について歪速度急変試験を行った結果を Fig. 7 に示した。変形応力は歪速度が大きくなれば低下

Fig. 6 Compressive stress-strain behavior of $\text{Al}_{62.5}\text{Ti}_{25}\text{Cu}_{12.5}$ alloy. The arrow indicates the onset of serrated flow.

し、歪速度が小さくなれば増大することがわかる。すなわち、変形応力の歪速度依存性が認められる。

4. 考 察

4.1 結晶構造

L_{12} 型 $(\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金での格子定数測定についてはこれまでにいくつかの報告例がある。測定結果を整理したのが Fig. 2 である。これより置換原子の原子番号が大きくなると格子定数はやや小さくなる傾向が認められる。この傾向は置換量 (7.5~12.5 mol%) にあまり関係ないようであるが、 L_{12} 型 $(\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金の格子定数は合金の電子構造と深く関わっていることが示唆される。しかし、X 線回折図形に基づいた格子定数の決定法の詳細は研究者によって必ずしも一致せず、ことに採用する外挿関数が研究者間で異なっている可能性もあるので、結果の解釈にあたってはその点を考慮する必要がある²¹⁾。

4.2 動的歪時効によるセレーションの発生

本実験で観察された臨界歪に及ぼす温度および歪速度の影響や変形応力の歪速度依存性から、このセレーションの発生は溶質原子と運動転位の相互作用に起因する動的歪時効によると考えられる。

運動転位と溶質原子の相互作用はつぎのように理解される²²⁾。外力の下で結晶がある歪速度で変形する場合を考える。運動転位に対する溶質原子の存在による抵抗は溶質原子の拡散速度と転位速度に依存するが、3つの範囲に分けて考えることができる。まず低温における変形のように転位速度が溶質原子の拡散速度に比べて大きい場合、溶質原子は雰囲気気を形成することができず、その結果、転位はランダムに分布する溶質原子からの抵抗を

Fig. 7 Stress-strain curve showing the effect of strain-rate change for $\text{Al}_{62.5}\text{Ti}_{25}\text{Cu}_{12.5}$ alloy. The strain rate $\dot{\epsilon}_1$ and $\dot{\epsilon}_2$ are $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectively.

受ける。この抵抗は転位速度が大きくなれば大きくなる。つぎに高温での変形のように、溶質原子の拡散速度が転位速度にほぼ等しくなることが可能な条件では、転位のまわりには定常的に雰囲気気（雰囲気気の濃度は温度および溶質原子と転位の相互作用エネルギーによって決まる）、転位の運動に対しては雰囲気気の重心が後方にずれるだけで転位は引きずり抵抗を受ける。雰囲気気の大きさは静止転位のそれとあまり変わらない。この場合の抵抗も転位速度にほぼ比例する。以上の高温よりやや低温側の中間温度に相当する転位速度領域では、転位運動の過程で雰囲気気（障害）が拡散によって形成される。したがって、転位速度が大きく（温度が低く）なれば抵抗が小さくなるという歪速度依存性が出現し、転位は速度を増して雰囲気気を離脱する。離脱した転位のまわりには再び雰囲気気が形成され、この現象が繰返されて動的歪時効が生じ、そのための応力変動が検出器の感度以上になれば応力-歪曲線上でセレーションとして観察される。

以上のように動的歪時効は転位速度と溶質原子の拡散速度がほぼ等しくなった状態で生じる。しかし実際のセレーションの発生様式は個々の合金系、試験条件によってその詳細が異なっている。 L_{12} 型 $(\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金においては、動的歪時効の原因となる溶質原子の種類や具体的な拡散過程などは明らかにされていないのが現状である。

つぎに本実験結果の解析を Cottrell らの理論^{23)~26)}に従って試みる。

運動転位と溶質原子雰囲気との相互作用によって動的歪時効が発生する場合、転位速度 (V) はほぼ次式で示される。

Table 2 Activation energy (Q) and exponent ($m+r$)

Alloy	Q (kJ/mol)	$m+r$
$\text{Al}_{67.5}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{7.5}$	80	1.3
$\text{Al}_{65}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{10}$	60	1.2
$\text{Al}_{62.5}\text{Ti}_{25}\text{Cu}_{12.5}$	95	1.2

$$V_c = D/R = DF/kT \quad (1)$$

D は溶質原子の拡散係数, R は溶質雰囲気の大きさ, F は転位と溶質原子との相互作用力, k および T はそれぞれボルツマン定数, 絶対温度である。一方, 結晶の歪速度 ($\dot{\epsilon}$) は次式で表される。

$$\dot{\epsilon} = b\rho V_c \quad (2)$$

ここで, b は転位のバーガースペクトル, ρ は可動転位密度である。(1), (2)より

$$\dot{\epsilon} = b\rho DF/kT \quad (3)$$

一方, 歪時効によるセレーションの発生には, 結晶が臨界歪 (ϵ_c) まで変形した時点で, 臨界密度の運動転位と空孔を必要とする (それぞれ ρ および C_v とする)。 ρ および C_v はそれぞれ $\rho = N\epsilon^r$, $C_v = B\epsilon^m$ で表わされる。 m , r , B , N は定数である。また, 溶質原子の拡散が塑性変形によって形成された空孔によって促進されるとすれば, $D = MC_v \cdot \exp(-Q/kT)$ と書ける。 M は定数, Q は溶質原子の拡散の活性化エネルギーである。これらを(3)に代入すれば次式が得られる。

$$\dot{\epsilon} = A \cdot (\epsilon_c^{m+r}/T) \cdot \exp(-Q/kT) \quad (4)$$

A は定数。この式は, セレーション発生歪速度, 歪量, および温度の関係を示している。

つぎに本実験結果を(4)式に従って解析する。温度一定の条件下で歪速度と臨界歪との対数プロットが直線近似可能であるならば, その傾斜から ($m+r$) が求まる。つぎに歪速度一定の条件下で, 先に求めた指数 ($m+r$) の値を代入し, 臨界歪の対数と温度の逆数をプロットする。そのプロットが再び直線近似可能ならば, その傾斜から活性化エネルギー (Q) が求まる。Fig. 5 および Fig. 6 に示した実験結果からのプロットにおいて, 非常によい直線関係が得られた。求めた指数 ($m+r$) および活性化エネルギー (Q) を Table 2 に示す。Al 合金の置換型溶質原子の拡散に起因するセレーションの場合, ($m+r$) ~ 2.5 となることがこれまでに報告されている^{26), 27)}が, 本実験結果は $r = 1.2 \sim 1.3$ であり非常に小さい値となっている。塑性変形による転位密度の増加はほぼ歪に比例する ($\rho \propto \epsilon$) と考えられるので, $r \sim 1$ 。したがって, 本実験の条件での m の値はきわめて小さいと考えられる。すなわち, セレーション発生のための溶質原子の拡散が塑性変形によって形成された空孔の助けを必要としないことが示唆される。

一方, 得られた拡散の活性化エネルギー (Q) は $60 \sim 95$ kJ/mol である。この値は L1_2 型 ($\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金中の置換型溶質原子の拡散の活性化エネルギーとして報告²⁸⁾されている $300 \sim 350$ kJ/mol ($1173 \text{ K} \sim 1373 \text{ K}$) と比較して非常に小さい。本実験でのセレーションが 473 K 付近という比較的低温域で観察されたこととも関係があると思われる。

つぎに小さい活性化エネルギーによる可能な拡散過程を考察する。まず Ti, Cr, Cu など置換型溶質原子が拡散する場合, 化学量論組成からのずれに起因する空孔の関与によって活性化エネルギーが下がる場合や, 転位パイプ拡散など低エネルギー拡散経路の存在²⁹⁾などが考えられる。しかし, 本合金について化学量論組成からのずれに起因する空孔の存在に関する情報は見当たらず, また置換型元素の拡散の活性化エネルギー測定結果もほとんどない状態なので, これ以上の詳細な議論は困難である。

侵入型原子の拡散であれば, 指数 m がきわめて小さいことや活性化エネルギーも低いことが理解される。本 ($\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金中の侵入型溶質原子として考えられるものは, 製造中に混入, もしくは純金属原料に含まれていた不純物である。一般に純 Ti, Cr, Cu の不純物の中で酸素は比較的少量に存在する元素であるといわれている。本実験試料の酸素分析結果は $50 \sim 240$ ppm である。この値は他の研究者による L1_2 型 ($\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金の分析値²⁹⁾と比較して決して高くはないが, 酸素以外の侵入型原子が原因となる可能性はさらに低くと思われる。しかし, この酸素が直接セレーション発生の原因であると結論できる直接的証拠はなく, 酸素量が互いに異なる試料のセレーション発生挙動に明確な違いが認められなかったとする報告⁸⁾もあるので, 原因の究明にはさらに研究を続ける必要がある。

5. 結 言

L1_2 型 ($\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金 ($\text{X} = \text{Cr}, \text{Cu}$) の結晶構造を X 線回折法によって解析し, また高温における不均一変形挙動を調べ, その機構を考察した結果以下のことが総括される。

(1) 本実験結果と従来の結果を総合すれば, L1_2 型 ($\text{Al}, \text{X})_3\text{Ti}$ 合金について, 格子定数は置換原子 X の原子番号順に減少し, 硬度は増大する傾向が認められる。

(2) $\text{Al}_{67.5}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{7.5}$, $\text{Al}_{65}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{10}$ および $\text{Al}_{62.5}\text{Ti}_{25}\text{Cu}_{12.5}$ 合金の 473 K 付近の圧縮試験において応力-歪曲線にセレーションが観察された。また, セレーション発生条件下で変形応力に負の歪速度依存性がみられた。

(3) セレーションの発生が溶質原子の拡散による動的歪時効によると仮定して実験結果を解析した結果, 活性

化エネルギーとして60~95 kJ/molを得た。また、この拡散過程は塑性変形によって形成される空孔の関与を直接必要としないことが示唆された。

(4) 本合金の473 K付近に現れるセレーションは侵入型溶質原子による動的歪時効である可能性が高い。

本研究の遂行に当たり、終始有益なご助言をいただいた日本大学堀内 良教授に深く感謝いたします。また合金試料の提供をはじめ多大な援助をいただいた新日本製鉄㈱に御礼申し上げます。なお、本研究は、(財)軽金属奨学会の援助を受けて行われた。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) “Binary Alloy Phase Diagrams vol. 1”, (ed. B. Massalski et al.), ASM, (1986), 157.
- 2) M. Yamaguchi, Y. Umakishi and T. Yamane: Phil. Mag., **55A** (1987), 301.
- 3) A. Raman and K. Schubert: Z. Metallkde., **56** (1965), 99.
- 4) K. S. Kumar: International Materials Reviews, **35** (1990), 293.
- 5) E. P. George, D. P. Pope, C. L. Fu and J. H. Schneibel: ISIJ International, **31** (1991), 1063.
- 6) H. Mabuchi, K. Hirukawa, K. Katayama, H. Tsuda and Y. Nakayama: Scripta Met. et Mater., **24** (1990), 1553.
- 7) R. Lorf and D. G. Morris: Acta Met. et Mater., **39** (1991), 2419.
- 8) L. Potez, G. Lapasset and L. P. Kubin: Scripta Met. et Mater., **26** (1992), 841.
- 9) K. Hirukawa, H. Mabuchi and Y. Nakayama: Scripta Met. et Mater., **25** (1991), 1211.
- 10) D. D. Mysko, J. B. Lumsden, W. O. Powers and J. A. Wert: Scripta Met., **23** (1989), 1827.
- 11) J. M. Cowley: Physical Review, **77** (1950), 669.
- 12) J. P. Nic, S. Zhang and D. E. Mikkola: Scripta Met., **24** (1990), 1099.
- 13) H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tsuda and Y. Nakayama: Scripta Met., **24** (1990), 505.
- 14) Y. Nakayama and H. Mabuchi: Intermetallics, **1** (1993), 41.
- 15) M. Kogachi, S. Minamigawa and K. Nakahigashi: Scripta Met., **27** (1992), 407.
- 16) M. Kogachi and A. Kameyama: Scripta Met., **29** (1993), 1329.
- 17) W. E. Frazier and J. E. Benci: Scripta Met., **25** (1991), 2267.
- 18) 間淵 博: 日本金属学会会報, **30** (1991), 24.
- 19) J. Ternacki and Y-W. Kim: Scripta Met., **22** (1988), 329.
- 20) M. B. Winnicka and R. A. Varin: Scripta Met., **23** (1989), 1199.
- 21) M. B. Winnicka and R. A. Varin: Metal. Trans., **23A** (1992), 2963.
- 22) 吉永日出男: 転位のダイナミックスと塑性, 鈴木平編著, 裳華房, 1985, p. 189.
- 23) A. H. Cottrell: “Dislocations and Plastic Flow in Crystals”, Oxford, 1953, p. 136.
- 24) A. H. Cottrell and M. A. Jaswon: Proc. Roy. Soc., **A199** (1949), 104.
- 25) A. H. Cottrell: Phil. Mag., **44** (1953), 829.
- 26) R. K. Ham and D. Jaffrey: Phil. Mag., **15** (1967), 247.
- 27) P. G. McCormick: Acta Met., **19** (1971), 463.
- 28) K. S. Kumar and J. D. Whittenberger: J. Mater. Res., **7** (1992), 1043.
- 29) R. Lorf and D. G. Morris: Acta Metall., **42** (1994), 1091.