IV. 総 括

ホイスラー合金の規則度と空孔濃度を組成および温度の関数として与える基礎方程式を、Cheng らの方法を 3 元 bcc 合金に適応することにより導いた。合金の自由エネルギーは、空孔と原子の間の仮想的な結合エネルギーを 0 と仮定し、第 1 および第 2 近接原子対間の相互作用を考慮した Bragg-Williams 近似により計算した。その結果、合金が規則化することにより、空孔濃度は副格子により異なった値を持つことがわかった。例として、AuAgZn₂ における空孔濃度および規則度の温度依存性を計算し、ホイスラー合金における規則化と空孔濃度の関係を解析した。

文 献

- (1) C.Y.Cheng, P.P.Wynblatt and J.E.Dorn : Acta Met., **15** (1967), 1045.
- (2) 羽坂雅之, 沖 憲典, 江口鉄男 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 1101.
- (3) L.Muldawer : J.Appl.Phys., **37** (1966), 2062.

- (4) M.E.Brooks and R.W.Smith : Scripta Met., **3** (1969), 667.
- (5) Y.Murakami, Y.Watanabe and S.Kachi : Trans. JIM, **21** (1980), 708.
- (6) 広根徳太郎, 片山龍成 : 理化学研究所集報, **21** (1947), 992.
- (7) S.Matsuda : J.Phys. Soc. Japan, **8** (1953), 20.
- (8) Y.Murakami, S.Kachi, N.Nakanishi and H. Takehara : Acta Met., **19** (1971), 97.
- (9) G.Inden : Z.Metallk., **66** (1975), 648.
- (10) 橋口隆吉 : 純格子欠陥と金属の機械的性質, 日本金属学会, (1966), 1.
- (11) M.Doyama and J.S.Koehler : Acta Met., **24** (1976), 871.
- (12) T.Goreski : Z.Metallk., **65** (1974), 426.
- (13) L.Kaufman : *Phase Stability in Metals and Alloys*, ed. by P.S.Rudman, McGraw Hill Book Co., New York, (1967), 125.
- (14) J.P.Neumann : Acta Met., **28** (1980), 1165.
- (15) H.Iwasaki and T.Uesugi : J.Phys.Soc. Japan, **25** (1968), 1640.
- (16) K.Mukherjee, D.S.Lieberman and T.A.Read : J. Appl. Phys., **36** (1965), 857.
- (17) 中村藤伸, 高村仁一 : 日本金属学会講演概要, (1981・4 月), 67.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 1 号 (1982) 12-16

Ni₃Nb 単結晶のヌープ硬さの異方性*

福 地 正 明** 渡 辺 勝 也**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 1 (1982), pp. 12-16

Anisotropy in the Knoop Hardness of Ni₃Nb Single Crystal

Masaaki Fukuchi** and Katsuya Watanabe**

The shear system of Ni₃Nb was studied by the measurement of anisotropy in the Knoop hardness on the (100), (010) and (001) surface planes of a single crystal. The hardness varied remarkably with changing crystal plane and indenter direction. From the deformation traces around indentations, several shear systems were assumed. The orientation dependence of the Schmid factor for the shear systems assumed were computed. The hardness anisotropy was explained in terms of four operative shear systems. They were (010) [001], (010) [100], {211} <10 7 13> and {101} <10 1>, and the resolved shear stress is considered to increase in this order. It was supposed that the shear mode for the two (010) systems was due to slipping and that for the rest systems was due to twinning.

(Received August 13, 1981)

I. 緒 言

Ni₃Nb は Ni₃Al (γ')-Ni₃Nb (δ) ⁽¹⁾, Ni/Ni₃Al (γ/γ')-Ni₃Nb (δ) ⁽²⁾ あるいは Ni (γ)-Ni₃Nb (δ) 合金 ⁽³⁾ などの整列化したラメラ組織を持つ一方凝固共晶合金の強化相として知ら

れている。Ni₃Nb の機械的性質に関する報告は主に共晶合金中での観察に基づいており、Ni₃Nb 単体についての研究は殆どない。このため Ni₃Nb の変形挙動については不明な点が多い。

Ni₃Nb の結晶構造は規則化した斜方晶型 (β-Cu₃Ti 型) ⁽⁴⁾

** 北海道大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

* 1980 年 10 月日本金属学会福岡大会に発表

で、上記共晶合金中での Ni₃Nb の成長方向はいずれも [100] 方向であり、ラメラ界面は (010) 面となっている。共晶合金の巨視的降伏は強化相である Ni₃Nb の {211} 双晶変形によって生じると考えられている⁽⁵⁾⁽⁷⁾。これ以外の変形様式として γ/γ' - δ 合金や γ - δ 合金では (010) [100] すべりや {011} 双晶による変形も報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし γ' - δ 合金中では {011} 双晶は観察されず、また (010) 面上に変形で発生した積層欠陥は認められるが、(010) [100] すべりは観察されないなどの報告⁽⁵⁾がある。共晶合金中での Ni₃Nb の変形は通常成長軸方向に平行か垂直な応力下で行なわれており、シュミット因子を考慮すると {211} 双晶変形は他の剪断系による変形に比べて都合のよい条件になっている⁽⁷⁾。

本研究では Ni₃Nb 単結晶の (100), (010), (001) 面上のヌーブ硬さの異方性を調べ、シュミット因子の観点から圧痕形成時に働く剪断系を考察し、Ni₃Nb の変形様式を検討した。

II. 実験方法

Ni₃Nb は 25 at%Nb 組成近傍に多少組成幅を持って存在し、融点は 1676 K である⁽⁸⁾。99.9% の Ni と Nb を 25.2 at%Nb に配合し、アルゴン雰囲気下で高周波溶解して Ni₃Nb の鋳造材を得た。これを黒鉛鞘中の高純度アルミナ管に装入し、温度勾配 7×10^3 K/m、降下速度 2.2×10^{-6} m/s (8 mm/h) で一方向凝固し、直径 5 mm の単結晶とした。この様にして作製した単結晶は多量の {211} 双晶を含んでいたが、ほぼ [100] 方向に成長しており、格子定数は $a=0.5119$ nm, $b=0.4246$ nm, $c=0.4539$ nm であった。この単結晶から (100), (010), (001) の 3 種類の結晶をマイクロカッターで切り出し、エミリー紙とアルミナ研磨材で鏡面に仕上げた後、1273 K-360 ks (100 h) の歪取り焼鈍を行なって試料とした。ヌーブ硬さの測定は島津微小硬度計を用い荷重 0.3 kg、荷重時間 30 s の条件で各結晶面上を基準方向から 15° ずつ回転しながら室温で行なった。圧痕周辺の組織観察にはノマルスキー型光学顕微鏡を使用した。

ヌーブ圧子を用いた硬さ測定では他の圧子を用いた場合に比べて著しい異方性が観察される。この異方性はすべり系が明らかな結晶についてはその結晶の持つすべり系の有効分解剪断応力を考えることにより説明されることが示されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。Brookes ら⁽¹¹⁾は圧子面の最大傾斜線に平行あるいは垂直に引張り応力または圧縮応力が働くことと仮定し、さらに結晶の連続性を保つためにすべり面の回転が拘束されると考えて一定荷重下のヌーブ圧子による有効分解剪断応力 (τ_e) を次式で表わした。

$$\left. \begin{aligned} \tau_e &= (F/A) \cdot f \\ f &= \cos \lambda \cdot \cos \phi \cdot \frac{1}{2} (\cos \psi + \sin \gamma) \end{aligned} \right\} (1)$$

ここで λ と ϕ はそれぞれ圧子面上の引張軸とすべり方向およびすべり面の法線の間の角度であり、 ψ と γ はそれ

ぞれ引張軸に直角で圧子面に平行な方向とすべり面の回転軸およびすべり方向との間の角度である。一つの結晶面上では圧子の方向に依存して f は変化する。 τ_e は硬さに反比例するから f^{-1} の圧子方向依存性がヌーブ硬さの異方性を説明することになる。

本研究では実測の異方性から活動可能な剪断系の推定を試みた。すなわち圧痕周辺に現われる変形の痕跡から剪断面を、またその面上に数種類の剪断方向を仮定し、それらの剪断系にたいする f^{-1} の圧子方向依存性を求めて実測の異方性を示す剪断系を選び出した。

III. 結 果

ヌーブ硬さと圧子の回転角との関係を Fig.1 に示した。この図では (001), (010), (100) の各面にたいして圧子の長軸方向がそれぞれ [100], [100], [001] を 0° としている。これらの結晶面では硬さの異方性が類似しており、硬さは 0° および 180° が低く 90° 近傍が高いが、90° 位置の硬度値はその両側の値よりもやや低い。Fig.1 に示された Ni₃Nb の硬さの異方性は加工硬化などによる複雑さを除けば圧痕形成時に働いた剪断系に依存していると考えられる。Fig.1 の特徴として次の 2 点がある。第 1 は硬さの圧子方向依存性が 90° の両側にピークを持つ逆 W 字型になっており、このピーク間の距離が (001), (010), (100) 面の順にそれぞれ ~40°, ~60°, ~80° と広がっていることである。第 2 は硬度値に関することで、例えば (001) 面上の

Fig.1 The relation of Knoop hardness and indenter orientation for the (001), (010) and (100) planes.

Photo.1 Typical shear traces around indentation on a (100) plane; 0°, 60° and 90° are the indenter directions measured from [001] direction.

圧子方向が [100] の場合に硬度値は最も低く約 330 KHN であり, (100) 面上のピーク位置の硬さが最も高く約 630 KHN であることなどである。

圧痕周辺には圧子による変形の痕跡が観察された。圧子方向によってこの痕跡の種類や出現の程度は変化する。一例として (100) 面上の圧子方向が 0°, 60°, 90° の場合の圧痕周辺の組織を **Photo.1** に示す。痕跡はその方向の晶帯軸に属する結晶面によって作られたと考えられるので, 0° での [001] 方向の痕跡は (110) や (010) 面の剪断により生じ, 60° や 90° で見られる [010] 方向およびこれと ~47° の方向の痕跡は (101) や (001) 面および (211) や (011) 面が剪断面である可能性を示している。

仮定した剪断系にたいする f^{-1} と圧子方向の関係を式 (1) から求めた。Fig.2 は (001) 面に関する計算結果で、横軸は Fig.1 と同様に [100] を 0° としている。種々の曲線のうちすでに報告されている剪断系に近いものを採用すると, 0°~60° と 120°~180° では (010) [001], 60°~120° では $\{211\} \langle \bar{1}0713 \rangle$ と (101) [101] が実測の異方性 (Fig.1) に類似した逆W字型の f^{-1} の方位依存を表わす剪断系とみなせる。同様に (010) と (100) 面に関する必要な結果だけを Fig.3 と Fig.4 に示した。(010) 面上の f^{-1} の圧子方向依存性 (Fig.3) は (001) 面の場合と同様な剪断系によって説明されるが, (100) 面の場合 (Fig.4) には 0°~45° と 135°~180° では (010) [100], 45° と 135° 付近では $\{211\} \langle \bar{1}0713 \rangle$, 90° 付近では (101) [101] の3種の剪断系の組合せが考えられる。圧痕形成時にこれらの剪断系が主に活動したと考えると Fig.2, Fig.3, Fig.4 から得られるピーク間距離は (001) 面で最小, (100) 面で最大となり, 実測のピーク間距離の結晶面依存性と定性的に一致する。

Fig.2 f^{-1} curves computed from equation (1) for (001) plane.

Fig.3 f^{-1} curves computed from equation (1) for (010) plane.

Fig.4 f^{-1} curves computed from equation (1) for (100) plane.

IV. 考 察

以上の結果はヌーブ硬さの異方性をシュミット因子から説明するには少なくとも $\{211\} \langle \bar{1}0713 \rangle$, (010) [001], (010) [100], $\{101\} \langle \bar{1}01 \rangle$ の四組の剪断系が必要であることを示しているが, 各剪断系の臨界剪断応力やそれらの相互作用および加工硬化などについては考慮していない。圧痕周辺ではこれらの剪断系が相互に作用し合って実測の異方性を形成しているのが実情であろう。各剪断系の臨界剪断応力は実測の硬さ (Fig.1) との対応から (010) [001],

(010) [100], {211} $\langle \bar{1}0713 \rangle$, {101} $\langle 10\bar{1} \rangle$ の順に高くなると考えられる。Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 の f^{-1} の値を KHN に換算するならば (010) [001] に比べて他の剪断系は相対的に高くなるはずで、ピーク間距離はさらに良い一致を示すであろう。しかしながら本研究で得られた剪断系は必ずしも従来報告されている Ni₃Nb の変形様式に一致するものではない。

Ni₃Nb の変形様式としてこれまでに (1) {211} 双晶, (2) (010) すべり, (3) {011} 双晶が報告されている。本研究からは {211}, (010), {101} の 3 種類の剪断面が存在すると推定され、それぞれ報告されている上記変形様式に対応すると思われる。以下これらの剪断系について検討する。Table 1 に報告されている変形様式と今回得られた剪断系および共晶合金の成長軸方向 [100] に応力が加わる場合のシュミット因子をまとめて示した。

Table 1 Shear systems predicted from the anisotropy in hardness measurements and reported deformation modes for Ni₃Nb.

Reported deformation modes	Predicted shear systems	Schmid factor for {100} stress axis
{211} $\langle \bar{1}0713 \rangle$ twinning ⁽¹⁴⁾	{211} $\langle \bar{1}0713 \rangle$	0.47
(010) [100] slip ⁽⁷⁾⁽¹²⁾	(010) [100] (010) [001]	0 0
{011} twinning ⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾	{101} $\langle 10\bar{1} \rangle$	0 0.50

(1) 共晶合金中の Ni₃Nb 相に観察される主要な変形は {211} 双晶変形である。その剪断方向は $\langle \bar{1}0713 \rangle$ に近い方向と考えられる^{(12)~(14)}。本研究の結果も {211} $\langle \bar{1}0713 \rangle$ 剪断系はヌーブ硬さの異方性をよく説明し、Fig. 2 における (001) や (010) 面の 90° 付近および (100) 面のピーク位置付近の硬さは {211} 双晶による変形が主体となっているであろう。前述のようにこの剪断系は「かなり硬い」剪断系であるが、合金中ではシュミット因子 (Table 1) の関係からこの双晶が最も働き易く、このことは Ni₃Nb 相が一方向凝固した γ' - δ 共晶合金などで強化相となっているひとつの要因でもあろう。

(2) 共晶合金の変形後、{211} 双晶内あるいはこの双晶近傍に (010) すべりの痕跡が観察されている⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽¹²⁾。シュミット因子の関係から {211} 双晶が生じてはじめて双晶内での (010) すべりが可能になることと双晶形成による歪緩和のために双晶付近にもこのすべり系が働くと考えられている。(010) 面は最密面であり、稠密方向の [100] がすべり方向と考えられている。第 2 稠密方向の [102] すべりは隣接原子の関係を保つ都合上否定されている⁽⁷⁾。Bhowal と Metzger⁽⁵⁾ は引張変形した γ' - δ 共晶合金の内部組織観察で {211} 双晶内およびこの双晶を起点とした面欠陥く

(010) 面上に存在することを見出ししているが、この欠陥の終端部は [001] に平行なベクトルを持つ部分転位から成るとしており、[100] 方向のすべりを起す転位は観察されないことを強調している。同様の面欠陥は γ/γ' - δ 合金⁽¹⁵⁾ にも観察されている。この様に (010) 面の剪断に関しては剪断方向が不明であるが、本研究から [100] と [001] の 2 つの剪断方向の存在が示唆される。(010) [100] 剪断系による圧痕組織は Photo. 1 の 0° である。痕跡が極めて少ないにもかかわらず圧痕は大きく、60° および 90° の [010] 方向から ~47° の痕跡が {211} 双晶によるものであることを考えると微細すべりによる変形が働いたのであろう。同様に (001) 面の圧子方向が 0° の時には最低硬度であるが、痕跡が殆ど観察されないことから (010) [001] 剪断も双晶よりはむしろすべりによるものと思われる。

(3) γ - δ 合金⁽⁶⁾ や γ/γ' - δ 合金⁽⁷⁾ では高い圧縮応力が働く場合に {011} $\langle 01\bar{1} \rangle$ 双晶が生じることが報告されている。しかし Bhowal ら⁽¹⁵⁾ によれば引張・圧縮を繰り返した加えた γ/γ' - δ 合金中にはこのタイプの双晶は観察されておらず、また γ' - δ 合金の引張変形組織中にも見られないとしている。本研究の結果でも {011} $\langle 01\bar{1} \rangle$ 剪断系は存在する必要はなく、その代り (100) 面上 90° 近傍の硬さを説明するには {101} $\langle 10\bar{1} \rangle$ 剪断系の存在が必要である (Fig. 4)。Photo. 1 で [010] 方向に見られる痕跡がこの剪断系によるもので、圧子の長軸方向が 60° から 90° にかけて多く認められる。その量は 90° で最も多く 0°~30° では全く観察されない。この剪断系の存在が (100) 面上の 90° 近傍の高い硬さと幅広いピーク間距離を形成しているのは明らかである。高い圧縮応力下で共晶合金中に観察された双晶はこの剪断系を持つと思われる。シュミット因子が {011} 双晶では 0 であるのに対し {101} 双晶の場合には {211} 双晶と同程度であり、剪断可能である。しかし {101} 双晶は前述のように「最も硬い」剪断系であり、共晶合金にたいする引張変形応力下では働かないとも考えられる。

V. 結 言

Ni₃Nb 単結晶の (100), (010), (001) 面上のヌーブ硬さの方位依存性を測定し、種々の剪断系のシュミット因子と圧子方向の関係との対比から圧痕形成時に働いた剪断系を推定するとともに、従来報告されている剪断系を検討した。その結果を要約すると以下ようになる。

(1) ヌーブ硬さは (001) 面上の圧子の長軸方向が [001] の時に最も低く、330 KHN であり、(100) 面上の [010] から ±40° の方向が最も高く 630 KHN となり、著しい異方性を示した。

(2) 圧痕周辺の変形の痕跡から仮定した種々の剪断系のシュミット因子の圧子方向依存性を検討すると、ヌーブ硬さの異方性を説明するには少なくとも 4 種類の剪断系が働かなければならぬと思われる。

(3) これらの剪断系の臨界剪断応力は硬度値の比較から (010) [001], (010) [100], {211} $\langle \bar{1}0713 \rangle$, {101} $\langle 10\bar{1} \rangle$ の順に高くなると推定される。

(4) 従来の報告および圧痕周辺の痕跡の様子から前 2 者の剪断系はすべり、後 2 者の剪断系は双晶と考えられる。

(5) 従来 (010) すべりのすべり方向が不明確であったが、[001] と [100] の 2 種類のすべり方向が存在すると結論された。

(6) 従来 {011} 双晶変形の存在が示されていたが、それは {101} $\langle 10\bar{1} \rangle$ 双晶変形と思われる。

文 献

- (1) E.R.Thompson and F.D.Lemkey : Trans. ASM, **62** (1969), 140.
- (2) F.D.Lemkey and E.R.Thompson : NMAB 308-II, **2** (1973), 105.
- (3) R.T.Quinn, R.W.Kraft and R.W.Hertzberg : Trans. ASM, **62** (1969), 38.
- (4) B.C.Giessen and N.J.Grant : Acta Met., **15** (1967), 871.
- (5) P. R. Bhowal and M.Metzger : Met. Trans., **9A** (1978), 1027.
- (6) W.R.Hoover and R.W.Hertzberg : Met. Trans., **2** (1971), 1283.
- (7) K.D.Sheffler, R.H.Barkalow, A.Yuen and G.R.Leverant : Met. Trans., **8A** (1977), 83.
- (8) I.J.Duerden and W.Hume-Rothery : J.Less-Common Metals, **11** (1966), 381.
- (9) F.W.Daniels and C.G.Dunn : Trans. ASM, **41** (1949), 419.
- (10) R.H.J.Hannink, D.L.Kohlstedt and M.J.Murray : Proc. Roy. Soc. London, **326A** (1972), 409.
- (11) C.A.Brookes, J.B.O'Neill and B.A.W.Redfern : Proc. Roy. Soc. London, **322A** (1971), 73.
- (12) C.Grossiord, G.Lesoult and M.Trupin : *Electron Microscopy and Structure of Materials*, Ed. by G.Thomas, Berkeley, (1972), 678.
- (13) P.Annaruma and M.Turpin : Met. Trans., **3** (1972), 137.
- (14) C.Grossiord and M.Turpin : Met. Trans., **4** (1973), 1415.
- (15) P.R.Bhowal, K.M.Prewo and A.J.Mcevely : Met. Trans., **9A** (1978), 747.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 1 号 (1982) 16-21

ポリスチレン・ラテックスにおける RCO_5 型と R_2Co_{17} 型結晶構造*

羽坂雅之** 中島弘道** 沖 憲典***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 1 (1982), pp. 16-21

The Crystal Structures of the RCO_5 and R_2Co_{17} Types in Polystyrene Latexes

Masayuki Hasaka**, Hiromichi Nakashima** and Kensuke Oki***

Polystyrene latexes with particles of diameters 250 and 500 nm are observed under a metal-lurgical microscope.

The crystal structures of the RCO_5 and R_2Co_{17} types appear stably through thermal motion of particles, where R means rare earth atoms. A variety of defects such as diffuse interfaces, dislocations, point defects, amorphous structures, or segregations of large and small particles are distinctly observed in these structures. Polystyrene latexes are found to be useful to study on a atomic scale the crystal structures and their kinetic behaviors of intermetallic compounds of the R-Co system.

(Received August 24, 1981)

** 長崎大学工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

*** 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 Science, Kyushu University, Fukuoka)

* 1981年 6 月日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部第 46 回合同学術講演会に発表