擬2成分系金属間化合物 $\text{Co}_3\text{Ti} \cdot \text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶の塑性変形挙動

三浦 誠 司* 栗山 春 宣†
三島 良 直* 鈴木 朝 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 8 (1992), pp. 943-951

Plastic Deformation Behavior in Pseudo-Binary Compound $\text{Ni}_3\text{Al} \cdot \text{Co}_3\text{Ti}$ Single Crystals

Seiji Miura*, Haruyoshi Kuriyama*,
Yoshinao Mishima* and Tomoo Suzuki**

*Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama

**Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo

Single crystalline Co_3Ti base quaternary compounds, $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$, are prepared and the effects of temperature, strain rate and orientation on the plastic behavior are investigated. Then the results are compared to other L_{12} intermetallic compounds being represented by Ni_3Al . The differences found by the comparison are as follows. (1) Regardless of the crystallographic orientation with respect to the stress axis, there is a strong negative temperature dependence of strength at low temperature regime. (2) Plastic deformation is accompanied by serration on the stress strain curve and by metallic acoustic emission in the single crystals with near-[111] orientation and at temperature regime between 77 to 973 K where the anomalous positive temperature dependence of strength is observed. (3) For the same orientations, the temperature regime where cube slip governs the plastic deformation is narrow. (4) Octahedral viscous flow at the high temperature regime is not associated with well-defined yield drop. It is to be noted that the plastic behavior of Co_3Ti base single crystals should also be discussed separately in the above four regimes as has been done in other single crystalline L_{12} compounds.

(Received March 26, 1992)

Keywords: Co_3Ti , Ni_3Al , pseudo-binary compound, single crystal, mechanical property

I. 緒 言

ニッケル基耐熱合金の強化相である Ni_3Al (γ' 相)の機械的性質についての関心は大きく、強さの正の温度依存性の強弱に及ぼす添加元素の影響や化学量論組成からのずれの影響など、種々の研究が行われている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。これに対して、 Co_3Ti は Ni_3Al と同程度の著しい強さの正の温度依存性を持つにも拘らず⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、これまでに得られているデータはそれほど多くない。コバルト基耐熱合金は、ニッケル基耐熱合金の Ni_3Al に相当する有力な強化相がなく、固溶体強化ならびに炭化物分散強化などによって高温強度を付与している⁽⁷⁾。しかし、 Co_3Ti の Co および Ti を少量の適当な元素で置き換えることで高温での相安定性を増すことができれば、これを Ni_3Al のように強化相として用いる新しいコバルト基耐熱合金の開発も可能である⁽⁸⁾。

著者らは既に、 Ni_3Al の高温領域の変形機構について $\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti})$ を始めとする各種の単結晶を用いて詳細な研

究を行った⁽⁹⁾⁻⁽¹⁵⁾。さらに、強さの正の温度依存性を示す $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ を含む各種の L_{12} 型金属間化合物、 Ni_3Ga 、 Ni_3Si や Ni_3Ge でも、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ と同様の変形機構が高温変形を律速しており、これらの変形機構は L_{12} 型金属間化合物にとって普遍的に認められるものであることを報告した⁽³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。一方、多結晶を用いた実験から Co_3Ti の低温の変形挙動は、それら L_{12} 型金属間化合物と大きく異なり、著しい強さの負の温度依存性を示すことも報告した⁽¹⁸⁾。この現象は単結晶 Co_3Ti ⁽⁶⁾ や $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Ti}$ ⁽¹⁹⁾ を用いた研究でも確認されている。同様の温度依存性は Pt 基 L_{12} 型金属間化合物でも認められているが⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、それが同様の機構によるのか、また強さの正の温度依存性の発現機構とどのような関係にあるかについては未だ決定的な解釈はなされていない。

本研究では、 Co_3Ti に Ni と Al を複合添加して $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶を作成し、その塑性変形挙動を方位、歪速度依存性について 77 K から高温に至るまで調べ、低温における塑性変形挙動だけではなく、他の L_{12}

* 東京工業大学精密工学研究所

** 東京工業大学工学部金属工学科

† 東京工業大学大学院生、現在：富士写真フイルム(株)

型金属間化合物で高温変形を律速している2種類の機構が、 Co_3Ti 基 L_{12} 型金属間化合物 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ でも認められるか否かについて調査する。ここで選定した Co_3Ti と Ni_3Al の組成比はおおよそ7:3であり、その組成は53.48 at%Co-22.92 at%Ni-17.70 at%Ti-5.90 at%Alである。

II. 実験方法

Co-Ti 2元状態図において Co_3Ti 相近傍はそれほど単純ではなく⁽²²⁾⁽²³⁾、またTiの蒸気圧が比較的高いので、長時間溶融状態に保持する必要がある単結晶作成において組成の変動を抑えることはそれほど簡単ではない。また、単結晶凝固に際して、強磁性であるCo固溶体(γ 相)が偏析した部分が発生し易い。そのためか、 Co_3Ti 単結晶を用いた塑性変形挙動についての研究報告はこれまでTakasugiraによるものしか見当たらない⁽⁶⁾。第3元素を添加することで他の相の析出を抑えて単結晶作成を可能にすることが Ni_3Al などでは行われており、Liuらは第3元素としてNiを加えて、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Ti}$ 単結晶を作成した⁽¹⁹⁾。

Fig. 1はKawatsuらが報告した $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Ti}-\text{Co}_3\text{Ti}-\text{Co}_3\text{Al}$ 4元組成図上の L_{12} 相領域を示したものである⁽¹⁸⁾。この図の3つのコーナーは、化学量論組成の Ni_3Al 、 Ni_3Ti および準安定相化合物“ Co_3Al ”である。 Co_3Ti は2元状態図上で化学量論組成よりTi-rich側に組成幅を持つ⁽²²⁾⁽²³⁾。したがって、 Co_3Ti のコーナーは77 at%Co-23 at%Tiの組成となっている。この図から、 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Co}_3\text{Ti}$ 間に広い連続体固溶領域が存在することが分かる。Ochiaiらによれば Ni_3Al におけるCoおよびTiの置換位置はそれぞれNiサイトおよびAlサイトである⁽²⁴⁾。したがって、 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Co}_3\text{Ti}$ 連続固溶体においても A_2B のAサイトにCoおよびNi、BサイトにはTiおよびAlが優先的に入る。 $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Ti}$ に第4元素であるAlを加えることによって Ni_3Al までの広い組成領域で L_{12} 構造が安定となる。この領域内で単結晶化の可能な組成を求め、できるだけ Co_3Ti 近傍の組成を持つ $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶を得ることを試みた。単結晶化の可能な組成を決定するために、以下の予備実験を行った。

Fig. 1に予備実験に用いた試料No. 1からNo. 6の組成点を示す。さらにそれぞれの組成における $(\text{Co}+\text{Ni}) : (\text{Ti}+\text{Al})$ の原子比と、 $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ni})$ 、 $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Al})$ の原子比をそれぞれの組成とともにTable 1に示す。溶解原料は純度99.5%の金属コバルト、99.99%の電解ニッケル、99.7%のスポンジチタン、99.99%の金属アルミニウムを使用した。試料の作成法、熱処理などは既に報告した中で述べた通りであるが⁽⁹⁾⁻⁽¹⁵⁾、熱処理中の試料表面からのTiの蒸発を防ぐため、重量約0.1gのTi薄片とともに石英管中に真空封入した。

光学顕微鏡組織観察から、試料No. 4を除く他の試料では、As Cast状態で粒界に凝固時に析出した第2相が存在する。これらの組成では単結晶の作成が困難であることが経験的に分かっている。試料No. 4には第2相の存在が認められず、また均質化処理後も単相である。なお、その他の試料でも均質化熱処理によって単相となっており、Fig. 1に示したKawatsuらの結果と一致している⁽¹⁸⁾。以上の予備実験の結果より、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶の組成は試料No. 4と同じ53.48 at%Co-22.92 at%Ni-17.70 at%Ti-5.90 at%Alとした。

単結晶作成方法も既に報告したものと同様である⁽⁹⁾⁻⁽¹⁵⁾。単結晶作成後の重量減は0.2%以下であり、再溶解による組成変動はほとんどない。均質化熱処理は予備実験時と同様にTi薄片とともに石英管中に真空封入して、1273 Kで2週間保持した後、炉冷した。また、強磁性相が出現

Fig. 1 The quaternary system $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Ti}-\text{Co}_3\text{Ti}-\text{Co}_3\text{Al}$, where “ Co_3Al ” is the hypothetical phase, showing the stable compositional range for the L_{12} solid solution⁽¹⁸⁾. Also shown are the alloy compositions used in the present work.

Table 1 Chemical compositions of the experimental alloys.

Sample No.	Atomic ratio			Chemical composition (at%)			
	$(\text{Co}+\text{Ni}) : (\text{Ti}+\text{Al})$	$\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ni})$	$\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Al})$	Ni	Co	Ti	Al
1	76.2 : 23.8	0.6	0.6	30.48	45.72	14.28	9.44
2	76.2 : 23.8	0.6	0.65	30.48	45.72	15.47	8.33
3	76.4 : 23.6	0.7	0.7	22.92	53.48	16.52	7.08
4	76.4 : 23.6	0.7	0.75	22.92	53.48	17.70	5.90
5	76.6 : 23.4	0.8	0.8	15.32	61.28	18.72	4.68
6	76.6 : 23.4	0.8	0.85	15.32	61.28	19.89	3.51

Table 2 Various orientation factors affecting the plastic behavior in $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ single crystals currently investigated.

Mirror index	S_o	S_c	S_r	R	N
A[-1, 1.209, 1.738]	0.397	0.495	0.427	1.25	1.08
B[-1, 5.562, 45.30]	0.452	0.101	0.087	0.223	0.193

S_o =Schmid factor for $(111)[\bar{1}01]$ slip

S_c =Schmid factor for $(001)[\bar{1}10]$ slip

S_r =Schmid factor for $(010)[\bar{1}01]$ slip

$R=S_c/S_o$, $N=S_r/S_o$

していないことも確認した。つぎに、圧縮軸方位が $(\bar{1}11)$ に近い A 方位および (001) に近い B 方位の 2 方位となるように約 $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ の形状の試験片を切り出した。試験片の応力軸方位に関する幾何学的因子を Table 2 に示す。

III. 実験結果

Fig. 2 および Fig. 3 に、各圧縮軸方位における応力-歪

Fig. 2 Compressive stress-strain curves of $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ single crystals with orientation axis A being near $[111]$ deformed at various temperatures.

Fig. 3 Compressive stress-strain curves of $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ single crystals with orientation axis B being near $[001]$ deformed at various temperatures.

曲線の例を示す。A, B 各方位とも、試験温度 77 K から 473 K にかけては温度の上昇にともなって強さが低下していく。473 K から 873 K までは他の L_{12} 型金属間化合物と同様に、強さの正の温度依存性を示しており、強さの歪速度依存性はほとんど認められない。また、A 方位では低温から強さが極大となる温度域にわたってセレーションが認められ、さらに 673~1023 K の温度範囲では、同時に「カンカン」という音が発生した。B 方位ではこの現象はまったく認められない。

高温領域の 973 K から 1173 K にかけては、両方位とも温度の上昇により強さが低下するようになる。また、この温度範囲では顕著な正の歪速度依存性が観察される。これまで報告してきた Ni_3Al , Ni_3Ge などの L_{12} 型金属間化合物との相違点は、[001]近傍の応力軸方位を持つ B 方位において、 T_p 以上の温度域での降伏現象が認められないことである。

応力-歪曲線から求めた 0.2% 流動応力の温度依存性を Fig. 4 に示す。応力が極大となる温度 T_p は圧縮軸方位によらず、ほぼ同じで約 950 K であり、この温度以上では応力は温度の上昇にともなって急激に減少して行く。圧縮

Fig. 4 Temperature and orientation dependences of flow stress in $(Co, Ni)_3(Ti, Al)$ single crystals.

Table 3 Slip planes observed at various test temperatures in $(Co, Ni)_3(Ti, Al)$ single crystals.

Orientation	Temperature, T/K				
	77	673	973	1023	1073
A	(111)	(111)		(001)* (111)	
B	(111)* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	(111)	(111)* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)		(111)* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

* Slips with asterisk were predominant.

試験後のすべり線観察の結果を Table 3 に示す。これより、強さが極大を示す温度 T_p 以下の低温領域においては、いずれの方位でも (111) すべり系が活動しているが、 T_p 以上の温度で A 方位では (001) すべり系が、B 方位では (111) すべり系が活動しており、他の L_{12} 型金属間化合物単結晶と同様の挙動を示している。以下では、 T_p 以下の温度領域 Regime I, T_p 以上で (001) すべりが変形を律速する領域 Regime II, および T_p 以上の温度領域で (111) すべりが変形を律速する領域 Regime III の 3 つに分けて考察する。

IV. 考 察

1. Regime I における (111) すべり変形応力の方位および温度依存性

Fig. 5 は A, B 各方位の (111)[$\bar{1}01$] すべりへの分解せん断応力の温度依存性を示したものである。せん断変形応力は低温で負の温度依存性、室温以上で正の温度依存性を示している。低温における変形応力はシュミット則を満たしておらず、[001]近傍を応力軸とした場合の方が [$\bar{1}11$] 近傍を応力軸とした場合より変形応力が高い。この方位依存性の傾向は先に報告した $Ni_3(Si, Ti)$ ⁽¹³⁾ や Ni_3Ge ⁽¹⁴⁾ の低温変形応力 $\tau_{oct(77)}$ とは逆の傾向である。また、この方位依存性は変形応力がピークを示す温度まで継承されている。まず、低温における負の温度依存性について議論を進める。

Fig. 6 には、清宮(大矢)が報告した種々の組成をもつ Co_3Ti 多結晶の 0.2% 流動応力の温度依存性⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、本研究による $(Co, Ni)_3(Ti, Al)$ 単結晶の変形応力の温度依存性、

Fig. 5 Temperature dependence of CRSS for the (111)[$\bar{1}01$] slip system in $(Co, Ni)_3(Ti, Al)$ single crystals.

Fig. 6 Temperature dependence of 0.2% flow stress, σ_T , normalized by the value at 0 K, σ_0 , being obtained by interpolation for poly- and single crystalline Co_3Ti and $(\text{Co}, 22.9\text{Ni})_3(\text{Ti}, 5.9\text{Al})$ alloys.

さらに Takasugi ら⁽⁶⁾による 21 at%Ti を含む Co_3Ti 単結晶の変形応力の温度依存性を示した。ここでは温度依存性の比較が容易になるように、応力値は 0 K への外挿値で規格化してある。Fig. 6(a) の清宮による Co_3Ti 多結晶の実験結果によれば、Ti 量が増加するほど、換言すれば化学量論組成に近づくほど、強さの負の温度依存性が弱くなる傾向にある。

Fig. 6(b) に示す 21 at%Ti を含む Co_3Ti 単結晶の結果と⁽⁶⁾、ほぼ同じ Ti 量を有する多結晶の結果とを比較すると、極めて似通った温度依存性を示していることが分かる。このことは、単結晶であるか多結晶であるかを問わず、 Co_3Ti の負の温度依存性の強弱が Ti 量に依存して決まることを示唆する。Takasugi らはまた、低温における変形応力が正の歪速度依存性を持つことを示している⁽⁶⁾。それによれば、室温変形応力はほとんど歪速度依存性を示さないのに対して、77 K における変形応力は歪速度を速くすると高くなる。本研究で用いた $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ においても、この傾向は認められるが、Takasugi らの得た歪速度依存性の方が大である。いずれにしても、低温変形機構が熱活性化過程であることを示唆している。

化学量論組成からのずれの観点から、本合金の組成を 2 元合金に換算すれば、76.3 at%Co-23.7 at%Ti 組成の Co_3Ti に相当する。この組成の多結晶と本合金の変形応力の温度依存性と比べると、強さの負の温度依存性は本研究に用いた $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶の方が小さい。これは Co_3Ti に Ni と Al を複合添加した影響と考えてよいであろう。

Co_3Ti 合金の低温での強さの負の温度依存性は、 D_{019} 型構造に対する L_{12} 型構造の相安定性の観点から説明を試みる立場がある。Paidar ら⁽²⁷⁾ および Yamaguchi ら⁽²⁸⁾ は、 L_{12} 型構造において APB エネルギーが非常に高く、転位が SISF 型の積層欠陥を挟んだ形に分解する場合の転位構造のコンピュータシミュレーションを行っている。その結果、SISF 型の転位構造では、転位芯が立体的構造を採るように複雑に分解し、高い応力の付加によって移動が可能となり、顕著な負の温度依存性を示す可能性を示唆した。fcc 構造中の積層欠陥が hcp 構造に擬されると同様に、 L_{12} 型構造中の SISF 型積層欠陥は D_{019} 型構造と同じ積層であり、 D_{019} 型構造に対する L_{12} 型構造の相安定性が低いことは、とりもなおさず SISF 型の転位の分解が起き易いことを意味する。

Shinoda らは Ni-Ti 2 成分系、および Ni-Co 2 成分系の fcc 型構造相と hcp 型構造相の自由エネルギーを評価して、Co-Ni-Ti 3 元系における fcc 構造相と hcp 構造相の相安定性の組成依存性の特徴について考察を行っている⁽²⁹⁾。これによれば、 Co_3Ti の Co を Ni で置換していくと、fcc を基本構造とする L_{12} 相の相安定性が、hcp を基本構造とする D_{019} に対して低くなる。実際に、 Co_3Ti の Co を Ni で置換していくと Co_3V 型構造から Ni_3Ti 型構造へと変化し、fcc 型積層構造から hcp 型積層構造へ順次遷移することが報告されている⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。Fig. 1 はこの結果を用いて構成したものである。この立場から考えると、本合金は Ni と Al を複合添加していることによって組成が Ni_3Al に近く、 L_{12} 型構造の D_{019} 構造に対する相安定性はそれほど低くはならず、高くなっているであろう。したがって、 Co_3Ti の特性である低温変形応力の負の温度依存性の程度が若干低下しているものと思われる。

$[\bar{1}11]$ に近い方位でのみ生ずる金属音をともなうセレーションは双晶変形による現象の可能性が高い。可聴音をともなった応力-歪曲線図上のセレーションの発生は $[\bar{1}11]$ を応力軸方位とする Ni_3Ge 単結晶の室温変形でも報告されている⁽³²⁾。fcc 金属の双晶変形は Cu⁽³³⁾ や Au-Ag⁽³⁴⁾、Ni⁽³⁵⁾ などで報告されている。これらの結晶におけるセレーション発現条件は、試験温度が低温であることと応力軸方位が $[\bar{1}11]$ に近いことである。本合金でも、セレーションは $[\bar{1}11]$ 近傍を応力軸とした場合にのみ認められている。また、 Co_3Ti の低温変形応力の負の温度依存性の遠因として考えられている D_{019} 相に対する相安定性の低さが複合型積層欠陥 (CSF) のエネルギーの低さを意味すること、 Co_3Ti 相の組織の光学顕微鏡組織には多数の焼鈍双晶が認められることなどから⁽²⁶⁾、この場合に变形双晶の発現する状況は整っている。

セレーションは強さの正の温度依存性を示す温度範囲で観察される。 L_{12} 型金属間化合物の強さの正の温度依存性の原因である Kear-Wilsdorf 機構に必要な転位の (111) 面から (010) 面への交差すべりには、部分的な完全らせん転

位の形成を必要とする。双晶変形に必要な CSF エネルギーの低さは、ショックレー部分転位対のエネルギーを低下させ、その縮合による完全転位の形成を妨げることになる。いずれにしても、Kear-Wilsdorf 機構と双晶の発生の機構は現象として同時には成立しないであろう。

Liu らは $(\text{Co, Ni})_3\text{Ti}$ 単結晶の転位組織の透過電子顕微鏡観察を行い、応力の存在によって転位の分解挙動が SISF 型から APB 型へ遷移することを報告している⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。また同時に、強さの正の温度依存性が現れない低温では、らせん転位と刃状転位が混在していることも観察している。

このように、 Co_3Ti 合金に関しては、個々の変形機構については十分説明が可能であっても、全体の変形機構について整合性を保ちながら説明することは現段階では困難である。

Fig. 7 に、Kawatsu らによる $(\text{Co, Ni})_3(\text{Ti, Al})$ 多結晶の 0.2% 流動応力の温度依存性を示す⁽¹⁸⁾。 $(\text{Co, Ni})_3(\text{Ti, Al})$ 単結晶の組成は、2 種類の $(\text{Co, Ni})_3(\text{Ti, Al})$ 多結晶の中間の組成よりも若干 Ti-rich である。この図から分かるように、 $(\text{Co, Ni})_3(\text{Ti, Al})$ では低温における応力の負の温度依存性の程度が小さい。これは Ni および Al の複合添加、および化学量論組成からのずれの影響であろう。また、 Ni_3Al や Co_3Ti の 77 K における変形応力が 100~200 MPa であるのに対して、 Co_3Ti に Ni と Al を複合添加することによって、低温強度は 400~500 MPa と増加し、顕著な固溶体強化を示している。これと同時に T_p そのものもほとんど低下せず、 T_p 以上の高温領域の応力も増加している。このことは、新しい耐熱合金の可能性にとって有利な条件となるであろう。

Fig. 7 Temperature dependence of 0.2% flow stress for Ni_3Al , Co_3Ti and $(\text{Co, Ni})_3(\text{Ti, Al})$ alloys⁽¹⁸⁾.

2. Regime II における (001) すべり変形応力の温度および歪速度依存性

Liu らが $(\text{Co, Ni})_3\text{Ti}$ 単結晶の高温変形挙動から明らかにしたように⁽¹⁹⁾、 Co_3Ti 系単結晶においては、(001) すべりが発現する温度領域 Regime II は非常に狭い。このことをより明確に理解するために、彼らのデータを基にして、3 つの変形機構が支配するそれぞれの領域を温度と応力軸方位のシュミット因子比 R 値の関数として表現し⁽³⁾⁽¹⁰⁾、 $\text{Ni}_3(\text{Al, Ti})$ と比較したのが Fig. 8 である。この図において、Regime I から Regime II への遷移温度を T_{pc} 、Regime I から Regime III への遷移温度を T_{p0} とする。 T_{pc} は応力軸方位依存性を持ち、応力軸方位が $[001]$ へ近づくにつれて上昇して行く。そのために、 $[001]$ 近傍では (111) 粘性すべりへの遷移温度 T_{p0} の方が T_{pc} より低温になり、(001) すべりはいかなる温度でも活動しなくなる。2 つの変形機構のすべり面が同一であるので、 T_{p0} に方位依存性はほとんどない。Regime II への遷移が起きる応力軸方位でも、さらに高い温度で Regime III への遷移が生ずる。この遷移温度が T_t である。

$\text{Ni}_3(\text{Al, 5Ti})$ でも、 $(\text{Co, Ni})_3\text{Ti}$ でも、上述の一般的傾向は変わらないが、 $(\text{Co, Ni})_3\text{Ti}$ の Regime II の温度領域はより狭くなっていることが分かる。 $(\text{Co, Ni})_3\text{Ti}$ のこの特徴は、(001) すべり変形応力が Regime I の (111) すべり変形応力や Regime III の (111) 粘性すべり変形応力に比べて相対的に高いために生じている。ただし、本実験で用いた $(\text{Co, Ni})_3(\text{Ti, Al})$ 単結晶では、 T_{pc} 以上の温度領域で、 $[\bar{1}11]$ 近傍の A 方位での活動すべり面として (001) 面

Fig. 8 Dependence of the transition temperatures, T_{pc} , T_{p0} and T_t , on the orientation factor, R , in $\text{Ni}_3(\text{Al, 5Ti})$ and $(\text{Co, Ni})_3\text{Ti}$ single crystals.

は観察されたものの、より高い温度では酸化が激しく、(111)すべり面の表面観察はできなかった。

Fig. 9 は、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶の両方位における高温変形応力を(111)[$\bar{1}01$]の分解せん断応力 RSS に換算して、その温度依存性、および歪速度依存性を示したものである。これによれば、特に 1100 K 以上の高温領域で、両者は非常によく一致して、シュミット則を満たしていることが分かる。このことから、高温ではいずれの応力軸方位でも(111)粘性すべりが変形を支配していると結論できる。本合金では、Fig. 8 に示したように、 T_{pc} と T_t が非常に接近しているので、正確な評価はできないが、A 方位における(001)すべりから(111)粘性すべりへの遷移温度 T_t はおよそ 1070 K と推定できる。この結果は、Liu らが報告した $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Ti}$ 単結晶の結果ともよく一致している。このように、(001)すべりが極くわずかな温度範囲でしか発現しないのは、その変形応力が非常に高く、他の競合する変形機構がそれに比較して活動し易いためである。したがって、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶では(001)すべりの存在は確認できたものの、Regime II の変形挙動を記述する変形方程式への適用や各種パラメータの導出はできない。

本研究で用いた $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ の Co_3Ti と Ni_3Al の比はおよそ 7 : 3 であるが、 Co_3Ti の(001)すべり変形応力が大きいことをさらに追求して行くためには、より幅広い組成範囲の $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶を用いた実験が必要であろう。

Fig. 9 Effect of strain rate on the temperature dependence of CRSS for the (111)[$\bar{1}01$] slip system in $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ single crystals with orientations A and B.

3. Regime III における(111)粘性すべり変形応力の温度および歪速度依存性

[001]近傍を応力軸とする場合、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶の高温変形は(111)粘性すべりに支配されている。これまでに挙動を明らかにしてきた種々の L_{12} 型金属間化合物単結晶の Regime III の変形の大きな特徴は、高温降伏現象、およびその後の定常変形である。しかし、Fig. 3 にも示したように、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶ではそのような現象は全く見られない。さらに、Takasugi らによる Co_3Ti 単結晶や⁽⁶⁾、Liu らによる $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Ti}$ 単結晶においても⁽¹⁹⁾、高温降伏現象を認めたという報告はなされていない。これは Co_3Ti 系単結晶の Regime III における共通の現象であると考えなければならないであろう。

L_{12} 型金属間化合物単結晶の高温降伏現象は転位の増殖過程に大きく依存しているが、上部降伏応力と定常変形応力の差($\tau_{oct} - \tau_{oct}^*$)は各種の化合物について次の順序になっている。

$$\text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Ti}), \text{Ni}_3(\text{Al}, 5\text{Si}) \geq \text{Ni}_3\text{Ge} \\ > \text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti}) \gg (\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$$

高温降伏現象は Kear-Wiltsdorf 機構の働く(111)すべり機構と(111)粘性すべり機構との競合によって生ずる。(111)粘性すべりが変形を支配している定常変形やクリープ変形においても Kear-Wiltsdorf 機構が大きな役割を演じていることは間違いない⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。上に示した序列の意味するところは現在まだ分かっていない。 $\text{Ni}_3(\text{Si}, 10\text{Ti})$ や $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ のクリープ変形挙動の研究が必要である。べき乗則クリープ式で記述できる定常変形において、 Co_3Ti 系化合物の n 値が通常の 3.5~5.0 の程度⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾であるか、または $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ のように 7 に近い値⁽¹³⁾をとるかは興味ある課題である。また、予歪を与えることにより種々の転位欠陥を導入して、降伏現象に及ぼす影響を調べることも重要な研究手段であろう⁽⁴⁰⁾。

Fig. 9 には、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶の両方位の高温変形応力を(111)[$\bar{1}01$]の分解せん断応力に換算してその温度および歪速度依存性を示した。この図から、A, B 両方位とも互いによく一致していることが分かる。これに対して Fig. 5 に示したように、Regime I における変形応力は方位依存性を持っている。既に述べたように、 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶は、Regime I での(111)すべり変形応力の顕著な負の温度依存性やセレーションの発生など他の L_{12} 型金属間化合物には見られない特徴的な挙動を示しており、すべり面が同一の Regime III の変形挙動もなんらかの影響を受けている可能性がある。また、本実験の範囲内では定常変形が認められず、変形方程式の前提条件⁽³⁾⁽¹⁷⁾が成立していないので式に沿った解釈は行わない。この解明には、さらに各種の L_{12} 型金属間化合物の詳細なクリープ変形挙動に関する研究が必要である⁽⁴¹⁾。

4. Co_3Ti 系単結晶における応力の温度依存性の総合的解釈

以上のように、本研究で用いた $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶では、極く狭い温度領域および限定された応力軸方位で (001) すべり系が活動する他は、高温・低温を問わず (111)[$\bar{1}01$] すべり系が変形を支配している。これは (001) すべり変形応力が、他の競合する変形機構の変形応力に比べて、高いことによるのは明らかである。この状況を模式的に示したものが Fig. 10 である。ここで、 Co_3Ti の (111) すべり変形応力は温度の低下にともなう強度増加分を示す項 τ_{oct}^L 、剛性率の温度依存性を示す項 $\tau_{\text{G(oct)}}$ 、(010) への交差すべり機構による強さの異常温度依存性を示す項 τ_{oct}' の和で表わされる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。

$$\tau_{\text{oct}} = \tau_{\text{G(oct)}} + \tau_{\text{oct}}^L + \tau_{\text{oct}}' \quad (1)$$

この考え方はすでに Co_3Ti と同様の温度依存性を持つ Pt 基 L_{12} 型金属間化合物 Pt_3Al や Pt_3Ga に適用している⁽³⁾⁽²⁰⁾。 Ni_3Al の変形応力は、 τ_{oct}^L の項はきわめて小さく無視できるとして、 $\tau_{\text{G(oct)}}$ と τ_{oct}' の和として一般化できるであろう。 Fig. 6 に示したように、 Co_3Ti 多結晶の応力の顕著な負の温度依存性の程度は Ti 量によって決定され、 τ_{oct}^L と τ_{oct}' を分離し、独立に評価するには多くの実験データが必要となる。現状では、 Co_3Ti 系化合物が他の L_{12} 型金属間化合物と同じように、強さの正の温度依存性の程度が方位で異なるという N 値依存性が存在するか否かを知ることや、活性化エネルギーを評価して組成依存性を知ることが困難である。

Fig. 10 A schematic illustration of temperature dependence of RSS on (111)[$\bar{1}01$] in $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ single crystals.

V. 結 言

L_{12} 型金属間化合物 $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 単結晶 (組成比 $\text{Co}_3\text{Ti} : \text{Ni}_3\text{Al} = 7 : 3$, 組成 53.48 at%Co-22.92 at%Ni-17.70 at%Ti-5.90 at%Al) を用いて、強さの温度、方位ならびに歪速度依存性を調べ、以下の結論を得た。

(1) 473 K 以下の低温では、いずれの方位においても強さの負の温度依存性を示すが、その程度は 21 at%Ti を含む 2 成分系の Co_3Ti より小さい。

(2) Co_3Ti の積層欠陥エネルギーは Ni_3Al を始めとする L_{12} 型金属間化合物よりも低い。したがって、低温において著しい強さの負の温度依存性を示す現象は Paider らの理論によって説明できる。

(3) 低温における (111)[$\bar{1}01$] 臨界分解せん断応力は、圧縮軸方位が [001] 近傍の方が [$\bar{1}11$] 近傍よりも大きく、この方位依存性は Ni_3Ge や $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ とは逆の傾向である。また、[$\bar{1}11$] 近傍の圧縮軸方位では低温から 973 K の温度範囲でセレーショおよび金属音の発生がある。

(4) 応力が極大となる温度 T_p 以上では顕著な強さの負の温度依存性が認められ、 T_p 直上では (001) すべりが活動しているが、より高温になると (111) すべりが活動する領域に遷移する。他の L_{12} 型金属間化合物に比較して、 Co_3Ti 系化合物では (001) すべり変形の生ずる温度範囲は狭い。

(5) [001] 近傍を圧縮軸方位とした場合、 T_p 以上の温度範囲の顕著な負の温度依存性は (111) 粘性すべりによるものであるが、他の L_{12} 型金属間化合物とは異なって、降伏現象は認められない。

文 献

- (1) S. J. Liang and D. P. Pope: *Acta Met.*, (1977), 485.
- (2) D. P. Pope and S. S. Ezz: *Intl. Met. Rev.*, **29**(1984), 136.
- (3) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: *ISIJ Intl.*, **29**(1989) 1.
- (4) P. H. Thornton and R. G. Davies: *Met. Trans.*, **1**(1970), 549.
- (5) D. M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki: *Trans. JIM*, **21**(1980), 237.
- (6) T. Takasugi, S. Hirakawa, O. Izumi, S. Ono and S. Watanabe: *Acta Met.*, **35**(1987), 2015.
- (7) A. M. Beltran: *Superalloys II*, ed. by C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, John Wiley & Sons, New York, (1987), 135.
- (8) J. M. Blaise, P. Viatour and J. M. Drapier: *Le Cobalt*, **49**(1970), Dec., 192.
- (9) 三浦誠司, 落合鍾一, 大矢義博, 三島良直, 鈴木朝夫: *日本金属学会誌*, **51**(1987), 400.
- (10) 落合鍾一, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: *日本金属学会誌*, **51**(1987), 608.
- (11) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *New Materials and Processes for the Future*, Proc. Japan Intl. SAMPE Symp., vol. 1, ed. by N. Igata *et al.*, SAMPE, Tokyo, (1989), 168.

- (12) 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (13) 三浦誠司, 小池基行, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (14) 三浦誠司, 小池基行, 王 昆, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (15) 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (16) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Z. Metallk.*, **80**(1989), 157.
- (17) S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Z. Metallk.*, **80**(1989), 164.
- (18) S. Kawatsu, Y. Oya and T. Suzuki: *Trans. Iron and Steel Inst. Jpn.*, **21**(1981), B336.
- (19) Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi and S. Ono: *Phil. Mag. A*, **59**(1989), 401.
- (20) T. Suzuki and Y. Oya: *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 2737.
- (21) D. M. Wee, D. P. Pope and V. Vitek: *Acta Met.*, **32**(1984), 829.
- (22) R. W. Fountaine and W. D. Forgeng: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**(1959), 998. Co-Ti.
- (23) B. Uhrenius and K. Forsen: *Z. Metallk.*, **74**(1983), 610.
- (24) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Met.*, **32**(1984), 289.
- (25) 清宮義博: 学位論文, 東京工業大学, (1990).
- (26) 名取 誠, 大矢義博, 鈴木朝夫: 金属間化合物の塑性, 日本金属学会シンポジウム予稿, 日本金属学会, 仙台, (1982), 9.
- (27) M. Yamaguchi, V. Paider, D. P. Pope and V. Vitek: *Phil. Mag. A*, **45**(1982), 867.
- (28) V. Paider, M. Yamaguchi, D. P. Pope and V. Vitek: *Phil. Mag. A*, **45**(1982), 883.
- (29) T. Shinoda, Y. Isobe and T. Suzuki: *Z. Metallk.*, **76**(1985), 600.
- (30) A. K. Sinha: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**(1969), 911.
- (31) L. H. N. van Vucht: *J. Less-Common Metals*, **11**(1966), 308.
- (32) H. R. Pak, T. Saburi and S. Nenno: *Trans. JIM*, **18**(1977), 617; 日本金属学会誌, **39**(1975), 1215.
- (33) T. H. Blewitt, R. R. Coltnan and J. K. Redman: *Defect in Crystalline Solids*, Phys. Soc. London, (1955), 369.
- (34) H. Suzuki, S. Ikeda and S. Takeuchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11**(1956), 382.
- (35) P. Haasen: *Phil. Mag.*, **3**(1958), 416.
- (36) Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi and T. Takahashi: *Phil. Mag. A*, **59**(1989), 423.
- (37) Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi and T. Takahashi: *Phil. Mag. A*, **59**(1989), 437.
- (38) S. Miura, T. Hayashi, Y. Mishima and T. Suzuki: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, Proc. of MRS Sympo., vol. 213, ed. by L. Johnson, J. O. Stiegler and D. P. Pope, MRS, Pittsburg, (1991), 623.
- (39) T. Hayashi, M. Takekawa, S. Miura, Y. Mishima and T. Suzuki: *Intermetallic Compounds—Structure and Mechanical Properties—*, Proc. of Sixth Jpn. Inst. Met. Intl. Sympo, JIM, Sendai, (1991), 421.
- (40) 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 283.
- (41) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: *Mater. Sci. & Eng.*, **A146**(1991), 245. in press.