金属間化合物の粒界構造と強度特性

高 杉 隆 幸*

1. はじめに

新しい材料の開発は、昨今の重要研究課題の1つであり、その材料群の一つとして金属間化合物が挙げられる。金属間化合物は金属とセラミックの中間に位置し、今後の研究開発により様々な特性を有する材料を創製できる可能性がある。また、製造加工等のプロセスについても、従来の金属材料に関する経験の蓄積を活用できる利点がある。ところが、金属間化合物は一般には延性に乏しく使用時の信頼性に欠けるため、少なくとも構造材料としては実用化されたものはない。金属間化合物の脆さの原因は、粒内へき開破壊と粒界破壊のいずれかもしくは両方に求められる。その点、在来金属材料と同じであるが、金属間化合物ではこれがより深刻に現れる。したがって、金属間化合物の結晶粒界についての理解は、新しい構造材料としての開発のみならず、この局所領域の特異な組成や構造を活用する機能性材料としての開発にとっても重要である。

金属間化合物の0次元欠陥(空孔、格子間原子、非化学量論原子)と1次元欠陥(転位)に関する研究は以前より多くなされ、この材料の特異な物性や機械的性質がこれら欠陥に深く関わっていることを明らかにしてきた^{(4)~(4)}。ところが、2次元欠陥である結晶粒界についての研究はほとんどない。金属間化合物といってもその結晶構造も数多く⁽⁵⁾かつ化学結合様式も多様であるため、金属間化合物の結晶粒界についての共通の特徴を捉えることはそう容易ではない。本稿では比較的単純な結晶構造からなる結晶粒界について触れる。ところで、多結晶体の性質は、結晶粒寸法や形状といった幾何学因子(組織因子)と粒界の化学組成、構造、結合状態といった微視的因子(結晶学的因子)により特徴づけられる。前者の因子も重要であるが、本稿では主として、筆者が解析しつつある後者の微視的因子に関して述べる。

* 東北大学助手；金属材料研究所
Grain Boundary Structure and Strength of Intermetallic Compound; Takayuki Takasugi (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ., Sendai)
Keywords: grain boundary structure, intermetallic compound, superlattice alloy, ordered alloy, intergranular fracture, fracture strength, electronic structure, aluminate, nonstoichiometry effect, fracture mechanism
1985年11月29日受理

粒界現象の機構を論ずる場合、まず原子配列に関する理解が必要不可欠である。それゆえ、まず始めに粒界近傍での微視的原子配列(構造)についての幾何学的考察と観察例を示す。本稿の後半分では、金属間化合物の粒界の結合強度と破壊に関する観察結果を示し、これら強度(破壊)特性が粒界での原子化学結合状態と構造に密接に関連していることを報告する。

2. 粒界の結晶構造

金属間化合物の粒界構造を、高分解能電顕による格子像観察より解析する方法がある。しかしながら、この方法はすべての粒界について適用できるものではなく、詳細な構造の決定や試料準備にも難がある。一方、これを補完するものとして、計算機実験より粒界構造を描き出す試みが考えられる。幾何学モデルの構築は、金属間化合物粒界の特異性を捉えて理解するために必要であり、またこれら観察の解釈の基礎を与えることにもなり重要である。筆者は金属間化合物粒界構造を、0-格子理論あるいは対応格子モデル⁽⁶⁾⁽⁷⁾を用いて解析した。以下では、AB, L2₀(B2)型とA₃B, L1₂型金属間化合物(図1)を例にとり解析した結果について述べる。

図1 (a) AB, L2₀(B2)型、ならびに(b) A₃B, L1₂型金属間化合物の結晶構造。

(1) 粒界の幾何学⁽⁸⁾

粒界の性格を規定するパラメータとして以下のものが列挙される⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

(i) 巨視的パラメータ

- (a) 相対方位(自由度: 3)
- (b) 粒界面方位(自由度: 1)

(ii) 微視的パラメータ

- (a) 原子位置の並進移動(自由度: 3)
- (b) 粒界の位置(自由度: 1)

金属間化合物粒界構造の特異性と多様性は、超格子構造を組むこの材料の結晶の低い対称性が2つの微視的パラメータに不規則合金と異なる自由度を与えることに由来する。したがって、以下で述べる解析は2つ微視的パラメータに着目する。2つの巨視的パラメータについては解析を容易にするため、「対応方位関係」にある「対称傾角粒界」に限定した。

図1(a)は $L2_0$ 型金属間化合物の結晶構造を示し、A原子は(000)格子位置を、B原子は $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ の格子位置を占め、両原子は $a/2[111]$ だけ並進移動の関係にある。それゆえ、対応粒界の方位関係(巨視的方位関係)が与えられた時、微視的パラメータの1つである「原子位置の並進移動」に関しては2つの配列法が存在することになる。1つは両結晶粒のA原子とB原子からなる各副格子点が粒界を挟んで全く対称な位置関係にある場合(対称粒界, type S)[†]と、もう1つは両副格子点が対称でない場合(非対称粒界, type PS)[†]とが考えられる。図2はこれら2つの原子配列構造の一例を示す。他方、 $L1_2$ 型金属間化合物では(図1(b)), B原子は(000)格子位置を、A原子は $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ の3つの等価な格子位置を占め、(000)からおのおの $a/2[011]$, $a/2[101]$, $a/2[110]$ だけ並進移動関係にある。従って、「原子位置の並進移動」に関しては4つの配列方法が存在することになる。1つは、両結晶粒のA原子に関する3つの副格子点とB原子に関する1つの副格子点が粒界を挟んでおのおの全く対称な位置関係にある場合(S)。他の3つは、一方の結晶粒中のA原子からなる1つの副格子点が他の結晶粒中のB原子からなる副格子点と対称な関係にある場合(おのおの, PS-A, PS-B, PS-C)とが考えられる。図3はこれら4つの原子配列構造を有する粒界の一例を示す。

一方、もう一つの微視的パラメータである「粒界の位置」に関するパラメータは対応粒界の種類によりおのお

$L2_0$, $\Sigma=9$, $141.06^\circ/[110]$

図2 $L2_0$ 型, $\Sigma=9$, $141.06^\circ/[110]$ 対応粒界で考えられる微視構造。ここで、大きい丸で示した原子は任意の(110)面上の原子を、小さい丸で示した原子はこの面の直上・直下にある(110)面上の原子を示す。

[†] 筆者はこれらを, Symmetrical(S) と pseudo-symmetrical(PS) 粒界と定義し, おのおの対称粒界, 非対称粒界と呼ぶことにした。

図3 $L1_2$ 型, $\Sigma=5$, $53.13^\circ/[100]$ 対応粒界で考えられる微視構造。

の異なる微視配列, そして結果的にこの面で異なる原子組成を与える。 $L2_0$ 型では、粒界面上の原子組成がA, B同数(type I), すべてA原子(type II), すべてB原子(type III)である粒界の3種が存在しうる。図2はtype Iの原子配列を示す場合の粒界の一例を示している。 $L1_2$ 型では、 $[110]$ 対応粒界の場合には3種類に分けられる。1番目のグループは、粒界面上にA原子とB原子が3対1の割合で存在し、したがって A_3B (I)の配列を示す。2番目のグループは、 A_2B_2 (II)の配列を示すかもしくは A_4 (III)の配列を示す。3番目のグループは、3つの等価な原子面をおのおの A_4 の配列を示す(おのおの, IIIa, IIIb, IIIc)かもしくは、 B_4 (IV)の配列を示す。図3はtype II(左側の4つ)とtype III(右側の4つ)の原子配列構造を有する2番目のグループに属する対応粒界の一例である。一方、 $[100]$ 対応粒界の場合には、いずれも A_2B_2 (II)の配列を示すか、もしくは A_4 (III)の配列を示す。

以上の解析結果、 $L2_0$ 型では、考えられる粒界構造の数は、「原子位置の並進移動」に関し2つ、「粒界の位置」に関して1つ、総計 $2 \times 1 = 2$ の場合と、前者に関して2つ、後者に関して2つ、総計 $2 \times 2 = 4$ の場合とに分けられる。これらのうち、代表例として図2は、総計2つの粒界構造が考えられる $\Sigma=9$, $141.06^\circ/[110]$ 対応粒界について示す。また、表1は $[110]$ を回転軸とする $\Sigma=3$ と $\Sigma=9$ の2つの対応粒界についての結果を示す。一方、 $L1_2$ 型粒界では、 $[110]$ を回転軸とする場合は、 $4 \times 1 = 4$, $4 \times 2 = 8$, $4 \times 4 = 16$ の微視構造がおのおの考えられる。 $[100]$ を回転軸とする場合には、 $4 \times 2 = 8$ の微視構造のみが考えられる。これらのうち、代表例と

表 1 $L2_0$ 型金属間化合物の $[110]$ を回転軸とする $\Sigma=3$ と $\Sigma=9$ 対応粒界.

Σ	方位	構造	型	エネルギー
3	109,47	S-I	APB	$2V(AB)^{1/2}/\sqrt{6}a^2$
		PS-I	APB	$[6V(AB)^{1/2}-6V(AB)^2]/\sqrt{6}a^2$
		S-II	SF	$2V(BB)^{1/2}/\sqrt{3}a^2$
		S-III	SF	$2V(AA)^{1/2}/\sqrt{3}a^2$
		PS-II	SF	$[8V(AA)^{1/2}-6V(AA)^2]/2\sqrt{3}a^2$
9	141,06	PS-III	SF	$[8V(BB)^{1/2}-6V(BB)^2]/2\sqrt{3}a^2$
		S-I	APB	$2V(AB)^{1/3}/\sqrt{2}a^2$
		PS-I	APB	$[8V(AB)^{1/3}-8V(AB)^2]/3\sqrt{2}a^2$
		S-II	APB	$4V(AB)^{1/6}/6a^2$
		S-III	APB	$4V(AB)^{1/6}/6a^2$
	38,94	PS-II	SF	$[8V(AA)^{1/3}-4V(AB)^2-4V(AA)^2]/6a^2$
		PS-III	SF	$[8V(BB)^{1/3}-4V(AB)^2-4V(BB)^2]/6a^2$

$$V(AB)^k = 1/2[v(AA)^k + v(BB)^k] - v(AB)^k$$

$$V(AA)^k = v(AA)^k - v(AB)^k$$

$$V(BB)^k = v(BB)^k - v(AB)^k$$

$$(k=1,2)$$

表 2 $L1_2$ 型金属間化合物の $[100]$ を回転軸とする $\Sigma=5$ 対応粒界.

Σ	方位	構造	型	エネルギー
5	53,13	S-II	—	—
		S-III	SF	$V(BB)^{1/2}/\sqrt{5}a^2$
		PS-A-II	SF	$[2V(BB)^{1/2}-3V(BB)^2]/\sqrt{5}a^2$
		PS-A-III	SF	$[V(AA)^{1/2}-3V(AA)^2]/\sqrt{5}a^2$
		PS-B-II	SF	$[2V(BB)^{1/2}-3V(BB)^2]/\sqrt{5}a^2$
		PS-B-III	SF	$[V(AA)^{1/2}-3V(AA)^2]/\sqrt{5}a^2$
		PS-C-II	APB	$[4V(AB)^{1/2}-4V(AB)^2-V(BB)^2]/\sqrt{5}a^2$
		PS-C-III	—	—
		S-II	SF	$V(BB)^{1/2}/\sqrt{10}a^2$
		S-III	SF	$V(BB)^{1/2}/\sqrt{10}a^2$
		PS-A-II	APB	$[4V(AB)^{1/2}-4V(AB)^2-V(AA)^2]/\sqrt{10}a^2$
		PS-A-III	—	$-2V(AB)^2/\sqrt{10}a^2$
	36,87	PS-B-II	SF	$[2V(BB)^{1/2}-2V(BB)^2]/\sqrt{10}a^2$
		PS-B-III	SF	$[V(AA)^{1/2}-2V(AB)^2-V(AA)^2]/\sqrt{10}a^2$
		PS-C-II	SF	$[2V(BB)^{1/2}-2V(AB)^2-V(BB)^2]/\sqrt{10}a^2$
		PS-C-III	SF	$[2V(BB)^{1/2}-2V(AB)^2-V(BB)^2]/\sqrt{10}a^2$

して、図 3 は総計 8 つの微視構造が考えられる $\Sigma=5$, $53.13^\circ/[100]$ 粒界について示す。また、表 2 は $[100]$ を回転軸とする $\Sigma=5$ の対応粒界についての結果を示す。詳しい解析結果については原論文⁽⁸⁾を参照されたい。

(2) 粒界の類型化とエネルギー論

AB, $L2_0$ 型金属間化合物の完全格子中では、8 個の最隣接格子位置に異種原子を、6 つの第 2 隣接格子位置に同種の原子を結合原子とし A_3B , $L1_2$ 型金属間化合物では、B 原子の 12 個の最隣接格子位置に異種なる A 原子を結合原子としている (図 1)。ところが、粒界ではこれらの‘正常な’結合が乱されて‘不正常な’結合が現れてくる。図 2 と 3 では、粒界で出現するこれらの結合欠陥を最隣接結合についてのみ着目して、実線で引き表示している。この様に、金属間化合物粒界は結晶方位の不連続性に基づく格子の乱れといった性質と、結合欠陥といった性質を併せ持つようになる。共有結合あるいはイオン結合の強い化合物ほど後者の性質が強く粒界に現れ

ることは容易に想像される。さらに、この結合欠陥の存在と分布状況を最隣接結合についてみる時、3 つの型に分類される。1 つは A-A と B-B 両欠陥結合が交互に等しく粒界上に現れるもの (APB (逆位相境界))。もう 1 つは単一の欠陥結合のみが現れるもの (SF (積層欠陥))。さらには、2 つの欠陥結合が割合を変えて現れるもの (APB+SF (複合積層欠陥)) とに分けられる。表 1 と 2 はいずれの粒界構造がいずれに属しているのかを表示している。 $L2_0$ 型では、すべての粒界はいずれかの型に属するが、 $L1_2$ 型では、いずれにも属さない粒界構造が存在している事実は興味深い。また、この類型化と Σ 値 (方位) などとは全く無関係なものであることが指摘される。

純金属の粒界構造とエネルギーは粒界近傍の原子緩和に著しく依存することが知られている⁽¹¹⁾。この事実は粒界エネルギーを幾何学手法により評価する限界を示唆している。しかし、共有結合成分の強い金属間化合物粒界では、緩和により得るエネルギー減小より、結合欠陥により付加されるエネルギー上昇が大きいと想像される。それゆえ、結合欠陥に基づき金属間化合物粒界のエネルギー論的特徴を評価することは十分に意味がある。

粒界に出現した‘不正常な’結合欠陥は過剰なエネルギーを粒界にもたらす。これにより評価した過剰エネルギー値を個々の粒界構造について表 1 と 2 に示す。ここで、 $v(i \cdot j)^k$ は k 番目の隣接位置にある $i-j$ 結合対の相互作用 (結合) エネルギーである。また、 a は格子定数である。図 4 (a) と (b) は、おのおの $L2_0$ と $L1_2$ 型の $[100]$

図 4 (a) AB, $L2_0$ 型金属間化合物と (b) A_3B , $L1_2$ 型金属間化合物の $[100]$ 対応粒界の結合欠陥による過剰粒界エネルギーの方位依存性。

を回転軸とする対応粒界について、方位 (Σ 値) を関数とした時の过剩エネルギーの値を、最隣接結合 ($k=1$) のみを考慮し、かつ A-A と B-B 両欠陥結合は等しい値をもつと仮定してプロットしたものである。过剩エネルギーの値は同じ仮定より算出した完全格子中の (100) 面上の APB エネルギーの値で規格化している。これらの図から以下の幾つかの特徴が読み取れる。

(1) $L2_0$ 型の場合には、type S の微視構造がいつも type PS のそれより低い値を示し、エネルギー的に安定であることが示唆されるが、 $L1_2$ 型の場合には必ずしもそうではない。

(2) Σ の値が大きくなるにつれて、複数の微視構造間にはエネルギーの優劣がなくなる。すなわち、金属間化合物の大傾角(一般)粒界では、エネルギー的に等価な複数以上の粒界構造が存在し得ること(多様性)を示唆している。

ところで図 4 は、 Σ 値の小さい粒界(特別粒界)での微視構造間のエネルギーレベルは明瞭に異なることを教えている。しかし、最近 Farkas は筆者の解析をベースとした相平衡の熱力学的立場より、これら複数の粒界構造も共存し得るという興味ある考えを提唱した⁽¹²⁾。

(3) 金属間化合物粒界の直接観察

幾何学的に構築した粒界構造がどの程度実際の原子配

(a)

図 5 (a) $L1_2$ 型 $Ni_3(Al, Ti)$ 金属間化合物の $\Sigma=13, 67.38^\circ/[100]$ 対応粒界の格子像と (b) これに対応した原子配列⁽¹³⁾。黒丸は Ni 原子を白丸は Al(Ti) 原子を示す。

図 6 図 5 で観察した格子像に対応した微視構造モデル。S-III の構造に対応している。

列を再現しているのかは、格子像による直接観察などにより検証されるべきである。最近、平賀ら⁽¹³⁾は $L1_2$ 型 $Ni_3(Al, Ti)$ 金属間化合物の双結晶より準備した薄膜試片を用いて、 $\Sigma=13, 67.38^\circ/[100]$ 対応粒界の格子像を観察することに成功した。それらの電顕格子像を図 5 (a) に、またこれに対応した原子配列を図 5 (b) に示す。結果は、筆者が先に定義した S-III の配列に基本的に対応している(図 6)。ところが、S-III モデル(図 6)で考えられる粒界近傍の B と B' の 2 つの原子は、実際の格子像(図 5 (a))では 1 つの原子で占有されている。このような構造は、B と B' の原子の重なりと両原子間の結合欠陥をさけることができ、エネルギー的に優位である。

3. 粒界の化学結合状態と強度特性

一般に、粒界破壊のエネルギーは、粒界に沿う原子間の結合を切るのに必要なエネルギーの外に、転位の放出などによる塑性変形に要するエネルギーを必要とする。しかし、後者に要するエネルギーは前者に強く依存するため⁽¹⁴⁾、粒界破壊は粒界での結晶構造と結合状態に直接依存すると考えることは妥当であろう。一方、VIII 族金属に不純物原子が偏析した粒界(表面)に関する Losch⁽¹⁵⁾、Messmer と Briant⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾、Ishida ら⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ そして Eberhart ら⁽²¹⁾ の一連の研究(計算)は、粒界の結合強度はこの領域での電子構造や化学結合状態と密接に関連することを示唆している。筆者は、 A_3B 、 $L1_2$ 型金属間化合物を構成する A 原子(溶媒原子)と B 原子(溶質原子)の化学特性より、A-B、A-A あるいは B-B 結合対の化学結合状態を知り、先に構築した粒界構造モデルを用いて粒界の化学結合状態を推論し、これに基づき粒界結合強度を巨視的な機械試験より検証した。

(1) 粒界強度と破壊の現象論的特徴

(i) $L1_2$ 型 A_3B_2 元化合物⁽²²⁾

筆者は、多くの $L1_2$ 型 A_3B 化合物のうち、A 原子については周期律表中の第 1 長周期列に属する VIII 族(Ni, Fe, Co)から、B 原子については IVa から IVb 亜族までの広範な化学特性を持つ原子からなる 2 元合金について

表 3 機械試験に供した $L1_2$ 型 A_3B 2 元化合物と諸性質.

化合物	族番号	型	融点あるいは 変態点 (K)	組成(原子%) 公称(分析値)
Ni_3Ge	VIII-IVb	B(per.)	1434	23.5(23.7)
Ni_3Si	VIII-IVb	B($\beta_2 \rightarrow L1_2$)	1423 ($T_c=1308$)	23.5(23.3)
Ni_3Ga	VIII-IIIb	B(per.)	1483	25(25.9)
Fe_3Ga	VIII-IIIb	B($DO_{19} \rightarrow L1_2$)	? ($T_c=883$)	26(27.2)
Ni_3Al	VIII-IIIb	B(per.)	1668	25(23.9)
Co_3Ti	VIII-IVa	B(per.)	1445	23(22.7)
Cu_3Pd	Ib-VIII	K($Al \rightarrow L1_2$)	1373 ($T_c=773$)	14(13.7)
Ni_3Mn	VIII-VIIa	K($Al \rightarrow L1_2$)	1473 ($T_c=753$)	25(24.1)
Ni_3Fe	VIII-VIII	K($Al \rightarrow L1_2$)	1703 ($T_c=776$)	25(24.8)

K=Kurnakov, B=Berthollide.

図 7 B 原子が a 族と VIII 族の遷移金属からなる A_3B 2 元化合物についての引張り応力-ひずみ曲線.

検討した. 表 3 は選択した化合物を 2 つの構成元素の化学結合特性に着目し, 両原子間の共有結合成分の割合の順に記載し, 併せて, それらの諸性質も示す. 機械試験の結果は, B 原子が b 亜族から成る化合物 (Ni_3Ge , Ni_3Si , Ni_3Ga , Fe_3Ga , Ni_3Al) では明瞭な塑性伸びを示さず, 粒界破壊により破断した. 他方, B 原子が VIII 族もしくは a 族 (遷移金属) からなる化合物 (Co_3Ti , Cu_3Pd , Ni_3Mn , Ni_3Fe) では明瞭な塑性伸びを示し, 粒内破壊からなる延性破壊が支配的であった (図 7). 一方, 組織等の幾何学因子との間には有意な相関性を認めることはできなかった⁽²²⁾.

(ii) Ni_3Al 化合物の第 3 元素の効果⁽²³⁾

Ni_3Al 化合物は超合金の強化相 (γ') として利用されているが, 近年ではこの化合物が持つ強度の正の温度依存性を活かし, 単体としての使用可能な実用材料開発を目的とした延性化の研究が進められる様になった. この化合物は共有結合性が強いので, 結合の乱れが避けられない粒界強度は本質的に低いのではないかと推測される. ところで, Westbrook⁽²⁴⁾ と Suzuki ら⁽²⁵⁾ は Ni_3Al に対する第 3 元素の置換挙動と固溶限を状態図にもとづいて整理した. 表 4 はその結果を示す. 周期律表中で Al と類似の化学特性を有する Sb, Si, Ge, Ga の b 亜族元素は Al の格子位置に置換する. Ni と類似の Fe, Mn,

表 4 機械試験に供した Ni_3Al 3 元化合物と第 3 元素の諸性質.

第 3 元素	族番号	置換位置 (固溶限, 原子%)	第 3 元素の 原子価	原子価差 (ΔZ)
Sb	Vb	Al(5)	5	-2
Si	IVb	Al(25)	4	-1
Ge	IVb	Al(25)	4	-1
Al	IIIb	—	3	—
Ga	IIIb	Al(25)	3	0
Cu	Ib	Ni(23)	? (0)	? (+0.25)
Ni	VIII	—	0 (0.25)	—
Co	VIII	Ni(22)	0.8 (0.72)	-0.8 (-0.47)
Fe	VIII	Al(25)	0.2 (0.92)	+2.8 (+2.08)
Mn	VIIa	Al(25)	0.9 (1.35)	+2.1 (+1.65)
Cr	VIa	Al(5)	1.2 (1.69)	+1.8 (+1.31)
Mo	VIa	Al(5)	3	0
W	VIa	Al(5)	3	0
V	Va	Al(10)	1.5 (2.19)	+1.5 (+0.81)
Nb	Va	Al(7)	?	?
Ta	Va	Al(8)	?	?
Ti	IVa	Al(13)	4.2 (3.92)	-1.2 (-0.02)
Sc	IIIa	Ni(7)	?	?

図 8 (a) Mn と (b) Fe を添加した Ni_3Al 化合物についての引張り応力-ひずみ曲線.

Cr は Ni と Al の両方もしくは Al に置換する傾向がある. Mo, W, V, Nb, Ta, Ti の遷移金属 (VIa~IVa) は再び Al と置換する. これら第 3 元素を添加した Ni_3Al 3 元合金についての機械試験の結果は, Vb から IIIb の b 亜族元素を添加した化合物はいずれも粒界割れが支配し全く脆性的であった. 次に Ni と類似の Cu, Co, Fe, Mn を添加した化合物では興味ある結果が見い出された. すなわち, Cu と Co を添加した化合物は依然として脆性的であり, 粒界破壊を示すのに対し, Mn と Fe を添加した化合物は明瞭な塑性伸びを示し, それに対応し, 粒内破壊が現れた. 図 8 は, これらの化合物の引張り変形挙動を濃度を関数として観察したものである. 第 3 元素量の増加に伴い, 粒内破壊がより優勢になりそれに対応して塑性伸びが増大した. 最後に, VIa~IVa の各遷移金属を Al と置換させた化合物においては, 脆弱な Ni_3Al 2 元化合物の固有の性質を克服することができなかった.

(iii) 非化学量論の効果

金属間化合物の諸性質は非化学量論組成に大きく依存することが知られているが, 粒界強度 (と破壊) にも類似の効果を見い出すことができる. 例えば, 'pest' 効果と呼ばれる粒界脆化が A_3B , $L1_2$ 型化合物の B 原子過剰組成で⁽²⁶⁾, またボロンの微量添加による Ni_3Al の延性化

表5 粒界強度と破壊に対する非化学量論組成の効果を観察した $L1_2$ 型金属間化合物とそれらの試験条件と実験条件. Ni_3Al については, Liu⁽³²⁾の結果を引用.

化合物	Ni_3Al^*	Ni_3Ga^*	Co_3Ti	Ni_3 (Al, 12Mn)
族番号 化合物の型 融点もしくは 変態点(K) 固溶範囲 (原子%) 結晶粒寸法 (m) 引張試験時 のひずみ速 度(s^{-1})	VIII-III b B(per.) 1668 23-27.5 2.5×10^{-5} 9.2×10^{-7}	VIII-III b B(per.) 1483 24-28 $5-15 \times 10^{-5}$ 5.6×10^{-4}	VIII-IV a B(per.) 1473 20-25 $2.5-3 \times 10^{-5}$ $1.1-5.6 \times 10^{-4}$	VIII-(III b, VII a) K (Al-Ll ₂) 1073 ? $1.6-4.3 \times 10^{-5}$ 5.6×10^{-4}

* ボロンを微量添加.

が Ni 原子過剰組成においてのみ有効⁽²⁷⁾であることが見い出されている.

表5はこの効果に関して筆者が実験を試みた化合物とそれらの諸特性, ならびに試料条件と実験条件を示す. ここで, Ni_3Al から $Ni_3(Al, Mn)$ に移行するにつれて, 構成原子間の化学結合性が共有結合から金属結合的色彩を帯びることが指摘される. ここで, 非化学量論組成にある原子は, 他方の原子の格子位置を占有するいわゆる置換型構造を取ることが Ni_3 ⁽²⁸⁾と Co_3Ti ⁽²⁹⁾について観察されている. 図9は各化合物の伸び値について組成を関数としてプロットしたものである. いずれも再結晶材を用い大気中で試験した. A原子(金属原子)が化学量論組成から偏奇し過剰になるにつれ, 高い値を示し, その依存性は Ni_3Al から $Ni_3(Al, Mn)$ と移行(表5)するにつれ弱くなった. これに対応して, 粒界破壊から粒内破壊への強い遷移を認めた.

図9 幾つかの A_3B , $L1_2$ 型金属間化合物の伸び値の非化学量論組成依存性. Ni_3Al については Liu⁽³²⁾の結果を引用.

(2) 原子論的検討

金属間化合物の粒界脆化は純金属や固溶体合金と同様, 不純物元素の粒界偏析によるとする考えもあるが, Ni_3Al ⁽³⁰⁾と Ni_3Si ⁽³⁰⁾についての粒界破面のオーグエ電子分光観測はこの脆化機構を否定している.

(i) 化学結合論的考察

$L1_2$ 型, A_3B 金属間化合物の粒界強度(破壊)の実験結果は, 構成原子(あるいは合金原子や過剰原子)間の化学結合特性, なかんずく A-B 結合特性もしくはこれと A-A 結合特性の差異が重要であることを示唆した. この結果をまず, 巨視的指標で考えてみる. まず思いつのは, 周期律表における族番号を指標とする考え方, あるいは平均価電子数(原子価) (e/a) を指標とする考え方であろう. 筆者は後者を採用して解析してみた.

表6は, A_3B 2元合金についての原子価の値を示している. 粒界強度を示す指標としては, A, B 両原子の原子価の差が適切である. 原子価差が一番大きい Ni_3Ge と Ni_3Si がもっとも粒界強度が低いと推測される. かくして, A原子が Ni からなる化合物の粒界の強さは, $Ni_3Ge=Ni_3Si < Ni_3Ga=Ni_3Al < Ni_3Mn < Ni_3Fe$ の順に高い状態にあると推量される. しかし, A原子が異なる化合物について比較する時, 粒界強度の順序の予測はやや難しくなる. この事実は, たとえ A 原子が等しい族に属していても, 2つの構成原子による電子構造は微妙に異なることを示唆している.

表6 $L1_2$ 型 A_3B 2元合金を構成する原子の原子価.

化合物	B原子の原子価	A原子とB原子との 原子価差
Ni_3Ge	4 (4)	4 (3.75)
Ni_3Si	4 (4)	4 (3.75)
Ni_3Ga	3 (3)	3 (2.75)
Fe_3Ga	3 (3)	2.8(2.08)
Ni_3Al	3 (3)	3 (2.75)
Co_3Ti	4.2(3.92)	3.4(3.20)
Cu_3Pd	—	—
Ni_3Mn	0.9(1.35)	0.9(1.10)
Ni_3Fe	0.2(0.92)	0.2(0.67)

Ni_3Al 化合物の合金化の効果は, 第3元素の化学特性と置換挙動を共に組込むことにより予測される. 表4はこの場合の指標として, 置換されるべき構成元素の原子価と第3元素の原子価の差 (ΔZ) を各化合物について示している. 原子価の差が正の値を示す元素は粒界強度を高め, それゆえ延性化の効果をもつ. 他方, これが負の値を示す元素は粒界強度を減じ脆性を促進する. b 亜族原子は Ni_3Al の粒界割れをより増長させる“脆化元素”といえよう. Mn と Fe の ΔZ は正の大きな値を示し粒界強度を高め, Co と Cu の ΔZ はほぼゼロに近い値を示し効果はない. この様に, これら4つの原子は単体としては類似の化学特性をもつが, 合金状態として Ni_3Al 化合物中にある時は, 構成原子との間に異なる化学結合特性が作られて, 粒界強度の差異がもたらされる. 表4は

† 最近, e/a 指標に代るものとして, 電気陰性度⁽³³⁾や Meidema⁽³⁴⁾のモデルの R パラメータ⁽³⁵⁾が提唱されているが, これらは筆者による実験結果を十分に説明しているとは思えない.

また、族番号の小さい遷移金属は Ni_3Al の粒界破壊を抑止できずむしろ悪化させることを教えている。

非化学量論組成の効果(図9)も原子価指標で考えられる。 Ni_3Al 化合物の第3元素効果の原子価指標(表4)から容易に想像される様に、 A_3B 合金の B-site に A 金属原子が置換する非化学量論化(合金化)は正の原子価差をもたらす、逆に、A 金属-site に B 原子が置換する合金化は負の原子価差をもたらす。それゆえ、粒界強度の増大は前者の非化学量論組成において期待でき、またその効果能(依存性)の強さは A 原子と B 原子の原子価の差に比例することになる。

(ii) 構造論的考察

L1_2 型 A_3B 化合物粒界での化学結合環境をみるため、 $\Sigma=5$, $53.13^\circ/[100]$ 粒界を代表例として、A-B 結合対(両原子を実線で結ぶ)に着目して模式的に図10に示す。先の粒界構造の幾何学的解析⁽⁸⁾によれば、粒界領域では通常 A-A(金属-金属)結合対が大半を占め、A-B 結合対の出現頻度は少なく、B-B 結合対は稀にしか見い出せない。この存在比は A_3B の組成比が粒界領域でも保存されていることによる。ところで、A-B 共有結合の特徴として、A-A の金属-金属結合と異なる点はその結合の directionality(方向性)と polarizability(偏極性)にあるといわれている⁽²¹⁾。これらは共に金属間化合物粒界の結合強度に深く関わっていると推測される。まず前者についてみる。図10は、A-B 結合対は粒内では規則正しい3次元のセル状構造を示すのに対し、粒界を横切る

図10 L1_2 型金属間化合物粒界近傍の化学結合状態を示す模式図。実線は A-B 結合対を、破線は A-A 結合対を示す。

A-B 結合強度は少ないことを明瞭に例示している。その上、共有結合の手の方向性を考える時、界面を挟んで結合の理想角度を満たす確率は少ないと想像される。かくして、A-B 共有結合成分の強い化合物粒界の本質的脆弱さが理解される。次に後者についてみると、A-B 結合の共有結合成分の増大は、この結合に寄与する電子密度は増大させるが、これに隣接し粒界を構成する大半の A-A 金属結合対に与する電子密度を著しく低減させる効果をもたらす。これは粒界の結合に実質上関与しない 'cavity' と捉えられる結合環境を作り出す。一方、A-B の共有結合性が低い化合物では他の結合対(特に A-A)との異方性が少なくなり、結果として粒界強度が高くなると考えられる。

Ni_3Al に第3元素を添加した化合物の粒界強度が第3元素の化学特性のみならず置換の仕方にも依存する事実は、この化合物粒界では、Ni と Al の各副格子位置が依然として識別できることを示唆し、構造緩和が少ないことを教えている(事実、図5の結果はこれを示唆)。

図11は Ni_3Al に添加した第3元素の化学特性と置換挙動の仕方により分類した粒界での3つの化学結合環境をおのおの示す。図11(a)は、合金化により Ni-Al 共有対の一部がより強い共有結合対に代ることにより、より不均質な化学結合環境が粒界に形成される場合である(b 亜族の大半と族番号の小さい遷移金属を添加した場合に相当)。図11(b)は、合金化によっても、Ni-Al の共有結合対は類似の性格をもつものに変るにすぎず、粒界での結合環境はそれほど変わらない場合である(Cu と Co を添加した場合に相当)。図11(c)は、合金化によって、Ni-Al の共有結合対の一部が金属-金属結合対に変ることによって、粒界での結合環境がより均質になる場合である(Mn と Fe を添加した場合に相当)。そして、この均質な化学結合環境は高い粒界結合強度を与えるものと考えられる。

粒界強度の非化学量論組成効果も粒界の結晶構造と化学結合状態の考察より定性的に良く理解される。共有結合性の強い A_3B 金属間化合物の A 原子過剰組成では、粒界上の B 原子の幾つかが A 金属原子と置換し、A-B 共有対の一部を A-A 金属結合対に変換する(図11(c)に

図11 Ni_3Al に添加した第3元素の化学特性と置換挙動の違いにより分類した粒界での3つの化学結合状態。ここで実線は Ni-Al の結合対を、太線はこれより共有結合性が強い結合対を、破線はこれより弱い結合対を意味する。

相応)。これにより粒界の化学結合環境はより均質となり、粒界結合強度が上昇する。他方、B金属過剰組成では、B原子はA原子の幾つかと置換し新たにA-B共有対を粒界に導入し、粒界に不均質性を作り出す(図11(a)に相応)。この場合、粒界強度は低下する。もともと金属原子同志からなる化合物では、粒界での化学結合の均質性は両方の非化学量論化でもさほど変質しないため、粒界強度の組成依存性は少ないと考えられる。

4. お わ り に

金属間化合物の粒界構造と粒界の強度特性を単純な幾何学考察により解釈した。本現象に対する構成原子、合金原子、非化学量論原子等の置換型に振舞う原子の効果については、この幾何学モデルでも一応の解釈が与えられたと思う。しかしながら、局所的に乱れた領域である粒界での構造と結合状態に関する定量的かつ本質的理解はより詳細な実験と計算によらなければならないのは論を待たない。特に本稿ではほとんど触れなかった侵入型原子であるボロン⁽²⁷⁾⁽³²⁾や水素⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾の本現象に対する特異な挙動は、幾何学的枠組みでは解明されない問題といえよう。本研究より得られた現象の知見は、粒界割れ感受性が低く延性に富む金属間化合物を開発するための1つの合金設計指針を与えるものと思う。筆者はこれにもとづいて新しい材料開発の研究を試みている。

最後に、絶えず励ましと助言をいただいた東北大学金属材料研究所 和泉 修教授と、本稿の執筆の機会と原稿を精読していただいた京都大学工学部 小岩 昌宏教授に感謝いたします。またNi₃(Al, Ti)の粒界の格子像写真を快く提供して下さった東北大学金属材料研究所 平林 真教授、平賀賢二助教授、佐々木 元氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 平林 真, 岩崎 博: 規則格子と規則-不規則変態, 日本金属学会, (1967)。
- (2) J.H. Westbrook: *Intermetallic Compounds*, John Wiley and Sons, (1967)。
- (3) 井垣謙三: 金属間化合物の物性, 日本金属学会, (1974), 15。
- (4) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, 日刊工業新聞社, (1984)。
- (5) W.P. Pearson: *Hand Book of Lattice Spacings and Structure of Metals*, Vol.1, 2. Pergamon Press, (1958, 1967)。
- (6) D.G. Brandon, B.Ralph, S.Rangathan and M.S. Wald: *Acta Met.*, **12** (1964), 813。
- (7) W. Bollmann: *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer, Berlin, (1970)。
- (8) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Met.*, **31** (1983), 1187。
- (9) C. Goux: *Can. Met. Q.*, **13** (1974), 9。
- (10) 渡辺忠雄: 日本金属学会会報, **19** (1980), 253。
- (11) V. Vitek, A.P. Sutton, D. A. Smith and R.C. Pond: *Grain-Boundary Structure and Kinetics*, ASM, (1979), 115。
- (12) D. Farkas: *Scripta Metall.*, **19** (1985), 467。
- (13) 平賀賢二, 平林 真, 佐々木 元: 私信。
- (14) H.L. Jokl, V. Vitek and C. J. McMahon Jr.: *Acta Met.*, **28** (1980), 1479。
- (15) W. Losch: *Acta Met.*, **27** (1979), 1885。
- (16) C.L. Briant and R.P. Messmer: *Phil. Mag. B*, **42** (1980), 569。
- (17) C.L. Briant and R.P. Messmer: *Acta Met.*, **30** (1982), 457。
- (18) C.L. Briant and R.P. Messmer: *Acta Met.*, **30** (1982), 1811。
- (19) M. Hashimoto, Y. Ishida, S. Wakayama, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara: *Acta Met.*, **32** (1984), 13。
- (20) S. Wakayama, M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama: *Acta Met.*, **32** (1984), 21。
- (21) M. E. Eberhart, K. H. Johnson and R. M. Latanision: *Acta, Met.*, **32** (1984), 955 ならびに **33** (1985), 1769。
- (22) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Met.*, **33** (1985), 1247。
- (23) T. Takasugi, O. Izumi and N. Masahashi: *Acta Met.*, **33** (1985), 1259。
- (24) R. W. Guard and J. H. Westbrook: *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1959), 807。
- (25) S. Ochiai Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Met.*, **32** (1984), 289。
- (26) J. H. Westbrook and D. L. Wood: *J. Nucl. Mater.*, **12** (1964), 208。
- (27) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43** (1979), 1190。
- (28) K. Aoki and O. Izumi: *Phys. Status Solidi (a)*, **32** (1975), 657。
- (29) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Met.*, **33** (1985), 33。
- (30) T. Takasugi, E. P. George, D. P. Pope and O. Izumi: *Scripta Met.*, **19** (1985), 551。
- (31) T. Ogura, S. Hanada, T. Masumoto and O. Izumi: *Met. Trans. A*, **16A** (1985), 441。
- (32) C. T. Liu, C. L. White and J. A. Horton: *Acta Met.*, **33** (1985), 213。
- (33) A. I. Taub, C. L. Briant, S. C. Huang, K.-M. Chang and M. R. Jackson: *Scripta Met.*, **20** (1986), 129。
- (34) A. R. Miedema: *Calphad*, **7** (1983), 51。
- (35) E. S. Machlin: 私信。
- (36) T. Takasugi and O. Izumi: *Scripta Met.*, **19** (1985), 903 ならびに *Acta Met.*, **34** (1986), 607。
- (37) 正橋直哉, 高杉隆幸, 和泉 修: 日本金属学会講演概要, (1985・10月), p. 469。