高融点金属間化合物の変形

馬 越 佑 吉*

1. は じ め に

Ni_3Al に代表される L1_2 型金属間化合物の高温領域での異常強化現象の発現は、優れた実用耐熱材料としての超合金の開発と金属間化合物の変形機構に関する基礎的研究の発展をもたらした。しかし近年の航空機の超高速化に伴い、これに適応し得る材料、および宇宙往還機体材料として 1770 K 近傍の超高温領域での使用に耐え得る材料の開発が求められている。一般に金属材料の高温強度はその熔融温度の $1/2$ 以上の温度で急速に低下し始める。このような高温では、超合金を初めとする従前の耐熱材料はその熔融温度に近く、異常強化現象を利用するとしてもその使用限界温度はたかだか $1270\sim 1470\text{ K}$ であり、その要求を満たし得ない。したがって、超高温で使用し得る材料は、少なくともその熔融温度が 2270 K 近傍ないしはそれ以上であることが望まれる。

高温強度、耐酸化性のみを考えるならばセラミックスが思い浮かぶが、構造材として使用し得るためにはその加工性、破壊靱性に問題がある。高融点という点から見れば、 W , Mo , Ta などのいわゆる耐火金属が有利であるが、これら金属は残念ながら 873 K 以上の温度で酸化が著しく大気中で単独では使用し得ない。高温かつ大気中という厳しい条件下での耐環境性という点について見れば、 Si , Al , Be , Cr などの安定な酸化物を形成する添加元素を含む必要がある。また変形、加工性という観点からすれば、転位構造、すべり系の数が問題となり、比較的簡単な対称性の良い結晶構造を取る材料が望ましく、例えば Laves 相のような複雑な結晶構造のものはその対象となり得ないであろう。また航空機材料等に用いる場合、その強度は勿論のこと軽量であることが望ましい。しかし、熔融温度の高い金属はその凝集エネルギーが大きく、必然的に密度の上昇

このような観点から、敢えてその材料を金属間化合物に求めるとすれば、 Al , Si を含む耐火金属アルミナイドおよびシリサイドのうち、 MoSi_2 , WSi_2 などの C11_b 型化合物、 TaSi_2 , CrSi_2 等の C40 型化合物および A15 型化合物の Nb_3Al 等がその候補材料となる。ここではこれらシリサイドおよびアルミナイドの強度および変形の特徴についてその結晶構造、相安定性に注目して述べる。

2. 遷移金属シリサイド

変形という面からのみ考えれば、体心立方晶の B2 , DO_3 , L2_1 型構造、および面心立方晶を基本格子とする C1 型構造のシリサイドが有利である。しかし、これらのシリサイドはその熔融温度がいずれも 1873 K 以下とそれ程高くなく、高温強度という面で問題がある。数多くの遷移金属シリサイドのうち、高融点でしかも結晶構造から考えてすべり変形が期待できる化合物はそれ程多くなく、図 1 に示すような体心正方晶 (C11_b 型) および六方晶 (C40 型) シリサイドがその候補となる。表 1 に代表的な C11_b 型および C40 型シリサイドの熔融温度を示しているが、これらシリサイドの熔融温度は通常の金属間化合物に比べて高く、しかも Si 含有量が多いため耐酸化性に優れている。特に MoSi_2 は熱的に安定であるため、加熱材料、耐熱性表面被覆材として用いられてきた。

ここでは MoSi_2 単結晶に関する我々の最近の結果を中

図 1 (a) C11_b 型, (b) C40 型構造。

* 大阪大学助教授；工学部材料物性工学科

Plastic Deformation of High Temperature Intermetallics; Yukichi Umakoshi (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: intermetallic compounds, C11_b -type structure, C40 -type structure, MoSi_2 single crystal, Nb_3Al , high temperature deformation, anomalous strengthening, yield stress, ductility

1990年10月5日受理

表 1 C11_b および C40 型シリサイドの溶融温度。

化合物	溶融温度 (K)	結晶構造
MoSi ₂	2353	C11 _b
WSi ₂	2438	C11 _b
ReSi ₂	2253	C11 _b
VSi ₂	2023	C40
CrSi ₂	1823	C40
TaSi ₂	2473	C40
NbSi ₂	2203	C40

心に C11_b 型化合物の変形の特徴とその問題点を示す。またこの結晶構造、変形の特徴は C40 型構造およびそれに対する C11_b 型構造の相安定性と密接な係わり合いがあるため、CrSi₂ 単結晶についてもその変形例を示し、これら構造を有する化合物の変形特性、変形能改善の可能性についても述べる。

(1) MoSi₂(C11_b) 単結晶の変形特性

C11_b 型構造は図 1(a) のように体心立方晶を 3 個積み重ね、*c* 軸方向に圧縮したいわゆる体心正方晶である。したがって、その塑性的特性は基本格子である体心立方晶の特徴を受け継いでいるが、*a* および *c* 軸方向が等価でなく、また規則構造なが故の特有の塑性的特性を示すようになる。MoSi₂ は単結晶といえどもその変形は容易ではなく、低温では極めて脆い。しかし 1170 K 近傍の温度で明らかにすべり変形し、1473 K を越える温度になれば十分変形可能となる。1270 K 近傍の変形は主に 1/2<331> 超格子転位により {110} 面で変形するが、これは体心立方晶の {110}<111> すべり系に対応し、その意味では基本格子の性質が反映している⁽¹⁾⁽²⁾。[001] 近傍に応力軸を持つ結晶では {013} 面においても変形が起こる。また 1473 K 以上の高温領域になれば、<110> および <100> 転位が活性化され⁽³⁾⁽⁴⁾、一見複雑な結晶構造に思える C11_b 型シリサイドも、多結晶の変形に必要なすべり系の数という意味では問題がなくなる。また高温領域における <110> および <100> 転位の活動はその加工性改善に寄与し、図 2 に示すように急速な破断歪の増加をもたらす⁽⁵⁾。また変形速度の増加によっても強度は増加するがそれ程破断歪は減少せず、1473 K を越える高温領域でかなりの靱性が期待でき、その意味ではセラミックスとは著しい違いを示す。

また規則化に伴う *a* 軸および *c* 軸方向の異方性のため、{110} および {013} すべりの塑性挙動は著しく異なる。例えば応力-歪曲線について見れば、{110} すべりを示す結晶は、1270 K 近傍で変形すると降伏後急速に加工硬化し破壊に到る。しかし変形温度の上昇に伴い、その加工硬化係数は急速に減少し、1473 K を越える高温では高温降伏現象を示した後、ほとんど加工硬化することなく一定応力で

図 2 各種変形温度における MoSi₂ 単結晶の圧縮破断歪⁽⁵⁾。

変形するようになる。一方 {013} すべり変形の場合、温度上昇に伴い降伏応力は減少するが、依然として高い加工硬化を示し、1673 K の高温においても加工軟化することなく {110} すべりの場合とは著しく異なる。このような変形モードの違いは降伏応力の値にも反映し、図 3 に示すごとく {013} 面すべりの臨界分解せん断応力 (CRSS) は {110} 面すべりのそれより遥かに大きく、しかも 1773 K の高温まで非常に高い強度を示す。また {110} 面すべりについて見れば、その CRSS は 1470~1370 K において僅かではあるがピークを示し、またその値は結晶方位にも強く依存する⁽³⁾。

さてその変形過程をもう少しミクロに見てみることにする。C11_b 型構造の {110} 面上の原子配列を図 4 に示すが、この面上では原子配列から見ると 1/2<331>, [001], [110] および 1/2<111> の各すべりが可能と考えられる。1/2<331> および [001] 超格子転位はそれぞれ APB を挟む 1/6<331>, 1/3<001> の 3 本の部分転位に分解可能であり、これら APB エネルギーの大きさが超格子転位の移動度に

図 3 MoSi₂ 単結晶の CRSS の温度依存性⁽³⁾。

図4 (a) C11_b 型構造の{110}面上の原子配列。
(b) C40型構造の{0001}面上の原子配列。

影響を及ぼす。パーガース・ベクトルの大きさのみを考えれば $1/2[331]$ と $[001]$ 超格子転位に大きな差は認められないが、1270 K 近傍の比較的低い変形温度では $1/2[331]$ 超格子転位のみで $[001]$ 超格子転位は認められない。

体心立方晶では $1/2\langle 111 \rangle$ 転位のみが認められ、 $\langle 001 \rangle$ 転位は変形に寄与しないことは良く知られている。しかし B2 型化合物中では $\langle 001 \rangle$ 転位の運動はかなり活性化され、体心立方晶の場合とは著しい相違を示す。この原因は $\langle 001 \rangle$ ラセン転位は体心立方晶では弾性解に近い円柱状の転位芯構造を示すが、規則化に伴い $\{110\}$ 面上に平面的に広がった転位芯構造をとるようになり、このような転位芯構造の違いが $\langle 001 \rangle$ 転位の大きな移動度の違いを生み出すとされている⁽⁶⁾。C11_b 型構造の $\langle 001 \rangle$ 転位もこのような基本格子である体心立方晶としての性質が強く反映し、立体的な転位芯構造を形成し変形に寄与しないものと思われる。さて $1/2[331]$ 超格子転位はもう一つの可能なすべり面である $\{013\}$ 面上においても3本の部分転位に分解し、APBを形成する。この二つの面上のAPBエネルギーおよび積層欠陥エネルギーは表2のように表わされ、 $\{013\}$ 面上のAPBエネルギーは第一隣接原子間の結合対に乱れを生じないため、 $\{110\}$ 面上のそれより遥かに小さいもの

表2 C11_b 型結晶中の $\{110\}$ および $\{013\}$ 面上の面欠陥エネルギー。ここで、 $V_K = (\Phi_{\text{MoMo}}^{(K)} + \Phi_{\text{SiSi}}^{(K)}) / (2 - \Phi_{\text{MoSi}}^{(K)})$ 、 $\Phi_{\text{MoSi}}^{(K)}$ はK隣接におけるMo, Si間の相互作用エネルギー。

面	変位ベクトル	面欠陥	面欠陥エネルギー
{110}	$\frac{1}{6} [3\bar{3}1]$	APB	$[4V_1 - 8V_3] / \sqrt{2}ac$
{110}	$\frac{1}{4} [1\bar{1}1]$	SF	$[4\Phi_{\text{MoMo}}^{(3)} + 8\Phi_{\text{SiSi}}^{(3)}] / \sqrt{2}ac$
{013}	$\frac{1}{6} [3\bar{3}1]$	APB	$[4V_2 - 4V_3] / a\sqrt{9a^2 + c^2}$
{013}	$\frac{1}{3} [03\bar{1}]$	APB	$[8V_1 - 4V_3] / a\sqrt{9a^2 + c^2}$

と考えられる。一方、原子面の積層周期が $\{110\}$ 面より複雑かつ長周期であることを考えると、 $\{013\}$ 面上での $1/2\langle 3\bar{3}1 \rangle$ 超格子転位の転位芯構造は $\{110\}$ 面上のそれより非平面的で複雑となり、その移動度は小さいことが予想される。事実図3に認められるように、 $\{013\}$ 面上のCRSSは $\{110\}$ 面上のそれより非常に高い。このような $\{110\}$ および $\{013\}$ 面上のAPBエネルギーおよびCRSSの大小関係は、異常強化現象で知られるL1₂型化合物中の $\{111\}$ および $\{100\}$ すべりの関係に対応する。L1₂型結晶中では $\langle 110 \rangle$ 超格子転位が2本の部分転位に分解するが、C11_b型結晶中では3本の部分転位に分解するという違いはあるにしても、L1₂型化合物の場合と同様、 $\{013\}$ 面上に交差すべりしたジョグに起因する高温での異常強化が期待できる⁽³⁾。図5に示すCRSSの結晶方位依存性は $\{013\}$ 面上への転位の交差すべりが助長される方位で応力増加をもたらし、交差すべりによる異常強化現象の発現を示唆している。

1470 K 近傍での急速な軟化は $\langle 110 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 転位の

図5 MoSi₂ 単結晶のCRSSの方位依存性⁽³⁾。

図6 1573 K で圧縮変形した MoSi_2 単結晶の転位組織⁽³⁾. A, B, C, D の各転位のバーガース・ベクトルはそれぞれ $[100]$, $[010]$, $[110]$ および $1/4 [111]$.

活性化に起因している．これらの転位は，超格子転位に比べればそのバーガース・ベクトルは小さいが，転位構造に由来する高いパイエルス力のため，1473 K 以下では活動しないが，高温領域でのこれら転位の活性化は応力低下と共に加工性の改善をもたらす．また高温では転位の上昇運動も活発となり， $[100] + [010] = [110]$ の反応により図6のような転位節を形成する．ここで，注目すべきは $1/4[111]$ 転位による積層欠陥の存在である．図4(a)に示した(110)面上の原子配列によれば， $1/2[1\bar{1}1]$ 転位の存在が示唆されるが，この転位は図6のDに見られるような $1/4[111]$ 部分転位に分解する可能性がある．いま(110)面でこのような $1/4[111]$ 変位を与えた場合，体心立方晶には存在し得なかった積層欠陥を生み出す．その原子の積層は ABAB から図4(b)に示すような ABCAB へと変化し，しかも C_{11b} 型構造の $1/2[331]$ と $[001]$ の長さがほぼ等しくなっていることから，この原子配列は図4(b)の C_{40} 型構造の(0001)面上の原子配列と等価になる．このように C_{11b} 型結晶中での $1/4[111]$ 転位の運動は部分的な C_{40} 型構造の導入を意味する． MoSi_2 は 2170 K 付近に C_{11b} 型から C_{40} 型構造への変態が存在するとの報告もあり，高温になるほど C_{40} 型構造に対する C_{11b} 型構造の相安定性が劣化し，積層欠陥エネルギーが減少することにより $1/2[111]$ 転位の運動を活性化する⁽⁴⁾．

このような観点からすれば， C_{40} 型構造を安定化する元素の添加は， $1/2[111]$ 転位の運動を活性化し，低温での加工性改善をもたらす可能性がある．事実 CrSi_2 として C_{40} 型構造を取る Cr で Mo の一部を置換すれば，図7の

ように(110)面上に積層欠陥を介して分解した $1/4[111]$ 転位対が多数認められ，変形が容易となる．また Cr 添加した単結晶の CRSS の温度依存性を MoSi_2 の場合と比べると，図8のように $\{013\}$ すべりによる変形では，この面上で(110)面のような積層欠陥が存在し得ないため，Cr 添加による固溶体硬化のみが起こり著しく強化されるが，一方 $\{110\}$ すべりに要する変形応力はほとんど変化なく，しかも低温まで変形可能となる．このような変形モードの違いに基づく変形応力に対する Cr 添加効果の違いは，(110)面上での積層欠陥を介しての $1/2[111]$ 転位の活性化の効

図7 1423 K で圧縮変形した $(\text{Mo}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})\text{Si}_2$ 単結晶の変形組織⁽⁴⁾.

図8 $(\text{Mo}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})\text{Si}_2$ 単結晶のCRSSの温度依存性⁽⁴⁾.

果にほかならない⁽⁴⁾. このような相安定性の立場に立てば, C11_b 型構造を形成する MoSi_2 , WSi_2 , ReSi_2 と C40 型構造を取る VSi_2 , CrSi_2 , TaSi_2 , NbSi_2 の相互の組合せによる擬2元あるいは多元系化合物の形成とその適正組成の探索が, この種のシリサイドの加工性改善の一方策である.

単相2元系化合物の多くは, 高温で高い降伏強度を示す場合であっても, クリープ強度という面からすれば必ずしも良好でない場合が多い. そのため Ni_3Al 系耐熱材料では γ/γ' 混合組織制御によるクリープ強度増加が図られている. しかし, MoSi_2 は 1473 K 以上の高温, 高応力下においても, そのクリープ速度は他の化合物には類を見ないほど小さく, 1473~1673 K の温度領域の定常クリープ速度から求めた活性化エネルギーは 520 kJ/mol と大きいため, 高いクリープ強度が期待される. このようなクリープはその応力指数 $n=3$ が示すように転位のすべり変形に支配されている. 1673 K 以上の高温, 低応力下では n の値は 1 に近くなり, 体拡散がクリープの律速過程となるが, その拡散の活性化エネルギーが大きいことを考えれば, このような超高温でも依然として高いクリープ強度を示す⁽⁵⁾.

(2) CrSi_2 (C40 型) 単結晶の変形

C40 型構造をとる結晶の塑性挙動について CrSi_2 の場合を例にとり説明する. 図9に各種結晶方位の降伏応力の温度依存性を示す. MoSi_2 に比べればかなり低い温度まで変形可能であるが, 変形温度の上昇に伴い, その強度は急速に低下する. 結晶構造から見れば(0001)面および(11 $\bar{2}$ 0)面において変形可能と思われるが, 図9のようないずれの結晶方位の試料においても, すべり線観察の結果によればそのすべりは底面でしか起こらず, 多結晶の変形という面では厳しいものがある⁽⁷⁾. この底面および柱面上で $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 転位は部分転位に分解し, しかも柱面上の APB

図9 CrSi_2 単結晶の降伏応力の温度依存性⁽⁷⁾.

図10 CrSi_2 単結晶のCRSSの温度依存性⁽⁷⁾.

エネルギーは底面上のそれより遥かに低い. しかし転位観察の結果によれば, すべりは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 転位の活動によってのみ起こり, しかも図10のCRSSおよびその温度依存性がほとんど結晶方位依存性を示さないことから, 期待される底面と柱面の APB エネルギーの差に基づくミクロな交差すべりも起こっていない⁽⁷⁾. また CrSi_2 は MoSi_2 同様, 大量に含まれる Si が酸化性雰囲気中で試料表面に SiO_2 保護皮膜を形成し, しかも SiO_2 は高温で粘性に富む自己修復能に優れた耐酸化性保護皮膜として作用する. しかし CrSi_2 の場合, Cr 酸化物の高温での蒸気圧が高いため, 1470 K 近傍の高温では MoSi_2 に比べてその耐酸化性は劣る.

3. A15 型金属間化合物

超高温耐熱性金属間化合物の候補材料の一つとして Nb_3Al が注目されている. この化合物は熔融温度が 2233

K と高く、しかも前述のシリサイドに比べればかなり広い固溶限を持つため、その結合状態が金属的であり、シリサイドに比べてかなりの靱性が期待できるというのが、その理由である。この Nb_3Al は A15 型構造を取り、この構造を持つ化合物として Mo_3Si , W_3Si , V_3Si , Cr_3Si , V_3Sn , V_3Ge , V_3Al , Mo_3Al , Nb_3Al , Nb_3Sn , Nb_3Ge などがあるが、耐熱材料としてはある程度の耐酸化性が期待できる Nb_3Al , W_3Al , Mo_3Al などが注目されている。しかし、その製造が困難であることも関連して、その変形特性に関する報告は殆どない。しかしこれら A15 型化合物の多くは化合物超伝導体として知られ、超伝導材料の線材化の立場から V_3Si , V_3Ga , Nb_3Sn などの化合物について、高温での変形挙動およびその機械的性質が調べられている。結晶構造から見ればそのすべりは $\langle 100 \rangle$ 方向に起こり、そのすべり面は (100) および (110) 面の可能性がある。これらの面上でのすべりの際のすべり面に垂直方向の変位を見れば、 (100) 面は (110) 面に比べて 24% 程大きく、 (110) 面が有利に働くと思われる。しかし実際に変形した V_3Si の転位のエッチピット観察によるすべり面は図 11 に示すようにいずれの変形においてもほとんどの場合 (100) 面上で起こる⁽⁸⁾。この場合共有結合性の強い Si-Si 結合対のすべり変形による切断が (110) でより多くなることに起因すると考えられている。このようにすべり系という意味から考えても低温、特に多結晶の変形は容易ではないが、1273 K 以上の高温になり、転位の上昇運動が起こり易くなる温度になれば、急速に変形能が改善される。

図 12 にこれら化合物の降伏応力の温度依存性を示すが、 Nb_3Sn ⁽⁹⁾, V_3Si ⁽¹⁰⁾, V_3Ga ⁽¹¹⁾ など 1473 K 以上の温度になれば高温降伏現象を示し、強度は低下するが加工性は急速に改善される。この結晶構造を持つ化合物の中で、高温強度という面からのみ考えれば Nb_3Al が優れており、1573 K までほとんど軟化することなく、1673 K の高温においても 300 MPa を越える高い値を示している⁽¹²⁾。しかし、

図 12 A15 型化合物 Nb_3Al ⁽¹²⁾, Nb_3Sn ⁽⁹⁾, V_3Si ⁽¹¹⁾, V_3Ga ⁽¹⁰⁾ の降伏応力の温度依存性。

この化合物は 1273 K 以下の変形温度において、その結晶構造から予想されるごとく急速に脆くなる。この脆さの克服のため、合金元素添加による A15 型構造からより対称性の良い、例えば L1_2 型構造への結晶構造改変が試みられているが、現在のところ成功していない。材料の破壊を抑制するためには、クラックの発生とともにクラック伝播を抑えることが重要である。事実、微細結晶粒を有する Nb_3Sn , V_3Ga , V_3Si において、高静水圧下で変形すれば、室温においても押し出し加工も可能との報告もある⁽¹³⁾。このような観点からすれば、強靱化を図るための靱性に富む材料との複合化もその効果的な手段の一つである。

Nb_3Al は Nb 側に加工性に富む Nb-rich 固溶体を有し、この Nb-rich 固溶体と Nb_3Al 化合物との複合相の変形についての結果を図 13 に示す。Nb-rich 相の体積率の増加は、高温での強度を低下させるが、靱性の改善という面では効果的であり、例えば Nb-rich 固溶体を約 20 体積% 含む場合には、脆性-延性遷移温度は Nb_3Al 単相の場合に比して約 300 K も低温側に遷移する。一方 Nb_2Al 相との複合は脆性-延性遷移温度の上昇をもたらす、また高温強度という面でも効果的とはいえない⁽¹²⁾。

Nb_3Al の変形は、 V_3Si と同様図 14 に示すように、 $\langle 100 \rangle$ ラセン転位によってもたらされ、これ以外の転位は認められない⁽¹²⁾。 $\langle 100 \rangle$ 転位間の反応による転位節も一部認められるが、1573 K の高温においても転位の上昇運動はそれほど大きくない。変形は依然として $\langle 100 \rangle$ 転位のすべり運動により律速され、このような変形組織もこの化合物の高温における高い強度を反映している。一方 Nb-rich 固溶体相は 1273 K 以下の温度において既に軟化が始まり、転位組織から見ても図 15 (a) のように転位の上昇運動が著しく、転位節あるいは転位網を形成する。またこのような高温では図 15 (b) のような動的再結晶を裏付ける転位組織も認め

図 11 1553~1773 K で変形した V_3Si のすべり面⁽⁸⁾。

図13 Nb_3Al 基化合物の降伏応力と延性-脆性遷移温度⁽¹²⁾.

られる．このように Nb-rich 固溶体相は強化に寄与しないが，図15(c)に示すように加工性に富む Nb-rich 相の存在は， $\text{Nb}_3\text{Al}/\text{Nb}$ -rich 固溶体相界面においても転位の極端な堆積，クラックの発生を起こさず， Nb_3Al 相の破壊の抑制という意味では効果的である．このように機械的性質改善のためには， $\text{Nb}_3\text{Al}/\text{Nb}$ -rich 固溶体相の複合微細分散合金化が必要となる．また $\{100\}$ 面すべりのみでは，多結晶の変形に必要なすべり系を満たし得ないため， $\{110\}$ 面すべりの活性化を必要とする意味で，Al-Al 結合対に代わるより金属的な元素による置換を考えるべきである．

さてクリープ強度について見れば，実用 Ni 基耐熱合金 PWA1480 に比べてもはるかに強く，1473 K 以上の温度では定常状態でのクリープの活性化エネルギーは 350 kJ/mol とかなり高い値を示す⁽¹⁴⁾．しかし，このクリープ特性はその熔融温度から期待される程には高くなく， $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ta})$ などの第3元素の添加による耐クリープ特性の改善が図られるべきであろう．また Nb_3Al は， MoSi_2

図14 1573 K で変形した $\text{Nb}_{86.4}\text{Al}_{13.6}$ 中の転位組織⁽¹²⁾.

A および B 転位のパーガース・ベクトルは $[010]$ および $[001]$.

に代表されるシリサイドに比べれば，その耐酸化性はそれ程優れているとはいえない．その主因は Al 元素量の不足にあり，比較的耐酸化性の良好な Al_3Nb あるいはその熱膨張係数が近い MoSi_2 による表面被覆も有効な手段と考えられる．

図15 高温変形した Nb_3Al 基化合物中の転位組織⁽¹²⁾.

(a) 1273 K で変形した $\text{Nb}_{85.2}\text{Al}_{14.8}$ の Nb 固溶体相.

(b) 1573 K で変形した $\text{Nb}_{86.4}\text{Al}_{13.6}$ の Nb 固溶体相.

(c) 1573 K で変形した $\text{Nb}_{86.4}\text{Al}_{13.6}$.

4. お わ り に

文 献

高温まで安定かつ高強度の化合物は、ある意味で原子間の結合がそれだけ強固であるから、低温での変形、靱性という意味では極めて厳しい条件下にあるのは当然であろう。勿論 MoSi_2 に対する Cr 添加に見るごとく、その変形様式を詳細に調べ、相安定性を考慮しての変形能改善もその有効な手段の一つではある。しかし、この種の化合物に 1273 K 以下で使用される従前の耐熱材料と同様の大きい延性を期待するのは無理な要求である。むしろ靱性で評価し、その合金設計を図るべきであろう。

シリサイドについていえば、ファインセラミックスに用いられたと同様、比体積変化による応力緩和に寄与する類似結晶相を安定化するための合金、複合化が有効であろう。また Nb_3Al の例に見るごとく強度、靱性といった役割分担を異にする複合相による特性改善の可能性も追求すべきである。しかしこのような機械的性質改善はもとより、これら化合物は従前の耐熱材料とは著しくその性質を異にするため、その使用法にたいするイノベーションが強く望まれる。

本稿の結果の多くは、文部省科学研究補助金試験研究(B)、マツダ財団および池谷科学技術振興財団の研究助成金によるものであり、新たためて感謝致します。

- (1) Y. Umakoshi, T. Hirano, T. Sakagami and T. Yamane: *Scr. Metall.*, **23** (1989), 87.
- (2) Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Yamane and T. Hirano: *Philos. Mag. Lett.*, **59A** (1989), 159.
- (3) Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Hirano and T. Yamane: *Acta Metall.*, **38** (1990), 909.
- (4) Y. Umakoshi, T. Hirano, T. Sakagami and T. Yamane: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, Ed. by S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, TMS, (1990), p. 111.
- (5) 馬越佑吉, 仙波潤之, 山根寿巳: 日本金属学会秋期講演概要, (1990), p. 279.
- (6) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi: *Scr. Metall.*, **9** (1975), 737.
- (7) Y. Umakoshi, T. Sakagami and T. Yamane: submitted to *Scr. Metall.*
- (8) U. Krämer: *Philos. Mag.*, **47** (1983), 721.
- (9) L. R. Eisenstatt and R. N. Wright: *Metall. Trans.*, **11A** (1980), 1131.
- (10) G. B. Soscia and R. N. Wright: *Metall. Trans.*, **17A** (1986), 519.
- (11) S. Mahajan, J. H. Wernick, G. Y. Chin, S. Nakahara and T. H. Geballe: *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978), 972.
- (12) 馬越佑吉, 仙波潤之, 山根寿巳: 日本金属学会秋期講演概要, (1989), p. 259.
- (13) R. N. Wright: *Metall. Trans.*, **8A** (1977), 2025.
- (14) D. L. Anton, D. M. Shah, D. N. Duhl and A. F. Giamei: *J. Met.*, **41** (1989) No. 9, 12.

<新 刊 案 内>

Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys

A. Prince/G. V. Raynor, D. S. Evans 著

本書は、The Alloy Phase Diagram International Commission (APDIC)の企画による2元合金系および3元合金系状態図のモノグラフシリーズの1つとして英国金属学会から出版されたものである。APDICはASM, NBSをはじめ金属関係の主要学協会から成る機関で、これまでに、Binary Alloy Phase Diagrams (T. B. Massalski, 1986), Binary Beryllium Alloys (H. Okamoto, L. Tanner, 1987), Binary Gold Alloys (H. Okamoto, T. B. Massalski, 1988), Ternary Silver Alloys (G. Petzow, G. Effenberg, 1988), Binary Vanadium Alloys (J. E. Smith, 1989), Ternary Copper-Oxygen-Metal Systems (Y. A. Chang, K. Hsieh)などを企画刊行している。

本書は400種以上の金3元合金に関して状態図および結晶構造などを411の図および122の表を用いて記述しており、文献も1987年に至るかなり新しいものまで引用している。とくに、Au-Ag, Au-Cu, Au-Pb, Au-白金族などをベースとした3元合金の記述が豊富であり、電子材料、材料加工、金の抽出製造などの分野で有用と思われる。本書の姉妹版とも言えるTernary Silver Alloys (G. Petzow ら), Binary Gold Alloys (H. Okamoto ら)などと併記することをお勧めしたい。(K. I.)

[A4判 500頁 1990年 50,000円 Institute of Metals 代理店; ユサコ]