最も高温で強度のピークを示す 金属間化合物

高 杉 隆 幸*

1. はじめに

金属間化合物が高温構造材料として期待されるゆえんは、多くの場合、軽量であること、耐酸化ならびに耐腐食性に優れていること、高融点で高温まで安定であることなどが挙げられる。それに加えて、強度が温度上昇とともに増大するといったいわゆる強度の逆温度依存性を示す場合が多いことが挙げられる。このような優れた特性は次世代の宇宙航空機のエンジンや機体材料、あるいは従来の耐熱材料や化学装置材料の性能向上としての使命を金属間化合物に負わせつつある。

本稿では、現在まで観察されている強度の逆温度依存性を示す金属間化合物を集約し、耐熱特性の重要な指標としての強度のピーク温度に着目してみたい。強度の逆温度依存性のメカニズムならびにピークを示す理由について簡単に述べる。さらに、高いピーク温度を発現する金属間化合物の合金設計について考えてみながら、最近試みられ始めたピーク温度上昇の幾つかの例について述べてみる。

2. 強度のピークを示す金属間化合物

強度が温度上昇とともに増大しやがてピークを示した後減少する挙動は、1957年 Westbrook によって、 L_{12} 型 Ni_3Al ではじめて見いだされた⁽¹⁾。これは、Ni 基超合金開発・研究の過程で見いだされたといわれている。この強度の異常温度依存性は、その後の多くの偶発的あるいは意図的な研究に

より、多種多様な結晶型や合金系で発現することが見いだされた。表1はこれらを他の性質とともに列挙している。強度の‘異常な’温度依存性を示すのがむしろ‘正常’ではないかと思われるほど、多くの金属間化合物で観察されている。

強度の逆温度依存性が本来発現する筈なのに、従来明瞭に示されなかった金属間化合物があった。それは、結晶粒径が小さい場合に、低温での粒界強化と高温での(粒界すべりなどによる)粒界弱化がこの現象をマスクしていたためである。さらには、空孔などの結晶欠陥濃度が高い場合に、空孔が低温域で強度を増大させ、高温では反対に強度を減少させていたためと考えられる。 $B2$ 型 $FeAl$ 合金で最近見いだされた強度の逆温度依存性は、粗大結晶粒からなり、よく空孔濃度が低減処理された合金で発見された⁽²⁾。したがって、強度の逆温度依存性の正確な理解は格子欠陥濃度などをよく制御した単結晶を用いることが肝要である。表1に示されたデータはほとんどの場合、単結晶かもしくは結晶粒径が粗大な合金について記載している。

図1から図4は、おのおの L_{12} 型、 $B2$ 型、 L_{10} 型、 $C11_b$ 型について見いだされ、実用材料として高いポテンシャルを有している $Ni_3(Nb, Al)$ ⁽³⁾、 $FeAl$ ⁽⁴⁾、 $TiAl$ ⁽⁵⁾、 $MoSi_2$ ⁽⁶⁾ について報告されている強度の逆温度依存性を示している。いずれの場合も、中間温度領域で温度上昇とともに降伏応力が上昇している。しかし、降伏応力はやがてピークを示した後減少している。これら合金を含めた表1の結果より、 $MoSi_2$ ($[2\bar{2}1]$ と $[0151]$ 結晶方位)が最も高いピーク温度(約1400 K)を示している。この温度は、現用 Ni 基超合金の耐熱温度をも上回っている。 $MoSi_2$ は現在高温構造材料として最も

* 東北大学助教授；金属材料研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Intermetallic Compound with the Highest Peak Temperature of Strength; Takayuki Takasugi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *intermetallic compound, ordered alloy, positive temperature dependence of strength, peak temperature of strength, high temperature strength*

1996年7月15日受理

表1 強度の逆温度依存性を示す金属間化合物.

結晶構造	合 金		型	融点/変態温度 <i>T_m</i> / <i>T_c</i> /K	ピーク温度		逆温度依存性の機構 (本文参照)	備 考
					<i>T_p</i> /K	<i>T_p</i> / <i>T_m</i>		
立方晶	L1 ₂	Ni ₃ Al	B	1668	1000	0.60	Cross-slip	単結晶～[001]
		Ni ₃ Ga	B	1483	920	0.62	Cross-slip	単結晶～[001]
		Ni ₃ Si	B	1440/1313	650	0.45	Cross-slip	多結晶
		Ni ₃ Ge	B	1434	870	0.61	Cross-slip	単結晶～[001]
		Co ₃ Ti	B	1483	1200	0.81	Cross-slip	単結晶～[001]
		Pd ₄ Ti	B	1723	700	0.41	Cross-slip	多結晶
		Pt ₃ Ti	B	2223	700	0.31	Cross-slip	多結晶
		Pt ₃ Cr	K	2033/1403	750	0.37	Cross-slip	多結晶
		Pt ₃ Ga	B	1647	750	0.46	Cross-slip	多結晶
		Pt ₃ In	B	1731	750	0.43	Cross-slip	多結晶
		Fe ₃ Ga	B	1500/883	600	0.40	Cross-slip	多結晶
		Pt ₃ Sn	D	1683	550	0.33	Cross-slip	多結晶
		Pd ₃ Pb	B	1493	600	0.40	Cross-slip	多結晶
		Pt ₄ Sb	D	1028	300	0.29	Cross-slip	多結晶
		(Fe, Co) ₃ V	K		1150		Cross-slip, Disor.	単結晶
		Ni ₃ Fe	K	1690/776	800	0.47	Disor.	単結晶
		Al ₃ Ti(X)	B		600～1000			多結晶
		Cu ₃ Au	K	1243/663	650	0.52	Disor.	単結晶
	B2	FeAl	B	1553	850	0.55	APB Dragg, Vacan. hard.	単結晶
		CoTi	B	1598	900	0.56	Disl. Core	単結晶～[111]
		CoZr	D	1380	850	0.62	Disl. Core	多結晶
		CoHf	B	1913	1050	0.55	Disl. Core	多結晶
		FeCo	K	1485/1003	973	0.66	Disor.	多結晶
		CuZn	K	1150/734	500	0.43	APB Dragg.	単結晶
		Fe ₃ Be	B	1703/814	870, 850	0.53	Disor. Cross-slip	多結晶, 単結晶
DO ₃	Fe ₃ Al	K	1703/814	870, 850	0.53	Disor. Cross-slip	多結晶, 単結晶	
	Fe ₃ Be	B	1736					
	L2 ₁	Ag ₂ MgZn	K		500	Disor.	単結晶	
	L1 ₀	TiAl	B	1713	1300	0.76	Cross-slip	単結晶[110]
	C11 _b	MoSi ₂	D	2353	1400	0.59		単結晶[0 15 1][221]
六方晶	DO ₁₉	Ti ₃ Al	K	1930/1453	1100	0.57		単結晶[0001], 1850 MPa
		Ti ₃ Sn	B	1943				
		Mg ₃ Cd	K	723/460	420	0.58	Disor.	
		Mn ₃ Sn	B	1227	1100	0.89		単結晶

B : Berthollide 型化合物 D : Daltonide 型化合物 K : Kurnakov 型化合物

図1 L1₂型 Ni₃(Al, Nb)単結晶の降伏応力(CRSS)におよぼす温度と結晶方位依存性⁽³⁾.

図2 B2型 FeAl単結晶の降伏応力におよぼす温度と結晶方位依存性⁽⁴⁾.

図3 L1₀型TiAl単結晶の降伏応力におよぼす温度と結晶方位依存性⁽⁵⁾.

図4 C11_b型MoSi₂単結晶の降伏応力におよぼす温度と結晶方位依存性⁽⁶⁾.

研究開発が進められている金属間化合物の一つである。次に、TiAl(L1₀型)が1300 Kで、Co₃Ti(L1₂型)が1200 Kで、Ti₃Al(DO₁₉型)が1100 Kでピークを示している。融点に対して規格化した場合(T_p/T_m)では、Mn₃Sn(DO₁₉型)が0.89で、Co₃Tiが0.81で、TiAlが0.76でピークを示し比較的耐熱特性が良好である。また興味深いことは、ほぼ同じ結晶方位からなる三つのL1₂型Ni₃X(=Al, Ga, Ge)合金では、約0.60の同一の規格化温度でピークを示している事実は、ほぼ同じメカニズムにより逆温度依存性とピーク温度が発現していることを示唆している(後述)。また、Ti₃Al単結晶のピーク温度では、1850 MPaもの高い強度が観察されていることは興味深い。

3. なぜ温度の上昇とともに強度が増大するのか—異常温度強化機構—

金属間化合物で強度の逆温度依存性が発現するのは、まず、金属間化合物の格子の性質(例えば規則度など)が温度により、結晶全体にわたり変化したり、あるいは、転位(芯)近傍で変化するためと考えられる。また、規則格子を組み対称性が低い金属間化合物中での転位は、長いバーガスベクトルを持つために、面欠陥を挟む部分転位に分解したり、あるいは、複雑な転位芯構造を持ったりして、転位の運動を不動化してしまうためと考えられている。以下では、これまで提唱されている強度の逆温度依存性の機構について簡単に述べてみる。

(1) 規則度の低下による(Disordering)機構⁽⁷⁾

融点以下の温度域で規則・不規則変態点(T_c)をもつ金属間化合物(すなわち規則合金)で働いている機構である。十分に低い温度では、転位は逆異相境界(APB)を挟んで対をなして運動するため低い変形応力で運動するが、変態温度に近づくにつれ、格子の規則度が低下するため、転位は長いAPBを引きずるため抵抗を受け、ある特有な規則度の状態で最も高い変形応力をもたらす。より高温では転位は単独で運動し変形応力が低下する。変態温度近傍ではまた、APD(逆異相ドメイン)が形成されるために、これが高い変形応力をもたらすとする考えもある。この機構は、表1に示されるように、規則化エネルギーが小さいKurnakov型からなる規則合金で多く働いていると考えられている。

(2) APBドラッグ(APB Dragging)機構⁽⁸⁾⁽⁹⁾

転位がAPBなどの面欠陥を挟んだ部分転位に分解し運動するときに、抵抗を受けて変形応力が増大する機構である。この機構はさらに、APBがすべり面に拡張している場合(すべり面に拡張したAPBのドラッグ機構)とすべり面と異なる面に上昇して拡張する場合(上昇運動したAPBのドラッグ機構)に分けられ、いずれも変形応力の増大をもたらす。前者のドラッグ機構では、APBの構造とエネルギーが、静止状態と運動状態にあるときとは異なるために抵抗を受けるとする考えである。一方、後者のドラッグ機構では、転位の非保存の運動を余儀なくされるために温度上昇とともに変形応力が増大する。一般に、APBなどの面欠陥のエネルギーがすべり面とは異なる結晶面で小さいときに、刃状成分からなる転位が上昇運動して変形応力の増大がもたらされる。この機構では、最大の変形応力とピーク温度の出現には最適な温度ならびに変形速度が存在することになる。

(3) クロス・スリップ(Cross-slip)機構⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾

規則格子中で分解した部分転位が他のすべり面に微視的なクロス・スリップ(交差すべり)を起こして、転位が不動化さ

れ変形応力が増大する機構である。

クロス・スリップの駆動力としては、APBなどの面欠陥のエネルギーがすべり面より他の結晶面で小さいこと、さらには、分解した部分転位間で金属間化合物が持つ大きな弾性異方性により、すべり面より逸脱させようとするトルク力が働くためと提唱されている。Ni₃Alなどの多くのL1₂型金属間化合物での強度の逆温度依存性がこの機構により説明されている。

(4) 複雑な転位芯構造による(Dislocation Core)機構⁽¹³⁾

規則化エネルギーがあまりにも高く、部分転位に分解し得ない時は、代わって複雑な転位芯構造をとる場合が多い。この場合も数々の強度の異常性が発現することになる。例えば、二つの転位芯構造を取り得て、すべりやすい転位芯(planar)構造はエネルギー状態が高く、低いエネルギー状態の転位芯(non-planar)構造はsessile型か高いパイエルス・ポテンシャルを持つときに、強度の逆温度依存性が発現する可能性が高い。この機構は、最近発見されたNa-VIII型金属間化合物群(CoTi, CoZr, CoHf)での強度の逆温度依存性について考えられている⁽¹³⁾。

(5) 空孔による強化(Vacancy Hardening)機構⁽¹⁴⁾

多くの金属間化合物は金属あるいは合金に比べて、熱的なあるいは非化学量論組成に伴う原子空孔濃度が高いことで知られている。温度上昇とともに原子空孔濃度が急激に増大する金属間化合物では、変形温度もしくは使用温度でこれら原子空孔の導入は避けられない。したがって、十分に原子空孔を除去した金属間化合物では、低温では変形応力が低いが、高温では原子空孔の増大により変形応力が増大することになる。この場合、原子空孔それ自体(あるいは複合欠陥)が強度上昇に直接寄与する可能性と同時に、空孔濃度増大に対応して、先に記述した転位の上昇運動をより促進させることにより転位が不動化されて、変形応力が増大する可能性が指摘される。B2型FeAl合金での強度の逆温度依存性がこの機構により生じているとの指摘がある⁽¹⁴⁾。

4. なぜ強度のピークが生じるのか

規則-不規則変態に伴う強度上昇の場合は、高温相(不規則相)でのすべり変形が通常の温度依存性を示すために強度が減少してくる。強度の上昇がその他の機構による場合には、さらに二つに分けられる。まず、変形応力の増大に伴い、より変形応力の低い他のすべりモード(すべり系)に取って代わられるためである。L1₂型Ni₃Alの場合には、{111}面すべりから{001}面すべりに遷移することにより、B2型FeAlの場合には、 $\langle 111 \rangle$ すべりから $\langle 001 \rangle$ すべりに遷移することにより変形応力が低下してくる。次に、すべり系の遷移はないが、温度上昇とともに変形応力がやがて低下し始めてしまう

場合もある。例えば、L1₂型Ni₃X(X=Al, Ga, Ge)やCo₃Tiの[001]応力軸を有する結晶では、{001}面すべりに対する分解せん断応力成分がほとんど無いためあって、{111}面すべりのまま変形応力が低下し始めてしまう。これは、拡散が活発な高温域に突入するため、低温で不動化している転位とAPBが容易に引きずられる(ドラッグされる)ことが可能になるためである。同様に、すべり系の遷移がなく変形応力が減少してくる例が、{110} $\langle 111 \rangle$ すべり系を示すMoSi₂合金でも観察されている⁽⁶⁾。

このように、融点に近い高温域になると拡散が支配する変形モードが優位になり、変形応力が低下してしまうことは避けられない。ピーク温度(とその強度を)高めるためには、低温で支配的な(強化をもたらす)変形モードを可能な限り高温域まで保証すること、あるいは(同時に)高温域で支配的な(弱化をもたらす)変形モードの活動を抑制することである。

5. ピーク温度を上げる試み

(1) 応力軸の選択

Ni基超合金の例でも知られているように、タービンブレードなどの高温耐熱材料では、結晶粒界を含まない合金の使用が優位である。結晶の異方性が強い金属間化合物ではこの方法によりピーク温度と強度レベルの向上が可能である。一般には、強度の上昇をもたらす温度域で活動するすべり系に対しては大きなシュミッド因子を持ち、他方、高温域で活動するすべり系に対しては小さなシュミッド因子を持つ結晶方位を応力軸として選択することにより、高いピーク温度を得ることができる。例えば、L1₂型Ni₃AlやCo₃Tiの[001]に近い結晶方位では、低温で活動する{111} $\langle 011 \rangle$ すべりに対しては大きなシュミッド因子の値を持ち、高温で活動する{001} $\langle 011 \rangle$ すべりに対しては小さなシュミッド因子の値を持つために、図1に示すように、他の方位の結晶に比べて高いピーク温度が観察されている。この方法は、立方晶より六方晶さらには正方晶といったより対称性の低い金属間化合物で有効であろう。極端な場合には、強度の上昇をもたらすすべり系に対してのみ有限の分解せん断応力成分をもたせ、他のすべり系に対してはこの応力成分を持たせないことによって、かなり高い温度まで強度の上昇を発現させることも可能である。

(2) マクロアロイングによる方法

第三元素を添加したりあるいは非化学量論組成の制御により、強度のピーク温度を上昇させることが可能である。この方法はL1₂型Ni₃AlやNi₃SiならびにB2型FeAlに対して観察され(試みられ)ている。図5はNi₃Si多結晶にTiを合金化させることにより著しくピーク温度が上昇していることを示している⁽¹⁵⁾。これは、主として高温域での変形応力の増大により引き起こされている。また、図6はFeAlで観察

されているピーク温度の組成依存性である⁽¹⁶⁾。Al 濃度の減少に伴い、本合金のすべりの遷移($\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$)温度が上昇し、結果として、ピーク温度が上昇することが報告されている。

図5 Ni₃Si に Ti を合金化させたときの降伏応力のピーク温度の変化⁽¹⁵⁾。

図6 B2 型 FeAl(多結晶)におけるピーク温度の組成依存性⁽¹⁶⁾。

図7 ボロン添加の有無による B2 型 FeAl(多結晶)の降伏強度の温度依存性の違い⁽¹⁷⁾。

(3) ミクロアロイングによる方法

微量なボロンの添加によりピーク温度が高温側にシフトする事実が B2 型 FeAl 合金で観察されている(図7)⁽¹⁷⁾。この場合、高温域での変形応力がボロンの添加により著しく増大することにより、ピーク温度が上昇したものと考えられる。ここでは、ボロンが低温域での変形を含めてどのように変形応力に寄与しているか理解することが重要になっている。

6. おわりに

強度の逆温度依存性とそれに伴うピーク温度は変形速度に著しく依存し、変形速度の低下に伴い低温側に移行することが考えられる。すなわち、耐熱特性が失われる傾向となってくる。これまでの研究の多くは(例えば、表1に示されたデータ)短時間測定の結果である。実使用に近い長時間(クリープ条件)でのデータの蓄積が今後必要になろう。

今後も強度の逆温度依存性とより高い温度でピークを示す金属間化合物の探索が必要となろう。同時に、ピーク温度は耐熱特性を知る一つの指標に過ぎないことに留意すべきである。高温構造材料として総合的に優れた特性を有する金属間化合物では、さらなるピーク温度上昇の合金設計や組織制御などが今後には必要になるものと思われる。最後に、紙面の都合上、表1では正確な実験条件(組成、変形速度、方位、熱処理など)と引用文献を付すことができなかったことをお詫びしたい。

文 献

- (1) J. H. Westbrook: Trans. AIME, **209**(1957), 898.
- (2) J. T. Guo, O. Jin, W. M. Yin and T. M. Wang: Scripta Metall. Mater., **29**(1993), 783.
- (3) Y. Umakoshi, D. P. Pope and V. Vitek: Acta Metall., **32**(1984), 449.
- (4) K. Yoshimi, S. Hanada and M. H. Yoo: Acta Metall. Mater., **43**(1995), 4141.
- (5) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: Acta Metall., **33**(1985), 1355.
- (6) K. Ito, H. Inui, Y. Shirai and M. Yamaguchi: Phil. Mag. A, **72**(1995), 1075.
- (7) N. S. Stoloff and R. G. Davies: Acta Metall., **12**(1964), 47.
- (8) N. Brown: Phil. Mag., **4**(1959), 693.
- (9) M. H. Yoo: Scripta Metall., **20**(1986), 915.
- (10) B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf: Trans. AIME, **224**(1962), 382.
- (11) S. Takeuchi and E. Kuramoto: Acta Metall., **21**(1973), 415.
- (12) V. Paidar, D. P. Pope and V. Vitek: Acta Metall., **32**(1984), 435.
- (13) T. Takasugi, S. Hanada, M. Yoshida and D. Shindo: Phil. Mag. A, **71**(1995), 347.
- (14) R. Carleton, E. P. George and R. H. Zee: Intermetallics, **3**(1995), 433.
- (15) T. Takasugi, M. Nagashima and O. Izumi: Acta Metall., **38**(1990), 747.
- (16) D. G. Morris: Phil. Mag. A, **71**(1995), 1281.
- (17) O. Klein and I. Baker: Scripta Metall. Mater., **30**(1994), 1413.