金属間化合物の現状と将来展望

高 杉 隆 幸*

1. 構造材料としての金属間化合物

金属間化合物とは狭義に定義すれば文字どおり2種以上の金属元素同士からなる化合物であるが、今日では、少なくとも1つの構成元素が金属元素からなる化合物と広義に解釈されている。したがって、その種類は2成分系に限っても膨大であり⁽¹⁾、かつ、金属元素自体も真金属元素から半金属元素というように多様であるために、存在する化合物も極めて金属性に富むものからほとんどセラミックスに近いものまで存在する。金属間化合物の本質と特徴を一絡めにして述べることは難しい。結合論の観点からいえば、金属結合と共有結合(あるいはイオン結合)の両方の性質を有しており、化合物により金属結合性の強いものから共有結合性の強いものまで種々存在している。違った言い方をすれば、異方性(方向性)のある結合様式を大なり小なり有するものが金属間化合物である。また、結晶構造も単純なものから複雑なものまで色々である。これら結晶の複雑さと結合の異方性がユニークな機能性や種々の性質をもたらしている。このように、金属間化合物が機能性材料のみならず構造材料としての発明/発見の宝庫といえる由縁は、その数の膨大さと性質の多様さが潜在的に新規の性質と機能を発現させ得る可能性を秘めているからである。

金属間化合物を21世紀を支える(高温)構造材料といわしめているものは何であろうか。それはまず、(1)高融点である、(2)軽量である、(3)相安定性が高い、といった物理的性質に求められる。次に、(4)耐酸化性に優れている、(5)耐腐食性に優れている、といった化学的性質に求められる。最後に、(6)高温強度が高い、(7)耐摩耗性、(8)組織安定性に優れている、といった機械的ならびに組織学的性質に求められる。ここでは、温度上昇とともに強度が増大するいわゆる強度の逆温度依存性が多く、金属間化合物の機械的性質をさらに魅力的なものにしている。また、形状記憶合金のように力学特性

と機能特性を併せ持つものも存在していることも指摘される。反面、これらの性質は金属間化合物をより扱いづらいものになっている。例えば、難加工性や低延性である。これまでの金属間化合物の研究開発はこれらの正の側面と負の側面を如何に調和させるか、あるいは、ある限定した条件下で、負の側面を抑えつつ正の側面のみを引き出すかの道であった。すなわち、そこに合金設計や組織制御やプロセスの検討といった材料科学の展開があり、実用化への新しい技術の適用があった。

2. 研究開発の経緯

構造用金属間化合物の研究は、実は1960年代からかなり精力的に行われてきた。この当時から既に、強度の逆温度依存性の発見とその研究が行われており、それに関連した塑性変形あるいは転位や構造欠陥などの地道な研究が約20年間続いた。この時代に既に我が国の少なくない研究者が優れた研究成果を発表していたことを指摘しなければならない。この時代はその後の金属間化合物研究発展への静かなる醸造期となっていた。

高強度、軽量性、優れた耐酸化/腐食性などの構造材料特に高温構造材料として魅力的な性質をもつ金属間化合物の実用化を阻んでいたのはその脆さであった。ところが、1979年我が国で、ボロンを Ni_3Al に微量添加することにより結晶粒界破壊が抑止され、脆性克服のブレイクスルーがなされた⁽²⁾。この成果は我が国というよりもむしろ米国の研究者による実用構造材料としての精力的な研究開発へと引き継がれた⁽³⁾。のみならず、研究開発の気運が他の多くの金属間化合物へと向けられ始め、我が国、米国、欧州諸国さらには幾つかのアジアの国で動き始めた。

1979年以降の約10年間は、我が国では、学・官における個々の研究者により金属間化合物の活動を高め、基礎から応

* 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)

Current Status and Prospect in Intermetallic Compounds; Takayuki Takasugi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: intermetallic compound, nickel aluminide, iron aluminide, titanium aluminide, silicide, niobium aluminide, exotic compound, current status, prospect

1997年5月1日受理

用に至る領域で幾つかの目を見張る成果が報告されるようになった。これらの成果がやがて民の研究をも巻き起こし、通産省工業技術院による「超耐環境性先進材料の研究開発(1989~1997年)」と文部省科学研究費重点領域研究「新高温構造材料としての金属間化合物(1992~1994年)」の二つの国家プロジェクトの立ち上げとなった。前者のプロジェクトではTiAlとNi₃Alの二つの金属間化合物に限定して、目標使用温度と強度をあらかじめ設定しての研究開発が進行した。これにより、特にTiAlでは多様な成形加工法と一定の常温延性と高温強度を有する合金が開発されるといった世界に誇れる成果が導き出された。これと平行して、航空機や自動車エンジン用のTiAl合金部品が示されて、国内外の多くの研究者に刺激を与えた。一方、後者のプロジェクトでは、種々の金属間化合物の相安定性、結晶構造、組織、変形と破壊、耐環境性といった基礎研究が行われ、特に、試料全体が単一ラメラ結晶方位からなるTiAl結晶を用いての変形と破壊の基礎研究、多くの金属間化合物で顕在化してきた環境脆化の理解とその抑制法の導出といった基盤的理解が進展した⁽⁴⁾。一方、米国、欧州諸国、中国、韓国でも我が国の国家プロジェクトに近い形で研究開発ならびに大きな研究資金のもとに研究が進展してきた。米国では、汎用性があり低コストなNi₃AlやFe₃Al金属間化合物からexotic化合物までも包含しながら研究が行われ、汎用高温熱処理用部材ならびにダイキャスト用ダイなどとして一定の実用化の例を導き出した。また、NiAl単結晶を航空機エンジン用のタービンブレードとして使用する試みがなされ、耐用試験に至るまでの成果が得られた。

これら多くの研究開発の経緯と興隆は、日本金属学会の年次大会で最も発表件数が多いセッションとして現在も尚続いていることから理解される。同様な状況は、米国のASMならびにTMS会議でのシンポジウムならびに一般講演での金属間化合物の膨大な発表からも伺い知れる。一方では、数多くの金属間化合物に関する国際会議やワークショップが開催されてきた。例えば、MRSによる「High Temperature Ordered Intermetallics Alloys」は1984年に第1回の会議が開催されてから既に7回に渡り、ASMによる「High Temperature Intermetallics」は1989年に第1回の会議が開催されてから既に4回に渡り、TMSによる「Structural Intermetallics」は1993年に第1回の会議が開催されてから既に2回に渡り、さらにはまた、TiAlやFeアルミナイドなどに限定した国際会議が複数回行われようとしている。我が国でも、1991年に日本金属学会主催の「Intermetallic Compounds—Structure and Mechanical Properties—(JIMIS-6)」などが開催された⁽⁵⁾。このような状況下で産みだされた研究成果は金属間化合物のみの成果を掲載する国際雑誌「Intermetallics」の発刊を導きだし、掲載論文に関する引用度の高い雑誌として高く評価され始めている。

3. 研究開発の現状と成果

金属間化合物の研究の広がりや深まりは、個々の金属間化

合物や結晶型で数多くのことを明らかにしてきた。一方では、依然として未知のベールに隠されているものも多く残されている。以下では、これまで研究開発の斧が振り降ろされてきた主要な金属間化合物について、概ねこれまでの約15年の間に集約されてきた知識とその問題点について、ポイントを絞りながら述べてみる。

(1) Ni アルミナイド

Ni₃AlとNiAlの二つのNiアルミナイドはFeアルミナイドと並んで最も早くから研究と実用化の試みがなされてきた金属間化合物である。

ボロン添加によるNi₃Alの延性化⁽²⁾の機構とこれに関連するL1₂型金属間化合物の延性/靱性の問題に関しては、百家論争ともいうべき議論が極最近まで続いてきた⁽⁶⁾。ボロン添加の効果は、はじめ、この元素の粒界偏析により、(1)粒界結合強度が直接高められるため、さらには(2)不規則固溶相が結晶粒界に存在するため、などの考えが提案され、これに対応する結晶粒界構造や組成に関する各種観察や計算や機構の提案がなされた。しかしながら現在では、十分に注意深く作られたボロンを含まないNi₃Alが真空中では高い伸び値を示す事実などから、ボロンの主要な効果は、大気中から浸透した水素による環境脆化を抑制するためとの考え⁽⁷⁾がかなり明確になってきた。ここで、この発見と新しい解釈の前奏曲として、この合金と同じ結晶型を有するCo₃TiやNi₃Siでの環境脆化の観察とそれらの合金効果に関する一連の研究⁽⁸⁾があったことが指摘される。一方、この化合物での第三元素の合金挙動とその機械的性質に関する体系的な研究が我が国でなされ、そのデータベースは本化合物のみならず多くの金属間化合物の研究開発にあたっての貴重な情報源としての価値を持ちつつある。さらに、Ni₃Alとこれに関連するL1₂型金属間化合物の強度の逆温度依存性に関する解釈と微視機構が特に欧州諸国の研究者により現在でも尚地道に続いている事実は賞賛に値する努力である。問題点は、捕えている転位の電子顕微鏡組織と構造がこの現象の発現と真に対応したものであるかにある。

NiAlはAl量がNi₃Alより多いため軽量性ならびに耐酸化性に優れ、しかも高い融点を有しているためにNi基超合金を凌駕する高温耐熱材料として古くから考えられてきた。特にこの化合物の持つ高い熱伝導性はタービンブレードとしての使用時の局所的な部分溶融を低減させ得るために、高い使用温度の設定が可能であると考えられている。この化合物に関しては、まず、GEグループに代表される単結晶NiAlの製造と特性評価さらには実際の耐用試験があった⁽⁹⁾。この化合物が抱える高温での低いクリープ強度の改善には、Ni₂AlX相(Heusler)の析出により、また、低温での延性の改善には数%の遷移元素などの添加により試みられた。しかし、これらの脆性-延性遷移温度は900 Kを下まわることができず、少なからず問題が残されている。一方、最近、低温での延性がSiやOなどの微量不純物の低減、これに関連した冷却速度の制御、注意深い表面処理さらには(単結晶の場合には)結晶方位の選択により10%以上もの常温伸び値が達

成された。また、中間温度領域で、200%もの超塑性とも呼ばれる伸びが発現するといった興味深い観察も報告されている。しかしながら、常温での延性と高温でのクリープ強度の好ましい両立は未だ達成されていない。最近になって、より延性な bcc 相あるいは $L1_2$ 相との 2 相組織化による特性改善の試みが進展し、組織制御と合金設計の自由度が広がろうとしている。

(2) Fe アルミナイド

まず指摘されるべき点は、環境からの水素による脆化の特徴と機構が Fe-Al 系金属間化合物系において明快に示されたことである。脆化は、この化合物を構成する Al 元素と空气中に存在する水蒸気を構成する O 原子との高い親和力により、原子状 H への分解 ($2\text{FeAl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}$) が合金表面で容易に起こるために生じることが示され⁽¹⁰⁾、金属間化合物の研究において特筆すべき足跡を残した。次に、Fe アルミナイドにおける空孔の機械的性質に及ぼす著しい影響が明らかにされてきた点が挙げられる。NiAl 中の空孔とは対照的に、FeAl 中の空孔形成の活性化エネルギーは小さいが、移動の活性化エネルギーは大きい。そのために、通常の熱履歴を辿った FeAl では空孔が容易に消滅せず残存するために、本来の FeAl の性質が隠蔽されてきた。例えば、空孔を除去した FeAl では、常温での強度の非化学量論依存性は他の多くの金属間化合物同様、過剰原子の増大に対応して増大する特徴を有すること、また、強度の逆温度依存性が発現することなどが観察されるようになってきた。後者の異常強化は、温度上昇に伴い増大する空孔あるいはその二次欠陥により発現している可能性が指摘されている。Fe アルミナイドにおけるこれらの事実は、広く金属間化合物の性質を見るとき、高い熱平衡空孔濃度と低い移動速度(と消滅速度)に注意しなければならないことを喚起した。さらにはまた、ステンレスの代替材料を指向しての多成分化、分散(カーバイドやボライド)強化や 2 相組織による特性改善、さらには、鍛造材から鍛造材、粉末 HIP 材、反応焼結材などの種々のプロセスの適用により、実用に近い性能を引き出せ得るようになった⁽¹¹⁾。その成果の一つとして、硫黄分を含む環境雰囲気での使用が Fe_3Al 合金で試みられている。

(3) Ti アルミナイド

実用材料としての TiAl は γ 相と α_2 相との 2 相からなりかつそれらがラメラ状の組織を呈するものである。これまでの研究開発で特筆されるべきことは、一方向凝固によりラメラ中の二つの相が単一の結晶方位関係からなる結晶(いわゆる PST 結晶)を用いた一連の研究である⁽¹²⁾。これにより、強度、延性、靱性、破壊におよぼすラメラ組織境界と荷重軸あるいはラメラ間隔の影響が明らかにされた。例えば、ラメラ境界が引っぱり軸に平行になると、十分な延性と靱性を引き出すことができた。これら結晶の異方性を積極的に利用する試みは、一方向凝固によるインゴットの育成、合金添加により晶出する初晶 β 相の優先方位を利用し

た方位制御、高温加工プロセスによる優れた機械特性を持つ TiAl 金属間化合物開発へと展開していった。一方、結晶の異方性は一つのラメラ粒に留めて、成分の検討、熱処理や高温加工などの組織学的手法によりそれらを適度に微細にするといった方法により多くの成果が得られた⁽¹³⁾。微細なラメラ組織粒は常温延性は高めるが、高温における強度や靱性を低下させることが分かった。それゆえ、適度な粒径からなる完全ラメラ組織もしくは少量の γ 粒を含む不完全ラメラ組織の積極的な利用が検討された。一方ではまた、TiAl 金属間化合物での微細粒あるいは動的再結晶による超塑性の観察により、この材料に好ましい高温加工と製造を約束するひとつの性質が示された。また、合金成分と組織との関連、HIP や反応焼結による新しいプロセスの適用、新しい幾つかの耐酸化性向上(塩素添加や低酸素分圧化での予備酸化)の技術も、確実に TiAl 金属間化合物を実用材料へ近いものにしてきた。

Ti_3Al はむしろ TiAl より早期に、特に米国で研究開発が試みられた金属間化合物であった。常温では稠密六方構造を基本とする規則構造からなる Ti_3Al は α_2 相と呼ばれ、温度上昇により不規則稠密六方晶(α)さらには体心立方晶(β)と変態する。変形様式の基礎的研究、例えば、強度の逆温度依存性や変形双晶の理解は Ti-Al 2 成分系で進んだが、実用的な視点での研究開発は Nb を多量に含む α_2/β 2 相組織で行われ、適切な熱処理を施すことにより適度な常温延性と高温加工性を有する合金の開発が示されてきた。しかし、多量な Nb 添加による β 相の利用は必ずしも満足ゆく高温強度をもたらさず、また、比重の増大などを引き起こすために TiAl の存在の前に影の薄い化合物になったかのように見える。一方、多量な Al 成分からなる正方晶 TiAl_3 はその軽量性と優れた耐酸化性を活かすべく多くの遷移金属元素添加による $L1_2$ 結晶型への転換さらには幾つかの魅力的なプロセスの適用による変形能改善が試みられてきた。しかし、 $L1_2$ 型 Ni_3Al とは異なり、これら合金の固有な結合特性に起因すると思われる異常に低いへき開強度により、十分な延性を引き出すことができていない。

(4) 高融点金属間化合物

MoSi_2 に代表される高融点金属元素からなるシリサイドは、比重は必ずしも小さくないが、その極めて高い融点や 1573 K 以上でも大気中で安定な表面酸化膜を維持する特性により、地上設置のエンジン部材やエネルギー変換部材として高いポテンシャルを有している。これら高融点金属間化合物シリサイドにおいても、我が国の研究者による塑性変形に関する一連の基礎研究(活動すべり系と転位組織/構造との関連、強度の逆温度依存性の発見、その発現温度域の上昇化、低温域での異常な変形能発現の観察)により多くの知識の積み上げが行われてきた⁽¹⁴⁾。 Nb_3Al では、結晶塑性の基礎的理解(すべり系の決定や転位構造の化学量論組成依存性)ならびに高温変形における動的再結晶の重要性が明らかにされた⁽¹⁵⁾。さらにまた最近では、低温域での靱性化の努力が合金化や 2 相組織化やプロセスの検討により払われている。

残された課題の一つとして、少ない Al 量による依然として低い耐酸化特性にある。これら高融点金属間化合物では最近、靱性化を指向した高融点金属(相)との複合化、反対に、より耐熱ならびに高強度化を指向したカーバイドやセラミックスとの複合化の試みが、新しいプロセスの適用と平行しながら行われてきたが、依然として、多くの難問を抱えている。高温材料としてのブレイクスルーがあるとしたらこれら高融点金属間化合物から産まれる可能性が高い。息の永い研究の展開が求められている。

(5) その他の金属間化合物

金属間化合物の研究者の増大と豊富な研究資金の提供は、特に大学の研究者に、より複雑な結晶型あるいは Al や Si や Ti を含まないいわゆる Exotic 化合物についても興味の目を向けさせた。その一つとして、金属間化合物の中で最大の数を有しているラーベス合金を挙げることができる。超伝導特性を示す(Hf, Zr)V₂が常温で圧延加工が可能であることが示され、直ちにそれが双晶変形によると主張された。この延性化は異なった結晶面で連動して起こる部分転位の synchro shear の活動といった概念で説明された⁽¹⁶⁾。同時に、この発見は複雑な結晶構造でのすべり変形と双晶変形についての理解を進展させ、構造用材料としてのより挑戦的な研究が他の未開拓な多くの金属間化合物で可能である雰囲気を作り出した。最近では、Cr₂Nbの開発研究が合金化、相安定性の検討、組織の改善、幾つかのプロセスの適用によりなされ始めている。また、B2型CoTiなどのIVa-VIII金属間化合物が強度の逆温度依存性を発現する事実が観察され、その転位機構や相安定性との関連について興味ある研究が報告された。あるいはまた、高温で形状記憶特性を示すB2型NiAl基金属間化合物の研究開発などがなされ、機能性を併せもつ力学関連金属間化合物の開発も試みられてきた。

4. 研究開発の問題と将来

研究開発の動向と問題点として幾つかの点が指摘される。まず、(1)結晶塑性と破壊機構の基礎研究は依然として重要である。(2)多成分合金の結晶構造の計算予測、相安定性の予測、拡散や弾性定数などの物性値の集積、水素の格子特性などの解明が必要である。(3)より高い靱性を獲得するために、単相金属間化合物から2相組織あるいは複合化したものへの研究展開がより進むものと思われる。一方では、超高温タービンプレード材料としては、組織安定性に優れた単結晶金属間化合物の開発を真剣に考えるべきである。(4)金属間化合物に応じて、多様な加工プロセスの適用が計られるべきである。新しいプロセスの適用は性能改善をももたらす。(5)延性評価から靱性評価への設計指針の移行とその評価方法を確立すべきである。(6)研究開発がTiAlを中心にしてなされてきた我が国と、NiアルミナイドやFeアルミナイドで一定の実用化さらにはexotic化合物までの広範な金属間化合物を扱って来た米国との対比が指摘される。将来の本格的な金属間化合物の実用化の時代に突入したときに、両国のこの研究

領域の展開の差異が如何に現れるか興味あるところである。(7)研究の重点が飛翔体での使用で好ましいアルミナイドから地上での使用を指向したシリサイドへ移る可能性が高い。汎用性の高いNi-, Fe-, Ti-基シリサイドから特段の性能を示すであろうMo-, Nb-, W-基シリサイドへの幅広い研究の展開が期待される。しかし、より困難な脆性克服と製造方法確立の努力が要求されよう。

5. お わ り に

金属間化合物に限らず一般の構造材料でも、研究開発から実用化への道のりは非常に長い時間を要する。しかも、絶えず競合材料の脅威を受ける。実際、上述した金属間化合物の極少数を除いて大半が未だ実用化されたとはいえない。実用に供されたものでも、その適用例も少なく生産量も少ない。したがって、今後とも国などの長期的な支援による良好な研究環境ならびに社会環境の維持が必要である。また、これに甘えず、各研究者、機関、会社での実用化に向けた努力が必要である。実用材料の実体化こそ最良の研究環境の維持をもたらす、さらにまた次の新しい実用材料を社会に提供することになる。我が国の金属間化合物の研究は米国とならんで世界をリードする立場にある、今後は汎用性が高く安価なものからスペースプレーンのタービンプレードのように極限の特性を有するものまでの幅広い開発が求められよう。またそうした研究開発が構造用金属間化合物を21世紀の基盤材料としての地位をもたらすことになる。

文 献

- (1) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennet and H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, OH, (1986).
- (2) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1190.
- (3) C. T. Liu and C. L. White: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, MRS Symp. Proc. Publications, Vol. **39**, (1985), p. 365.
- (4) Intermetallics, Special Issue, Vol. 4 Supplement No. 1, (1996), *Intermetallic Compounds as New High Temperature Structural Materials*, Ed. by M. Yamaguchi.
- (5) Intermetallic Compounds—Structure and Mechanical Properties—(JIMIS-6), JIM, Sendai, (1991), Ed. by O. Izumi.
- (6) Scripta Met. et Mater., Intergranular Fracture and Boron Effects in Ni₃Al and Other Metallics, organized by C. T. Liu, **25**(1991), p. 1231-1284.
- (7) C. T. Liu: Scripta Met. et Mater., **27**(1992), 25.
- (8) 高杉隆幸: 日本金属学会会報, **30**(1991), 31.
- (9) R. Darolia: J. of Metals, **43**(1991), 605.
- (10) C. T. Liu, H. E. Lee and C. G. McKamey: Scripta Metall., **23**(1989), 875.
- (11) International Symposium on Nickel and Iron Aluminide, Processing, Properties, and Applications, Ed. by C. Deevi, V. K. Sikka, P. J. Maziasz and R. W. Cahn, ASM, (1997).
- (12) M. Yamaguchi, H. Inui, K. Kishida, M. Matsumuro and Y. Shirai: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI*, MRS Symp. Proc. Publications, Vol. **364**, (1995), p. 3.
- (13) Y.-W. Kim: J. of Metals, **46**, July, (1994), 30.
- (14) 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.
- (15) 花田修治: まてりあ, **35**(1996), 1077.
- (16) F. Chu and D. Pope: *Mater. Sci. and Eng.*, **A170**(1993), 39.