研究ノート

B2, DO$_3$ および L2$_1$ 型金属間化合物の塑性

山　口　正　治*

1. はじめに

一口に金属間化合物といっても，構造や特性は千差万別である．その中で塑性上の特質が実用的な立場から注目される化合物は，立方晶の比較的単純な構造を持ったものに限られている．複雑な構造の化合物の場合には，辷り変形に関する von Mises の条件を満さないことが多く，多結晶体に ductility を期待し得ないからである．本稿では，この比較的単純な構造という範疇に属する体心立方晶（bcc）を基本とする B_2，DO_3，$L2_1$ 型構造に結晶する一群の金属間化合物をとりあげ，変形の特性とそれの持つ若干の実用的意味について述べてみたい．

2. 変形を担う転位

第1図は bcc 格子の3つの主軸の方向に bcc 格子のユニットセルを2個づつ連ねて出来る構造を示している．ここで α 格子点にA原子，β と γ の格子点にB原子を配すれば，AB組成の B_2 構造，α と β（あるいは γ）格子点にA原子を，γ（あるいは β）格子点にB原子を配すれば A_3B 組成の DO_3 構造，α，β，γ の格子点にそれぞれA, B, C原子を配すれば A_2BC 組成の $L2_1$ 構造が得られる．もし α, β, γ の格子点にある原子が，格子点の区別なしに無秩序に混ざり合えば，全て bcc 構造となることからわかる様に，これら一連の構造は bcc 構造から出発して，異種原子の規則配列の程度が順次進んだ結果得られる構造と言える．結晶が辷りによって変形する時には，その辷りは最も稠密に原子が詰まった面を，最も稠密に原子が並んだ方向に沿って起こり易い．bcc を基礎とする構造であるから，原子の並び方の稠密さから考えて，辷り方向は可能性の高い順に $\langle 111\rangle$，$\langle 100\rangle$，$\langle 110\rangle$ となる．ここでまず，$\langle 111\rangle$ 辷りについて考えてみる．bcc 構造の場合，$\langle 111\rangle$ 方向の最小並進ベクトルは $\frac{1}{2}a_0\langle 111\rangle$ である．B2 の場合，図1で α と（β，γ）格子点に区別があるため，$a_0\langle 111\rangle$，DO_3，$L2_1$ 構造の場合にはさらに長くなり，$2a_0\langle 111\rangle$ となる．従って，B2，DO_3，$L2_1$ 型の構造を持つ格子の $\langle 111\rangle$ 辷りを担う転位のバーガース・ベクトルは，それぞれ $a_0\langle 111\rangle$，$2a_0\langle 111\rangle$ となるはずである．しかしながら基礎となる bcc 構造の場合には，$\frac{1}{2}a_0\langle 111\rangle$ をバーガース・ベクトルとする転位によって辷りが担われているのであるから，B2，DO_3，$L2_1$ 構造の $a_0\langle 111\rangle$ や $2a_0\langle 111\rangle$ の様に長いバーガース・ベクトルを持つ転位も

$$a_0\langle 111\rangle \rightarrow 2\times\frac{1}{2}a_0\langle 111\rangle,$$

$$2a_0\langle 111\rangle \rightarrow 4\times\frac{1}{2}a_0\langle 111\rangle$$

の如く，それぞれ2本と4本の $\frac{1}{2}a_0\langle 111\rangle$ 部分転位に分解していると考えるのが自然である．但し，B2，DO_3，$L2_1$ 型構造の場合には，$\frac{1}{2}a_0\langle 111\rangle$ は $\langle 111\rangle$ 方向の並進ベクトルでは

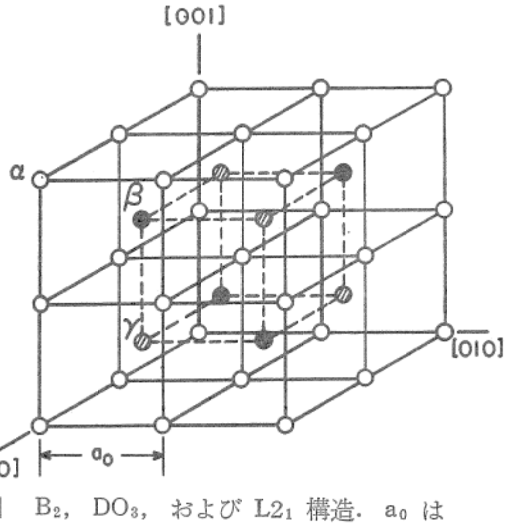


図1　B_2，DO_3，および $L2_1$ 構造．a_0 は基本となる bcc 格子の格子定数

*山口正治（Masaharu YAMAGUCHI），大阪大学工学部金属材料工学科山根研究室助教授，工学博士，金属組織学

ないため，$\frac{1}{2}$ a_0 〈111〉 転位が辷った後には，異種原子の規則配列の乱れ（phase の乱れ）が生ずる．この乱れによって，辷り面上にあるエネルギーを持った界面（antiphase boundary, APB）が形成され，2本あるいは4本の部分転位は，それぞれの弾性的反撥力とこの界面の界面張力とのバランスによって一定の距離を保っていて，普通バラバラになって運動することはない．ところで，このAPBのエネルギーは異種原子の配列の乱れに由来している訳であるから，異種原子同志の結びつきが強固に，言い換えれば規則配列が強固になればなる程大きくなる．もし，APB エネルギーが非常に大きくなれば，a_0〈111〉や $2a_0$〈111〉転位のエネルギーが大きくなるので，エネルギーのより低くなる様な，あるいはこの様な APB をつくらなくてもすむ様なタイプのバーガース・ベクトルを持った転位が辷り変形を担う様になる．この様な理由で，B2 化合物では，規則配列が強固になるにつれて，〈111〉→〈100〉の様に辷り方向の遷移が起こる[1]．B2 構造の場合，a_0〈100〉は〈100〉方向の最小並進ベクトルであるから，a_0〈100〉転位の辷り運動には APB は関与しない．β黄銅の様に規則（B2）←不規則（bcc）変態の温度（Tc）が溶融温度（Tm）以下にある様な比較的ゆるやかな規則配列を組んでいる規則合金では〈111〉辷りが，NiAl の様に Tc＞Tm で強固な規則配列を持った化合物に〈100〉辷りが見い出されている．$L2_1$ 構造の場合，〈100〉辷りではまだ〈111〉辷りの場合の APB より一般にエネルギーは低いが，APB が関与する．〈110〉辷りになってはじめて〈110〉方向の最小原子間距離が，この方向の最小並進ベクトルに等しくなるため，APB と無縁になる．従って辷り方向の遷移は〈111〉→〈100〉→〈110〉の様に起こるはずである．極く最近になって，図2の状態図に示す様な，NiAl（B2型）−NiTi（B2型）擬2元系の中央に存在する $L2_1$ 型化合物 Ni_2TiAl 相に〈110〉辷りが起こることが見い出されて，上述の辷り方向の遷移が確認された．

3. 辷り面

前章で述べたいろいろな辷りを担う転位が実際に辷る面を決定している要因は，辷り方向を決めている要因に比らべて，はるかに複雑である．再び〈111〉辷りの辷り面について考えてみる．よく知られている様に bcc 金属の辷りは，ラセン方位の $\frac{1}{2}$ a_0 〈111〉転位によって支配されていて，ラセン転位特有の交差辷りが起こるため，観察される辷り面は必ずしも結晶学的な面とはならず，しかも複雑に結晶方位に依存する．今，図3の [001]−[011]−[$\bar{1}$11] ステレオ三角形内の丸印Ⓐの位置に引張又は圧縮軸があれば，バーガース・ベクトルは [111]，観察さ

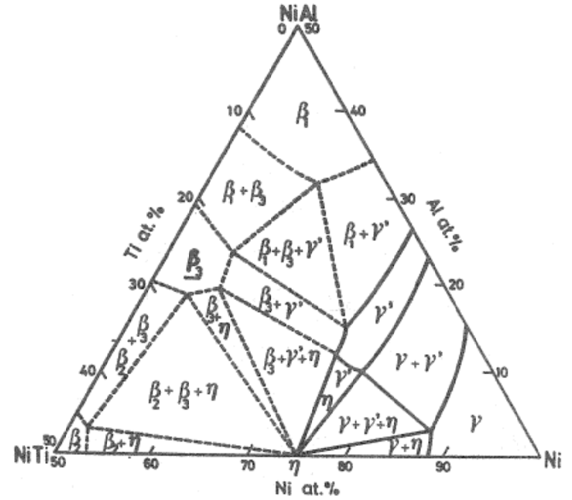


図2 Ni−Ti−Al 三元系状態図（Ni 隅）．$L2_1$ 型化合物 Ni_2TiAl は β_3 として図示されている．

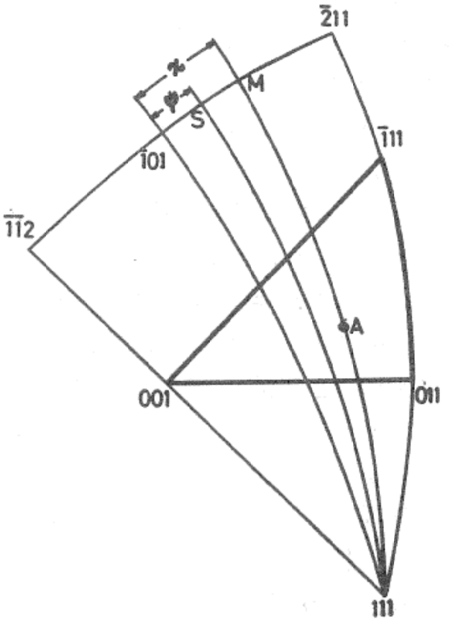
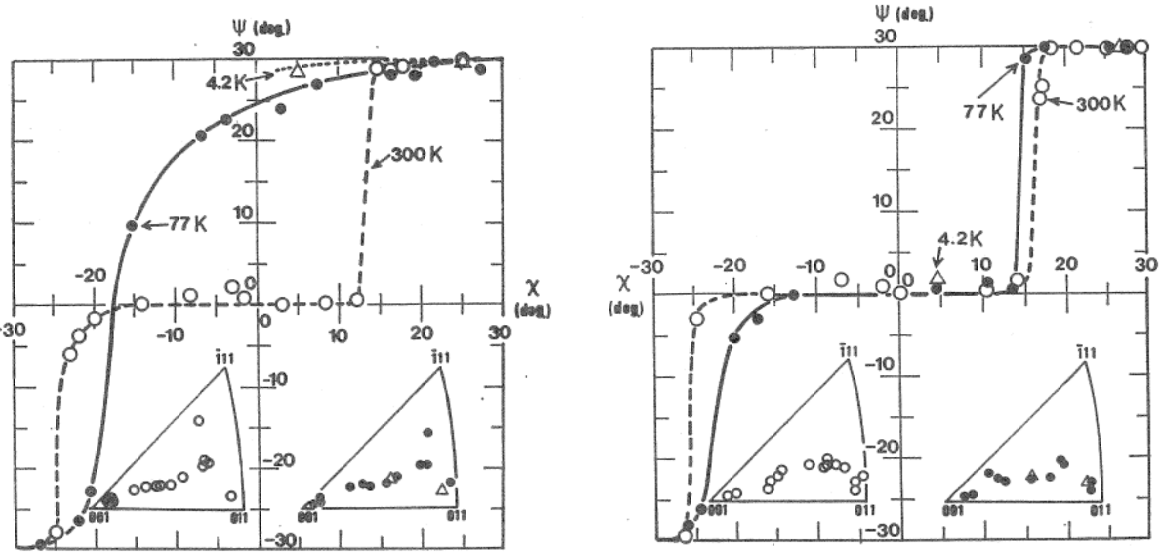


図3 φ と χ の定義



(a) (b)

図4 Ag$_2$ Mg Zn の辷り面の結晶方位依存性. (a) B$_2$ 型構造, (b) L2$_1$ 型構造.

れる辷り面は [111] を晶帯軸とする大円上の $(\bar{1}\bar{1}2)$〜$(\bar{2}11)$ 間のいずれかの面になる. 仮に, $(\bar{1}01)$ 面を基準の面として, 観察された辷り面(S)と $(\bar{1}01)$ との角度を ϕ, 最大セン断応力を受ける面 (M) と $(\bar{1}01)$ との角度を x とすれば, x に対して実験的に求められる ϕ をプロットすれば, 観察される辷り面が変形軸の結晶方位に依存しても, その依存性をうまく整理することが出来る. 図4は Ag$_2$ Mg Zn の〈111〉辷りの辷り面をこの様な方法によって整理したものである[2].

Ag$_2$ Mg Zn の場合, T＜523K で L2$_1$ 型, 523K＜T＜Tm で B2型の構造を持っているので, 523K 以上の温度から急冷すれば B2 型構造 (図1の α 格子点に Ag 原子が入り, β, γ の格子点に Mg, Zn 原子が無秩序に配列している) が得られ, 徐冷すれば L2$_1$ 型構造が得られる. 図4の(a)は B2 構造, (b)は L2$_1$ 型構造に対応する結果である. L2$_1$ 型構造の場合, $\phi=0°$ (辷り面が {110}) となる x の範囲が広いことから, {110} 面が辷り面として優先されていることを示してはいるが, B2, L2$_1$ どちらの場合も bcc 金属の場合と驚く程よく似ていて, {110}, {112} 面はもちろん $-30°<\phi<30°$ の非結晶学的な面をも辷ることがわかる. この様な辷り面の選択に関する特性は, 多くの他の B2, DO$_3$ 型化合物についても広く認められており, bcc および bcc を基本とする構造を持つ金属・合金および金属間化合物の1つの大きな特徴であるといっても過言ではない[3)〜5)]. ところで bcc 金属中の$\frac{1}{2}$ a$_0$〈111〉ラセン転位は, それ単独で自由に動きかつ交差辷りすることが出来るから, ϕ が x に複雑に依存することも不思議ではない. しかしながら, B2, DO$_3$, L2$_1$ 化合物の場合には, 複数の$\frac{1}{2}$ a$_0$ (111) 部分転位が APB によってつながれているから, その APB エネルギーが最も低い面 ($\phi=0$ の {110} 面がそれにあたる) 上に APB が形成される様に部分転位が配列し, かつその面上を辷るであろうと考えるのが自然である. ところが, 実際にはすでに述べた様に, そういうことにはなっていない. この問題は, bcc 金属および bcc と類縁の構造を持つ金属間化合物の塑性を研究する研究者の興味をひき, bcc のみならず B2, DO$_3$ 格子中での$\frac{1}{2}$ a$_0$ 〈111〉ラセン転位の運動の仕方について実験的あるいはコンピューターシミュレーションの手法を駆使して多くの興味ある研究がなされている[4)6)]. これらの研究の結果を総合すれば, B2, DO$_3$, L2$_1$ というこの一連の bcc を基本とする格子中の$\frac{1}{2}$ a$_0$ 〈111〉ラセン転位の動的特性

は，実は基本となっている bcc 格子に特有のもので，その動的特性が規則構造の違いをはるかに越えてこれら一連の化合物の中で生きつづけていることがわかる．このことが，これらの化合物の辷り挙動を bcc 金属的にしている直接の原因である．

4. 辷り系と実用上の問題について

最後に，この様な辷り系の研究と実用上の問題がどの様にかかわり合っているか，2つの例をあげて簡単に述べてみたい．高透磁率合金で磁金ヘッドに用いられるセンダストという材料がある．DO_3 型で $Fe_3Si_{1-x}Al_x$ ($x \fallingdotseq 0.39$) の組成を持っているが，極めて脆く，圧延加工はほとんど不可能であるとされていた．しかし最近になって，変形の温度と速度を適当に制御することによって引張，圧縮加工，さらに圧延加工すら可能となることが見い出されている[7]．DO_3 型 Fe_3(SiAl) の辷り方向は ⟨111⟩ で，その辷り面は Si/Al 比，結晶方位によって微妙に変化する．{110} 面で辷りが起こる時には，低い変形応力で容易に変形するが，一方 {112} 面で辷りが起こると，すぐに加工硬化を起こし変形が困難になると言われている．従って，いかにして容易な {110} 面辷りを起こさせるかが，この材料の加工性を改善するための一つポイントとなる．辷り系を決定するメカニズムを明らかにして，有用な工業用材料の加工性を改善するという基礎と応用の接点がここに1つ存在する．第2章で ⟨110⟩ 辷りを起こす化合物の例として $L2_1$ 型化合物 Ni_2TiAl を挙げたが，この材料は優れた耐酸化性と耐クリープ性の故に，耐熱合金の皮膜材料として大変興味のある化合物である．しかしながら延性—脆性遷移温度 (DBTT) が 700°C 近傍にあり，それ以下の温度で極めて脆いことが問題である．ところで，この化合物の ⟨110⟩ 辷りは {110} 面のみで起こるのではないかという指摘もあったが，最近われわれは {100} 面でも起こることを確認することが出来た．従って少くとも von Mises の条件は満されているので，DBTT を下げ，低温度範囲での多結晶体の ductility を改善するための努力は無駄ではない．強さも図5に示す様に 900°C でほぼ一定値に近くなり，多結晶体の降伏応力は 200 MPa に近いので脆さの欠点がもう少し軽減されれば興味のある材料である．はじめに述べた様に化合物全体の中で，その塑性を利用し得るものは限られている．しかしながらたとえそれが電子材料の様な機能材料として用いられるものであっても，多くの実用的課題を解決するためには，その機械的性質に関するデータが必要な場合が多い．今後，多くの金属間化合物について，それらの機械的性質についての系統的研究がなされることを期待したい．

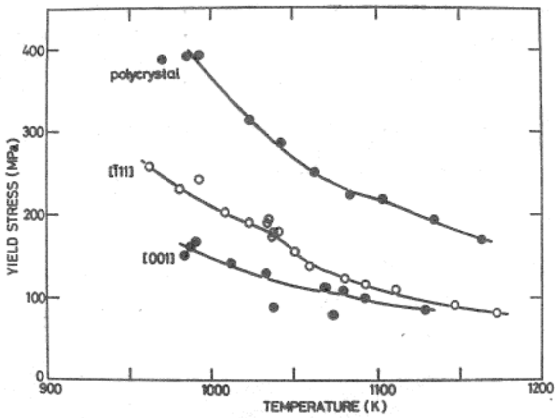


図5 $L2_1$ 型金属間化合物 Ni_2TiAl の降伏応力の温度依存性．図中の[1̄11]，[001]はこの方位を持つ単結晶の降伏応力を観察される上り系に分解した値をプロットしたことを示している．

最後に，本文を書く機会を与えていただいた冶金工学科近江宗一教授，研究をすすめるにあたり多くの助言をいただいた金属材料工学科山根寿己教授，共同研究者である馬越佑吉助手に感謝の意を表する．

参 考 文 献

1) W. R. Rachinger and A. H. Cottrell, Acta Met., **4** (1956) 109.
2) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi, Scripta Met., **15** (1981) 605.
3) 山口正治，馬越佑吉，金属物理セミナー **3** (1978) 318.
4) V. Vitek and M. Yamaguchi, Interatomic Potentials and Crystalline Defects, The Metallurgical Society of AIME, 1981, p. 223.
5) M. Yamaguchi, Mechanical Properties of BCC Metals, The Metallnrgical Society of AIME, 1982.
6) S. Takeuchi, Phil. Mag, A **41** (1980) 541.
7) 花田修治，和泉 修，佐藤 敬，渡辺貞夫．日本金属学会誌 **45** (1981) 第12号．
8) 山口正治，馬越佑吉，山根寿己，日本金属学会分科会シンポジューム“金属間化合物の塑性”昭和57年11月29日，東京，予稿集．