

© 1990 ISIJ

論 文

2 元系 fcc 希薄合金の固溶強化と
固溶限との相関篠田哲守*・崔 乾*²・三島良直*³・鈴木朝夫*⁴Correlation between the Solution Hardening and the Solid
Solubility in Binary fcc Dilute Alloys

Tetsumori SHINODA, Guen CHOI, Yoshinao MISHIMA and Tomoo SUZUKI

Synopsis :

The authors have already shown that the rate of solid solution hardening in binary Ni-X alloys for such solute X as having solid solubility was larger than that as making continuous solid solutions for the same atomic size misfit parameter. Also it has been shown that the degree of solid solution hardening could be correlated with the extent of solid solubility of a solute X. In the present work, further evidence for such correlation is sought after by literature survey on Cu-X and Au-X alloys and by an investigation on the solid solution hardening in Ni-Au and Ni-Pd alloys. It is shown that the former is true for at least in Cu-X alloys and the latter is so in all the binary systems examined. The reason to provide extra hardening for a solute with limited solubility to the solvent is relevant in nature to some properties which increase with increasing size misfit parameter and are well correlated with atomic interaction parameter between a solute and a solvent atoms.

Key words : solids solution hardening; solid solubility; nickel alloys; nickel ternary alloys; interaction parameter.

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾で、Ni-Co-X 合金の X による固溶強化率が Ni-X におけるそれより大きくなることを見出し、それが Co 添加による X の固溶限の減少と関係があることを示した。さらに、Ni-X 2 元系に限っても、X の固溶限が存在するグループ (B) と全率固溶体を形成するグループ (A) で固溶強化率が異なり、前者の方が後者より大きいことを示した。すなわち、同じサイズミスフィットパラメーター (原子寸法差因子) ϵ_a の値で比較した場合、固溶強化率は Ni-Co-X 3 元合金 > Ni-X 2 元合金 (B グループ) > Ni-X 2 元合金 (A グループ) の順になることを述べた。

本研究ではさらに固溶強化と固溶限の相関についてより掘り下げて検討することとした。検討する系は fcc 2 元系に絞ることとした。Ni-X 系についてのデータは著者らのグループが先に報告したものである。Ni-X の

他、Cu-X および Au-X 2 元系については他の研究者のデータを用いた。

以下、問題となる固溶強化率を本論文ではどう求めるかについて簡単に述べる。2 元系 fcc 希薄合金の固溶強化による変形流動応力成分 σ は通常

$$\sigma = A'' \epsilon_a^p c^q \dots \dots \dots (1)$$

のように書ける^{2)~5)}。ここで、 A'' は温度、塑性歪み、合金の剛性率などで決まる定数であり、 ϵ_a は溶質の母相中でのサイズミスフィットパラメーター、 c は溶質濃度、 p, q はそれぞれ 1 以上および 1 以下の、1 に近い正の定数である^{2)~5)}。 p, q および A'' を溶質原子と転位との相互作用に基づいて議論を進めてきたのが従来の固溶強化理論である。従って従来の固溶強化理論との対応を論じようとする場合には固溶強化率を (1) 式の c^q 依存性に基づいて、例えば $d \ln \sigma / d \ln c$ のような形で求める必要がある。しかし、実際問題として Ni 合金などでは c が 0.5 at% 以下と低い場合、以上のような意味

平成 2 年 1 月 22 日受付 (Received Jan. 22, 1990)

* (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

*² 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)*³ 東京工業大学精密工学研究所 Ph. D. 工博 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho Midori-ku Yokohama 227)*⁴ 東京工業大学精密工学研究所 (現: 東京工業大学工学部) 工博 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Now Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

での固溶強化率を求めるには大変な労力を必要とする。そこで本論文では次式で定義される $\Delta\sigma$ をもって固溶強化率とする。すなわち、

$$\Delta\sigma(T) = \frac{\sigma_{0.2}(c, T) - \sigma_{0.2}(0, T)}{c} \dots\dots\dots (2)$$

ここで $\sigma_{0.2}$ は 0.2% 流動応力、 T は温度 (K)、 c は溶質濃度で、ここでは 2 at% とした。従って、 $\sigma_{0.2}(0, T)$ は純金属の 0.2% 流動応力の意味である。

2. 実験方法

データを追加した合金系は、Ni-Au および Ni-Pd である。これらの合金系は Ni と全率固溶体を形成し、原子寸法差因子が Ni-Rh 系のそれより大きいものである。Ni および合金添加元素 X は通常入手できる最高純度のものを用いた。これらの合金元素 Au と Pd を、以前の Ni-X 合金系の結果との比較のために、2 at% おきに最高 8 at% の濃度まで添加した。合金は非消耗型 W 電極を用いたアルゴン雰囲気中でアーク溶解法によって約 35 g 溶製した。すべての場合に試料の重量減は総重量のたかだか 0.05% であったため、化学分析は行わず配合組成で結果を整理した。インゴットは 1473 K で 30 min 加熱した後、熱間圧延により寸法 $8 \times 8 \times 7 \text{ mm}^3$ とした。この試料を石英管に真空封入し、1473 K で 1 h 溶体化処理を施した後水冷した。以上の過程により得られた試料の結晶粒径は $100 \sim 300 \mu\text{m}$ である。この結晶粒径は前報における各種 Ni-X 合金のそれとほぼ同等である。各合金の強さは 77 K での圧縮試験により評価した。圧縮試験片は上記の試料から切断、研削した寸法 $4 \times 4 \times 7 \text{ mm}^3$ の角柱を電解研磨して用いた。圧縮試験はインストロン型試験機を用いて初期歪み速度 $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で液体窒素中で行い、77 K における 0.2% 流動応力 $\sigma_{0.2}$ を求めた。なお本圧縮試験においては潤滑剤は使用しなかった。

3. 実験及び解析結果

3.1 $\Delta\sigma - \epsilon_a$ の関係

Fig. 1 は本実験で求めた 2 元合金 Ni-Pd および Ni-Au における 77 K での 0.2% 流動応力 $\sigma_{0.2}$ の溶質濃度に対する変化を示したものである。これより(2)式に基づき、Ni における Pd および Au の固溶強化率を求めることができる。

Fig. 2 に Ni-X 2 元合金における 77 K での固溶強化率 $\Delta\sigma$ と原子寸法差因子 ϵ_a との関係を示す。ここで、Au, Pd 以外は前報の結果より引用したものであり⁶⁾、Au と Pd の ϵ_a は文献の格子定数値から求めた⁷⁾。Fig. 2 より

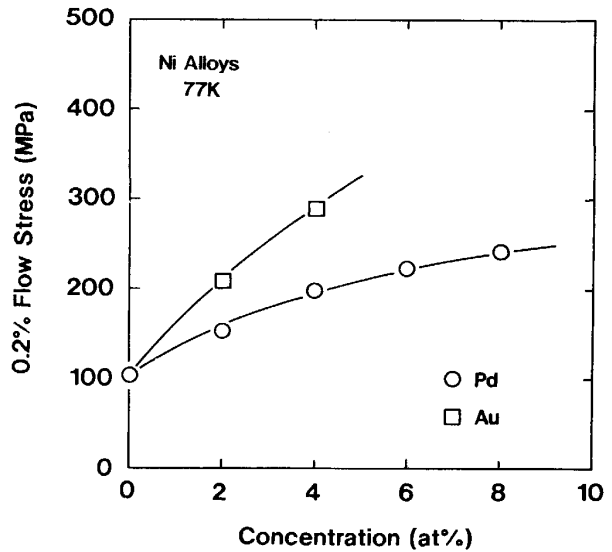


Fig. 1. Solute concentration dependence of 0.2% flow stress at 77K for binary nickel alloys with additions of palladium and gold.

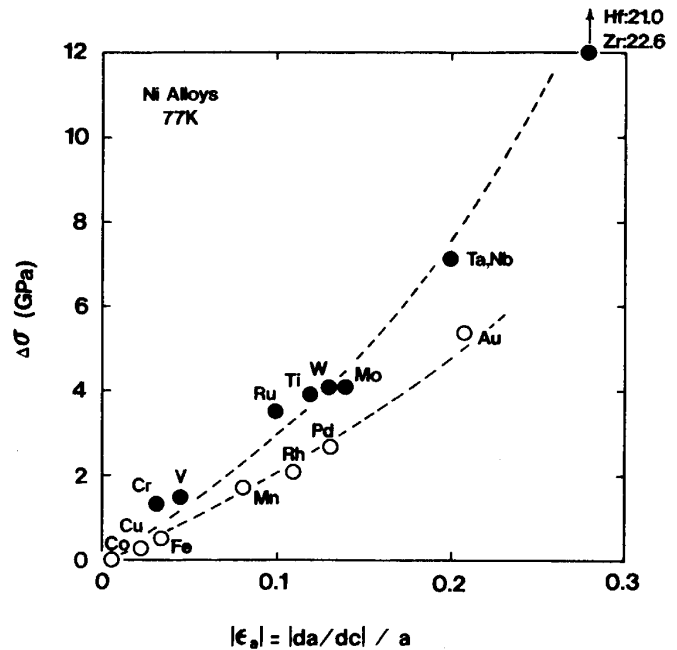


Fig. 2. Relation between rate of solid solution hardening, $\Delta\sigma$, and size misfit parameter, $|\epsilon_a|$, in binary nickel alloys with transition metal solutes, where a is the lattice constant for each alloy of Ni-X. Data except for Au and Pd are taken from the reference 6).

Ni 合金における原子寸法差因子に対する固溶強化率は、前報¹⁾で予測したとおり二つのグループに分かれることが認められる。白丸は Ni と連続固溶体を形成する A グループで、黒丸は Ni と固溶限を持つ B グループである。これらのグループのおおのこの固溶強化率は原

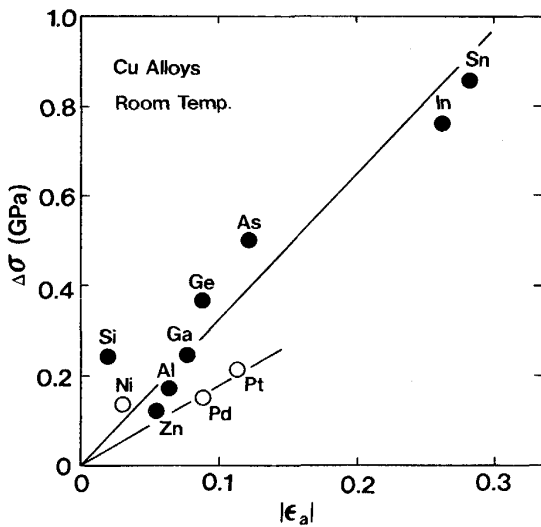


Fig. 3. Relation between rate of solid solution hardening, $\Delta\sigma$, and size misfit parameter, $|\epsilon_a|$, in binary copper alloys, which is replotted using data from the references 2)8) and 9).

子寸法差因子と良い相関があるが、同一の原子寸法差因子で比べると B グループの固溶強化率は A グループのそれより大きいことがわかる。Fig. 3 は FLEISCHER らが多結晶 Cu-X2 元合金について求めた結果²⁾⁸⁾⁹⁾ から得られる常温での固溶強化率 $\Delta\sigma$ と原子寸法差因子 ϵ_a との関係を示したものである。白丸は Cu と連続固溶体を形成する A グループで、黒丸は Cu と固溶限を持つ B グループである。Ni 合金と同様に Cu 合金においても、原子寸法差因子は二つのグループ、A および B に分かれることが認められる。

3.2 $\sigma_{0.2} - c/c_{max}$ の関係

固溶強化率と固溶限の大小との関係をより明確にするため、流動応力 $\sigma_{0.2}$ と最大固溶限 c_{max} で規格化した濃度 c/c_{max} との関係を求めた。ここで、最大固溶限 c_{max} は 2 元状態図^{10)~13)} より母相金属 fcc 相での溶質の最大濃度と定義した。まず、Fig. 4 は著者らのグループが求めた Ni-X 合金の結果⁶⁾ に基づいて $\sigma_{0.2}$ と c を両

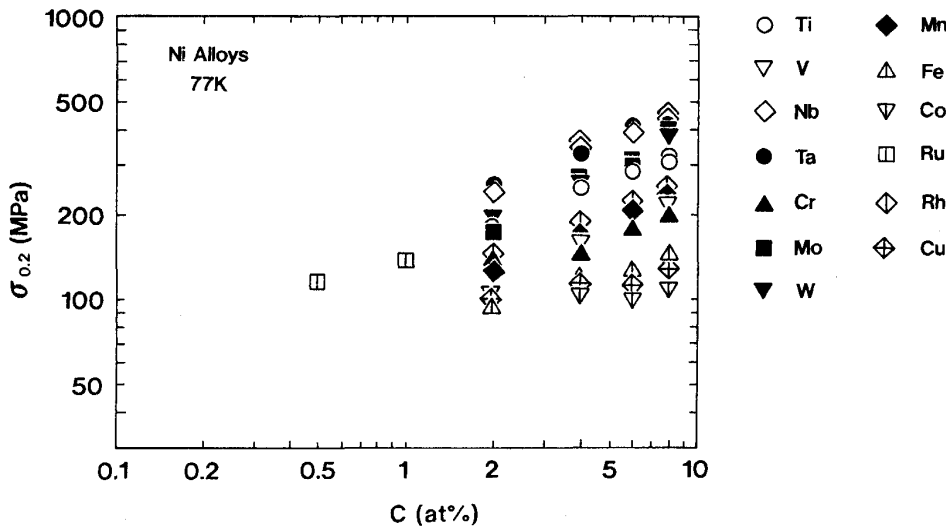


Fig. 4. Double logarithmic plot of 0.2% flow stress at 77K, $\sigma_{0.2}$, vs. solute concentration c for binary nickel alloys.

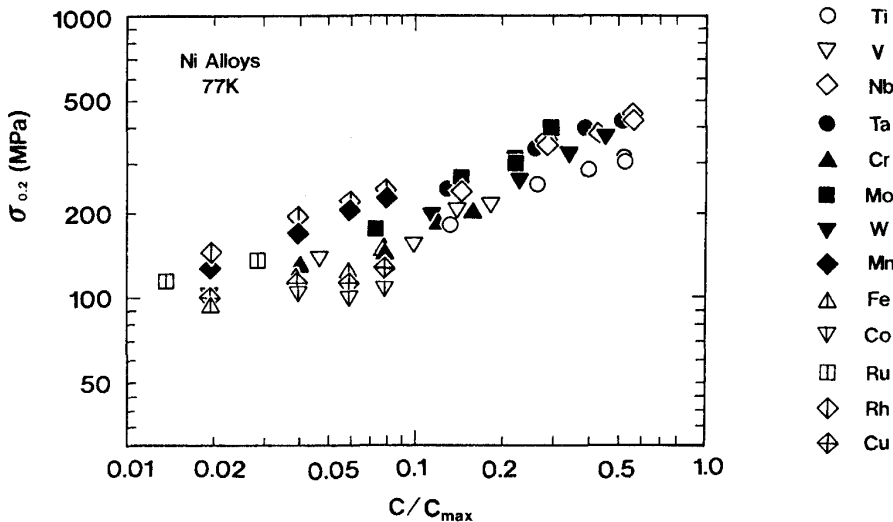


Fig. 5. Double logarithmic plot of 0.2% flow stress at 77K, $\sigma_{0.2}$, vs. the solute concentration normalized by the maximum solid solubility, c/c_{max} , for binary nickel alloys.

対数プロットしたものである。純 Ni の $\sigma_{0.2}$ の影響が無視できると思われる $c > 2 \text{ at\%}$ の高濃度側でも (1) 式のような単純な関係は成立せず、固溶限の小さい合金系ほど固溶強化率が大きいことがわかる。ついで、Fig. 5 は濃度 c を c_{max} で規格化した場合の濃度 c/c_{max} と $\sigma_{0.2}$ との関係を見たものである。図より $\sigma_{0.2}$ はほぼ c/c_{max} の増加と共に上昇しており、固溶限のある B グループに限ると、その相関関係は良いことがわかる。すなわち、同じ溶質濃度でも固溶限が小さいものほど流

動応力が大きい。Fig. 6 および 7 はそれぞれ単結晶 Cu-X2 元合金^{14)~17)} および単結晶 Au-X2 元合金¹⁸⁾¹⁹⁾ の臨界分解剪断応力 τ_p を、最大固溶限により規格化した濃度 c/c_{max} との関係で示したものである。Ni 合金ばかりでなく、他の合金系においても流動応力と c/c_{max} との間に比較的良好な相関が成立している。ただし、Fig. 6 で Cu-In のデータだけが他のグループからはずれているが、これは異なった研究者による実験データをまとめる場合にしばしば現れることによると思われる。

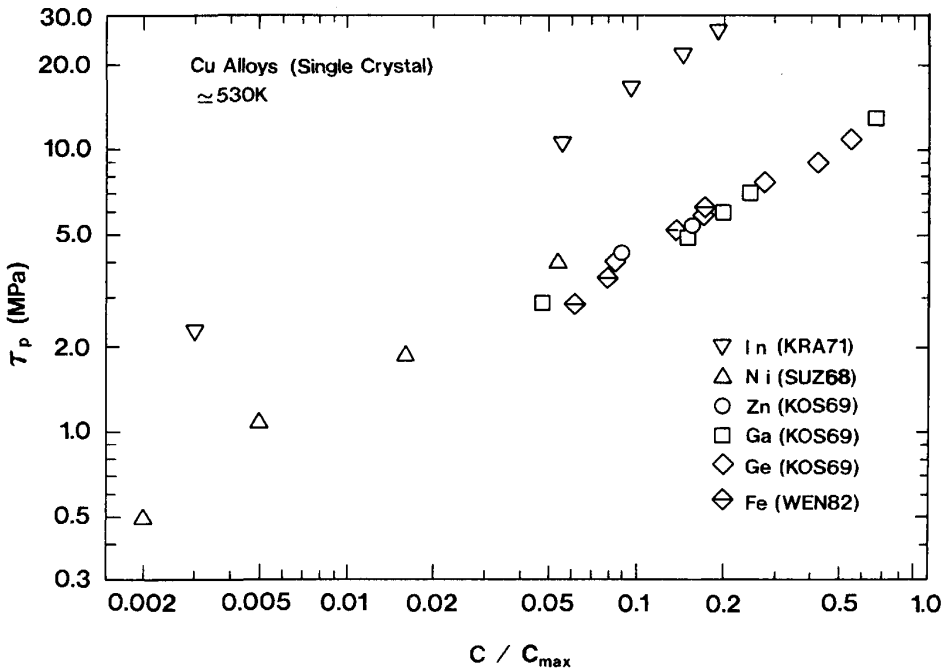


Fig. 6. Double logarithmic plot of plateau Critical Resolved Shear (CRS) stress, τ_p , vs. the solute concentration normalized by the maximum solid solubility, c/c_{max} , for copper alloy single crystals. [KRA 71] is of ref. 16), [SUZ 68] of ref. 14), [KOS 69] of ref. 15) and [WEN 82] of ref. 17).

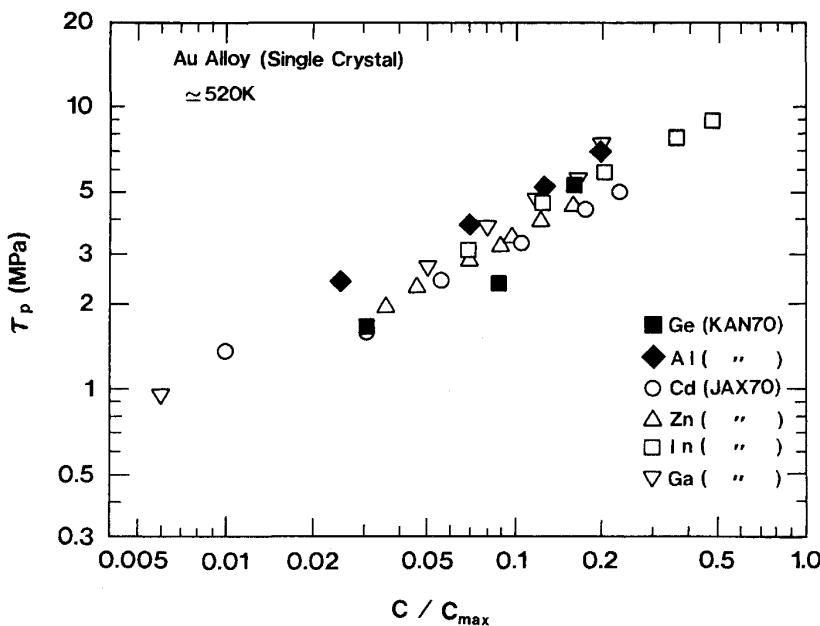


Fig. 7. Double logarithmic plot of plateau CRS stress, τ_p , vs. the solute concentration normalized by the maximum solid solubility, c/c_{max} , for gold alloy single crystals. [KAN 70] is of ref. 18) and [JAX 70] of ref. 19).

4. 考 察

4.1 B グループの A グループに対する付加的固溶強化

Fe-X bcc 2元合金において流動応力の代わりに硬さをとり、それが c/c_{max} と良い相関を持つことが、NAKAGAWA らによって報告されている²⁰⁾。NAKAGAWA らはこの理由を $1/c_{max}$ と ϵ_a との正の相関によるためとした。

Fig. 8 は Ni-X 合金系における最大固溶限 c_{max} と原子寸法差因子 ϵ_a との関係を示したものである。固溶限をもつ合金系の場合、 c_{max} と ϵ_a との間に良い相関が認められる。すなわち、最大固溶限が原子寸法差因子に明瞭に依存し、原子寸法差因子が大きいほど固溶限は小さくなる傾向を示している。NAKAGAWA らによると、このような c_{max} と ϵ_a との間の相関は Fe-X 合金だけでなく、Cu-X 合金、Ag-X 合金などでも認められるとしている²⁰⁾。以上のことから、Fig. 2 および 3 で示した Ni-X, Cu-X 合金での固溶限を持つ B グループ合金における固溶強化と固溶限との関係は、固溶限の原子寸法差因子依存性によって一応理解できそうである。

しかし、連続固溶体を形成する A グループの固溶強化は NAKAGAWA らがいう c_{max} と ϵ_a との相関によっては説明できない。同じ原子寸法差因子で比較した場合、固溶限をもつ合金系における固溶強化の原子寸法差因子依存性が連続固溶体を形成する合金系におけるそれよりも大きい (Fig. 2, 3) という事は、固溶限を持つ合金

系に付加的固溶強化作用が存在するためと考えられる。すなわち、連続固溶体を形成する合金系における固溶強化がいわゆる個々の溶質原子と転位との弾性的相互作用によるとする従来の固溶強化理論で説明できるとすると、固溶限を持つ B グループにおける固溶強化は(1)式と同様の関係が成立するものの、 A'' の値は従来の固溶強化理論では説明できないような内容となっているといえる。 A'' の項を説明するためには、固溶限と相関をもつこの付加的強化の性質をさらに検討しなければならない。

4.2 固溶限を規定する因子

ある2元系 A-X に化合物相 (A_mX_n) が存在するとすると、A 金属の fcc 相に対する化合物相の固溶限 c_X は fcc 相中の A の化学ポテンシャル μ_A , X の化学ポテンシャル μ_X および化合物相の自由エネルギー G_{A-X} との間に成立するつぎの条件により定まる。

$$(m+n)G_{A-X} = m\mu_A + n\mu_X \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 G_{A-X} は1グラム原子当たりの化合物相の自由エネルギーである。 μ_A と μ_X は単純正則溶体近似によって示すと

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= G_A + c_X \Omega_{A-X} + RT \ln c_A \\ \mu_X &= G_X + c_A \Omega_{A-X} + RT \ln c_X \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

のように表される。ここで R は気体定数、 T は絶対温度である。また、 G_A, G_X はそれぞれ純物質 A, X の温度 T での自由エネルギーであり、 Ω_{A-X} は固溶体 A-X における A と X の間の相互作用パラメーターである。 c_A は $1-c_X$ で定義される。固溶限 c_X が小さい場合(3)

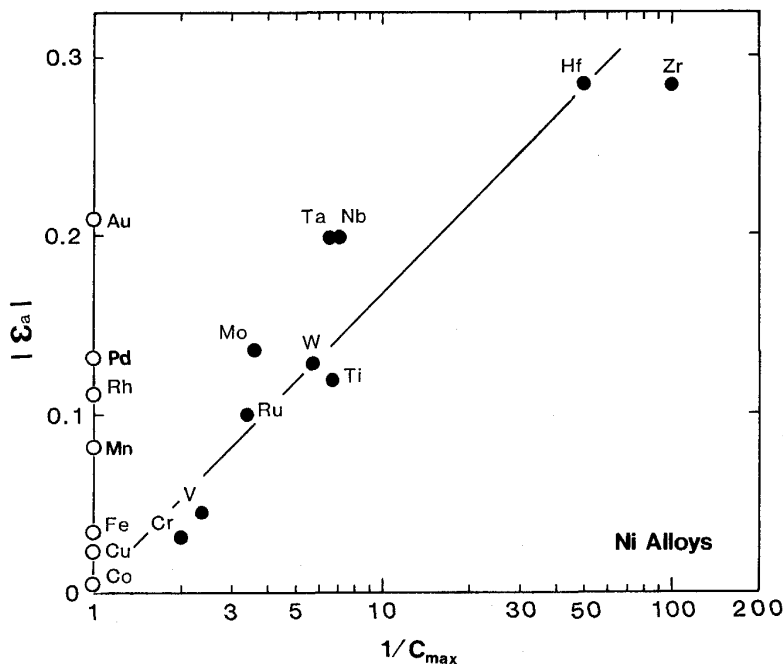


Fig. 8. Semilogarithmic plot of the size misfit parameter, $|\epsilon_a|$, vs. reciprocal of the maximum solid solubility, $1/c_{max}$, for binary nickel alloys.

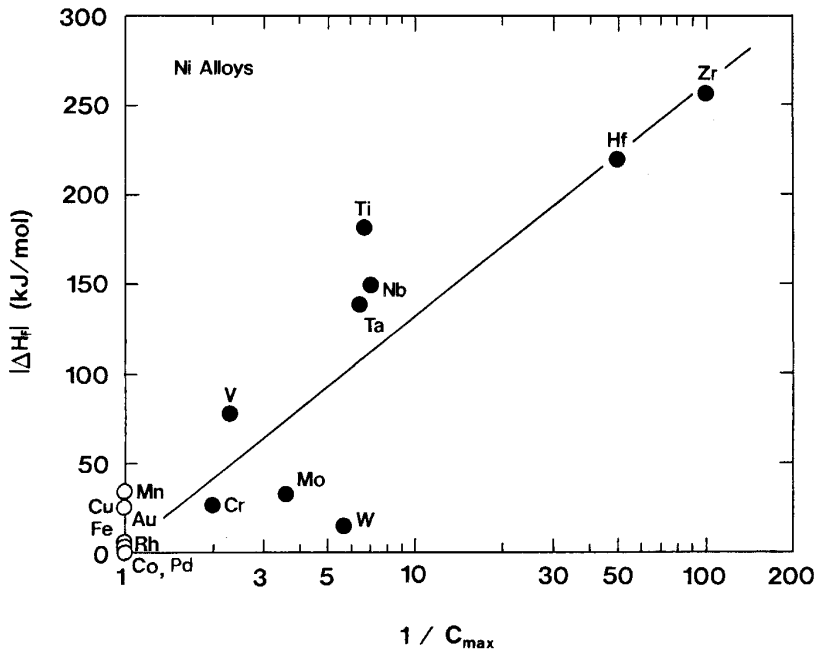


Fig. 9. Semilogarithmic plot of the heat of formation, $|\Delta H_F|$, vs. reciprocal of the maximum solid solubility, $1/c_{max}$, for binary nickel alloys. The heat of formation is estimated by an empirical formula given by MIEDEMA *et al.*²¹⁾.

式に(4)式を代入して微小項を省略すると、次のような温度依存性を持つ式として c_X が求まる。

$$c_X = \exp \frac{[(m+n)G_{A-X} - mG_A - nG_X] - n\Omega_{A-X}}{nRT} \dots\dots\dots (5)$$

上式中の $[(m+n)G_{A-X} - mG_A - nG_X]$ は、化合物相が TK において fcc 相中の A と X とから生成される際の生成自由エネルギーに相当する。したがって、化合物相が安定で、[] 内の値が大きな負値になるほど、固溶限 c_X が小さくなる。

Fig. 9 は Ni-X 2 元系について相互作用パラメーター Ω に比例する生成熱 ΔH_F の絶対値と最大固溶限 c_{max} との関係を示したものである。ここで、 $\Delta H_F = \Omega Z$ であり、Z は配位数である。なお、 ΔH_F は MIEDEMA らの経験式²¹⁾により求めたものである。Mo と W を除くと、 $|\Delta H_F|$ と $\ln(1/c_{max})$ との間には良い相関関係があり、この関係を(5)式に対応させて考えると、 ΔH_{Ni-X} すなわち、 Ω_{Ni-X} が負で大きいほど化合物相の生成自由エネルギー項 $[(m+n)G_{Ni-X} - mG_{Ni} - nG_X]$ が負で大きくなることを示唆している。これは、 Ω_{Ni-X} が負で大きいほど化合物相の自由エネルギー G_{Ni-X} が負に大きくなるためであろう。

4.3 付加的固溶強化の原因

Fig. 10 は Ni-X 二元系の生成熱 $|\Delta H_F|$ と $\Delta\sigma$ との関係を示したものである。この図から連続固溶体を形成する A グループの $|\Delta H_F|$ は固溶強化率にほとんど依存せず、その値も小さいのに対し、固溶限を持つ B グループの $|\Delta H_F|$ は、Ni-W, Ni-Mo 合金を除くと固溶強化率に強く依存し、固溶強化率が大きいほど $|\Delta H_F|$ が大きいことがわかる。従って、固溶限をもつ B グループの固溶強化率と相互作用パラメーター Ω との間には密接な関係があると考えられる。Fig. 11 は生成熱 $|\Delta H_F|$ と原子寸法差因子 ϵ_a との関係を示したものである。固溶限を持つ B グループの $|\Delta H_F|$ の値は ϵ_a の増加と共に大きくなるのに対し、連続固溶体を形成する

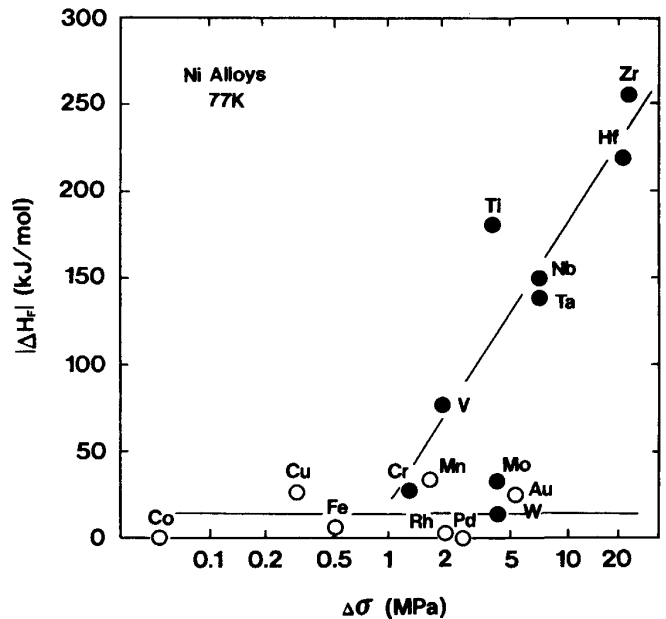


Fig. 10. Semilogarithmic plot of the heat of formation, $|\Delta H_F|$, vs. the rate of solid solution hardening, $\Delta\sigma$, for binary nickel alloys.

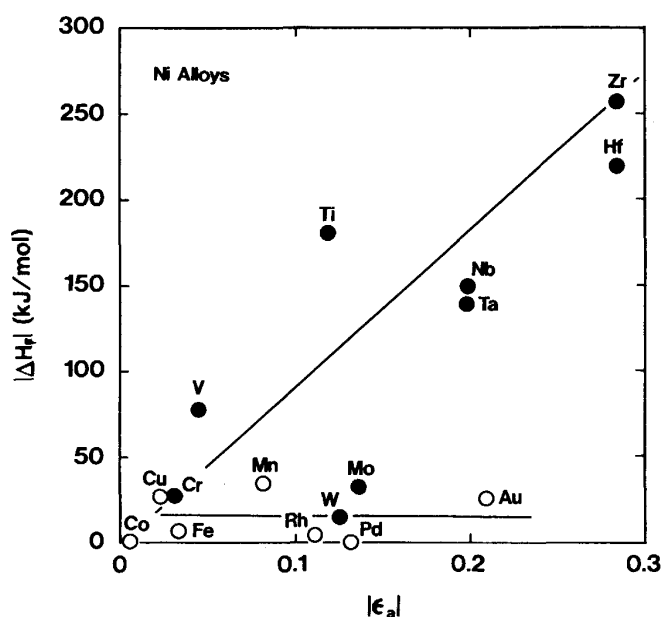


Fig. 11. Semilogarithmic plot of the heat of formation, $|\Delta H_F|$, vs. the size misfit parameter, $|\epsilon_a|$, for binary nickel alloys.

A グループの $|\Delta H_F|$ は ϵ_a にあまり依存せず、その値も小さい。

従って、連続固溶体を形成する A グループの固溶強化に比べ、固溶限を持つ B グループにおける付加的固溶強化は相互作用パラメーター Ω に強く依存するものと考えられる。

一般に固溶体における溶質原子の分布はランダムではない。GUGGENHEIM によると、A-X 2 元合金固溶体における異種原子対の数 P_{AX} と A-X 原子対に対する相互作用パラメーター Ω との間に次の関係がある²²⁾。

$$P_{AX} = P_{AX}^{\circ} [1 - \tilde{c}_A \tilde{c}_X (\exp \frac{2\Omega}{ZRT} - 1)] \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 P_{AX}° は理想固溶体での A-X 原子対の数で、 $P_{AX}^{\circ} = \tilde{c}_A \tilde{c}_X Z N_a$ と置ける。 \tilde{c}_A と \tilde{c}_X はおのおの A 原子および X 原子のモル分率、 N_a はアボガドロ数である。

(6)式より $\Omega=0$ の場合は $P_{AX} = P_{AX}^{\circ}$ である。(6)式は Ω が負でその絶対値が大きくなるにつれ、 P_{AX} が大きくなることを示している。 Ω が正の場合にはその逆が成り立つ。Ni-X 合金系を例にとると、A グループの Ni-Cu と Ni-Au を除いて Ω は負である。すなわち、B グループの合金では異種原子対ができやすく、かつそれができやすいほど付加的固溶強化が大きいことがわかる。従って付加的固溶強化は固溶体におけるこれら異種原子結合の形成と深く関係するものと結論される。

5. 結 言

Ni-X 合金 2 元系をはじめとする他の fcc 2 元合金について、溶質 X による固溶強化と X の固溶限の関係を調べた結果、以下の点を明らかにした。

1) 希薄溶質元素 X による固溶強化は X の原子寸法差因子だけでは説明できない。fcc 金属に対して固溶限を持つ溶質元素による固溶強化は同じ原子寸法差因子で比べた場合、母相金属と連続固溶体を形成する溶質元素による固溶強化より大きい。この傾向は少なくとも Ni-X, Cu-X 2 元合金で確認できる。

2) 固溶限を持つ溶質元素による固溶強化はその最大固溶限との間に良い相関関係がある。この関係は少なくとも Ni-X, Cu-X および Au-X 合金系で確認できる。

3) 1) 項で述べた固溶限を持つ溶質元素による付加的固溶強化は、固溶限と関係があり、かつ溶質の原子寸法差因子の増大と共に増加するような強化機構によるものであり、溶媒金属と溶質元素との相互作用パラメーターと深い関係がある。

文 献

- 1) G. CHOI, T. SHINODA, Y. MISHIMA and T. SUZUKI: ISIJ Int., **30** (1990), p. 248
- 2) R. L. FLEISCHER: Acta Metall., **11** (1963), p. 203
- 3) R. L. FLEISCHER: Strengthening of Metals, ed. by D. PECKNER (1964), p. 93 [Reinhold, New York]
- 4) R. LABUSCH: Phys. Stat. Sol., **41** (1970), p. 659
- 5) F. R. N. NABARRO: Phil. Mag., **35** (1977), p. 613
- 6) Y. MISHIMA, S. OCHIAI, N. HAMAO, M. YODOGAWA and T. SUZUKI: Trans. Jpn. Inst. Met., **27** (1986), p. 656
- 7) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, **1** (1958), **2** (1967) [Pergamon]
- 8) H. PFLEIDERER, A. SEEGER and E. KRONER: Z. Naturf., **15A** (1960), p. 758
- 9) A. SEERGER and O. BUCK: Z. Naturf., **15A** (1960), p. 1056
- 10) T. B. MASSALSKI: Binary Alloy Phase Diagrams, **1~2** (1986)[American Society for Metals, Metals Park, Ohio]
- 11) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958) [McGraw-Hill]
- 12) F. A. SHUNK: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement (1969)[McGraw-Hill]
- 13) W. G. MOFFAT: The Handbook of Binary Phase Diagrams **1~4** (1981)[General Electric Co.]
- 14) T. SUZUKI: Dislocation Dynamics, ed. by A. R. ROSENFELD, G. T. HAHN, A. L. BEMENT, Jr. and R. I. JAFFEE (1968), p. 551 [McGraw-Hill, New York]
- 15) G. KOSTORZ and P. HAASEN: Z. Metallkd., **60** (1969), p. 26
- 16) P. KRATOCHVIL and E. NERADOVA: Cz. J. Phys., **21** (1971), p. 1273
- 17) H. WENDT and R. WAGNER: Acta Metall., **30** (1982), p. 1570
- 18) T. KAN and P. HAASEN: Z. Metallkd., **61** (1970), p. 355
- 19) P. JAX, P. KRATOCHVIL and P. HAASEN: Acta Metall.,

-
- 18 (1970), p. 237
- 20) Y. G. NAKAGAWA and K. HIRANO: Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Suppl. Trans. Jpn. Inst. Met., **9** (1968), p. 702
- 21) A. R. MIEDEMA, F. R. de BOER and R. BOOM: CALPHAD, **1** (1977), p. 341
- 22) E. A. GUGGENHEIM: Mixtures (1952)[Oxford Press, London]
-