

© 1990 ISIJ

解 説

チタン系金属間化合物

— 結晶構造と機械的性質をどう理解するか —

古 林 英 一*

Lattice Structures and Mechanical Properties of
Intermetallic Compounds Containing Titanium

Ei-ichi FURUBAYASHI

1. はじめに

金属間化合物を構造材料として用いるための研究開発が最近急速に進んでいる。とくに TiAl 関係の研究者の増加が著しい。堀らの集録¹⁾をもとにチタン系金属間化合物の構造、特徴、用途を表1にまとめてみた。

編集子からの依頼である「Ti系金属間化合物」については、既に辻本^{2)~4)}山口⁵⁾⁶⁾らの優れた解説があるのでこれ以上の新しい情報を提供するのはたいへんである。そこで本稿では前半で金属間化合物全般の塑性について概説し、その具体例としてのチタン系化合物を後半で記述してみたい。筆者はこのところ科学技術庁の「ハイブリッド化素材」プロジェクトの調査研究や、塑性加工学会金属加工プロセス分科会の金属間化合物の研究班活動に参加し、また金材技研で新材料開発の重点研究対象にもなっている「金属間化合物」の研究計画立案にも加わったので、それらの内容も参考に筆を進める。したがって金材技研で関心のある研究等に偏りがちになるこ

とをお許し願いたい。筆者の不勉強や紙面超過のため、個々の研究を十分引用できないので、上記以外の解説^{7)~11)}も併せて参照していただきたい。

金属間化合物とは金属同士の化合物という意味であろう。これは合金とどこが異なるのか。合金と化合物も複数の(金属)元素がまじりあった広義の固溶体である。合金では異種の元素が無秩序に結晶格子点を占有した不規則格子構造をとっているが、化合物では秩序正しく占有した規則格子構造を形成している。狭義には融点まで規則構造を保っているものと金属間化合物を定義するが、合金でも規則格子を持ち、温度が高くなると不規則格子に変態する「規則合金」がある。これも Kurnakov 化合物と呼んで金属間化合物に含めることもある。Kurnakov 化合物は比較的金属に近い特性(金属結合性)を持つが、融点まで規則構造を保ちながら合金と同様の固溶限をもつ Berthollide 化合物や、固溶限を持たない Daltonide 化合物ではよりセラミックスなどに近い性質(共有結合性、イオン結合性)を持ち合わせている。

規則構造は本来、金属よりもセラミックスやイオン結晶の構造という見方ができる。金属間化合物とはしたがって「セラミックスやイオン結晶の入れ物に納まった金属」と言えそうである。そのため構成(金属)元素の性質を反映してはいるが、それらの単なる足し合わせではなく、成分元素単体にはない新しい性質(例えば強さが温度が高いほど増すなど)を規則格子構造に由来して備えることになる。金属間化合物はこれまでもクリープ・疲労特性を含む高温強度特性、耐酸化性、耐食性、耐摩耗性など、構造材料としても非常に魅力的な特性を持つことが知られている⁷⁾。しかしそれ以外にもまだ知られていない性質がいくらかもあるに違いないし、我々が性質、構造を把握している金属間化合物はこのよう

表 1 チタンを含む主な金属間化合物

化合物	結晶構造	特徴・見込まれる用途など
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	耐熱材料(本文参照)
Ti ₃ Sn	D0 ₁₉	Ti ₃ Al と類似の塑性挙動
(Zr, Ti) ₃ Al	L1 ₂	耐熱材料
TiAl	L1 ₀	軽量耐熱材料(本文参照)
TiFe	B2	水素吸蔵材料
TiCo	B2	水素吸蔵材料, 耐熱材料
TiNi	B2	形状記憶材料, チタンの表面硬化材
TiC	B1	超硬材料, 耐摩耗表面被覆材料, 電界放射材料
TiN	B1	超硬材料, 耐摩耗表面被覆材料, 薄膜電気抵抗材料
TiB ₂	C32	高強度ウイスキー? 1次元電気伝導材料?
TiAl ₃	D0 ₂₂	軽量耐熱, 耐酸化材料
TiCo ₃	L1 ₂	耐熱材料, 金属性が強い
TiAlNi ₂	L2 ₁	高クリープ強度耐熱材料
TiNi ₃	D0 ₂₄	耐熱材料?

平成元年 5 月 22 日 受付 (Received May 22, 1989) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153)

Key words: intermetallic compounds; dislocation theories; slip systems; twinning; stacking faults; antiphase boundaries; non-stoichiometry; high temperature deformation; ductility; diffusion.

可能性のある物質全体からみればほんの一部であろう。発見されずに眠っているその未開拓の分野に光を当て、効率的に新物質、新物性を探索するにはどうしたらよいか、これが我々の「金属間化合物」に対する最大の関心事である。

2. 金属間化合物の特異な性質

2.1 材料としての扱いにくさ、難加工性、難製造性

まず始めに、金属間化合物をよく理解するためにその基本的性質を概観し、そうした性質の起源にも触れてみたい。金属間化合物の材料学的理解の程度は、一般の金属、合金に比べて低い。その原因の一つはこの物質が研究対象として扱いにくく、研究用の試料を作るのさえ難しい点にある。そのいくつかを列挙してみよう。

1) 化合物は一般に融点が高く、化学的に活性な元素や蒸気圧の高い元素などを含み、高価な溶解装置や溶解方法に特別な配慮が必要となる。成分元素の融点や蒸気圧に大差があると、この困難さが助長される。

2) 性質が組成に極めて敏感に依存することが多い。必要とする相や目的の性質の得られる組成範囲が狭く、また化合物の理想原子比すなわち化学量論の組成が熱平衡状態では得られないものさえある。

3) 規則格子では拡散が起こりにくい¹²⁾ので、かなり高温で長時間の焼なましを行わなければ熱平衡組織が得られない¹³⁾。しかし当事者は必ずしもこの点に気づいていないように思われる。

4) 塑性加工が難しい。切削は例外で比較的容易であるが、それ以外の加工には大きな制約がある。延性が低く、凝固時の熱歪みによってさえもき裂が発生するほどのものもある。当然、大きな加工歪みを前提とした再結晶法による結晶粒制御¹⁴⁾などを行い難い。

これらの諸点は金属間化合物を取り扱う上で妨げとなるが、それがすなわち金属間化合物の本質であり、見方を変えればこの物質でしか得られない特徴的性質に他ならない。例えば延性が低いのは塑性変形が困難であることによるが、そのことが形状記憶材料の形状復元性を高め得る要因になる¹³⁾。従ってこの物質の難点を避けていては本性に迫ることはできない。研究用の材料の製作をよその研究機関に依頼し、自らは単に構造と性質の測定だけをするのであれば、金属間化合物の性質のほんの一面にしか触れることができない。

2.2 塑性の糸口

Ni 基超耐熱合金や超硬合金、マルエージ鋼のように、金属間化合物は従来比較的柔らかい合金のなかに混在する硬い分散強化材として広く用いられてきた⁷⁾。そうであれば金属間化合物単独ではさぞかし高強度が得られそうであるが、そのような考えは一般に期待はずれとなる。その理由は意外にも化合物単体が柔らかいこと¹⁵⁾である。原田らが示しているように¹⁶⁾、金属相との複合効

果で強度が発揮されるためである。

金属間化合物単相では非常に脆く実用には耐えないという常識は、比較的最近まで一般に信じられていたし、また事実そのことは一面の真理でもある。しかしそれは金属間化合物の本性を必ずしも把握していないためかもしれない。従来から圧縮のような変形モードでは金属間化合物もかなりの変形を示すことから、塑性加工の可能性に注目した研究者もいた。太田口らは固体(パイロフィライト)を介して静水圧に近い応力を加える押出し(側圧付加押出法¹⁷⁾)によって、センダストやアルニコ-5のような化合物の加工に成功している。

金属間化合物の延性の悪さの原因が、材料調整の不完全さやそれにもとづく不純物や構造欠陥の状態の悪さのような、現状での技術的未熟さによるものである可能性も大いにある。しかし同時にそうした技術の多少の進歩ではどうにもならない、この物質の不可避的本性による可能性も否定できない。もし前者であるにしても、その必要な技術が非常に高度なものであれば未来材料の候補としての資格に欠ける。

最近、こうした議論に一石を投ずる知見が青木、和泉によってもたらされた。B の微量添加による Ni₃Al の大幅な延性向上である⁷⁾¹⁸⁾。「Ni₃Al の多結晶は脆くて加工が難しい⁶⁾のに、単結晶では室温以下で 100% 以上もの引張延性が得られた¹⁸⁾こと」に注目した和泉らは、粒界が破壊しやすい原因を取り除けば粒内の変形は可能であると考えた⁷⁾。そして B を 0.05 から 0.1 wt% 添加した Ni 過剰側の Ni₃Al 多結晶が、室温で 35% もの引張伸びと、90% 以上の圧延変形が可能であることを見いだした。この発見は金属間化合物という物質が(極端に高度な合成や加工の技術の助けを借りなくても、B を添加するなどの現実的工夫によって)実用材料として十分な加工性を備え得ることを証明した非常に重要な成果であると考えられる。

この B の添加効果は早速オークリッジの Liu らによって追試され、B 添加量、化学量論組成からのずれ、熱処理条件などの効果が詳細に検討された。ここであらためて Ni のわずかな過剰組成が延性向上に必要であることが浮彫りにされた¹⁹⁾。

FeCo の加工性に及ぼす第 3 元素の効果を調べた川原の結果によれば²⁰⁾、Co と結合して化合物を析出するのが加工性向上に有効である。Co 原子を奪うために固溶体の規則度を低下させるからである。すなわち、化学量論より Ni 過剰側に組成をずらせば規則構造の部分的破壊をもたらす。しかしこの効果だけなら Al 過剰側でなぜ Ni₃Al の延性が悪いのか説明できない。

2.3 組成に敏感な性質

金属間化合物の性質は組成に敏感に影響される。TiNi の形状記憶効果の現れる温度は、成分元素のわずかに 0.1% のずれで約 10°C も変化し、これは製品の品質

管理の許容限度を超えている。センダスト ($\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})$) の極めて高い透磁率も非常に狭い組成域でしか得られない²¹⁾。

こうした強い組成依存性は必ずしも単一の原因に由来するわけではない。TiNi の形状記憶特性には、「変態による変形の容易さ」と「転位による変形の困難さ」の二つの性質が関係する。組成に極めて敏感なのは主として変態現象の方である²²⁾²³⁾。センダストについては最近、東北大の高橋らの系統的研究²⁴⁾²⁵⁾があり、透磁率が磁歪と磁気異方性常数に深く関係していることが示されている。しかしなぜその組成でそうなるのか十分な解明には至っていない。

Berthollide 化合物の延性についても組成が大きく影響する。 $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$ では前述のように Ni 過剰側で延性が向上するが、これに対しては B を含まないと効果が少ないため、B との共存効果に着目した粒界破壊強度向上の解析が進められている。Al を一部 Ti で置換した場合の単結晶のデータでは、B (と Ni 過剰) の効果によってへき開強度が増す²⁶⁾。しかし B を含まない Ni_3Al でも Ni 過剰組成の方が 0.2% 耐力が低く延性が高い。ただし化学量論が Ni 固溶体 (γ) に対する固溶限に極めて近いので、Ni 過剰組成ではわずかに γ が Ni_3Al (γ') の粒界に混在し、変形しやすい γ 相の延性付与効果が生ずる¹⁴⁾。そのため γ' 相の本質的延性向上効果だけを実験的に証明することが難しい。

TiAl (γ 相) でも Ti 過剰側で延性が大きい。この場合も γ 相の固溶限が化学量論組成に近いので、実際に開発対象となっている組成では α_2 相の析出による延性向上効果が重なり、分離しにくい。しかし γ 固溶体自身の延性が (α_2 と関係なく) Al を減らすことによって高まっていることは確実である。これには Ti/Al 濃度比によって γ 相の電子状態が変化し、結晶格子の結合性、積層欠陥エネルギー (SFE)、逆位相境界エネルギー (APBE) などの結晶の塑性変形を支配する転位論的物性値を変化させ、それによってパイエルス応力や双晶化の容易さなど変形機構に影響を及ぼしていることが推定されるからである。これについては更に 3・2, 3・5, 5・1 で触れる。

2・4 格子欠陥と物性

金属間化合物の点欠陥は、合金の点欠陥に比べて種類が多い。NiAl を例にとれば、原子空孔にも Al サイトにあるものと Ni サイトにあるものの 2 種類あることは容易に理解されよう。また Ni サイトを Al 原子が、あるいは Al サイトを Ni 原子がそれぞれ置換した 2 種類の置換型欠陥も考えられる (図 1 参照)。化学量論からずれた組成の Berthollide を不定比化合物というが、化学量論を境としてどちら側に組成がずれているかにより、全く異なるタイプの点欠陥 (不定比欠陥) が導入される場合がある。実際、NiAl では Ni と Al が 1:1 の

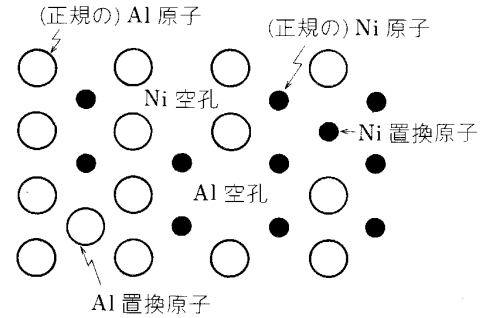


図 1 金属間化合物の点欠陥 (B2 型 NiAl の場合の模式図)

組成から Al が多い方にずれると Ni サイトの原子空孔 (Ni 空孔) が生じ、Ni が多い方にずれると Al サイトを Ni が置換する欠陥 (Ni 置換原子) が生ずることが知られている²⁷⁾²⁸⁾。

金属間化合物特有のこの空孔の密度は、一般の金属の常識 ($\sim 0.01\%$) を 100 倍も超えた 1% のオーダーになることもめずらしくない。格子欠陥の挙動を研究するためには、できるだけ多くの欠陥を高温からの急冷などによって導入する必要があるが、金属・合金ではこれがなかなか難しい。しかし金属間化合物では化学量論から少し組成をずらせるだけで、きわめて多量の (熱平衡の) 空孔を容易に導入することができる。事実、NiAl, CoAl, FeCo, Ni_3Al 等で化学量論組成をはさんで硬度値²⁹⁾³⁰⁾ や圧縮変形の耐力³¹⁾³²⁾ の組成依存性が測定され、この空孔によると考えられる興味深い変化を示す。すなわち室温のような低い温度では化学量論で極小を示すのに対し、0.5 Tm 以上の拡散が関与する温度では逆に化学量論で極大値を取る。これは共に化学量論からのずれによる大量の不定比空孔による効果 (前者は転位の保存運動の抑制、後者は転位の非保存運動の促進) として説明されている。

金属間化合物を熱処理する場合、こうした多量の空孔が拡散現象にさまざまな影響を及ぼすのではないかとと思われる。拡散に支配される回復・再結晶、析出、変態などの諸現象が金属・合金とどのように異なるのか、筆者の知るところではあまり研究されていない。上記の空孔密度が高いことに対応すると思われるデータとして空孔の形成エネルギーが小さい³³⁾ ことが報告されているが、このことは拡散を容易にする要素である。しかし原子の拡散には規則構造を部分的に壊さなければならないため、空孔の移動エネルギーは大きいと予想される。空孔の形成と移動のエネルギーの和である拡散の (活性化) エネルギーは、規則合金で調べられており、規則状態では不規則状態の約 2 倍の高い値を持つ³⁰⁾¹²⁾。このような拡散しにくい金属間化合物の性質は、拡散が支配する超高温域で構造材料として使用する上での好ましい性質であり、また同時に材料の高温での加工や熱処理によ

て組織制御をしようとするには好ましくない効果を及ぼすであろう。その鍵を不定比欠陥が握っている。

TiAl³⁴⁾³⁵⁾ などでは不定比空孔はできず、それぞれの置換型欠陥となるが、このタイプの化合物がむしろ多いようである。こうした化合物による不定比欠陥の違いはもちろん相(構造)安定性から説明されるべきであるが、あまり解析は行われていないようである。

化合物の点欠陥は格子欠陥であると同時に電子的欠陥でもある。従って最近話題の酸化物超伝導物質、ペロブスカイト、フェリ磁性に及ぼす複酸化物(スピネル、ガーネットなど)中の酸素の影響について広く知られているように⁸⁷⁾ 不定比欠陥は種々の物理的、化学的性質に大きな影響を及ぼす。磁性材料(フェライト)や超伝導材料(酸化物超伝導体)では、不定比性の制御が生産技術管理上のキーテクノロジーとなっている³⁶⁾。

点欠陥のほかにも超格子転位などの線欠陥、逆位相境界(APB)やそれと積層欠陥(SF)の合成された複合欠陥(CSF)などの面欠陥のような化合物の固有の欠陥も存在する²⁸⁾。これらと不定比(点)欠陥との相互作用もほとんど解明されていない。

2.5 方位依存物性

合金に比べて規則化した金属間化合物では結晶の対称性が一般に低くなる。例えば立方晶(FCC)では24個の結晶学的に等価な方位があるが、それが規則化した正方晶(L1₀)では8個に減少する。その結果、独立に選択できる方位の範囲が、立方晶(FCC)では図2(a)の点状模様で表示した領域(いわゆるステレオ3角形内)であったが、正方晶(L1₀)ではその3倍に拡大された図2(a)の斜線の範囲になる¹³⁾³⁷⁾。物性の方位依存性はすべりに対するシュミットの法則の例からもわかるように、方位差のコサインに比例するから、異方性の強い稠密六方晶A3(等価な方位が12個で、図2(b)の斜線の範囲が独立)よりさらに異方性の強いものとなる。(有名な本多・茅のFe, Niなどの単結晶磁化特性の方位依存性もこの「法則」でかなり定量的に説明できると筆者

は考えている。)

その結果、立方晶でさえ十分測定にかかる「方位に依存する塑性的性質」、たとえば双晶やすべりのせん断歪みの方向性(異方塑性、極性)³⁸⁾³⁹⁾が、金属間化合物ではより極端に現れる。塑性だけでなく電気伝導性など、多くの物理的性質には対称性の低い化合物結晶の極性、異方性が強く現れることが期待される。したがってこうした性質を最大限に利用するための単結晶化や集合組織制御の技術の工学的意味が、一般の材料の場合とは比べものにならないくらい大きくなる。

なお、L1₂やB2, D0₃のように立方晶の化合物はこのように大きな効果は期待できない。ただし普通の金属・合金と同じ程度の方角依存性は十分ある。次にその一例を示そう。鉄鋼材料でも水素誘起粒界割れがΣ1(小角粒界)やΣ3(双晶境界)などの特殊粒界では発生しにくいことが知られているが、金属間化合物でも同様の効果が見いだされている⁴⁰⁾。したがって立方方位のような単一の方角成分だけから成る金属間化合物が破壊に強い抵抗を示す¹¹⁾⁴¹⁾。これも集合組織の効用の一つである。

3. 金属間化合物の塑性変形と破壊

3.1 変形モードにもいろいろある

我々は塑性変形と言えば転位の「すべり」変形のみを考えやすいが、金属間化合物のようにもともと変形しにくい物質では、とくにすべり以外の変形モードが重要となる。考えられるモードを列挙すれば次のようになる。

- 1) すべり
- 2) キンク形成
- 3) 双晶化
- 4) 粒界すべり(微細粒超塑性)
- 5) 動的再結晶
- 6) 変態(誘起塑性)

これらのモードのうち、キンク形成⁴²⁾と双晶化(Twinning, 双晶変形とも言う)とはいずれも転位の運動が関係するので、すべりと類似した現象と言える。キンク形成と双晶化は転位の集団的な運動によるマクロな変形という点で共通した側面がある。双晶化と粒界すべりは部分転位の運動が絡んでいるらしい。粒界すべりは粒界移動すなわち再結晶と類似の現象を含む。動的再結晶(変形が進行中に生ずる再結晶)と粒界すべりは高温と/または低歪み速度という類似した加工条件で起きる。このようにそれぞれの変形モードは互いに関係が深い。その機構となると1)以外については従来、研究はあまり行われていない。ここでは金属間化合物で考えられる変形モードをいくつか分析しよう。

3.2 すべり変形と双晶化

金属間化合物のすべりは金属・合金に比べて幾何学的に困難であるがその理由を考察しよう。

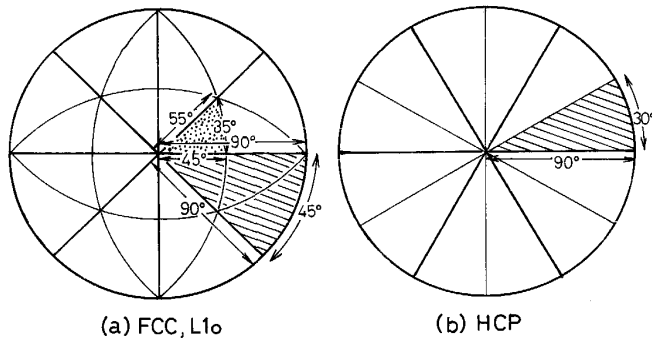


図2 ステレオ投影図上で示した独立な結晶方位の範囲¹³⁾、FCC, L1₀, HCPの範囲はおのの(a)図点状模様、(a)図斜線、(b)図斜線で示す

表2 主な金属間化合物のすべり系とバーガースベクトル

金属間化合物の結晶構造	すべり系 <すべり方向> すべり面	双晶系 <双晶方向> 双晶面	バーガースベクトル
(FCC)	$\langle 011 \rangle 111 \bar{1} \rangle$	$\langle 112 \rangle 111 \bar{1} \rangle$	$a/2 \langle 011 \rangle$ $a/6 \langle 112 \rangle$
L_{12}	$\langle 011 \rangle 111 \bar{1} \rangle$	$\langle 112 \rangle 111 \bar{1} \rangle$	$a \langle 011 \rangle$ $a/6 \langle 112 \rangle$
L_{10}	$\langle 011 \rangle 111 \bar{1} \rangle$	$[211](111)$ $[112](111)$	$a[011]$ (困難すべり) $a/2[110]$ (容易すべり) $a/6[211]$ $a/6[112]$ (Ordered twin)
(BCC)	$\langle 111 \rangle 011 \rangle$ etc.	$\langle 111 \rangle 112 \rangle$	$a/2 \langle 111 \rangle$ $a/6 \langle 111 \rangle$
B2	$\langle 111 \rangle 011 \rangle$ $\langle 100 \rangle 011 \rangle$	$\langle 111 \rangle 112 \rangle$	$a \langle 111 \rangle$ $a \langle 100 \rangle$ $a/6 \langle 111 \rangle$

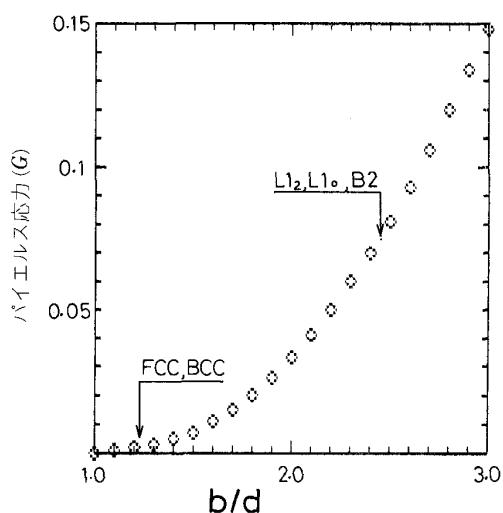


図3 金属間化合物と合金のパイエルス応力の比較、金属間化合物は超格子転位を想定した

a) 超格子転位とすべり系の変化

すべりを起こすための力(すなわち孤立した転位を動かすに必要な格子の摩擦力)パイエルス応力 $\sigma(P)$ は近似的に(1)式で与えられる⁹⁾。

$$\sigma(P) = [2G/(1-\nu)] \exp[-2\pi d/b(1-\nu)] \dots (1)$$

ここに G は剛性率, ν はポアソン比である。結晶が規則構造を持つため、すべり変形の特性を決めている基本的パラメーターである転位のバーガースベクトル \mathbf{b} の大きさ b は、表2にも示したとおり単純に超格子転位を考えれば2倍となる。(1)式によれば b とすべり面の間隔 d の比が $\sigma(P)$ を決めるので、金属間化合物ではすべりにくくなる。図3に示すように金属間化合物の b/d は一般の合金などに比べて非常に大きい。このことに対応して実際、耐力が大きい。また格子の規則化によって加工硬化率も大きくなる⁴³⁾ ので、外力を付加すると次の三つのいずれかの現象が物質内で起きる。すなわち、

1) 変形に要する応力が高く、本来ならば活動しないすべり系が von Mises の条件を満たすために働く。または

2) すべり以外の変形モードが作動する。もしこれらができないときは

3) 応力が材料の破壊応力を超える。

L_{12} 構造の Ni_3Al を例にとろう。本来の FCC のすべり系である $a/2 \langle 011 \rangle | 111 \bar{1} \rangle$ に対し、それが規則化した L_{12} では \mathbf{b} が2倍の長さの $a \langle 011 \rangle | 111 \bar{1} \rangle$ (ここでは困難すべりと呼び、FCC の通常転位が2本合体した超格子転位の運動による) となってしまうので、FCC では通常活動しない $a \langle 001 \rangle | 110 \rangle$ や $a \langle 001 \rangle | 100 \rangle$ のようなすべり(ここでは異常すべりと呼ぶ)の方が活動が容易になる。その理由は通常のすべりは L_{12} 結晶の規則構造を乱すが、超格子転位のすべりや異常すべりは乱さないからである。

L_{10} 結晶では通常のすべりの中に規則構造を乱さないすべり(ここでは容易すべりと呼び、 \mathbf{b} は FCC の通常転位と同じ)が存在する。 L_{12} や B2 結晶には容易すべりは幾何学的に存在しない。

規則構造できるだけ乱さないという(熱)力学的要請は、金属間化合物に一定の変形のルールを強いる結果となり、特有な性質となって現れることが多い。例えば「強さの逆温度依存性」である。すなわち室温など比較的低温では通常転位では規則格子を乱すので超格子転位による $a \langle 011 \rangle | 111 \bar{1} \rangle$ 型のすべりだけが生じているが、高温では規則格子を乱さない $a \langle 001 \rangle | 110 \rangle$ すべりなどが有利となる。その途中の温度では両方が存在するが、低温型すべりの転位の一部が高温型すべりのすべり面 $\{110\}$ に移る(クロススリップする)と、もはやその転位全体が元のすべり面 $\{111\}$ 上だけに留まることができず、このはみ出し部分が転位自身の運動に対して妨げとなる。その度合いは温度が上がるほど大きくなり、高温型すべりのみになるとこの効果は消失する。これが

Kear-Wilsdorf (K-W) 機構と呼ばれているもののあらましである。

b) 転位の拡張構造

上述の FCC ベースの規則構造に特有の困難すべり系 $a\langle 011 \rangle \{111\}$ では、超格子転位の b は不規則合金の通常転位の b である $a/2\langle 011 \rangle$ の 2 倍の大きさを持つ $a\langle 011 \rangle$ と考えて話を進めてきた。しかしこのような大きな b を持つ転位はそのエネルギー (b の 2 乗に比例する) が大きすぎて不安定となり、もっと小さい (2) 式に示す四つの転位に分解する⁴⁴⁾。

$$\begin{aligned} a\langle 011 \rangle &= a/2\langle 011 \rangle + a/2\langle 011 \rangle \\ &= a/6\langle \bar{1}21 \rangle + a/6\langle 112 \rangle + a/6\langle \bar{1}21 \rangle \\ &\quad + a/6\langle 112 \rangle \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

図 4(a) または (b) に示すように、これらの転位は互いの弾性反発力により接近を阻まれているが、同時に SF, APB, CSF の 3 種の面欠陥を間に狭んでいるため、その面張力で互いに引き寄せられている。ここで CSF は SF と APB が重なったものである。一般に APB と CSF のエネルギーが SF に比べて非常に高いため、SF をはさむ転位を除いてそれ以外は非常に近接していると考えられる。

以上は FCC をベースにした規則格子の場合であるが、BCC をもとにした規則格子 B2 では部分転位への拡張はない (と見なせるほど拡張距離が小さい) ので、(3) 式に示される超格子転位は図 4(c) のような構造となり、面欠陥は APB のみである⁴⁴⁾。

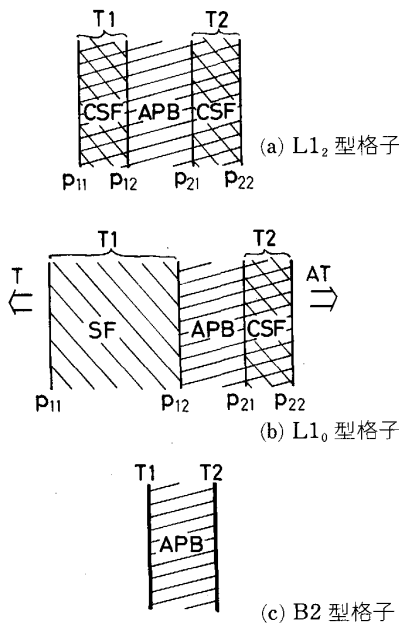


図 4 金属間化合物の超格子転位の構造²⁸⁾。T1, T2 は超格子転位を構成する 2 本の通常転位。P₁₁, P₁₂ および P₂₁, P₂₂ はおのおの T1, T2 を構成する部分転位。SF, APB, CSF はそれぞれ積層欠陥、逆位相境界、複合欠陥を示す

$$a\langle 111 \rangle = a/2\langle 111 \rangle + a/2\langle 111 \rangle \dots\dots\dots (3)$$

金属間化合物の超格子転位がこのように分離、拡張して離れているほど、 $\sigma(P)$ の値は低くなると考えられる。前述の容易すべりが実際には必ずしも観察されない (後述) のは、このような拡張効果で困難すべりの方が活動しやすくなっているためかも知れない。

c) 双晶化

双晶化の大きな特徴は、せん断歪みに方向性 (向き) が存在することである。(2) 式の第 1 番目の部分転位 (双晶転位とも呼ばれる) が残りの部分転位群から離れる (SF が拡張する) 方向すなわち図 4(b) の T 方向に転位を動かすような応力のもとでは双晶が実際生成するが、その反対の AT 方向への応力では双晶はできない。双晶化だけでなくすべりについてもこの方向に転位が動きやすい (前述の異方塑性)。

変形時に生成する双晶には、エネルギーの低い SF を基礎にした双晶 (SF は二つの双晶が 1 原子層隔てて存在したものである) のほかにも、もっとエネルギーの高い CSF をベースにした双晶も幾何学的には考えられる。後者では規則構造を乱すが、図 4(a) の L₁₂ 構造では双晶はすべてこの型で、前者 (Ordered twin と呼ばれる) は幾何学的に存在し得ない。図 4(b) の L₁₀ 構造では前者も存在し、実際にもその方のみが形成されている⁴⁵⁾。これから L₁₂ 構造では L₁₀ 構造より双晶が生じにくいことが推定される。Ordered twin の双晶転位 (図 4(b) の P₁₁ の b は通常転位の 1/3 であり、(1) 式から $\sigma(P)$ は無視し得るほど小さい。

キंक形成と同様、双晶化は一定の大きな体積が一度に変形する協力現象である。構造が単純な立方晶や稠密六方晶ではこの現象が起きやすいが、金属間化合物でも少し複雑な結晶になると、川畑らが示唆しているように⁴⁶⁾、簡単なミラー指数からなる双晶境界面で鏡映対称になるような変形 (双晶化) が幾何学的に不可能となる。金属間化合物の延性を双晶化に期待する場合、大きな問題となる。

3.3 粒界すべりと動的再結晶

Ni 基の超合金などで開発された Gaterizing (恒温鍛造) のように、高温低歪み速度での超塑性的変形挙動によって難加工性材料に大きな歪みを与えることが可能となった。和泉らは動的再結晶によると思われる超塑性様現象により、センダストの高温加工に成功した⁷⁾⁴⁷⁾。超塑性は従来、比較的細粒組織で生ずる結晶粒界に沿ったすべり現象 (微細粒超塑性) を指すが、この現象の生ずる条件は一般に高温、低歪み速度であり、動的再結晶の発生条件と類似している。金、花田ら⁵⁰⁾ が Ni₃Al で、信木⁴⁸⁾ や三田尾⁴⁹⁾ が TiAl で明らかにしているように、超塑性現象の中には動的再結晶による細粒化が原因となっている微細粒超塑性も含まれていると推定される。または動的再結晶が進行中の結晶粒界は、未知の効果に

よって特別活性化され、変形能が大きいといったことも考えられる。

最近の TiAl などの高温変形挙動の研究⁵¹⁾によれば、動的再結晶や粒界すべりが変形を支配する高温/低歪み速度域だけでなく、もっと低温/高歪み速度でも変形抵抗の歪み速度依存性がかなり大きい。加工による破壊は変形条件にあまり依存せずに、変形抵抗が 300 MPa を超えるところで起きる⁵¹⁾。

3.4 変態による塑性

マルテンサイト変態に伴って塑性歪みが生ずることは変態誘起塑性としてよく知られ、TRIP 鋼などが注目された頃非常に多くの基礎研究が行われた⁵²⁾。TiNi などの形状記憶材料では、変態が歪みの大半を担うように設計され、転位によるすべりは永久歪みを生むので敬遠される。形状記憶材料に金属間化合物が適するのは、すべりによる変形が起こりにくいからである。

拡散をとまなう変態においても、応力の作用下で変態させると異常に大きい歪みを生む。これは変態超塑性と呼ばれる。中村らはとくに外力を加えず、変態点の上下に何十回も加熱冷却を繰り返すだけでバルクの CoZr が 100% も変形することを見いだしている⁵³⁾。

3.5 すべりと双晶化に及ぼす結晶構造及び組成因子 (材料設計指針)のまとめ

以上、特に 3.2 で述べたことを整理し、以下の具体的な記述の理解を容易にするため、いま議論の対象となっている結晶学的因子が、塑性にどのように影響するかを考えてみよう。

変形しやすい典型的な金属である Al や Cu は面心立方晶 (FCC) 構造を持つが、この構造は稠密構造である上、対称性が極めて高い。稠密構造は原子間力が方向性のない自由 (s) 電子に由来する中心力であるためである。この場合、 $\sigma(P)$ は非常に小さくなるので結晶は柔らかい。鉄などの BCC 構造では中心力の他に p, d 電子などによる [111] 方向の結合手が存在し、これが BCC 構造を安定化している。この方向性結合手が $\sigma(P)$ を大きく (硬く) する。しかし結晶の対称性が高いのですべり系の数は多く、von Mises の条件を満足しやすく、変形は比較的容易である。原子結合の方向性ももっと強いが、さらに対称性の低い構造をとる金属間化合物では、すべり系の数が減少して変形は非常に困難になる。

以上は結晶構造が変わると変形しやすさが変化することであるが、同一の結晶構造を持ちながら組成のわずかな変化によって、変形挙動が相当大幅に変化するという前述の固溶体効果はどう説明するのか。3.2b) で述べたように、金属間化合物の超格子転位がバーガースベクトルの小さな部分転位に分かれると、 $\sigma(P)$ はかなり低下する⁹⁾。その低下の度合いは部分転位がどのくらいの距離まで離れているかによって決まる。この距離は部分転位間の弾性場による斥力と、転位間に存在する SF

や APB の面張力のもととなる SFE (や APBE) のような転位論的物性値とのバランスで決まる。またこれらの物性値は $\sigma(P)$ の他に K-W 機構の起きやすさにも影響する。SFE の低下は双晶化を容易にする効果も生む。状態図上で化学量論から固溶限に向かって組成を変化させると、その構造の相対的安定性が低下する。元の相と隣の相が FCC と HCP のように互いに一方が他方の積層構造が変化した関係にあるような場合には、固溶限に近づくほどその結晶の SFE が低下する。また隣の相が元の相の長周期構造に相当する場合 (例えば $L1_2$ と $D0_{22}$ の関係) には、APBE が固溶限に近づくほど低下する。すなわち不定比性の制御によって不定比欠陥だけでなく、転位論的物性値の変化も同時に起きる。

すなわち「すべりを支配しているのは結晶の幾何学 (結晶構造) であり、それを決定しているのが構成原子間の結合性 (電子構造) である」が、「原子間の結合性の変化は結晶構造が変わらない範囲であっても SFE, APBE などの変化となって変形に影響を及ぼす」。

3.6 破壊現象

これまで単に「延性」という言葉を安易に使用してきたが、本来延性という言葉には二つの意味が含まれる。材料として実用化する上であまり脆くては困るという意味での「靱性」と、いわゆる「成形加工性」である。金属間化合物が変形しにくいことは確かであるにしても、靱性が保証されれば材料として十分である場合が多い。靱性は成形加工性より小さな塑性歪みでも十分保証されるからである。

材料としての延性 (靱性) を支配する因子は、既に述べたように塑性変形の難しさだけではなく、破壊のしにくさがきわめて重要である。変形しにくくても、外力によって誘発される内部集中応力に十分耐える材料であれば、歪みを生み出すことが可能である。変形と破壊はこの意味で相対的に比較すべきものであり、一方だけを論ずることは意味がない。

化合物結晶自身の破壊 (へき開破壊) が問題となる金属間化合物 (例えば TiAl) があり、また結晶粒界の破壊の方が深刻な問題となる化合物 (例えば Ni_3Al) もある。そのいずれについても最近興味深い研究データが数多く報告されているが、特に高杉-和泉らの結晶粒界における金属的結合の欠如とその観点からの合金設計¹¹⁾⁵⁴⁾ が興味をもたれる。森永らは Ti (Al, M) (Al 原子を置換する M として V, Cr から Cu までの 3d 遷移金属と Mg, Si) の延性を 3 点まげ試験で評価し、Ti 原子との金属結合性の強い第 3 元素を用いた時、延性が向上すると報告している⁵⁵⁾。

金属間化合物の脆さを論ずる場合、このように原子間の化学結合性に着目する新しいやり方と、前述のように結晶転位論に着目するやり方とに大きく二分される傾向がある。しかし転位論の基礎になる結晶の幾何学は原子

間の結合性によって決定されているため、この両者はもともとは不可分である。問題によっては原子結合に遡るとかえって有効な見通しが得にくい場合が多い。延性を増す金属結合性は当然、転位論的物性値を大きく変化させているはずだからである。これらは近い将来、互いにもっと関連づけて理解されるであろうが、科学としての成熟度からみて転位論的アプローチが最近の電子論に劣っていると考えるのは誤りである。

4. チタン原子とチタン系金属間化合物

4.1 原子としてのチタン

Ti は周期律の 4A 族に属する原子の中でいちばん軽い元素である。単体での比重は 4.5 で 3A 族の Y (4.57) にほぼ等しく、アルカリ金属とアルカリ土族を除けば Al (2.7) と Sc (3.02) の次に軽い金属ということになる。これが Ti 原子の第 1 の特徴で、このように軽い原因は図 5 (a) に示すように 4A 族元素の特徴である原子

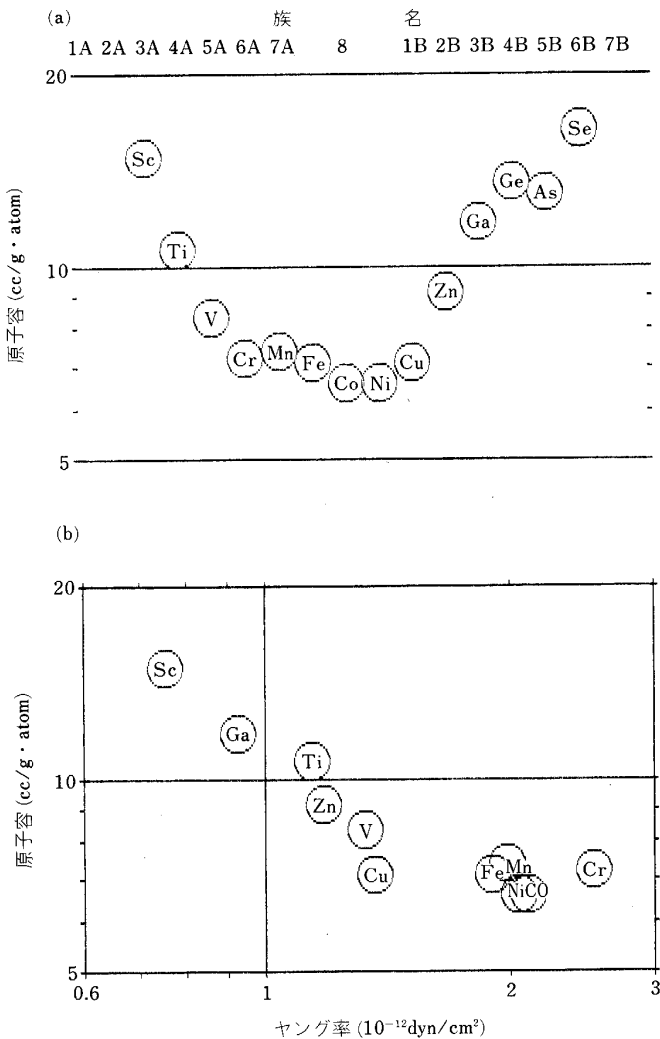


図 5 3d 遷移金属などの元素単体物質の原子容の周期的変化 (a) と、原子容とヤング率の相関関係 (b) (「金属データブック」などより作図)

容 (原子 1 mol 当たりの占有体積) が比較的大きいことによる。Fe などの 8 族の原子が一番密で原子間のすきまが少ない状態にある。Ti が Fe に比べて侵入型の C, N, O のような元素を多く固溶する一因はここにある。原子容が大きいものはヤング率が小さい (図 5(b)) のは当然である。

Ti の第 2 の特徴は、電気伝導率と熱伝導率が単体金属の中では極めて低いことである。図 6 は室温での電気伝導率の逆数である電気抵抗率と熱伝導率との関係を各元素単体物質について示している。両者の関係が多く元素単体物質で直線的 (ウィーデマン・フランツの法則) である。Ti はこの直線上にあるが、その値はステンレス鋼のような合金に近く、純金属としては異例の値である。むしろ半金属の Sb と同程度で非金属的な性質の一端とも受け取れる。

Ti の第 3 の特徴は比重が小さく、原子容が大きい構造にもかかわらず、弾性定数が大きく、熱膨張率が小さいことである。これは Ti の原子自体は大きいにもかかわらず、結晶が稠密構造を持つことと関連し、構造材料としての優れた素質の一端である。

4.2 チタン系金属間化合物の結晶構造の必然性

チタンを含む金属間化合物にはどのようなものがあるかを PEARSON⁵⁶⁾ から主なものを抜きだすと表 3 になる。これらの構造がなぜ特定の元素で実現するか、筆者の仮説を 2 元化合物のなかで一番基本的な B2 型と L1₀ 型について以下に示そう。

図 7 は周期律の上で各元素がどんな結晶構造をとるかを図示したものである。ここで完全に閉じている電子殻の外側の d 電子と s 電子 (3B 族ではさらに p 電子) の数の和をここでは「結合電子数 N」と呼ぶことにすれば、周期律にしたがって 4d, 5d 遷移金属では BCC から始まり、N が増えると FCC または HCP, BCC, HCP または FCC へと規則的に変化していることが分かる。ただし Sc から Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,

表 3 チタンを含む金属間化合物の結晶構造と構成元素の関係 (PEARSON⁵⁶⁾より)

化学量論の組成比 チタンの相手の元素	AB 型	A ₂ B 型		A ₃ B 型	
	TiX	Ti ₂ X	X ₂ Ti	Ti ₃ X	X ₃ Ti
1B 族 Au Cu, Ag	L1 ₀			A15	
2B 族 Zn Hg	L1 ₀ L1 ₀			A15, L1 ₂	L1 ₂
3B 族 Al Ga					D0 ₂₂ D0 ₂₂
4B 族 Sn	B8 ₁			D0 ₁₉ D0 ₁₉	
5B 族 Sb, (As)	B8 ₁				
6B 族 S, Se, Te	B2		C6		
8B 族 Fe, Co, Ru Ni Ir, Pt	B2		(Fe ₃ W ₃ C)	D0 ₂₄ A15	
2A, 6A 族 Be, Cr 6A, 7A, 8族 Cr, Mn, Fe C, N, O	B1		C15 C14		

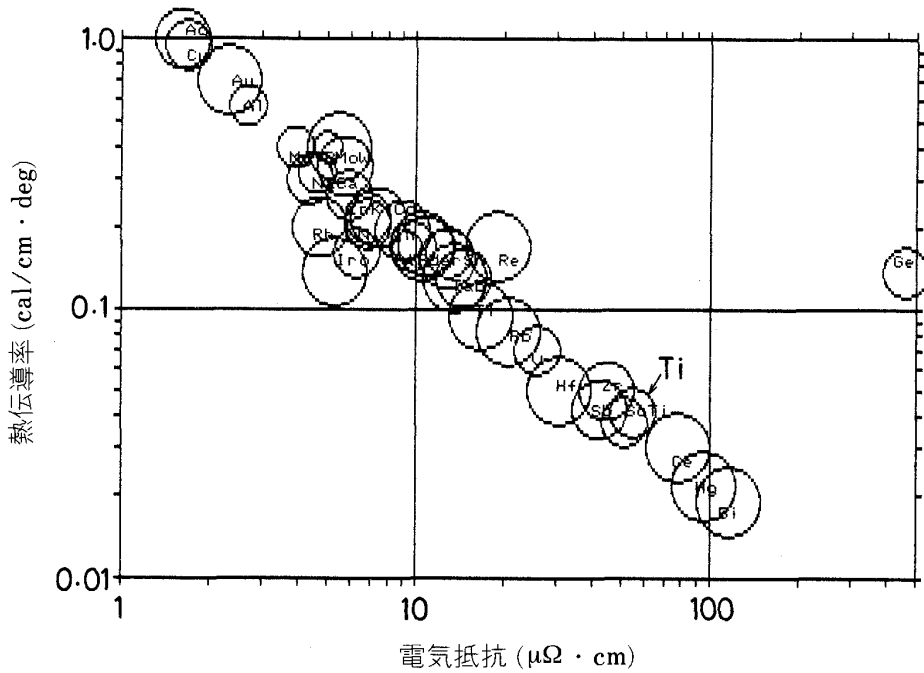


図6 元素単体物質の電気抵抗率と熱伝導率の関係(「金属データブック」などより作図)

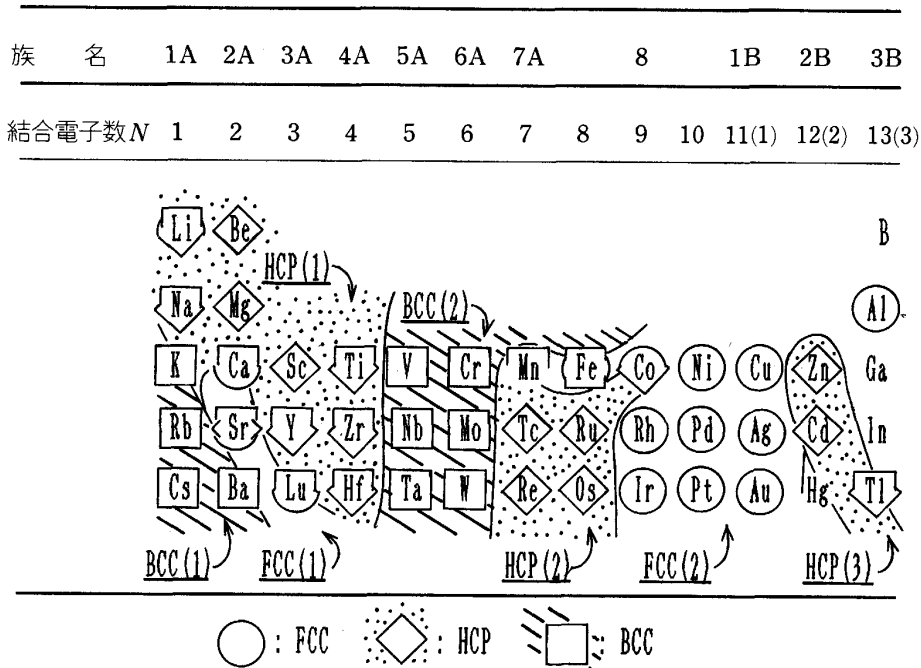


図7 周期律表上でみた元素単体物質の安定結晶構造の分布. 各元素の構造を高温と(中温や)低温で区別して示す

Znへの系列では構造の変化が多く、同じ構造が繰り返し現れる。その理由は3d遷移金属特有の磁性的効果で説明できる。すなわち第3周期では、原子番号が増すにつれて3s電子殻の同符号のスピンの軌道だけがまず満たされ、それから残り半分が満たされていくという効果で、同じ構造が半分の周期で現れることによる。

同じ結晶構造がなぜ異なるNの位置に繰り返し現れるのかを説明することはなかなか難しいが、電子化合

物⁵⁷⁾と同様な考え方を適用して次のように説明できそうである。いま周期的に現れる同一結晶構造を(1),(2)で区別すれば、関心のあるのはTiの属するHCP(1)より右のBCC(2), HCP(2), FCC(2)である。Tiとの1:1の化合物でBCC(規則構造であるB2)構造をとる相手の元素はFe, Co, Ni, Ruであり、いずれも周期律の8族である。これら元素のNは8から10の間にある。TiのNは4であるから、1:1の化合物に

おける平均結合電子密度は6から7までとなる。これは図7によるとBCCを安定にする N の値(5~8)にはほぼ等しい。

次に同じく1:1の化合物でFCCをベースにした $L1_0$ 構造のチタン化合物に着目すると、Tiの相手の元素はAl, Cu, Ag, Hgであり、平均結合電子数は7.5~8.5となる。これは図7からはFCC(2)とHCP(2)の境界付近となり、FCCが存在してもおかしくない領域にある。TiAl(γ)相が化学量論よりAl過剰側に広がっているのは、平均結合電子密度を8.5より増すとFCCの安定な $N=9\sim 11$ に近づくためと考えると説明がつく。このような関係はチタンの他の化合物や、チタン以外の化合物に対して常に成り立つとは限らない。しかし化合物の結晶構造と元素の周期律上の位置がある程度関係していることは、そうした構造の安定性を支配する比較的簡単な電子論的要因を想像させる。

5. チタン系金属間化合物の概観

5.1 TiAl

NiAlや $Ni_3Al^{28)}$ と同様に、強さの逆温度依存性がある。この原因はそれほど明らかではなく、K-W機構では説明できない³⁷⁾。この特性は他の金属間化合物と同様、単結晶では明確に現れるが、多結晶では室温からある高温まで一定の強さを保つという弱い形で現れる。

低比重であり、高温で強い慣性力の作用する部材に最適な素性を持つ。耐熱材料としての将来性を見込んでか、 Ti_3Al と並んで米国空軍などでかなり前から研究され、航空機エンジンのタービン、その他の機体用材料などの試作も行われた⁵⁸⁾。これと関連する合金開発、クリープ、疲労の特性など、米国から公表された基礎的研究データも多い^{58)~61)}。

一方、わが国ではTiAl単結晶の塑性変形機構に関する川畑らの研究³⁷⁾⁶²⁾や、耐熱材料を念頭に置いた辻本らのTiAl-X合金の研究⁶³⁾⁶⁵⁾が先行的に行われていた。最近では[スーパーチタン合金]とも呼ばれ、チタン合金の有力候補と位置づけられ、企業グループによる共同実験の報告書⁶⁶⁾が出されたり、学協会での発表件数が急増するなど、米国の研究者も驚くほどの関心の高さである。セラミック・ターボに代わる自動車の精密铸造排気タービンの試作も行われている。

TiAlは $L1_0$ 型金属間化合物の一つであり、同一構造のTiCu, TiAg, TiHgの中ではTiAlの実用性が特に高い。その理由は比重が3.8~3.9と非常に低く、延性も期待できるからである。TiAlの実用上まずクリアすべき問題点は、室温延性の向上である。最近の多くの研究によって、延性向上への指針が解明されつつある。前述(3.6)の高杉らや森永らの成分元素の金属性結合要素の増加もその一つである。700°C以上の温度で双晶化が容易になるとTiAlの延性は急に向上する。一方室温付

近でも第3元素を加えたりして、双晶化が容易になるようにすると延性が確実に良くなることから、双晶化はこの材料の延性を支配している重要な機構である。双晶化で形成されるのはもちろん前述のOrdered twinである。前述のようにTiを化学量論からわずかに増加させると延性が向上するが、これも双晶化が容易になることと関係があるであろう。Ti過剰側に稠密六方の Ti_3Al (α_2 相)の安定領域があり、図7にも示すように、その相境界に近づくので γ 相のSFEが低下しているはずだからである。

この材料でのすべりはどの程度活動できるか。川畑らの電顕観察⁶²⁾では幾何学的に予想される容易すべりはあまり活動していない。容易すべり系の数は困難すべり系の半分しかないためと考えても、Ordered twinと容易すべり系はほとんど平行であることから、容易すべりが双晶化より相当起こりにくいといえる。この理由は現在謎である。

置換型第3元素を添加する方法^{2)~4)58)59)63)65)}が広く研究され、最近では侵入型元素添加も調べられ、Al過剰側でC, Nの延性向上効果が認められるという報告もある⁶⁷⁾。しかしこうした効果を前述のような転位論的機構で十分説明するには2元素の研究データがまだ不十分である。素材のTiとAlの高純度化が室温延性向上に有効であることが最近報告されたが⁶⁸⁾、TiAl 2元素⁶⁸⁾⁶⁹⁾でもう少し勢力的な研究を期待したい。

正方晶である $L1_0$ 型化合物では「軸比」が塑性を支配する一つの要素と考えられる。チタン系を含め他の $L1_0$ 型化合物の軸比が1より小さいかかなり大きいのに対し、TiAlの軸比(1.02)は例外的に1に非常に近い。辻本らはこれがTiAlの延性化の可能性を秘めた性質であるとし、軸比に及ぼす第3元素の効果を調べている⁶⁵⁾。金属組織的には軸比が1からずれると、AuCuI規則合金で知られているようなc軸が直交したドメイン構造の現れ方(ドメインの大きさ、分布)が変わる。ちなみにTiAlではドメイン構造(による結晶粒の細分化)は存在していない⁷⁰⁾。一方、軸比はSFEやAPBEにかなりの影響を及ぼすことを川畑らが計算によって示し、軸比が1に近づくると双晶化が容易になることを予言している⁴⁶⁾。

TiAlについてはこのほか、高温でのクリープ変形⁷¹⁾⁷²⁾や加工性と組織⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁵¹⁾に関する研究、イオン注入による表面改質⁷³⁾⁷⁴⁾も行われている。

5.2 Ti_3Al と Ti_3Sn

Ti_3Al と Ti_3Sn は稠密六方の規則構造のひとつである $D0_{19}$ 構造のBerthoride化合物である。 Ti_3Al はTiAlと並んでデータが多い^{58)75)~77)}。六方晶の底面に垂直に圧縮すると強さの逆温度依存性を示すなど、異方性が強い⁷⁷⁾。 Ti_3Sn も単結晶を用いた結晶学的なデータ⁷⁸⁾からは Ti_3Al との類似性を示す。

既に述べたように、TiAl で延性を高める Ti 過剰側に組成をずらせると必然的に Ti_3Al (α_2 相) が生成する。 α_2 相は TiAl (γ 相) の双晶境界に沿って $\{111\} \gamma // \{0001\} \alpha_2$ の方位関係で層状に形成し、また γ 相の双晶発生サイトにもなる⁷⁹⁾。

5.3 TiAl₃

比重が約 3.3 であり、TiAl (比重約 3.9) と並んで Ni_3Al (比重約 7.5) の後に続く耐熱軽量金属間化合物の材料候補として有力視されている。TiAl より耐酸化性に優れ、Daltonide ではあるが塑性変形が全くできないような複雑な結晶構造ではない⁴⁵⁾。

TiAl₃ の変形挙動は山口、馬越らの詳細な研究が注目される^{80)~83)}。それによれば、大きな塑性歪みを示さない室温での圧縮変形においても、Ordered twin による双晶化が局所変形を可能にしている。これは $D0_{22}$ 構造が TiAl の $L1_0$ 構造と同様の FCC をベースとする正方晶であることによる幾何学的効果 (転位の拡張構造は図 4(b) に同じ) である⁴⁵⁾。正方晶のため、大きな方位依存性が期待され、事実単結晶を用いて山口らは c 軸方向に微縮すると他の方向より容易に変形することを見いだしている⁸²⁾。

双晶化に次ぐ変形モードは、前述の Ni_3Al 等と同様、APBE の値が (111) 面よりも (001) 面の方がはるかに低いので、FCC 構造の通常のすべり系である $a/2 [011](111)$ は活動せず、代わりに $a [110](001)$ や $a [100](001)$ が期待され、実際に高温での変形で確認されている⁸⁰⁾⁸¹⁾。

TiAl₃ 系材料は現状ではまだ TiAl (室温での引張変形での伸びが ~3%) ほどの延性が出ていないが、結晶構造も $L1_2$ を基に (001) 面に規則的に APB が入り、 c 軸が 2 倍に長周期化した格子 $D0_{22}$ であり、 $L1_2$ より不安定 (自由エネルギーが高い) と考えられるので、上記の変形モード (Ordered twin 形成や (001) 面すべり) を第 3 元素添加 (マクロアロイング) によってより容易にする技術的可能性が大きいように思われる。TiAl₃ の延性化に有効な第 3 元素はまだ発見されていないようであるが、馬越らは VAI_3 の V を 5 原子% Ti で置き換えて変形能の大幅な向上を可能にしている⁸⁴⁾。V を Ti で置換すると SFE が大幅に低下することが原因している。

5.4 TiNi, TiFe, TiCo

これらはいずれも B2 型化合物で、化学量論からのずれに由来する点欠陥は置換型である⁸⁵⁾。最近 TiCo の単結晶でも NiAl など他の B2 型化合物と同様、強さの逆温度依存性が見いだされた⁸⁶⁾。脆い金属間化合物が室温で大きな延性を示すことが最初に発見されたのが TiNi であるといわれているが、それは TiNi の B2 構造が不安定であるためマルテンサイト変態しやすく、それによる歪みで延性が生まれること、それが形状記憶効

果の原因にもなっている²²⁾ことは衆知のとおりである。しかし TiFe と TiCo では変態によるこのような特性はない。ZrCo でも変態に由来する大きな歪みが観測されている⁵³⁾。

TiFe (または TiCo) は水素吸蔵合金として知られている。TiFe では、B2 結晶格子の 3 種の 8 面体格子間位置のうち、一種または二種の位置を水素原子が占有した侵入型水素化合物と、それに至る途中の組成の水素の固溶体が存在し、適当な処理をすれば比較的低い圧力と温度の条件下で大量の水素を可逆的に吸収/放出する。水素の含有量の少ない方の化合物を考えても、チタン原子と同じ数の水素原子を吸蔵することができる。この機能は水素原子に対してチタン原子が Exothermic (安定な化合物を形成する)、鉄原子が Endothermic (固溶体か準安定化合物を形成) と化学的に互いに逆の作用を及ぼし、結果として水素の比較的弱い束縛と大量の吸蔵状態を可能としているためである。

Ti の化合物にはこの他、Co による金属結合性の増加に着目した高杉、和泉らによる $L1_2$ 型化合物 $TiCo_3$ の研究⁶⁷⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾ など注目すべきものがあるが、予定紙面を大幅に超過しているので省略する。

6. むすび-化合物の博物学的探索

物質が一定の構造を保っていること、また外界の温度、圧力や応力付加によって異なる構造に変態する原因を解明することは、金属間化合物に限らず物性理論の説明すべき究極の命題の一つであり、決して容易な研究課題ではない。しかし現象論的には、複数の元素をある割合で組み合わせると、その割合に応じてとり得る構造に関する経験的データがある。一方、その異なる構造の間に存在する幾何学的関係 (例えば面心立方構造は稠密六方構造と稠密原子面が共通で、その積層順序が異なるなど) を体系的に整理することはそれほど困難なことではない。

純金属ではその結晶構造の種類は全部で 8 種ほどであるが、主要な金属は大部分そのうちの三つの限られた (面心立方、体心立方、稠密六方) 構造のいずれかに属する。しかし化合物では PEARSON⁵⁶⁾ にでている (酸化物などもすべて含めてであるが) 2 元化合物だけでも 254 種の結晶構造と 2700 個以上の異なる物質があり、それらを系統的に理解するのは容易ではなさそうにみえる。そこでこれらのうち、互いに関連ある構造のみを抜き出す技術が必要である。

この互いに関連する構造とは何を基準にするかが大きな問題であり、一義的な選択はできない。しかし鈴木らが行ったように⁸⁾³²⁾、SF や APB を規則的に含む結晶構造に着目して金属間化合物の構造を分類すれば、少なくとも変態や塑性変形が絡む現象に対する見通しの良い整理が可能なのはである。金属間化合物の結晶構造の中

表 4 結晶塑性的観点から関連付けられる金属間化合物の結晶構造

化合物の種類	A 1 (FCC) ベース		4 H の 超格子 (a)と(c)の 中間の構造	(c) A3(HCP) ベースの 超格子	(d) A2(BCC) ベースの 超格子	稠密面 の記号
	(a) 超格子	(b) 長周期超格子				
AB 型	B 1 ————— B 8 — B 32					Y 配列 #)
	L 1 ₀ ————— B 19 — B 2					X 配列 #)
A ₃ B 型	L 1 ₀ の SFE 低下					
	L 1 ₂ ————— D 0 ₂₄ — D 0 ₁₉ — D 0 ₃					Z 配列 #)
	APBE の低下 → D 0 ₂₂					W 配列 #)
(参考)	(3R) A 1 (ABCABC)		4 H (ABAC)	(2H) A 3 (ABAB)	A 2	

#) 稠密面の原子配列 (FCCの {111} 面, BCCの {110} 面, HCPの {00.1} 面)

X 配列	Y 配列	Z 配列	W 配列
● ● ●	○ ○ ○	● ○ ●	● ○ ●
○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
● ● ●	○ ○ ○	○ ● ○	● ○ ●
○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
● ● ●	○ ○ ○	● ○ ●	● ○ ●

全部黒と全部白が交互

の多くは、逆位相境界 (APB) や、積層欠陥 (SF) を規則的に導入することによって一方から他方が得られる関係にある。形状記憶効果はそのもととなる「変態」によって、例えば 3R から 9R, さらに 2H へのように SF で関係づけられる構造に移行するが多い。

塑性変形では前述のように、その現象を支配している転位を動かすに必要なパイエルス応力や双晶化の難易は、SF と APB に大きく依存する。延性を高めるために添加すべき未知の第 3 元素を捜すには、これらの転位論的物性値を下げるようなものを目安にする。その場合、実測値がわからなくても、類似の系で積層欠陥や逆位相境界を安定化する元素を博物学的に捜せばよい。表 4 はこうした点を概念的に図示したものである。

こうした構造間の相互関係は問題にしている性質によって異なるであろう。したがって金属間化合物の構造を分類、体系化するにはどんな性質に関心があるかをまず決める必要がある。このことは化合物の構造、性質の関係に関するデータベースを構築する上で非常に重要な

点で、何に使うか決めずに集めたデータは役に立たない恐れがある。

いずれにせよ、こうした解析から当然存在しても良いはずの結晶構造や性質がもし見つかっていない場合には、その探索の方法が推察できるはずである。構成元素の周期律上の位置や、組合せの仕方によって現れる化合物の結晶構造に規則性があるから、既知のデータから経験的にしる新しい化合物を設計する指針が得られよう。これを金属間化合物の「博物学」的探索と呼ぶことにしたい。

本原稿の内容は筆者の個人的見解もあるが、金材技研で提案されたり、討議の過程で生まれたものが多い。とくに金材技研の中川所長 (当時) には金属間化合物研究の検討を進める上での助言を賜った。また新居科学研究所 (当時)、竹内 伸客員研究官、それに検討会の構成員でもある辻本得蔵、小口 醇、吉川明静、中村森彦、原田広史、小野寺秀博などの諸兄には、特に最新研究情報をご教示いただいたり、原稿修正に対して貴重なアド

バイスを頂戴した。ここに改めて深く感謝したい。

文 献

- 1) 堀 茂徳, 田井英男: 金属, **54** (1984) 10, p. 6 [アグネ]
- 2) 辻本得蔵, 太田口稔: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 24
- 3) 辻本得蔵: 金属, **58** (1988) 2, p. 12 [アグネ]
- 4) 辻本得蔵: 軽金属, **36** (1986), p. 162
- 5) 山口正治: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 770
- 6) 山口正治: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 149
- 7) 和泉 修: 塑性と加工, **22** (1981), p. 364
- 8) 鈴木朝夫: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 19
- 9) 竹内 伸: 材料科学, **22** (1985), p. 50
- 10) 中村森彦: 金属性新素材 (金属材料技術研究所編) (1986), p. 146 [日刊工業]
- 11) 和泉 修: 金属間化合物 (1989), p. 61 [産業図書]
- 12) A. LAWLEY, J. A. COLL and R. W. CAHN: Trans. AIME, **218** (1960), p. 166
- 13) 古葉英一: 金属材料技術研究所 30 周年記念講演会予稿集 (1986), p. 25
- 14) S. HANADA, S. WATANABE and O. IZUMI: J. Mater. Sci., **21** (1986), p. 203
- 15) D. P. POPE and S. S. EZZ: Int. Metals Rev., **29** (1984), p. 136
- 16) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1049, 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕: 鉄と鋼, **62** (1976), S199
- 17) 太田口稔, 信木 稔, 海江田義也, 小口 醇: 塑性と加工, **23** (1982), p. 892
- 18) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **41** (1977), p. 170, **43** (1979), p. 358, p. 1190
- 19) C. T. LIU, C. L. WHITE and J. A. HORTON: Acta Metall., **33** (1985), p. 213
- 20) K. KAWAHARA: Mater. Sci., **18** (1983), p. 1709
- 21) 増本 量, 山本達治: 日本金属学会誌, **1** (1937), p. 127
- 22) 本間敏夫, 武居広見: 日本金属学会誌, **39** (1975), p. 175
- 23) 本間敏夫: 非化学量論的金属化合物 (1975), p. 361 [丸善]
- 24) 高橋 研: 応用物理, **21** (1987), p. 1289
- 25) 高橋 研: 固体物理, **21** (1986), p. 259
- 26) M. S. KIM, S. HANADA, S. WATANABE and O. IZUMI: Trans. Jpn. Inst. Met., **29** (1988), p. 790
- 27) R. T. PASCOE and C. W. A. NEWBY: Met. Sci. J., **2** (1968), p. 138
- 28) Intermetallic Compounds, ed. by J. H. WESTBROOK (1967), p. 1 [J. Wiley & Sons]
- 29) J. H. WESTBROOK: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), p. 369
- 30) N. S. STOLOFF and R. G. DAVIES: The Mechanical Properties of Ordered Alloys, Proc. Mat. Sci., **13** (1966), p. 41
- 31) O. NOGUTI, Y. OYA and T. SUZUKI: Metall. Trans. A, **12** (1981), p. 1647
- 32) T. SUZUKI, Y. MISHIMA and S. MIURA: ISIJ Int., **29** (1989), p. 1
- 33) A. PARTHASARATHI and H. L. FRASER: Phil. Mag. A, **50** (1984), p. 89
- 34) 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 1089
- 35) R. P. ELLIOTT and W. ROSTOCKER: Acta Metall., **2** (1954), p. 884
- 36) 小菅皓二: 不定比化合物の化学 (1985), p. 191 [培風館]
- 37) T. KAWABATA, T. KANAI and O. IZUMI: Acta Metall., **33** (1985), p. 1355
- 38) T. TAOKA, S. TAKEUCHI and E. FURUBAYASHI: J. Phys. Soc. Jpn., **19** (1964), p. 701
- 39) G. TAYLOR and J. W. CHRISTIAN: Phil. Mag., **15** (1967), p. 873, p. 893
- 40) S. HANADA, T. OGURA, S. WATANABE, O. IZUMI and T. MASUMOTO: Acta Metall., **34** (1986), p. 13
- 41) H. MAKITA, S. HARADA and O. IZUMI: Trans. Jpn. Inst. Met., **29** (1988), p. 448
- 42) M. S. KIM, S. HANADA, S. WATANABE and O. IZUMI: Acta Metall., **36** (1988), p. 2967
- 43) N. S. STOLOFF: Mat. Res. Soc. Proc., **39** (1985), p. 3
- 44) M. J. MARCINKOWSKI: Strengthening Methods in Crystals (1974), p. 333 [Academic press]
- 45) 山口正治, 中村藤伸, 白井泰治: 軽金属, **38** (1988), p. 230
- 46) T. KAWABATA and O. IZUMI: Phil. Mag. A, **55** (1987), p. 823
- 47) 花田修治, 渡辺貞夫, 佐藤 敬, 小野 陸, 金 睦淳, 和泉 修: 日本金属学会誌, **5** (1981), p. 1279, p. 1285, p. 1293, **47** (1983), p. 329, p. 336, **52** (1988), p. 1020
- 48) 信木 稔, 辻本得蔵: 日本金属学会講演概要 (1989年10月), p. 245
- 49) 三田尾真司: 日本金属学会シンポジウム「金属間化合物の強度と変形」予稿 (1988年9月), p. 24
- 50) 金 睦淳, 花田修治, 渡辺貞夫, 和泉 修: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 1020
- 51) 信木 稔, 橋本健紀, 辻本得蔵, 浅井義一: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 840, 日本金属学会講演概要 (1989年4月), p. 323
- 52) 田村今男: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 429
- 53) 中村森彦, 目 義雄: J. Mater. Sci., **24** (1989), p. 2891
- 54) 和泉 修: 第34回本多記念講演 (1989年4月)
- 55) 斉藤淳一, 有園太策, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会講演概要 (1989年4月), p. 334
- 56) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys-2 (1967)[Pergamon]
- 57) W. HUME-ROTHERY: Progress in Mater. Sci., **13** (1966), p. 229
- 58) H. A. LIPSITT: MRS Symp. Proc., **39** (1985), p. 351
- 59) H. A. LIPSITT, D. SHECHTMAN and R. E. SCHAFRIK: Metall. Trans. A, **6** (1975), p. 1991
- 60) D. SHECHTMAN, M. J. BLCAKBURN and H. A. LIPSITT: Metall. Trans., **5** (1974), p. 1373
- 61) H. A. LIPSITT: "Titanium '88", Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, ed. by H. KIMURA *et al.*, p. 1231, p. 1245
- 62) 川畑 武: 金属間化合物の塑性変形能「素形材センター研究調査報告 302-61」(1984), p. 114
- 63) 辻本得蔵: 機能材料 (1985年11月), p. 18
- 64) 辻本得蔵, 橋本健紀, 信木 稔, 菅 広雄: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 435
- 65) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 中野 理, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 816, p. 1159
- 66) チタニウム・ジルコニウム (スーパーチタン合金分科会編), **36** (1988) 2, p. 81
- 67) O. IZUMI and T. TAKASUGI: J. Mater. Res., **3** (1988), p. 426
- 68) T. KAWABATA, M. TADANO and O. IZUMI: Scr. Metall., **22** (1988), p. 1725
- 69) 野田俊治, 飯久保和人, 磯部 晋: 日本金属学会講演概要 (1988年11月), p. 498, (1989年4月), p. 332
- 70) 川畑 武: 私信
- 71) 高橋 徹, 永井 走, 及川 洪: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 471
- 72) 福富洋志, C. HARTIG and H. MECKING: 日本金属学会講演概要 (1988年4月), p. 247

- 73) 松島忠久, 齊藤一男, 武井 厚, 石田 章: 日本金属学会講演概要 (1988年11月), p. 498
- 74) 坂本和志, 林 常昭: 日本金属学会講演概要 (1989年4月), p. 327
- 75) M. J. BLACKBURN and J. C. WILLIAMS: Trans. Am. Soc. Met., **62** (1969), p. 398
- 76) S. M. L. SASTRY and H. A. LIPSITT: Acta Metall., **25** (1977), p. 1279
- 77) 箕西靖秀: 日本金属学会講演概要 (1988年11月), p. 496, (1989年4月), p. 336
- 78) 橋本辰男, 竹内 伸: 日本金属学会講演概要 (1989年4月), p. 325
- 79) 花村年祐, 植森龍治, 谷野 満, 佐賀 誠: 日本金属学会講演概要 (1989年4月), p. 322, p. 323
- 80) M. YAMAGUTI, Y. UMAKOSHI and T. YAMANE: Phil. Mag. A, **55** (1987), p. 301
- 81) M. YAMAGUTI *et al.*: MRS Symp. Proc., **81** (1987), p. 275
- 82) 山口正治, 馬越佑吉, 阪上隆夫, 山根寿巳: 日本金属学会講演概要 (1987年4月), p. 299
- 83) M. YAMAGUTI, Y. SHIRAI and Y. UMAKOSHI: Proc. "Dispersion Strengthened Aluminium Alloys" Symposium, 1988 TMS Annual Meeting (1988) [Phoenix]
- 84) Y. UMAKOSHI, M. YAMAGUTI, T. YAMANE and T. HIRANO: Phil. Mag. A, **58** (1988), p. 651
- 85) 鈴木敏之: 東北大学工学部学位論文 (1975)
- 86) 高杉隆幸, 釣崎勝義, 和泉 修, 小野 陸: 日本金属学会講演概要 (1989年4月), p. 324, (1988年11月), p. 491
- 87) 矢島聖使, 新原皓一: 非化学量論の金属化合物 (1975), p. 99 [丸善]
- 88) 高杉隆幸, 和泉 修: 日本金属学会会報, **27** (1988), p. 637
- 89) T. TAKASUGI and O. IZUMI: Acta Metall., **33** (1985), p. 33, p. 39, p. 49