

© 1992 ISIJ

## 解説

## 次世代の超耐熱金属間化合物の探し方

Pedro B. CELIS\*・石崎幸三\*<sup>2</sup>

## How to Obtain the Next Generation of Ultra Heat Resistant Intermetallic Compounds

Pedro B. CELIS and Kozo ISHIZAKI

## 1. 緒言

高温構造材料は、高温で高強度、高破壊じん性、延性、高信頼性などの特性を持つことが要求される。現在、実用化材料としては、900~1100 K で使用できる超合金が代表として挙げられ<sup>1)</sup>、また、1300 K 程度で使用できる窒化けい素、サイアロンのようなセラミックスが実用化されつつある。これら既存の材料の問題点は前者においては使用できる温度が低く、後者では、延性や信頼性が低いことである。従って、より高温で使用される破壊じん性や信頼性の高い材料の開発、研究が望まれるが、金属間化合物はそれらの要求を満たす可能性の高い材料である。

一般に金属の二元系あるいは三元系以上の多元系に存在する中間相が金属間化合物である<sup>2)</sup>。この場合2種類以上の金属元素が簡単な整数比で結合しているが、成分の一部が半金属及び非金属の場合もあるので、非常に広い範囲の化合物を金属間化合物と呼ぶこともある<sup>3)</sup>。

周期律表において、元素は、軽金属、重金属、半金属、非金属の4種類に分類される。金属間化合物は重金属間化合物に多い。一方、重金属-非金属間の化合物のうち、炭素、窒素、ほう素、酸素との化合物は超硬合金と呼ばれ、広い意味ではこれらもまた金属間化合物である<sup>2)</sup>。しかし、ここでは、超硬合金、炭化物などは金属間化合物には含めないことにする。

本解説において、金属間化合物の重要な特性を説明し、高温構造材料用の金属間化合物を選択する方法を紹介する。金属間化合物研究の分野は新しく、データが少なく、かつ構造元素も2元素、ときには3元素以上の組合せになり、その可能性は無数にある。従って、新たに金属間化合物を開発するに際し、いかに元素の組合せを選択していくかが一番の問題である。さらに、中間温度(900~1300 K)では良好な機械的性質を持つ金属間化合物の研究が近年さかんに進められているようであるが<sup>4)</sup>、

高融点(1700 K 以上)の金属間化合物の開発は遅れておりデータの蓄積はまだ非常に少ない。そこで、高温構造材用金属間化合物を実際に創る際に、どのような元素の組合せを選択すれば良いのかを考えてみたい。そのため、まず第2章に述べるように、有望な金属間化合物の特長について、検討をする。次に第3章では、結晶構造と元素との関係(結晶構造マップ)について現象学論的な検討と、微細なレベルでの検討を比較し、結晶構造マップの使い方の説明を行い、具体的な例を示す。最後に第4章では、融点と弾性係数の関係について論じ、融点の概算法を述べる。

この解説では A. S. T. M. の命名法により、化合物の元素の順番はアルファベット順に従い、結晶構造もそれに準じた。例えば、 $\text{Ir}_3\text{Zr}$  の結晶構造は  $(\text{AuCu}_3)4\text{C}$  で表す。( ) の中で結晶構造の代表的な化合物を書き、数字はブラベ格子の単位胞中の原子数、ローマ字はブラベ格子の種類(Table 1)を表す。すなわち、金属間化合物  $\text{Ir}_3\text{Zr}$  は  $\text{AuCu}_3$  と同じ、単純立方構造を持ち、立方体の各頂点に Zr、立方体の各面に Ir が位置し、単位胞中に4原子有することになる。

## 2. 金属間化合物の特長

一般的に、金属間化合物の結合は金属結合と共有結合

Table 1. Bravais lattice symbols<sup>5)</sup>.

C (単純立方胞)	Primitive cubic
B (体心立方胞)	Body centered cubic
F (面心立方胞)	Face centered cubic
T (単純正方胞)	Primitive tetragonal
U (体心正方胞)	Body centered tetragonal
R (菱面体胞)	Rhombohedral (trigonal)
H (六方胞)	Hexagonal
O (単純斜方胞)	Primitive orthorhombic
P (体心斜方胞)	Body centered orthorhombic
Q (一面心斜方胞)	Base centered orthorhombic
S (面心斜方胞)	Face centered orthorhombic
M (単純単斜胞)	Primitive monoclinic
N (一面心単斜胞)	Base centered monoclinic
Z (三斜胞)	Triclinic

平成3年7月5日受付 (Received July 5, 1991) (依頼解説)

\* 長岡技術科学大学大学院 (Graduate School, Nagaoka University of Technology)

\*<sup>2</sup> 長岡技術科学大学助教授 (Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka-cho Nagaoka 940-21)

Key words: intermetallic compounds; heat resistant materials; Lindemann equation; melting point.

Table 2. Important properties in the selection of intermetallic compounds.

Property	Relation	Materials science approach	Engineering approach
Melting point	Nature of bond	High melting point indicates : stiffness, strength, low thermal expansivity and low creep rate <sup>7)</sup> . The higher the better.	Considering working temperatures as 0.5 or 0.6 of the melting point, A melting point between 1900 and 3000 K is desirable <sup>8)</sup> .
Density	Elements and crystal structure	Low density indicates : light material, high specific stiffness and high specific strength <sup>7)</sup> .	Considering aerospace applications, a maximum density of 8500 kg/m <sup>3</sup> as in superalloys currently in use, should be considered <sup>8)</sup> .
Crystal structure	Electron-atom ratio, electronegativity, and s-p orbital radii <sup>9)</sup>	Indicates degree of plasticity by defining slip systems and length of Burger's vector <sup>7)</sup> . Other factors of importance for ductility are : stacking fault energy, antiphase domain energy, and possibility of twinning, kinking and non-uniform deformation <sup>7)</sup> .	Highly symmetrical crystal structures such as cubic or simple hexagonal are desired for higher ductility <sup>8)</sup> .
Solubility	Gibbs energy	Possibility of alloying is important to adjust properties <sup>7)</sup> . Low solubility indicates compound stability, because of lower Gibbs energy.	Compounds of negligible solubility (so called line compounds), are to be avoided because of difficulty to produce single phase compounds <sup>8)</sup> . (This contradicts the M. science approach and eliminates potentially good candidates).
Oxidation resistance	Activity of oxide forming element	Surface energy of oxides, density of oxide film and matrix-oxide bonding.	Presence of silicon, aluminium or chromium is desirable because passive layers of silica, alumina or chromium oxide may form <sup>8)</sup> .
Toxicity, environmental considerations, energy consumption	Recycle and natural decay possibility	Not only toxicity of materials themselves, but toxicity of manufacturing process are to be considered. Also energy and environmental considerations.	Hazardous elements such as beryllium should be avoided <sup>8)</sup> . Easy to recycle design possibility is considered.
Cost	Availability of elements		Precious metals such as platinum, iridium, etc., should be avoided <sup>8)</sup> .

の間でイオン結合性も含んだ状態にあり、結合に共有結合だけの場合より指向性が弱いので、セラミックスより破壊じん性や延性などの特性が良好になると思われる。そのうえ、構成原子の半径が異なるので、純金属の最密パッキングよりもっと稠密なパッキングが可能である。従って、金属間化合物には高ヤング率、高融点などの特性を持つものが多い<sup>6)</sup>。

有望な金属間化合物を模索するために、Table 2 に示すように、主な特長を検討すべきである。工学的、科学的にも、融点、比重、結晶構造が基本特性であり、そこから、金属間化合物の搜索が始まる。

### 2.1 原子の規則性

二元系合金(A, B)の場合、最近接結合には、A-A, B-B 及び A-B の三通りの結合が可能である。A-B の結合エンタルピーと A-A 及び B-B の結合エンタルピーの差が比較的小さいときには、不規則-規則変態を起こすいわゆる規則合金、逆に大きいときには、融点まで変態を起こさない金属間化合物になると考えられる。従って、普通の規則合金では両者間での結合エンタルピー差が小さいので、ある温度以上ではエントロピーによるギブス・エネルギー(I. U. P. A. C. により、ギブスの自由エネルギーをギブス・エネルギーと呼ぶ<sup>10)</sup>)の減り(TS)が大きくなり、規則性がなくなる。

規則合金ではその規則相の成分範囲が広い。それに対し金属間化合物では、結合エンタルピーの寄与が(TS)

よりも大きく、融点まで規則性があり、成分範囲が狭い。熱力学的に言って成分範囲が狭いということは、その物質のギブス・エネルギーの成分を変数とした二次微分が正の大きな値を示し、つまり一般的にこれはギブス・エネルギーの値が低いことを意味し、金属間化合物は普通の合金より原子間力が高く、高温でも安定していることを示唆している。Table 2 に示すように、理論上としては成分範囲が狭い金属間化合物を期待すべきである。

### 2.2 融点と比重

#### 2.2.1 材料種類との関係

一般的に高融点の順に材料を分類すると、炭化物と一部の純元素<sup>11)</sup>、超硬合金、金属間化合物、超合金、規則合金の順になる。Table 3 に主な高融点物質の融点と比重を示す。金属間化合物の中でも2000 K から3300 K までの高融点物質が既に多く知られているが、未知の物質も多数存在するはずである。

Table 2 に示したもう一つの重要な基本特性は比重である。例えば、タービン・ブレードなどの高速回転部、航空機、ロケット用機材には、低比重材料が望まれる<sup>6)~8)</sup>。

Fig. 1 に各種材料の取り得る最大融点及び最小比重の存在限界曲線を示す。本図は、金属間化合物が、現在使われている超合金より融点が高く、比重の範囲が広いことを示している。さらに良好な高温機械特性を考慮すると、高温での応用可能な物質であるということを示唆し

Table 3. Approximate melting point and specific gravity of high melting point materials.

Material	Melting point	Specific gravity
<b>Carbides<sup>12)</sup>:</b>		
Hafnium carbide	4 200 K	12.7
Tantalum carbide	4 150 K	14.5
Niobium carbide	3 800 K	7.85
Titanium carbide	3 500 K	4.94
<b>Pure Elements<sup>12)</sup>:</b>		
Carbon (graphite)	3 800 K	2.25
Tungsten	3 650 K	19.1
Rhenium	3 450 K	21.2
Tantalum	3 300 K	16.6
<b>Nitrides<sup>12)</sup>:</b>		
Hafnium nitride	3 600 K	13.6
Tantalum nitride	3 350 K	13.7
Zirconium nitride	3 250 K	7.10
<b>Borides<sup>12)</sup>:</b>		
Hafnium boride	3 500 K	11.2
Zirconium boride	3 300 K	6.09
Tantalum boride	3 300 K	12.6
<b>Oxides<sup>12)</sup>:</b>		
Thorium oxide	3 300 K	9.69
Magnesium oxide	3 100 K	3.58
Zirconium oxide	2 950 K	5.56
Beryllium oxide	2 800 K	3.03
<b>Intermetallics<sup>6)</sup>:</b>		
ReW	3 300 K	20.0
OsW <sub>2</sub>	3 200 K	20.0
Re <sub>2</sub> Zr	2 700 K	15.0
Ir <sub>3</sub> Zr	2 600 K	18.0
Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2 500 K	7.1
Ge <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub>	2 500 K	7.2
AlNi <sub>3</sub>	1 700 K <sup>4)</sup>	
<b>Superalloys<sup>13)</sup>:</b>		
Hastelloy	~1 900 K	9.2
Duranickel	~1 700 K	8.3
Inconel	~1 700 K	8.5
Monel metal	~1 700 K	8.8
<b>Ordered alloys<sup>13)</sup> *</b>		
CrFe	~1 860 K(1 190 K)	
CuZn	~1 150 K( 740 K)	
AuCu	1 150 K( 680 K)	
AuCu <sub>3</sub>	1 240 K( 660 K)	

\* The order-disorder transformation is indicated in parentheses

ている。

### 2・2・2 結晶構造との関係

金属間化合物の結晶構造を分類して、縦軸に各構造の最低比重、横軸にそのグループの最大融点を取り、Fig. 2のような図を作ることにより、どの結晶構造が一番高い融点を持つか、ということが解明できる。本図より、一般的に、比重が高くなると、融点も高くなることが分かる。例えば、比重が6程度の場合、A<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型の(Si<sub>3</sub>W<sub>5</sub>)32U、またはNowotny相(Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)16Hの結晶構造の金属間化合物の融点が最も高い。高比重(比重:15-20)の場合、AB型のσ相(CrFe)30Tの結晶構造の金属間化合物の融点が特に高い。

### 2・3 機械的な性質

中間温度(~1 000 K)で使用される金属間化合物では機械的性質が特別な挙動を示す場合がある。最近、この特性が多く研究者の興味を呼び、金属間化合物についての研究が盛んになってきた原因の一つになっている。特に、AlNi<sub>3</sub>の研究が進んできた。

通常の金属の降伏応力は温度が高いほど低くなるが、

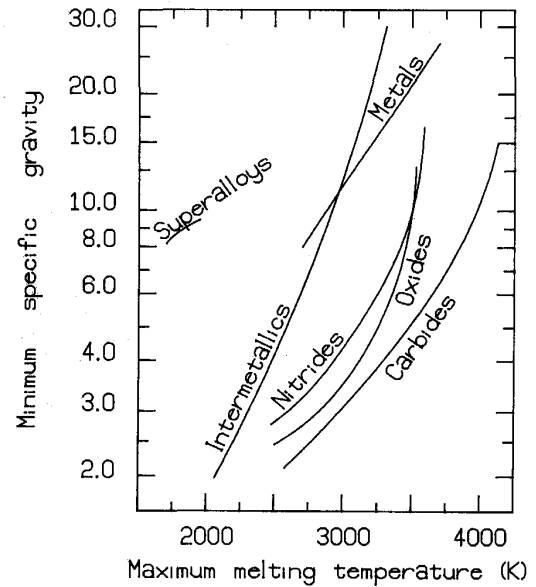


Fig. 1. Maximum melting point and minimum specific gravity for several types of materials. Authors redraw and increased data in the figure which was originally reported by FLEISCHER<sup>6)</sup>.

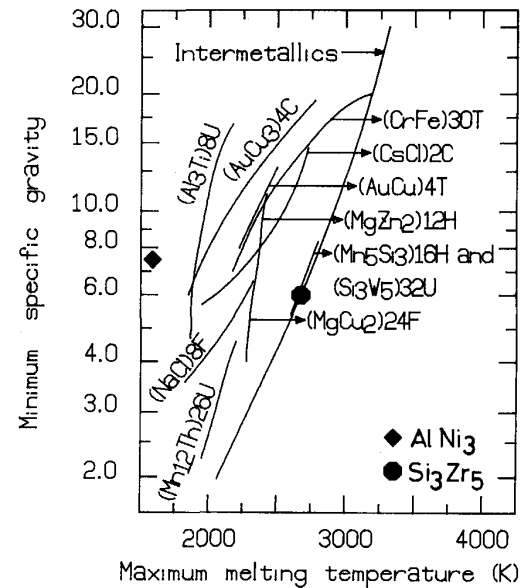


Fig. 2. Maximum melting point and minimum specific gravity for several intermetallic structures. Calculated melting points are shown. The calculated melting point of Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> is among the highest of those compounds with similar specific gravity. Original figure by FLEISCHER<sup>6)</sup>.

AlNi<sub>3</sub>の場合は70 Kから970 Kまでの温度上昇にとともに降伏応力が上昇する<sup>4)</sup>。AlNi<sub>3</sub>と同じ結晶構造(AuCu<sub>3</sub>)4CのNi<sub>3</sub>Si, Co<sub>3</sub>Ti, GaNi<sub>3</sub>, GeNi<sub>3</sub>, AlZr<sub>3</sub>, AlPt<sub>3</sub>, GaPt<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>Ti, InPt<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Ga, Pt<sub>3</sub>Snなどでも同様な挙動が認められている<sup>14)</sup>。また、別な結晶構造、

例えば、他の立方晶や<sup>4)</sup>、正方晶 AlTi ((AuCu) 4 T) など<sup>15)</sup>でも同様な挙動を示す。

この原因は、前述したごとく金属間化合物が融点まで不規則変態を起こさず、成分範囲の狭い規則合金状態を保つことによると考えられている。すなわち、金属間化合物では逆位相領域及び逆位相境界（結晶中の区域相互間で規則格子の配列にずれがある境界を逆位相境界と呼ぶ<sup>1)</sup>）が、エントロピーを上げることにより、高温での結晶のギブス・エネルギーを下げている。従って、温度が上がるとともに逆位相境界が多くなり、転位が滑りにくくなり、降伏応力が高温で上昇する。この点に関しては多くの解説があり、ここでは詳しく述べない<sup>16)</sup>。

このような金属間化合物強度の逆温度依存性は高融点金属間化合物に対しても高温構造材料としての大きな期待を抱かせる。

### 3. 金属間化合物の結晶構造マップ

前章に述べたように、融点、比重、すべり系、バーガース・ベクトルなどを検討しながら、有望な結晶構造を指摘することができる。しかし、どの元素の組合せでどの結晶構造ができあがるかは非常に複雑な問題である。

化合物となりうる元素（不活性ガス、原子番号が 95 以上の元素以外）が 89 個もあり、可能な化合物は非常に多い。例えば、2 元系化合物では、可能な組合せが 3916 あり、その中で、50% 以上がまだ実験的に存在するかどうかすら、調べられていない。そのうえ、2 元系化合物の 90% ぐらいが 20 種程度の結晶構造で存在しているので、実際の可能な組合せは 78320 になる<sup>17)</sup>。

一般的に原子結合はおおのこの原子の価電子による。従って、理想的に微細なレベルの元素の特性から、結晶構造を予測できる。例えば、原子半径、イオン半径、原子体積、金属結合の半径、共有結合の半径、密度、原子番号、原子重量、比熱、融点、溶解エンタルピー、ヤング率、電気陰性度、硬度、価電子数などの特性を用いて (Table 4)、結晶構造マップを作ろうとされているが、はっきりと分類するのは難しい。(Table 4 については、後で詳しく述べる)。

経験的な結晶構造マップを作るという考え方もある。微細なレベルに関する特性と関係なく、現在知られている化合物を用いて、原子の並び換えを行うことにより、結晶構造を分類している場合もある<sup>18)~20)</sup>。

結晶構造マップのある領域中にある結晶構造が存在するならば、同じ領域内の未知化合物がそれと同じ結晶構造を作る可能性が高く、結晶構造マップにより、ある程度、その結晶構造の新しい化合物が発見される可能性がある。次に、2 種の結晶構造マップの作り方、金属間化合物を捜すため結晶構造マップの使い方を説明する。

#### 3.1 基の元素の特性による方法

VILLARS は結晶構造マップを作るために、元素のどの

Table 4. Main atomic properties of elements, ordered in groups according to the patterns formed when they are plotted against the atomic number. Patterns of groups A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, and A<sub>3</sub> are slightly different. Capacity to separate the (NaCl)8F and (CsCl)2C by using the properties listed, is also indicated. According to VILLARS<sup>17)</sup>.

Group	Physical property of element (Atomic level)	(NaCl)8F and (CsCl)2C phase separation
A <sub>1</sub>	a) Zunger's radii sums <sup>21)</sup> (Classical crossing points of the self consistently screened non-local atomic pseudopotentials) b) Radius of maximum radial electron density for outer orbitals according to Herman-Skillman calculations c) Renormalized orbital radius d) Radius calculated by Hartree-Fock-Slater method	Good
A <sub>2</sub>	a) Ionic radius b) Softness parameter c) Atomic volume	Poor
A <sub>3</sub>	a) Metallic radius b) Covalent radius c) Reduced thermodynamic potential at 298K d) Electrochemical weight equivalent e) Entropy of solid elements at 298K f) Density	Poor
B	a) Atomic number b) Atomic weight c) Principal quantum number d) Atomic electron scattering factor e) Bond energy of deep lying electrons f) Specific heat	Poor
C	a) Wavelength of K and L series b) Maximum number of electrons in the solid element c) Melting point d) Boiling point e) Heat of fusion f) Heat of vaporization g) Bulk modulus h) Young modulus i) Crystal lattice energy j) Surface tension k) Cohesive energy l) Linear coefficient of thermal expansion m) Others	Poor
D	a) Electronegativity b) Chemical potential (according to Miedema) c) s electron binding energy d) s-p parameter e) Hardness f) First ionization potential g) Others	Good
E	a) Number of valence electrons (corresponding to group number) b) Number of holes in the d bands above the Fermi level	Good

ような特性を選べばいいのか、検討した。その結果を Table 4 に示す。53 の元素特性を使用し、原子番号とおおのこの原子特性の図を作り、図の形状によりグループが六種類に分けられた<sup>17)</sup>。

AB 化合物の場合、知られている範囲内の約 50% 以上が (NaCl) 8F か (CsCl) 2C の結晶構造を持つ。VILLARS がおおのこの原子特性のグループにより、その二つの構造を分類できるかどうか調べた。Table 4 に示すように、A<sub>1</sub>, D, E の三つのグループの原子特性によって、その二つの結晶構造を明確に分けることができた。

そこで, AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> のそれぞれ4種類の化合物に対して, A<sub>1</sub>, D, E の三つの原子特性を元に三次元の結晶構造マップを作成した<sup>17)22)23)</sup>. しかし, この結晶構造マップは三次元なので複雑であり, とくに AB 化合物では2%程度の化合物に対しては分類が完全ではない.

VILLARS が Table 4 で用いた原子特性は, Zunger の半径 (s-p 軌道半径), 電気陰性度, 価電子数である. しかし, 原子特性は同じグループの他の特性の組合せでも可能であり, 例えば, 電気陰性度の代わりに, 硬度 (Table 4) を用いることも可能である.

### 3.2 原子の順番を並び換える方法

二元系の化合物には, [(AB), (AB<sub>2</sub>), (AB<sub>3</sub>)... (A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>)] のような種類がある. 横軸に A 元素を配列し, 縦軸に B 元素を配列し, (A, B) 点に (AB) 化合物の結晶構造を記入すると, 別の種類の結晶構造マップができる. さらに, 元素の並び方によって, 結晶構造がはっきりと区別できる場合がある.

元素の並び方にはたくさんある. 周期律表による並べ

方, 原子半径や電気陰性度などによる並べ方など, いろいろ考えられる. 実際には, 原子の半径, 電気陰性度, 価電子などが複雑に組み合わさって, 金属間化合物の平衡結晶構造が決定されると考えられる.

前に述べたように, 金属間化合物の結合にはイオン結合性も含まれており, 元素の電気陰性度の違いに依存して結合する場合もある. PETTIFOR は周期律表により, 新しい化学的な現象学論的量的 ( $\chi$ ) を考え, 元素を並び換えた. PETTIFOR はその  $\chi$  を用いて二元系化合物の結晶構造のマップを作り, 結晶構造を分類した<sup>18)~20)</sup>.

周期律表を基本として, おのおのの族が別々になった, PETTIFOR の元素の並べ方を Fig. 3, 4 に示す. 第2周期のほう素からふっ素までの元素については族内の順番どおりになっておらず, 例外になる. 原子半径の逆数, s, p, d の原子エネルギー・レベル, 価電子数などの効果も並び換えた順番と  $\chi$  で表している<sup>18)~20)</sup>.

AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub> などの化合物においては平衡状態の結晶構造が結晶構造マップを作ることで完全に分類されている<sup>19)</sup>.

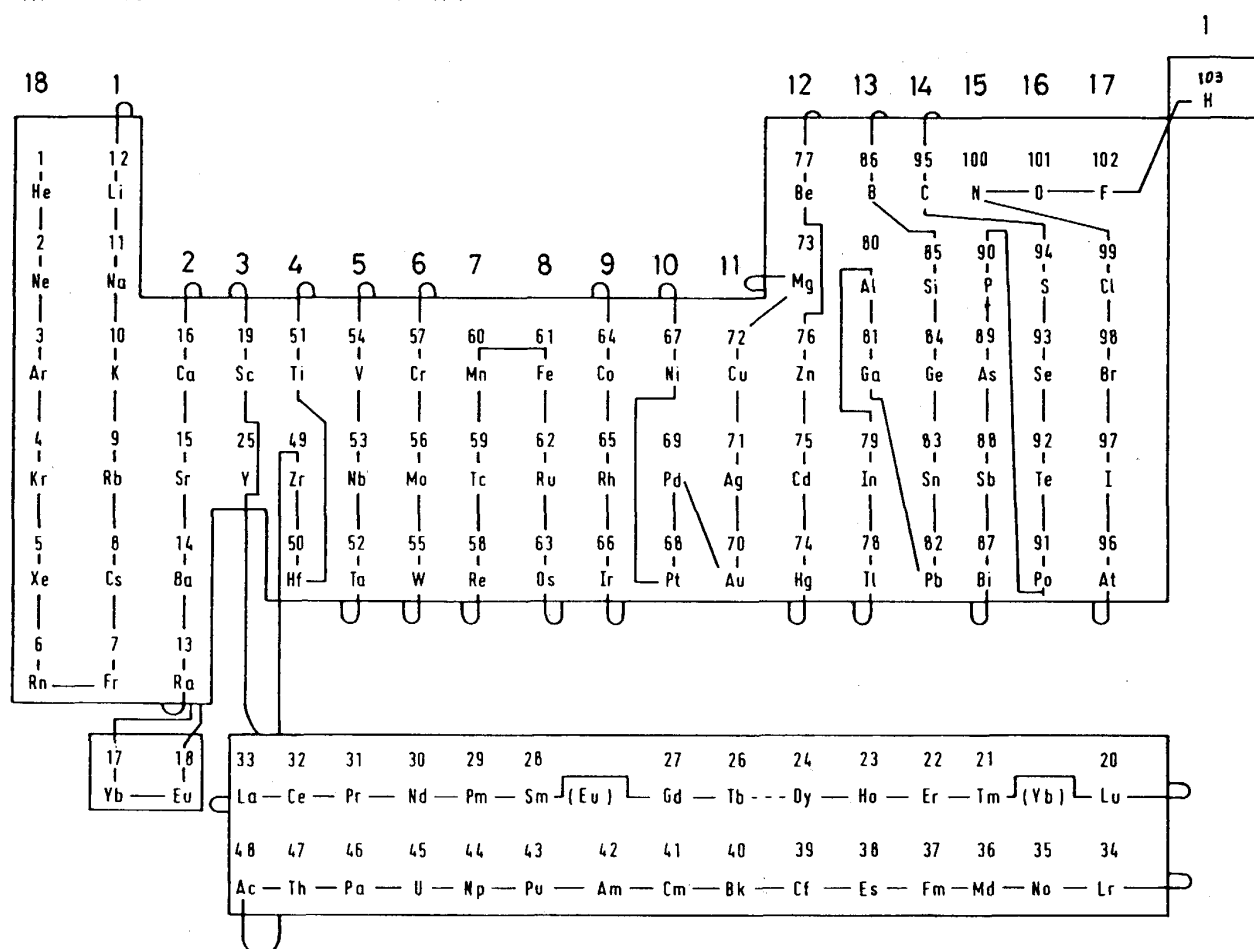


Fig. 3. A modified periodic table, in which the sequential atomic order used in the crystal structure maps of PETTIFOR is shown. The basic group division of the periodic table is maintained, and atoms are generally arranged within a group by atomic size. Some exceptions as atoms of the second period from boron to fluor are also indicated. Stretching the string gives a unidimensional arrangement of atoms which is used as axis in the crystal structure maps. This figure was modified based upon the peffifor's map<sup>20)</sup>.

No	ELEMENTS					X					30T (σ)		16H OR 32U	
											AB	A2B3	A3B5	A3B6
1-5	He	Ne	A	Kr	Xe	0.00	0.04	0.08	0.12	0.16				
6-9	Rn	Fr	Cs	Rb		0.20	0.23	0.26	0.30					
10-13	K	Na	Li	Ra		0.36	0.40	0.45	0.48					
14-17	Ba	Sr	Ca	Yb		0.50	0.55	0.60	0.645					
18-20	Eu	Y	Sc			0.655	0.66	0.67						
21-25	Lu	Tm	Er	Ho	Dy	0.675	0.6775	0.68	0.6825	0.685				
26-30	Tb	Gd	Sm	Pm	Nd	0.6875	0.69	0.6925	0.695	0.6975				
31-35	Pr	Ce	La	Lv	No	0.70	0.7025	0.705	0.7075	0.71				
36-40	Md	Fm	Es	Cf	Bk	0.7125	0.715	0.7175	0.72	0.7225				
41-44	Cm	Am	Pu	Np		0.725	0.7275	0.73	0.7325					
45-48	U	Pa	Th	Ac		0.735	0.7375	0.74	0.7425					
49-51	Zr	Hf	Ti			0.76	0.775	0.79						
52-55	Nb	Ta	V	Mo		0.82	0.83	0.84	0.88					
56-59	V	Cr	Tc	Re		0.885	0.89	0.935	0.94					
60-63	Mn	Fe	Os	Ru		0.945	0.99	0.995	1.00					
64-66	Co	Ir	Rh			1.04	1.05	1.06						
67-69	Ni	Pt	Pd			1.09	1.105	1.12						
70	Au					1.16								
71-73	Ag	Cu	Mg	Hg		1.18	1.20	1.28	1.32					
75-77	Cd	Zn	Be			1.36	1.44	1.50						
79-82	Tl	In	Al	Ga	Pb	1.56	1.60	1.66	1.68	1.80				
83-86	Sn	Ge	Si	B		1.84	1.90	1.94	2.00					
87-90	Bi	Sb	As	P		2.04	2.08	2.16	2.18					
91-95	Po	Te	Se	S	C	2.28	2.32	2.40	2.44	2.50				
96-99	At	I	Br	Cl		2.52	2.56	2.64	2.70					
100-103	N	O	F	H		3.00	3.50	4.00	5.00					

Fig. 4. Ordering of elements according to the phenomenological scale ( $\chi$ )<sup>19)</sup>, which allows construction of crystal structure maps. Possible elements to form the  $\sigma$  phase, the 16H or the 32U phase are shown in the shadowed area.

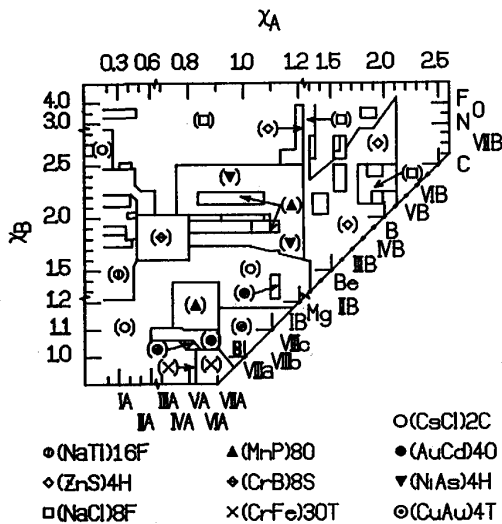


Fig. 5. Crystal structure map for AB type compounds. Main crystal structures are shown. As it is a symmetrical figure only half of the map is shown. Diagonal side represents the symmetrical axis where A equals B. To find a particular combination, elements may be called A or B indifferently. According to PETTIFOR<sup>18)</sup>.

### 3.3 結晶構造マップの使用法

AB 化合物の結晶構造マップを Fig. 5 に示す。2 次元系のマップで、簡単に使用できる。しかし、経験的なマップなので、微細な原子レベルに関する説明ははっきりとはできないが、今回の目的（次世代の超耐熱金属間化合物を捜すこと）に対して、Pettifor の結晶構造マップは十分である。

Pettifor の図を用いて、 $\sigma$  相をつくりうる元素 (Fig. 5) を調べたり、(A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>) 化合物の結晶構造マップを用いて (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) 16H の結晶構造をつくりうる元素 (Fig. 6) を調べたりすることで、有望な金属間化合物を捜すことができる。前に述べたように、 $\sigma$  相及び 16H の金属間化合物の中に高融点の未知の物質があるはずである。これらの結晶構造の  $\chi$  を Fig. 5, 6 より求めることによりまとめた図を Fig. 4 に示す。この図を利用すると、未知の 16H 金属間化合物を捜すことが可能である。そのうえ、どの元素で原子置換が可能か、つまりどの元素で三元系以上の金属間化合物を作れるのかのことも結晶構造マップを用いて、調べることができる。

高温構造材料として、有望な結晶構造を見つけ出す方法を具体的に考えてみる。そこで、まず Fig. 4 に示した結晶構造のうち、最大融点を有するものと比較的低い



ため、Debye の固有振動を使い Lindemann の溶解の式は次のように書かれる<sup>27)</sup>。

$$T_m = \frac{(\theta_D)^2 (V_S)^{2/3} M}{(L^D)^2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $V_S$  は固体のモル体積、 $M$  は原子質量、 $\theta_D$  は Debye 温度である。そして、 $(L^D)$  は定数であり、Lindemann 係数とも呼ばれている。

このような理論も含め、多くの溶解理論の最大難点は、固体の連続的な不安定により、溶解を記述している点である。そのため液体の状態関数がなく、実際には第1次の相変態である溶解があたかも第2次の相変態のごとく記述されてしまう。従って、理論とはいっても現象学論的な法則と解釈すべきであろう。しかし、次世代の超耐熱金属間化合物を捜すのには十分である。

4.2 弾性特性からの融点概算

熱力学の変数には格子振動と密接な関係のある変数が多くある。例えば、定圧比熱、定積比熱、音速から Debye 温度 ( $\theta_D$ ) が求められ、Debye 温度から、Lindemann 式(1)を用い、融点が概算できる。この方法の利点は高温の実験をしなくても融点の見当がつけられることである。

Debye 理論では、固体の格子振動は弾性定常波で近似される。その波の周波数は零からある最大周波数まであり、その最大周波数 ( $\nu_D$ ) は Debye 周波数と呼ばれ、その波の半波長は媒体の最小原子間距離に相当し、次の式で表される<sup>28)</sup>。

$$\nu_D = \left[ \frac{9 N_0}{4\pi V_S ((1/v_l^3) + (2/v_t^3))} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $N_0$  はアボガドロ数、 $V_S$  はモル体積、 $v_l$  と  $v_t$  はおのおの縦波と横波の音速である。

Debye 温度は Debye 周波数によって定義されている。

$$\theta_D = h \nu_D / k \dots\dots\dots (3)$$

ここに  $h$  は Planck 定数であり、 $k$  は Boltzmann 定数である。

弾性定数 (例えばヤング率 ( $E$ ), 圧縮率 ( $\beta$ ), せん断弾性率 ( $\mu$ ), ポアソン比 ( $\sigma$ ) など) を用い、 $v_l$  と  $v_t$  は等方弾性体の場合、次の式により求められる<sup>29)</sup>。

$$v_l^2 = 1/\rho (1/\beta + 4\mu/3) \dots\dots\dots (4)$$

$$v_t^2 = \mu/\rho \dots\dots\dots (5)$$

ここに  $\rho$  は密度である。

音速によって、Debye 温度が求められ、それによって、Lindemann 式(1)により融点が計算できる。この Debye モデルによって、金属間化合物の融点を概算することは十分可能である。

4.3 融点の概算例

4.3.1 AlNi<sub>3</sub>

金属間化合物の中で AlNi<sub>3</sub> についての研究が多く行われ、融点、弾性定数などが知られているので、例として取り上げてみた。代表的な特性を Table 5 に示す。

Table 5. Relevant characteristics of AlNi<sub>3</sub>.

Melting point <sup>4)</sup>	1 670 K
Crystal structure <sup>4)</sup>	(Cu <sub>3</sub> Au)4C
Lattice parameter at 25°C ( $a_0$ ) <sup>30)</sup>	$3.565 \times 10^{-10}$ m
Linear expansion coefficient ( $\alpha$ ) <sup>30)</sup>	$1.414 \times 10^{-5}$ K <sup>-1</sup>
Bulk modulus of elasticity ( $B$ ) <sup>30)</sup>	$1.50 \times 10^{11}$ Pa
Young modulus ( $E$ ) <sup>30)</sup>	$1.79 \times 10^{11}$ Pa
Theoretical density	$7 469$ kgm <sup>-3</sup>

理論密度は格子定数から求めた。そして、AlNi<sub>3</sub> が原子的に Ni と同じ結晶構造なので、Ni の Lindemann 係数を使用し、Fig. 2 にその概算結果を示す。実際の融点と比べると、違いは 5.7% だけである。実際は AlNi<sub>3</sub> の場合光学モードを考慮しなければいけないし、ここでの概算には問題があるが、結果として光学モードを考慮しても計算が非常に複雑になる割には正確な概算にならない場合が多く、今回の概算には、Debye のモデルで十分である。

4.3.2 Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub>

第3章で指摘した Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> の融点を概算してみた。(実際の融点は著者の知る範囲内ではまだ求められていない)。Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> の Debye 温度は音速測定より 482 K と報告されている<sup>25)</sup>。この金属間化合物の融点を概算するために似た構造の化合物のデータが必要である。しかし、この場合、結晶構造が異なるので、ジルコニウムやけい素の Lindemann 係数を使用できない。従って、少ないデータの中から Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ge<sub>3</sub>Ti<sub>5</sub> と Sn<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> の融点とヤング率といろいろな仮定 (例えば、Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> のポアソン比が他の金属間化合物のポアソン比と同じ 0.26<sup>25)</sup> と仮定し、それらの金属間化合物 [Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> を含み] は格子学的に等方弾性体であるという仮定) をし (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) 16 H と同じ構造の Lindemann 係数を求めた。この Lindemann 係数を用いて、Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> の融点を概算すると、2 600 K となる。この値は他の金属間化合物と比べると妥当な値であると言える<sup>24)</sup>。その結果を Fig. 2 に示している。この値は、このグループの金属間化合物の最高の値で、他の方法でもこの物質が高い融点を持つことが予想されている<sup>25)</sup>。

5. 結 言

本解説では高温構造材料として次世代超耐熱金属間化合物の捜し方を述べた。主な特性 (融点, 比重, 結晶構造) を調べ、有望な金属間化合物かどうか検討した。高温構造材料用の金属間化合物の有望な結晶構造といえ、(CrFe)<sub>30</sub>T と (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)<sub>16</sub>H がある。結晶構造マップを使用すれば、ある相の可能な元素の組合せを調べ、金属間化合物を見つけ出すことができ、つまり新しい金属間化合物の設計が可能である。

一般に融点が高いと高温での機械的特性が良好であり、高温構造材料かどうか評価するために、まず融点を



調べることが必要である。しかし、高融点材料の場合、実際の融点の測定は非常に困難であり、また、金属間化合物の組合せも非常に多いので、本解説では簡単な融点概算法を述べた。

Lindemann 式を用いて、ヤング率と Debye 温度から融点概算法をまとめた。AlNi<sub>3</sub> は 1 580 K, Si<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> は 2 600 K であった。

この方法は複雑な実験をしなくても、融点の見当がつけられ、次世代の超耐熱金属間化合物を捜すのに有効な手段であると思われる。

R. L. FLEISCHER および D. G. PETTIFOR そして, Chapman Hall, Pergamon Press, IOP Publishing Ltd. と The Institute of Metals から図を引用させていただき、また田中紘一教授には貴重なアドバイスをいただき、この場を借りて、感謝いたします。

### 文 献

- 1) 金属用語集 (長崎誠三編) (1973), p. 118 [日本金属学会]
- 2) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物 (1984), p. 1 [日刊工業新聞社]
- 3) 理化学辞典 第三版 (1975), p. 340 [岩波書店]
- 4) A. I. TAUB and R. L. FLEISCHER: *Science*, **243** (1989), p. 616
- 5) Committee E-4 on Metallography: *ASTM Bulletin* (1957) Dec., p. 27
- 6) R. L. FLEISCHER: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), p. 2281
- 7) R. L. FLEISCHER and A. I. TAUB: *JOM* (1989) Sep., p. 8
- 8) D. L. ANTON, D. M. SHAH, D. N. DUHL and A. F. GIAMEI: *JOM* (1989) Sep., p. 12
- 9) J. C. PHILLIPS, A. ZUNGER and A. N. BLOCH: *Physical Review Letters*, **55** (1985), p. 260
- 10) I. MILLS, T. CVITAS, K. HOMANN, N. KALLAY and K. KUCHITSU: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (1988), p. 43 [Physical Chemistry Division of Blackwell Scientific Publications]
- 11) R. L. FLEISCHER: *JOM* (1985) Dec., p. 16
- 12) *Handbook of Chemistry and Physics*, 59th edition, ed. by R. C. WEAST (1978-1979), Table LXVI [CRC Press USA]
- 13) *Metals Handbook, Properties and Selection of Metals*, 8th edition, American Society for Metals, U. S. A., Vol. 1 (1961), p. 1113
- 14) D. WEE, O. NOGUCHI, Y. OYA and T. SUZUKI: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1980), p. 237
- 15) T. KAWABATA, T. KANAI and O. IZUMI: *Acta Metall.* **33** (1985), p. 1355
- 16) 例えば, C. T. LIU and J. O. STIEGLER: *Science*, **226** (1984), p. 636
- 17) P. VILLARS: *Journal of the Less Common Metals*, **92** (1983), p. 215
- 18) D. G. PETTIFOR: *Solid State Communications*, **51** (1984), p. 31
- 19) D. G. PETTIFOR: *J. Physics C, Solid State Physics*, **19** (1986), p. 285
- 20) D. G. PETTIFOR: *Mater. Sci. Technol.*, **4** (1988) Aug., p. 675
- 21) A. ZUNGER: *Structure and Bonding in Crystals*, ed. by M. O'KEEFFE and A. NAVROTSKY (1981), p. 73 [Academic Press, New York]
- 22) P. VILLARS: *Journal of the Less Common Metals*, **99** (1984), p. 33
- 23) P. VILLARS: *Journal of the Less Common Metals*, **102** (1984), p. 199
- 24) P. B. CELIS, E. KAGAWA and K. ISHIZAKI: *J. Materials Research*, **6** (1991), p. 2077
- 25) P. B. CELIS and K. ISHIZAKI: *J. Mater. Sci.*, **26** (1991), p. 3497
- 26) F. A. LINDEMANN: *Physik Z.*, **11** (1910), p. 609
- 27) A. R. UBBELOHDE: *Melting and Crystal Structure* (1965), p. 43 [Oxford University Press, U. K.]
- 28) 例えば, A. BEISER: *Perspectives of Modern Physics* (1969), p. 439 [McGraw Hill Inc.]
- 29) N. F. MOTT and H. JONES: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (1958), p. 1 [Dover Publications Inc., New York]
- 30) K. ONO and R. STERN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), p. 171